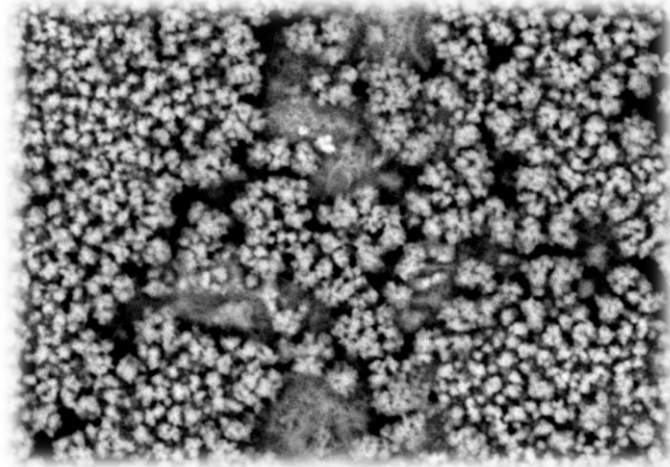




**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**



---

**Διπλωματική Εργασία**

**ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΔΙΒΗΤΑΡΗΣ**

**‘ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ ΛΕΠΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΧΑΛΚΟΓΕΝΩΝ ΤΟΥ  
Cd ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ’**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:  
ΧΑΜΗΛΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ**

**ΑΘΗΝΑ 2020**

## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
Abstract .....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ .....	8
1.1 Ατομική δομή – Ελεύθερο άτομο .....	8
1.2 Ταξινόμηση των ηλεκτρονίων στα άτομα – Ενεργειακές στάθμες .....	9
1.3 Θεωρία ζωνών των στερεών .....	13
1.4 Αγωγοί, ημιαγωγοί και μονωτές .....	15
1.5 Ενδογενείς ημιαγωγοί.....	17
1.6 Εξωγενείς ημιαγωγοί .....	19
1.7 Επαφές .....	21
1.7.1 Η επαφή p-n σε ισορροπία .....	21
1.7.2 Ορθή και αντίστροφη πόλωση διόδου p-n.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΦΩΤΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ .....	25
2.1 Φωτοβολταϊκά στοιχεία .....	25
2.2 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών στοιχείων .....	27
2.2.1 Απλό ισοδύναμο κύκλωμα.....	27
2.2.1 Γενικευμένο κύκλωμα.....	29
2.3 Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία .....	30
2.3.1 Ταξινόμηση φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων .....	31
2.3.2 Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία με ηλεκτρόδια ημιαγωγών .....	31
2.4 Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων .....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ .....	35
3.1 Γενικά.....	35
3.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση.....	36
3.3 Ηλεκτροδιακές διαδικασίες – Νόμος Faraday .....	38
3.4 Ηλεκτρολυτική απόθεση στοιχείων .....	41
3.5 Ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων.....	43
3.5.1 Μοντέλο Brenner.....	43
3.5.2 Μοντέλο Kröger .....	44
3.6 Ηλεκτροκρυστάλλωση .....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ .....	50

4.1 Γενικά.....	50
4.2 Μέθοδοι παρασκευής .....	51
4.3 Ανόργανα τμήματα ημιαγωγών .....	52
4.3.1 Το κάδμιο, Cd .....	52
4.3.2 Το σελήνιο, Se .....	52
4.3.3 Σελινιούχο κάδμιο (CdSe) – Απόθεση λεπτών υμενίων .....	53
4.4 Οργανικά τμήματα ημιαγωγών.....	54
4.4.1 Φεροκένιο .....	54
4.4.2 Σορβικό Κάλιο (Potassium Sorbate) .....	54
4.4.3 Όξινο L-τρυγικό Νάτριο (Sodium Hydrogentartate) .....	55
4.5 Επισκόπηση προηγούμενων εργασιών .....	56
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	60
5.1 Πειραματική διάταξη – Οργανολογία .....	60
5.2 Προετοιμασία δοκιμών .....	61
5.3 Προετοιμασία ηλεκτρολυτικού λουτρού – Διαλύματα.....	62
5.4 Πειραματική διαδικασία.....	63
5.5 Χαρακτηρισμός δοκιμών .....	67
5.5.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) .....	67
5.5.2 Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης UV-VIS .....	69
5.5.3 Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD).....	74
5.5.4 Μέτρηση φωτοβολταϊκής απόδοσης μέσω φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC)..	76
6. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	78
6.1 Ανόργανοι ημιαγωγοί CdSe .....	78
6.2 Υβριδικοί ημιαγωγοί CdSe με σορβικό κάλιο .....	91
6.3 Υβριδικοί ημιαγωγοί CdSe με Όξινο L-τρυγικό Νάτριο .....	104
6.3 Υβριδικοί ημιαγωγοί CdSe_Fc_CdSe με σορβικό κάλιο .....	117
6.4 Υβριδικοί ημιαγωγοί CdSe_Fc_CdSe με Όξινο L-τρυγικό Νάτριο .....	131
6.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα.....	145
6.5.1 XRD.....	145
6.5.2 Καμπύλες πόλωσης (PEC) .....	148
6.6 Συμπεράσματα – Προοπτική .....	153
6.6.1 Γενικά Συμπεράσματα .....	153
6.6.2 Προοπτική έρευνας.....	156
Βιβλιογραφία.....	157

## Περίληψη

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

Τα λεπτά υμένια CdSe παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης παρουσία πρόσθετων οργανικών αλάτων. Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το σορβικό κάλιο (potassium sorbate, σειρά 2<sup>η</sup>) και το όξινο L-τρυγικό νάτριο (sodium hydrogentartate, σειρά 3<sup>η</sup>). Η δημιουργία των υβριδικών προϊόντων επιτεύχθηκε με την απόθεση ενός λεπτού στρώματος οργανομεταλλικής ένωσης (φεροκενίου, Fc) πάνω σ' ένα λεπτό υμένιο CdSe με την τεχνική spin coating. Στην συνέχεια ακολούθησε η εφαρμογή ενός δεύτερου εξωτερικού υμενίου CdSe πάνω στο οργανικό υπό τη παρουσία οργανικών πρόσθετων (σορβικό κάλιο (σειρά 4<sup>η</sup>) και όξινο L-τρυγικό νάτριο (σειρά 5<sup>η</sup>)) ώστε τελικώς να δοθεί μία δομή τύπου «σαντουιτς». Επιπλέον, παρασκευάστηκαν αποθέματα ανόργανου CdSe (Σειρά 1), που αποτέλεσαν το σύστημα ανοφοράς.

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

Η παρούσα εργασία αποτελείται από 6 κεφάλαια. Τα πρώτα τέσσερα αφορούν τη θεωρητική θεμελίωση γενικά για τους ημιαγωγούς. Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στη πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και για τις μεθόδους χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και την πορεία από την προετοιμασία μέχρι την εκπόνηση του

πειράματος. Τέλος στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα και συμπεράσματα της παραπάνω προσπάθειας.

Με βάση τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι όλα τα συστήματα, στα οποία χρησιμοποιήθηκε το όξινο L- τρυγικό νάτριο ως πρόσθετο, εμφανίζουν σημαντική βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς τους, που μπορεί να αποδοθεί στη συμμετρία του μορίου του τρυγικού άλατος, το οποίο φαίνεται ότι ευκολότερα ενσωματώνεται δημιουργώντας κρυσταλλικές ατέλειες στο πλέγμα του CdSe. Η τάση εμφάνισης της εξαγωνικής δομής του CdSe, ακόμα και αν η ποιότητα κρυστάλλωσης δεν είναι η αναμενόμενη, παίζει σημαντικό ρόλο στη βελτίωση των ημιαγωγικών ιδιοτήτων του υλικού, θέτοντας έτσι σε αμφισβήτηση τη σχέση κρυσταλλικότητας και φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης.

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

## Abstract

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

The fine CdSe films were prepared by the electroposition method in the presence of additional organic salts. The salts used were potassium sorbate (potassium sorbate, series 2) and acid L-tartrate sodium (sodium hydrogentartate, series 3). The creation of the hybrid products was achieved by depositing a thin layer of organometallic compound (ferrocene, Fc) on a thin CdSe film with the spin coating technique. This was followed by the application of a second CdSe outer membrane to the organic one in the presence of organic additives (potassium sorbate (series 4) and acid L-tartrate sodium (series 5)) to finally give a "sandwich" type structure. In addition, inorganic CdSe reserves (Series 1) were prepared, which constituted the tolerance system.

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

This paper consists of 6 chapters. The first four concern the theoretical foundation in general for semiconductors. In the fifth chapter, reference is made to the experimental process that was followed for the characterization methods used and the course from the preparation to the elaboration of the experiment. Finally, in the sixth chapter, the results and conclusions of the above effort are presented in detail.

Based on the results, it was observed that all systems, in which the acidic sodium L-trigonium was used as an additive, show a significant improvement in their photoelectrochemical behavior, which can be attributed to the symmetry of the tartaric salt

molecule, which seems to be more easily incorporated by creating crystalline imperfections in the CdSe grid. The tendency of the hexagonal structure of CdSe to appear, even if the crystallization quality is not as expected, plays an important role in improving the semiconductor properties of the material, thus questioning the relationship between crystallinity and photoelectrochemical efficiency.

The new hybrid semiconductor "sandwich" type systems with the addition of sodium L-tartaric acid have an extremely improved photo-response to the synergistic action of three factors: in the hexagonal structure of the outer inorganic layer receiving the photons, in integrating the additive into the CdSe lattice, facilitating the development of crystalline imperfections and in forming the new semiconductor compound (CdSe · Fc), allowing better phototransformation of the photons.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

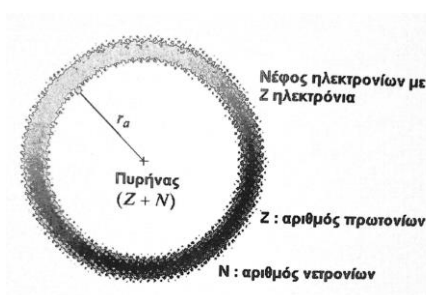
### 1.1 Ατομική δομή – Ελεύθερο άτομο

Το μόριο (σύνδεση ατόμων) είναι η μικρότερη μονάδα που έχει τις ιδιότητες των αντιστοιχών υλικών. Στα μονατομικά σώματα, όπως το ήλιο, το νέο, το κρυπτό κλπ. το μόριο ταυτίζεται με την έννοια του ατόμου. Η δομή του ατόμου έχει καθορισθεί και σύμφωνα με την κυματομηχανική θεωρία αποτελείται από έναν θετικό φορτισμένο πυρήνα που περιβάλλεται από ένα διάχυτο νέφος ηλεκτρονίων με αρνητική φόρτιση. Αυτά συγκρατούνται κοντά στον πυρήνα ηλεκτροστατικά με έλξεις τύπου Coulomb.

Το ηλεκτρόνιο είναι ένα σωματίδιο, αλλά η κίνηση του υπό το δυναμικό πεδίο γύρω από τον σχετικά ακίνητο πυρήνα μπορεί να εκφρασθεί ως μία κυματοσυνάρτηση  $\psi$  σύμφωνα με τη διττή συμπεριφορά του ηλεκτρονίου (σωμάτιο – κύμα). Η θέση του ηλεκτρονίου δεν μπορεί να καθορισθεί επακριβώς σε δεδομένο χρόνο, αλλά αποδίδεται από την εξίσωση (Eisberg & Resnick, 1985) :

$$|\psi^2|dV = \text{πυκνότητα πιθανότητας}$$

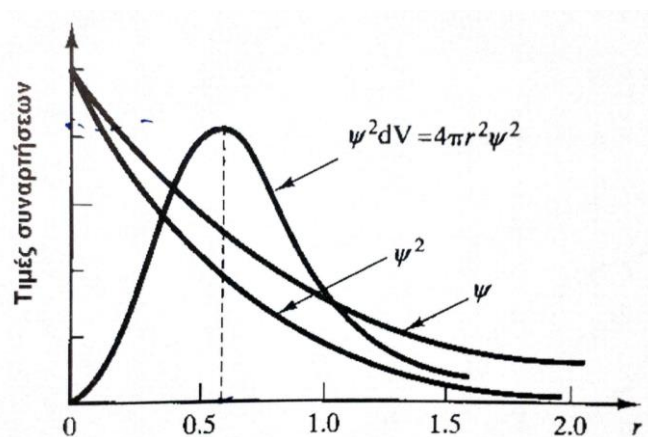
Η πυκνότητα πιθανότητας είναι η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε ένα στοιχειώδη όγκο  $dV$ , σε μία θέση  $(x,y,z)$  στον χώρο. Έτσι η πιθανότητα αυτή απεικονίζεται με το διάχυτο νέφος γύρω από τον πυρήνα του ατόμου (Εικόνα 1) . Η πιθανότερη θέση του ηλεκτρονίου στο χώρο αυτό είναι αυτή που έχει την μεγαλύτερη πυκνότητα πιθανότητας. Η διάμετρος της τροχιάς αυτής δίνει μία ένδειξη για το μέγεθος του ατόμου. Οι διάμετροι των ατόμων είναι π.χ.  $\sim 1\text{\AA}$  για το υδρογόνο,  $\sim 2.44\text{\AA}$  για τον άργυρο,  $\sim 4.2\text{\AA}$  για το βάριο κ.ο.κ.





Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση της δομής του ατόμου με ένα σφαιρικό νέφος κινούμενο γύρω από ένα σχετικά ακίνητο πυρήνα.

Το μέγεθος του ατόμου του υδρογόνου, του απλούστερου ατόμου, με ένα θετικό φορτίο και ένα ηλεκτρόνιο υπολογίστηκε και τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 2. Η καμπύλη του σχήματος δείχνει τις συναρτήσεις  $\psi$ ,  $\psi^2$  και  $\psi^2 dV = 4\pi r^2 \psi^2$  για την κίνηση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα ως συνάρτηση της ακτίνας  $r$  από τον πυρήνα. Η πιθανότερη θέση του ηλεκτρονίου στη διάχυτη τροχιά, δηλαδή η θέση της μεγαλύτερης πυκνότητας της πιθανότητας  $\psi^2 dV$  φαίνεται ότι είναι τα  $0.6 \text{ \AA}$  από τον πυρήνα. Έτσι η διάμετρος της τροχιάς και συνεπώς το μέγεθος του ατόμου είναι περίπου  $1 \text{ \AA}$  η οποία είναι 4 έως 5 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από τα μεγέθη του πυρήνα και των ηλεκτρονίων ( $10^{-15} \text{ m}$ ) (Δερβος & Βασιλείου, 2008).



Εικόνα 2: Κυματοσυναρτήσεις της πυκνότητας πιθανότητας του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου (Δερβος & Βασιλείου, 2008).

## 1.2 Ταξινόμηση των ηλεκτρονίων στα άτομα – Ενεργειακές στάθμες

Η ταξινόμηση των ηλεκτρονίων περί τον πυρήνα του ατόμου βασίζεται στη κατάληψη της διαθέσιμης συγκεκριμένης κβαντισμένης στάθμης με την ελάχιστη ενέργεια. Αυτές οι κβαντισμένες στάθμες και τα ενεργειακά επίπεδα τους καθορίζονται από την κυματομηχανική και η πλήρωση τους οδηγεί στον Περιοδικό Πίνακα των Στοιχείων.

Ο ορισμός των ενεργειακών σταθμών των ηλεκτρονίων, της κίνησής του, ως σωματιδίου γύρω από τον πυρήνα αναπαραστάθηκε με τη κίνηση ενός σωματιδίου σε ένα κουτί, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στην Εικόνα 3. Επειδή το ηλεκτρόνιο, δεσμεύεται από τον

πυρήνα με τις δυνάμεις Coulomb (ηλεκτροστατική έλξη θετικών και αρνητικών φορτίων), δεν μπορεί να διαφύγει του δυναμικού πεδίου (φράγμα δυναμικού V).

Η κίνηση του ηλεκτρονίου υπό το δυναμικό πεδίο περιγράφεται ως κίνηση κύματος με την εξίσωση Schrödinger (μονοδιάστατη μορφή) (Λιαροκάπης, Παπαδόπουλος, & Χριστοδουλίδης, 1998):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (E - V)\psi = 0$$

όπου  $E$  : η ενέργεια του κινούμενου ηλεκτρονίου μέσα στο άτομο

Η απλούστερη κυματοσυνάρτηση που λαμβάνεται ως λύση είναι :

$$\psi = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

όπου  $\lambda$ : το μήκος κύματος

Το μήκος κύματος  $\lambda$  συνδέεται με την ενέργεια του κινούμενου ηλεκτρονίου με βάση την αρχή της διττής συμπεριφοράς του ηλεκτρονίου μέσω των παρακάτω εξισώσεων :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mu}$$
$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2mE}$$

όπου  $m$  : η μάζα του ηλεκτρονίου

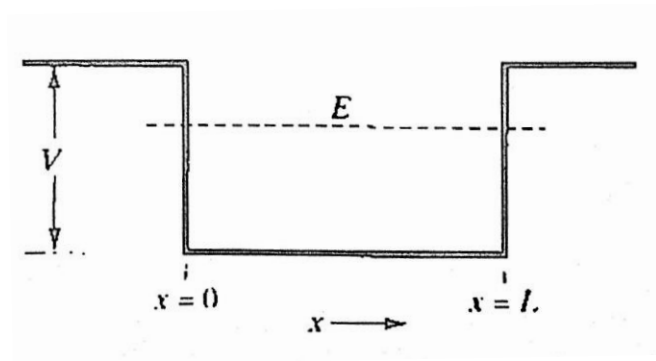
$u$ : η ταχύτητα του ηλεκτρονίου

$E = \frac{1}{2} m u^2$ , η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου

$h$ : η σταθερά του Planck<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Η σταθερά Planck είναι η σταθερά της αναλογίας που συνδέει την ενέργεια του σωματιδίου με τη συχνότητα δονήσεων,  $h = 6.62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg / s}$



Εικόνα 3: Μοντέλο της κίνησης του ηλεκτρονίου στο άτομο (Δερβος & Βασιλείου, 2008)

Με αντικατάσταση στην εξίσωση Schrödinger:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2mE}{h^2}\psi = 0$$

Τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στις λύσεις της παραπάνω εξίσωσης, παριστούν τα συγκεκριμένα μήκη κύματος που μπορεί να αποκτήσει ένα ηλεκτρόνιο και δίνονται από τη σχέση :

$$\lambda = \frac{2L}{n}, n = 1,2,3, \dots$$

Το ηλεκτρόνιο μπορεί να κατέχει μόνο συγκεκριμένες ενεργειακές στάθμες :

$$E = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

Ο ακέραιος  $n$  είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός και χαρακτηρίζει τις συγκεκριμένες κβαντικές στάθμες που επιτρέπονται στο ηλεκτρόνιο. Κάθε κύριος κβαντικός αριθμός  $n$ , θεωρείται ως στάθμη και από τη σχέση της  $E$  φαίνεται ότι για τον ίδιο οι ενέργειες των ηλεκτρονίων είναι ίσες. Οι στοιβάδες που αντιστοιχούν στο  $n=1$ ,  $n=2$ ,  $n=3$ ,  $n=4$  κ.ο.κ. ορίζονται ως στάθμη K, στάθμη L, στάθμη M, στάθμη N αντίστοιχα .

Για κάθε στάθμη που αναφέρθηκε, δηλαδή για κάθε  $n$ , υπάρχουν υποστάθμες για να δείχνουν τις μικρές διαφορές των συγκεκριμένων επιπέδων ενέργειας που κατέχουν τα ηλεκτρόνια. Αυτές οι διαφορές οφείλονται σε άλλου τρεις κβαντικούς αριθμούς:

1. Τον αριθμό της τροχιακής γωνιακής ορμής  $l$
2. Τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό  $m_l$
3. Τον κβαντικό αριθμό του spin,  $m_s$

Αυτοί οι αριθμοί έχουν τις ακόλουθες τιμές :

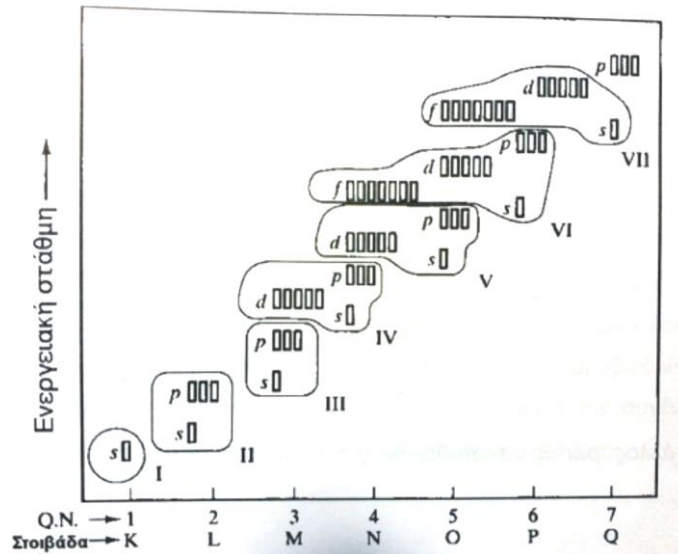
$$l=0,1, 2, \dots (n-1)$$

$$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Ο αριθμός των κβαντισμένων σταθμών για κάθε τιμή  $n$  είναι ο ολικός αριθμός του  $m_l$ . Αυτό παρουσιάζεται στην Εικόνα 4 για  $n=1, 2, 3, 4$ . Τελικά ο ολικός αριθμός των  $m_l$  για κάθε  $n$  είναι  $n^2$ . Τα γράμματα  $s, p, d, f$  είναι τα ανάλογα για  $l=0, 1, 2, 3$  αντίστοιχα. Κάθε μία από τις κβαντισμένες στάθμες μπορεί να καταληφθεί μόνο από δύο ηλεκτρόνια με αντίθετους αριθμούς στροφορμής ( $spin$ ) («Απαγορευτική αρχή του Pauli») (Βαρώτσος, 1995). Έτσι κάθε ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει μία μοναδική ενεργειακή στάθμη που χαρακτηρίζεται από μία ομάδα 4 κβαντικών αριθμών ( $n, l, m_l, m_s$ ).

Στη θεμελιώδη κατώτατη ενεργειακή στάθμη τα  $Z$  ηλεκτρόνια ενός στοιχείου με ατομικό αριθμό  $Z$  θα καταλάβουν τις διαθέσιμες κβαντικές στάθμες με την ελάχιστη ενέργεια ακλουθώντας την «απαγορευτική αρχή του Pauli». Τα σχετικά ενεργειακά επίπεδα των κβαντισμένων σταθμών για τις τιμές που  $n=1,2,3$  και  $4$  φαίνονται στην Εικόνα 4. Κάθε ένα από τα παραλληλεπίπεδα είναι στην κβαντική στάθμη που μπορεί να έχει δύο ηλεκτρόνια με αντίθετα  $spin$ , δηλ.  $+1/2$  και  $-1/2$ . Οι κβαντικές στάθμες λαμβάνονται με προσάρτηση του κβαντικού αριθμού στις στάθμες που είναι αμέσως υψηλότερα. Φαίνεται ότι η  $4s$  στάθμη έχει χαμηλότερη ενέργεια από τις  $3d$  και έτσι συμπληρώνεται πριν. Αυτή η ταξινόμηση των ηλεκτρονίων των στοιχείων ή των υλικών τα τοποθετεί στον Περιοδικό Πίνακα και μας επιτρέπει να διακρίνουμε γρήγορα την πιθανή συμπεριφορά τους και τις πιθανές ιδιότητες τους, καθώς και τους πιθανούς μηχανισμούς δεσμών τους (Λιαροκάπης, Παπαδόπουλος, & Χριστοδουλίδης, 1998).



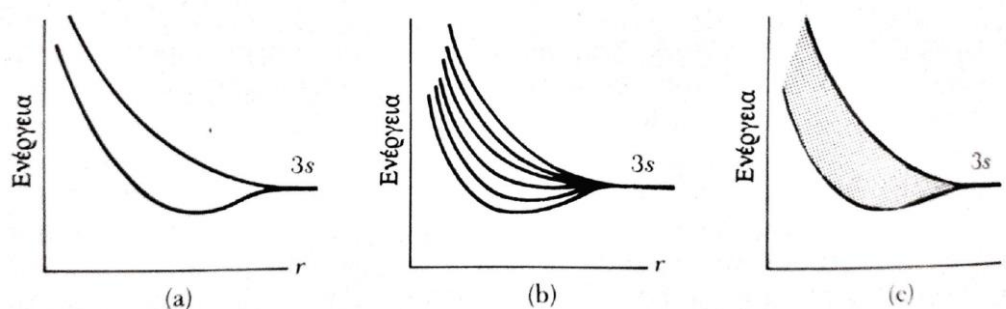
Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση των σχετικών ενεργειών των κβαντικών καταστάσεων των σταθμών και υποσταθμών. Η αρίθμηση υποδεικνύει τις περιόδους του Περιοδικού Συστήματος και οι κβαντικές καταστάσεις μέσα σε κάθε περιοχή τον αριθμό των χημικών στοιχείων σε κάθε περίοδο (Δερβος & Βασιλείου, 2008).

### 1.3 Θεωρία ζωνών των στερεών

Όταν δύο πανομοιότυπα άτομα βρίσκονται σε αρκετά μεγάλη απόσταση το ένα από το άλλο, τότε το ένα δεν επιδρά πάνω στο άλλο και τα ενεργειακά τους επίπεδα είναι ίδια με εκείνα που έχουν όταν τα άτομα είναι απομονωμένα. Αν όμως αρχίσει να πλησιάζει το ένα άτομο το άλλο τότε προοδευτικά οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων θα αρχίσουν να αλληλεπικαλύπτονται. Αν για παράδειγμα θεωρηθούν δύο άτομα νατρίου, το καθένα από αυτά έχει ένα ηλεκτρόνιο στο ενεργειακό επίπεδο 3s με καλά καθορισμένη τιμή ενέργειας. Όταν έρθουν πολύ κοντά, τότε θα αλλοιωθούν οι αρχικές καταστάσεις 3s των ηλεκτρονίων και θα σχηματιστούν νέες (Εικόνα 5 (a)).

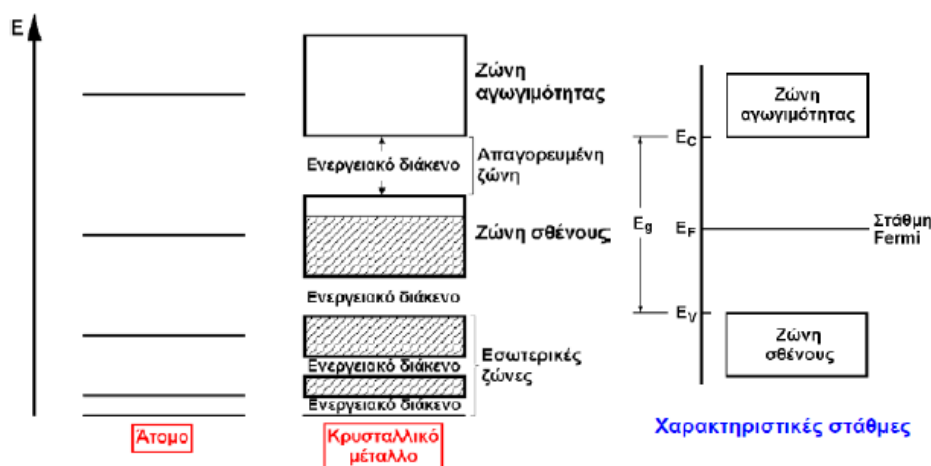
Τέτοια φαινόμενα συντελούνται όταν ένας μεγάλος αριθμός ατόμων έρχονται κοντά το ένα στο άλλο προκειμένου να συγκροτήσουν ένα στερεό. Καθώς τα απομονωμένα άτομα συγκεντρώνονται για να διαμορφώσουν το στερεό, συμβαίνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών ατόμων. Οι δυνάμεις της έλξης και της άπωσης μεταξύ των ατόμων έρχονται σε ισορροπία για μία κατάλληλη ενδοατομική απόσταση κρυστάλλου. Κατά τη διαδικασία αυτή συμβαίνουν σημαντικές αλλαγές στα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων, τα οποία οδηγούν στις ποικίλες ηλεκτρικές ιδιότητες των διαφορετικών κατηγοριών στερεών. Ποιοτικά καθώς τα άτομα έρχονται κοντά η εφαρμογή της αρχής του Pauli γίνεται

σημαντική. Όταν τα άτομα απομονώνονται, όπως σ' ένα αέριο, δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων, κάθε άτομο μπορεί να έχει τα ηλεκτρόνια του στα ίδια ενεργειακά επίπεδα. Παρ' όλα αυτά όσο οι ενδοατομικές αποστάσεις μειώνονται, οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων αρχίζουν να επικαλύπτονται και για να αποφευχθεί η παραβίαση της αρχής του Pauli, υπάρχει ένας διαχωρισμός των διακριτών ενεργειακών επιπέδων των απομονωμένων ατόμων σε νέα επίπεδα των ατόμων (Serway, 1990). Σ' ένα στερεό, πολλά άτομα συγκεντρώνονται έτσι ώστε τα διαχωρισμένα ενεργειακά επίπεδα να διαμορφώνουν ένα σύνολο ζωνών από πολύ κοντινά διαχωρισμένα επίπεδα, ανάμεσα στα οποία βρίσκονται τα απαγορευμένα ενεργειακά χάσματα. Στην Εικόνα 5 (b) παρουσιάζεται ο διαχωρισμός του ενεργειακού επιπέδου 3s έξι ατόμων νατρίου καθώς πλησιάζουν μεταξύ τους. Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν έξι ενεργειακά επίπεδα και έξι αλληλεπικαλυπτόμενες κυματοσυναρτήσεις του συστήματος. Παρατηρείται ότι αυτό που αρχικά ήταν ένα ενεργειακό επίπεδο έγινε «ενεργειακή ζώνη», η οποία περιέχει τα μεμονωμένα ενεργειακά επίπεδα. Η απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα είναι τόσο μικρότερη όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός των ατόμων. Όταν πρόκειται για στερεό (οπότε ο αριθμός των ατόμων είναι πολύ μεγάλος της τάξης  $10^{23}$  άτομα/cm<sup>3</sup>) το κάθε ενεργειακό επίπεδο (μεμονωμένου ατόμου) χωρίζεται σε τόσο μεγάλο αριθμό επιπέδων τα οποία βρίσκονται τόσο κοντά το ένα με το άλλο ώστε θεωρούμε ότι έχουμε ένα συνεχές φάσμα τιμών, που όλες μαζί σχηματίζουν μία ζώνη ενεργειακών επιπέδων (Εικόνα 5 (c)). Αυτό εξηγείται γιατί το εύρος της ζώνης που αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο είναι ανεξάρτητο από τον αριθμό των ατόμων που συμμετέχουν.



Εικόνα 5: (α) Ο χωρισμός των καταστάσεων 3s, καθώς έρχονται δύο άτομα νατρίου το ένα κοντά στο άλλο. (b) Ο χωρισμός των καταστάσεων 3s καθώς έρχονται κοντά έξι άτομα νατρίου. (c) Ο σχηματισμός της ζώνης 3s όταν πολλά άτομα νατρίου συνενώνονται για να συγκροτήσουν στερεό (Serway, 1990)

Οι χαμηλότερες ενεργειακές ζώνες καταλαμβάνονται πρώτα από τα ηλεκτρόνια. Οι ενεργειακές ζώνες που είναι πλήρως κατειλημμένες δεν είναι σημαντικές, γενικά, στο καθορισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του στερεού. Αντίθετα, τα ηλεκτρόνια στις υψηλότερες ενεργειακές ζώνες του στερεού είναι εξαιρετικά σημαντικά στο καθορισμό πολλών φυσικών ιδιοτήτων του στερεού. Ειδικότερα, οι δύο υψηλότερες ενεργειακές ζώνες αποκαλούμενες ως ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, έχουν μεγάλη σπουδαιότητα καθώς η απαγορευμένη ενεργειακή περιοχή μεταξύ τους, η οποία αναφέρεται ως ενεργειακό χάσμα,  $E_g$ . Στα διάφορα στερεά η ζώνη σθένους μπορεί να είναι πλήρως, σχεδόν ή έως τη μέση γεμάτη ηλεκτρόνια, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας δεν είναι ποτέ περισσότερο από ελαφρώς καλυμμένη. Ο βαθμός στο οποίο οι ζώνες είναι ή δεν είναι κατειλημμένες και το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος καθορίζουν τη φύση ενός δεδομένου στερεού (Wilson & Hawkes, 2007). Στην Εικόνα 6 δίνεται ένα γενικό περίγραμμα των ενεργειακών ζωνών.



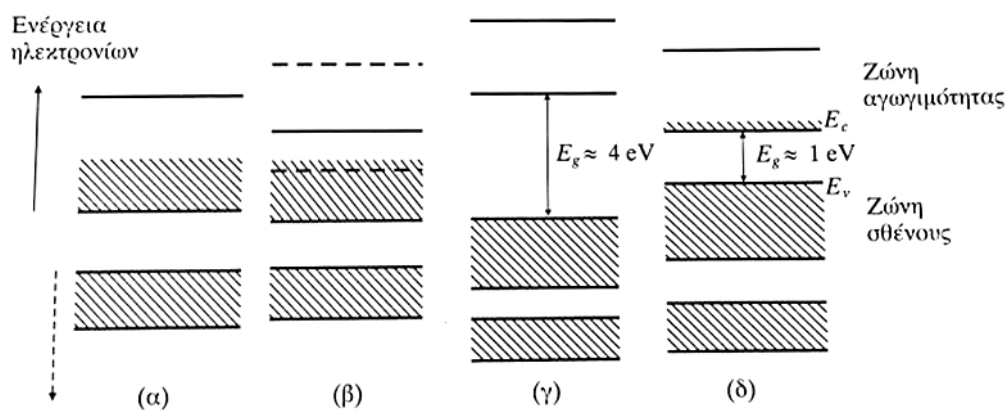
Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου με τον οποίο τα ενεργειακά επίπεδα των ατόμων σχηματίζουν ενεργειακές ζώνες στα στερεά (Προκόπος - Χουλιάρας, 2019).

## 1.4 Αγωγοί, ημιαγωγοί και μονωτές

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών καθορίζονται από τη δομή των ενεργειακών ζωνών του υλικού και ιδιαίτερα, της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους. Τα στερεά διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

1. Αγωγοί
2. Μονωτές
3. Ημιαγωγοί

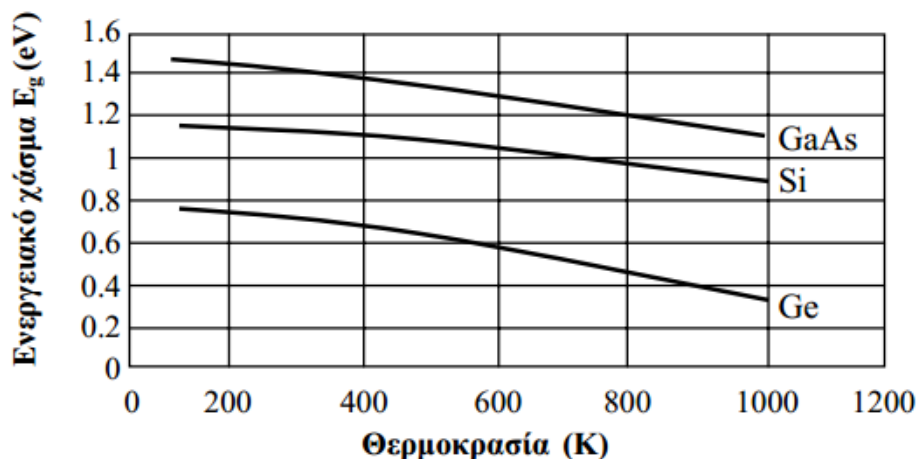
Στην Εικόνα 7 παρουσιάζεται ο σχηματισμός των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας σε διάφορα υλικά. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μέσου εξαρτάται από το μέγεθος του ενεργειακού διάκενου ενώ όταν η απαγορευμένη ζώνη είναι μεγάλου εύρους τότε το υλικό είναι μονωτής ενώ όταν είναι περιορισμένου μεγέθους το υλικό είναι ημιαγωγός. Το ενεργειακό διάκενο για τους ημιαγωγούς λαμβάνει τιμές από 0.2 eV έως 2.5 eV στους 0 K ενώ για τους μονωτές λαμβάνει τιμές από 2.5 eV έως 10 eV (Μιτζήθρα , 2010).



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών σε διάφορα υλικά: (α) ένα μέταλλο με μερικώς γεμάτη τη ζώνη σθένους, δηλαδή μονοσθενές μέταλλο, (β) ένα μέταλλο με δύο επικαλυπτόμενες, μερικώς γεμάτες ζώνες, δηλαδή δισθενές μέταλλο (γ) ένας μονωτής και (δ) ένας ενδογενής ημιαγωγός. Σε αυτό και στα επερχόμενα διαγράμματα, η σκίαση χρησιμοποιείται για να δηλώσει τα κατειλημμένα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων (Wilson & Hawkes, 2007).

Το ενεργειακό χάσμα παρουσιάζει εξάρτηση από την θερμοκρασία στους ημιαγωγούς. Κατά κανόνα αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της τιμής του ενεργειακού χάσματος. Η αύξηση της θερμοκρασίας για ένα υλικό αντιστοιχεί με την απορρόφηση θερμικής ενέργειας και την κατά συνέπεια αύξηση των ενδοατομικών αποστάσεων λόγω του μεγαλύτερου πλάτους των ατομικών ταλαντώσεων. Η μείωση της τιμής του ενεργειακού χάσματος ερμηνεύεται σε αυτή τη περίπτωση από την μείωση του δυναμικού ως συνέπεια της αύξησης των ενδοατομικών αποστάσεων (Blaiszik, 2012).





Εικόνα 8: Εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος των στοιχείων Ge, Si και GaAs από τη θερμοκρασία (Μπαλτζής, 2014)

## 1.5 Ενδογενείς ημιαγωγοί

Ένας τέλειος κρύσταλλος ημιαγωγών που δεν περιέχει καμία πρόσμειξη ή ατέλεια πλέγματος καλείται ενδογενής ημιαγωγός. Σ' ένα τέτοιο υλικό, δεν υπάρχει κανένας φορέας φορτίου στο απόλυτο μηδέν, αλλά, καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, παράγονται τα ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών. Δεδομένου ότι οι φορείς παράγονται σε ζευγάρια, η συγκέντρωση  $n$  ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ίση με τη συγκέντρωση  $p$  οπών στη ζώνη σθένους. Κατά συνέπεια έχουμε:

$$n = p = n_i$$

όπου  $n_i$  είναι η ενδογενής συγκέντρωση φορέων. Η τιμή του  $n_i$  μεταβάλλεται εκθετικά με τη θερμοκρασία, αλλά στη θερμοκρασία δωματίου δεν είναι συνήθως πολύ μεγάλη. Παραδείγματος χάριν, στο πυρίτιο όπου  $n_i \approx 1.61 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  στη θερμοκρασία δωματίου, ενώ υπάρχουν περίπου  $10^{29}$  ελεύθερα ηλεκτρόνια ανά κυβικό μέτρο σ' ένα τυπικό μέταλλο. Συνεπώς, η αγωγιμότητα των μετάλλων είναι πάρα πολύ μεγαλύτερη από αυτή των ενδογενών ημιαγωγών (Wilson & Hawkes, 2007).

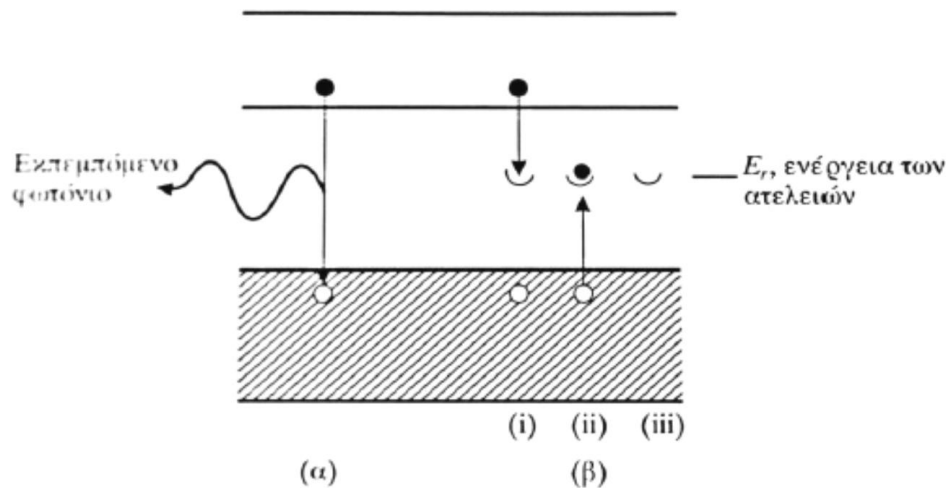
Όπως σε μια δεδομένη θερμοκρασία υπάρχει μια συγκέντρωση φορέων σε ισορροπία, έτσι πρέπει να υπάρξει μια επανασύνδεση των ζευγαριών ηλεκτρονίων- οπών στον ίδιο ρυθμό με αυτόν στον οποίο γίνεται η θερμική παραγωγή. Η επανασύνδεση πραγματοποιείται όταν ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας μεταβαίνει σε μια κενή κατάσταση της ζώνης

σθένους. Η ενέργεια που απελευθερώνεται στην επανασύνδεση, η οποία είναι περίπου ίση με το  $E_g$ , μπορεί να εκπεμφθεί ως φωτόνιο ή να δοθεί ως θερμότητα στο κρυσταλλικό πλέγμα υπό μορφή κβαντισμένων δονήσεων πλέγματος, που καλούνται φωνόνια, τα οποία εξαρτώνται από τη φύση του μηχανισμού επανασύνδεσης. Όταν απελευθερώνεται ένα φωτόνιο, η διαδικασία καλείται ακτινοβολητική επανασύνδεση. Η απουσία εκπομπής φωτονίων δηλώνει μη ακτινοβολητική επανασύνδεση, κατά την οποία δημιουργούνται φωτόνια πλέγματος (Ghione, 2009).

Οι τύποι επανασύνδεσης, κατηγοριοποιούνται σε «επανασύνδεση από ζώνη σε ζώνη» και «επανασύνδεση σε κέντρο ατελειών». Στη διαδικασία «από ζώνη σε ζώνη» (Εικόνα 9), ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας κάνει μια μετάβαση άμεσα στη ζώνη σθένους για να επανασυνδεθεί με μια οπή. Στη διαδικασία «σε κέντρο ατελειών», η επανασύνδεση πραγματοποιείται μέσω επανασύνδεσης των κέντρων ή των παγίδων (Rockett, 2008) (Wilson & Hawkes, 2007).

Αυτά είναι τα ενεργειακά επίπεδα  $E_c$ , στο απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα, τα οποία συνδέονται με τις καταστάσεις ατελειών που προκαλούνται από την παρουσία προσμείξεων ή ατελειών του πλέγματος. Οποιαδήποτε τέτοια κατάσταση ατελειών μπορεί να ενεργήσει ως κέντρο επανασύνδεσης, εάν είναι σε θέση να παγιδεύσει ένα φορέα ενός τύπου και στη συνέχεια ένα φορέα του αντίθετου τύπου επιτρέποντας τους έτσι να επανασυνδεθούν.

Ο ακριβής μηχανισμός της επανασύνδεσης «σε κέντρο ατελειών», εξαρτάται από τη φύση και την ενέργεια της κατάστασης της ατέλειας. Μια τέτοια διαδικασία φαίνεται στην Εικόνα 9(β). Σε πρώτη φάση (i) ένα ηλεκτρόνιο παγιδεύεται από το κέντρο επανασύνδεσης, το οποίο συλλαμβάνει στη συνέχεια μια οπή (ii). Όταν και τα δύο γεγονότα πραγματοποιηθούν, το καθαρό αποτέλεσμα είναι η εκμηδένιση του ζευγαριού ηλεκτρονίου-οπής αφήνοντας το κέντρο έτοιμο να συμμετάσχει σε ένα άλλο γεγονός επανασύνδεσης (iii). Η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την επανασύνδεση δίνεται ως θερμότητα στο πλέγμα .



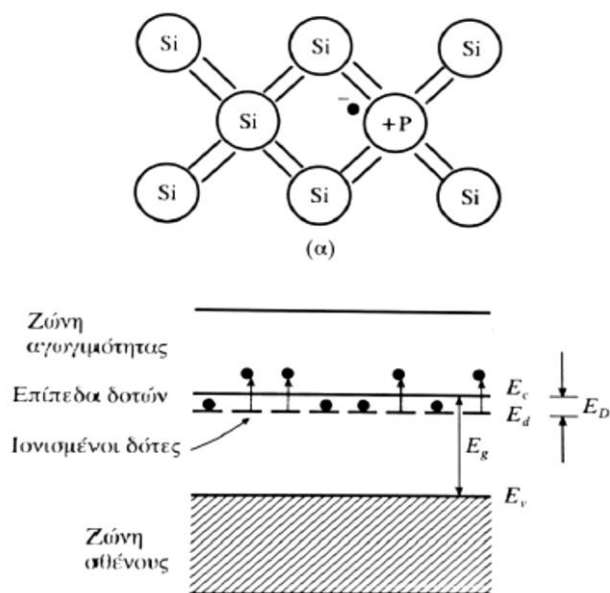
Εικόνα 9: Απεικόνιση (α) της επανασύνδεσης από ζώνη σε ζώνη και (β) επανασύνδεση σε κέντρο ατελειών. Το πρώτο βήμα στο (β) είναι (i) η παγίδευση ενός ηλεκτρονίου η οποία ακολουθείται από (ii) τη σύλληψη της οπής. Αυτό οδηγεί στην εκμηδένιση ενός ζευγαριού ηλεκτρονίου-οπής αφήνοντας το κέντρο έτοιμο να συμμετάσχει σε άλλη μια επανασύνδεση(iii) (Δερβος & Βασιλείου, 2008) .

## 1.6 Εξωγενείς ημιαγωγοί

Ο αριθμός των φορτισμένων φορέων σε έναν ημιαγωγό μπορεί να αυξηθεί πάρα πολύ εισάγοντας τις κατάλληλες προσμίξεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στη διεργασία αυτή, που καλείται εμφύτευση, ένας κρύσταλλος μπορεί να μεταβληθεί έτσι ώστε να είναι είτε τύπου n (όπου οι φορείς πλειονότητας είναι αρνητικά ηλεκτρόνια και οι φορείς μειονότητας είναι οπές) είτε τύπου p (όπου οι φορείς πλειονότητας είναι θετικές οπές). Οι ημιαγωγοί με προσμίξεις λέγονται εξωγενείς, και οι συγκεντρώσεις των φορέων τους δεν είναι πλέον ίσες (Wilson & Hawkes, 2007).

Στην εμφύτευση των τετρασθενών στοιχείων, όπως παραδείγματος χάριν του πυριτίου, χρησιμοποιούνται προσμίξεις από τη στήλη V του περιοδικού πίνακα, όπως ο Φώσφορος και το Αρσενικό, ή από τη στήλη III, όπως το Βόριο και το Ίνδιο, για να παραγάγουν τους ημιαγωγούς n- τύπου και p- τύπου, αντίστοιχα. Όταν για παράδειγμα το ενδογενές πυρίτιο προσμειγνυται με το φώσφορο, τα άτομα του φωσφόρου καταλαμβάνουν τις ατομικές θέσεις, που καταλαμβάνονται κανονικά από τα άτομα πυριτίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 10. Δεδομένου ότι τα άτομα πυριτίου είναι τετρασθενή, μόνο τέσσερα από τα πέντε ηλεκτρόνια σθένους του φωσφόρου χρησιμοποιούνται στη δημιουργία των ομοιοπολικών

δεσμών αφήνοντας ένα ηλεκτρόνιο συνδεδεμένο ασθενώς με το πατρικό άτομο. Αυτό το ηλεκτρόνιο ελευθερώνεται εύκολα, δηλαδή μπορεί εύκολα να διεγερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας. Επομένως, στο πρότυπο των ενεργειακών ζωνών, τα ενεργειακά επίπεδα, για τα πρόσθετα ηλεκτρόνια που συνδέονται με αυτές τις προσμείξεις βρίσκονται στο  $E_d$ , ακριβώς κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας όπως φαίνεται στην Εικόνα 10(β) (Δερβος & Βασιλείου, 2008). Τέτοιες προσμείξεις αναφέρονται ως δότες και τα ενεργειακά τους επίπεδα  $E_d$  ως επίπεδα δοτών, δεδομένου ότι δίνουν τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Η ενέργεια που απαιτείται για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από τα επίπεδα δοτών στη ζώνη αγωγιμότητας είναι  $E_D$ , και είναι ίση με  $E_c - E_d$ , όπου  $E_c$  είναι η ενέργεια του κατώτατου σημείο της ζώνης αγωγιμότητας. Εάν, όπως συμβαίνει συχνά, θεωρούμε την ενέργεια  $E_v$  στη κορυφή της ζώνης σθένους 0, τότε  $E_g = E_c$  και επομένως η  $E_D$  είναι ίση με  $(E_g - E_d)$ . Στο απόλυτο μηδέν, τα επίπεδα των δοτών είναι όλα κατειλημμένα, αλλά επειδή η  $E_D$  είναι τόσο μικρή (περίπου 0.04eV), ακόμα και στις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες τα περισσότερα από τα ηλεκτρόνια είναι διεγερμένα στη ζώνη αγωγιμότητας, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τη συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων και την αγωγιμότητα του υλικού (Shackelford, 2014) .



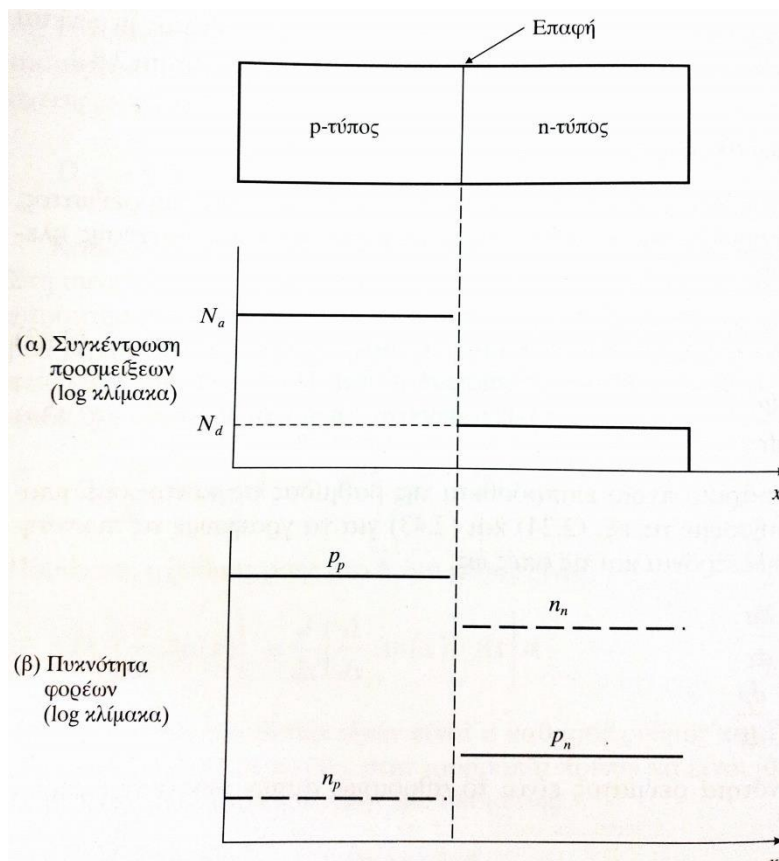
Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση ενός ημιαγωγού n- τύπου: (α) το κρυσταλλικό πλέγμα στο οποίο ένα άτομο πυριτίου έχει αντικατασταθεί από ένα άτομο πρόσμειξης φωσφόρου και (β) τα ενεργειακά επίπεδα των προσμείξεων δοτών (το διάγραμμα δείχνει ότι μερικές από τις προσμείξεις έχουν «δώσει» ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας (Δερβος & Βασιλείου, 2008).

## 1.7 Επαφές

Η πλειονότητα των πιο χρήσιμων ηλεκτρονικών διατάξεων περιλαμβάνει επαφές μεταξύ ανόμοιων υλικών, οι οποίες μπορεί να είναι συνδυασμοί μετάλλου – μετάλλου – ημιαγωγού ή ημιαγωγού – ημιαγωγού. Θα εστιάσουμε την μελέτη μας σε ομοεπαφές p-n, στις οποίες σχηματίζεται μία επαφή μεταξύ των τύπων p και n στον ίδιο ημιαγωγό. Τέτοιες επαφές, πέραν των ανορθωτικών τους ιδιοτήτων, αποτελούν τη βάση των φωτοδιόδων, διόδων εκπομπής φωτός και φωτοβολταϊκών διατάξεων. Πολλές άλλες διατάξεις, όπως για παράδειγμα τα διπολικά τρανζίστορ, περιέχουν δύο ή περισσότερες τέτοιες επαφές.

### 1.7.1 Η επαφή p-n σε ισορροπία

Μια επαφή p-n μπορεί να κατασκευασθεί σ' ένα μονοκρυστάλλο ημιαγωγού με αρκετές διαφορετικές τεχνικές. Πράγματι, η ακριβής συμπεριφορά μίας επαφής εξαρτάται ιδιαίτερα από τη μέθοδο κατασκευής, που καθορίζει και την απόσταση στην οποία συντελείται η αλλαγή από p σε n τύπο. Για την απλούστευση της μαθηματικής ανάλυσης θεωρείται ότι η επαφή είναι απότομη, δηλ. συμβαίνει βηματική αλλαγή στη συγκέντρωση των προσμείξεων όπως φαίνεται στην Εικόνα 11. Στην Εικόνα 11 επίσης απεικονίζονται η συγκέντρωση των φορέων  $p_p$ ,  $n_p$  και  $n_n$ ,  $p_n$  στις p και n πλευρές αντίστοιχα (Wilson & Hawkes, 2007).

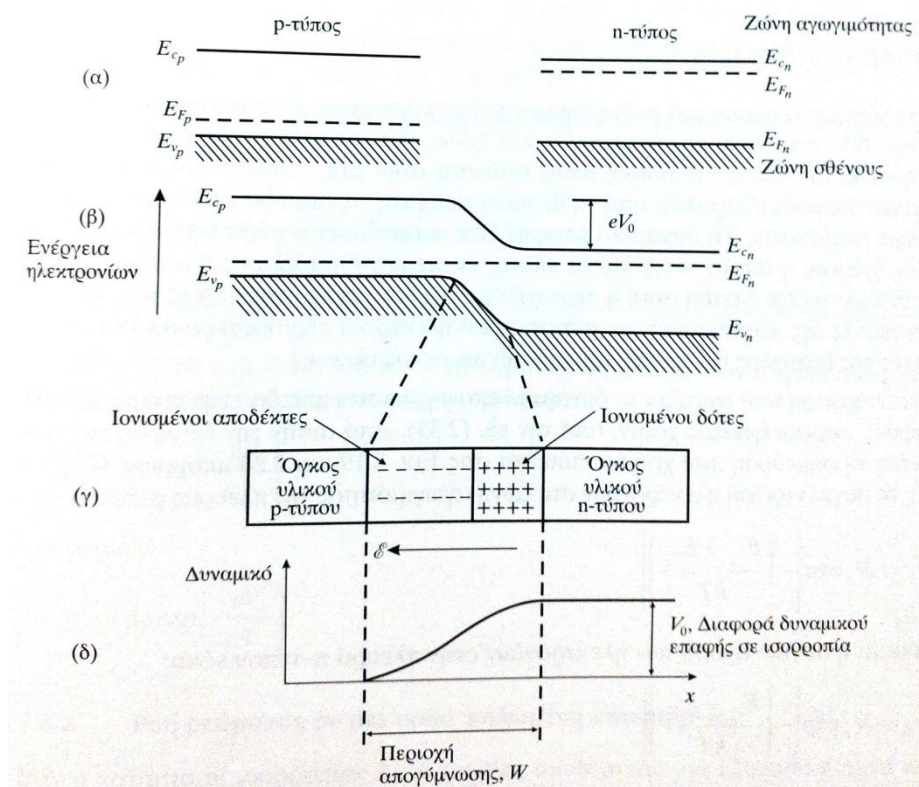


Εικόνα 11: Απότομη επαφή p-n που δείχνει (α) τη συγκέντρωση των προσμίξεων και (β) τη συγκέντρωση των φορέων και στις δύο πλευρές της επαφής (Wilson & Hawkes, 2007).

Θεωρώντας ότι η επαφή διαμορφώνεται σε απόλυτη επαφή, μεταξύ των αρχικών απομονωμένων μερών του n- και p-τύπου ενός υλικού και με δεδομένο ότι υπάρχουν περισσότερες οπές στον p-τύπο απ' ότι στο υλικό n-τύπου, οι οπές θα διαχυθούν από την p στην n περιοχή. Οι οπές που διαχέονται από τη πλευρά του p-τύπου αφήνουν πίσω τους «κενούς» ή ιονισμένους αποδέκτες, δημιουργώντας έτσι ένα στρώμα αρνητικού φορτίου κοντά στην επαφή. Ομοίως, τα ηλεκτρόνια που διαχέονται στην πλευρά p-τύπου αφήνουν πίσω ένα στρώμα θετικά φορτισμένο, ιονισμένων δοτών, όπως φαίνεται στην Εικόνα 12. Τα διπλά αυτά φορτισμένα στρώματα προκαλούν ένα ηλεκτρικό πεδίο το οποίο δημιουργείται πέρα από μία στενή περιοχή και στις δύο πλευρές της επαφής, με κατεύθυνση από την n- στην p- περιοχή.

Η κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου επαφής είναι τέτοια ώστε να εμποδιστεί η περαιτέρω διάχυση των φορέων πλειονότητας, αν και τέτοια διάχυση δεν αποτρέπεται συνολικά. Αυτό συμβαίνει επειδή το ηλεκτρικό πεδίο θα σαρώσει τους φορείς μειονότητας της επαφής και κατά συνέπεια υπάρχει ένα ρεύμα ολίσθησης ηλεκτρονίων από την p- στην n- τύπου πλευρά και των οπών από την n- στην p- τύπου πλευρά αντίστοιχα, το οποίο είναι στην

αντίθετη κατεύθυνση από το ρεύμα διάχυσης. Το πεδίο επαφής ενισχύεται, έτσι ώστε οι ροές ρεύματος ολίσθησης και διάχυσης να είναι ίσες σε μέγεθος, και στο στάδιο αυτό το επίπεδο Fermi να είναι σταθερό πέρα από την επαφή, όπως φαίνεται στην Εικόνα 12 (β), που δείχνει ότι η ισορροπία έχει επιτευχθεί μέσα στο κρύσταλλο συνολικά.



Εικόνα 12 : Σχηματική αναπαράσταση της επαφής p-n : (α) αρχικά διαχωρισμένα υλικά p και n τύπου, (β) ενεργειακή κατανομή ζωνών μετά την επαφή, (γ) περιοχές φορτίου των ιονισμένων ατόμων πρόσμειξης μέσα στην περιοχή απογύμνωσης  $W$  και (δ) κατανομή του δυναμικού στην επαφή (Wilson & Hawkes, 2007).

### 1.7.2 Ορθή και αντίστροφη πόλωση διόδου p-n

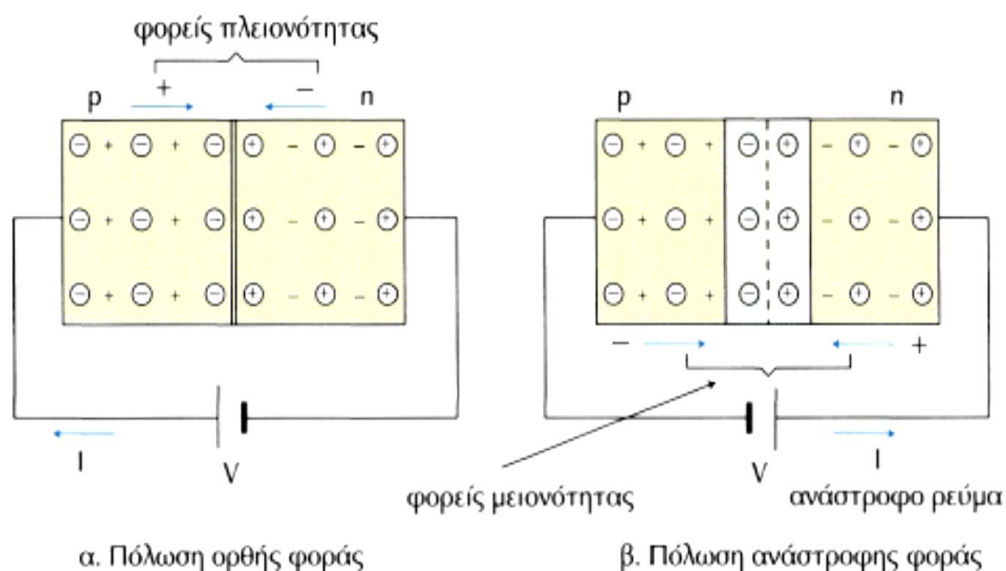
Η ορθή πόλωση λαμβάνεται όταν η πηγή που χρησιμοποιείται για να εφαρμοστεί εξωτερικά τάση, είναι συνδεδεμένη με τέτοιο τρόπο στο κύκλωμα ώστε η p περιοχή της διόδου να συνδέεται με το θετικό πόλο της (Εικόνα 13).

Όταν συνδέεται η δίοδος στην πηγή κατά την ορθή φορά τα θετικά φορτία από τον έναν πόλο της πηγής κατευθύνονται προς το p μέρος της διόδου, ενώ, αντίστροφα, τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται προς τη n περιοχή της. Η κίνηση των θετικών φορτίων ευθύνεται για το ρεύμα  $I_{(p)}$  που αφορά στην p περιοχή και αντίστοιχα η κίνηση των ηλεκτρονίων ευθύνεται για το ρεύμα  $I_{(n)}$  της n περιοχής του ημιαγωγού.

Βάσει των παραπάνω η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην περιοχή n μεγαλώνει, η περιοχή εξάντλησης γίνεται στενότερη και ορισμένα ηλεκτρόνια με μεγάλη κινητική ενέργεια καταφέρνουν να περάσουν το φράγμα δυναμικού και να εισέλθουν στο τμήμα p της διόδου. Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και με τις οπές του τμήματος p που καταφέρνουν να εισέλθουν στο τμήμα n (Προκόπος - Χουλιάρας , 2019).

Στην αντίστροφη πόλωση η περιοχή n της διόδου είναι συνδεδεμένη με τον θετικό πόλο της εξωτερικής πηγής και αντίστοιχα η περιοχή p με τον αρνητικό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 13.

Μετά τη σύνδεση, τα ηλεκτρόνια από τον αρνητικό πόλο της πηγής καταφέρνουν να εισέλθουν στην περιοχή p και επανασυνδέονται με τις οπές που υπάρχουν εκεί και τα θετικά φορτία εισέρχονται στην περιοχή n αντίστοιχα και επανασυνδέονται με τα εκεί ηλεκτρόνια. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι η περιοχή εξάντλησης διευρύνεται, καθώς σχηματίζονται περισσότερα «απογυμνωμένα» αρνητικά και θετικά ιόντα. Ηλεκτρόνια που έχουν μεγάλη κινητική ενέργεια καταφέρνουν να υπερπηδήσουν και την καινούρια – διευρυμένη - περιοχή εξάντλησης και έτσι δημιουργείται ρεύμα στο κύκλωμα. Το ρεύμα αυτό ονομάζεται ανάστροφο ρεύμα κόρου  $I_0$  και είναι της τάξης των  $\mu A$  (Μιτζήθρα , 2010).



Εικόνα 13: Ορθή και ανάστροφη πόλωση διόδου p-n

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



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

### 2.1 Φωτοβολταϊκά στοιχεία

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο και η λειτουργία του φωτοβολταϊκού συστήματος στηρίζεται στις βασικές ιδιότητες των ημιαγωγικών υλικών σε ατομικό επίπεδο. Όταν η ηλιακή ακτινοβολία προσπίπτει σε μια επιφάνεια είτε ανακλάται, αυτή είτε τη διαπερνά, είτε απορροφάται από το υλικό της επιφάνειας. Η απορρόφηση του φωτός ουσιαστικά σημαίνει τη μετατροπή του σε μια άλλη μορφή ενέργειας (σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας), η οποία συνήθως είναι η θερμότητα.

Υπάρχουν υλικά που έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια. Σε αυτά οφείλεται η τεράστια τεχνολογική πρόοδος που έχει συντελεστεί στον τομέα της ηλεκτρονικής και συνεπακόλουθα στον ευρύτερο χώρο της πληροφορικής και των τηλεπικοινωνιών.

Φωτίζοντας έναν τέτοιο ημιαγωγό, κάποια από τα φωτόνια συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια σθένους και μεταβιβάζουν σε αυτά όλη τους την ενέργεια διεγείροντάς τα, με αποτέλεσμα μια άτακτη μετακίνηση ηλεκτρονίων και οπών. Με τους ημιαγωγούς προσμίξεων, μπορεί να επιτευχθεί και η απαραίτητη κατευθυνόμενη κίνηση των ηλεκτρονίων και των οπών, συμβάλλοντας στη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Ένας χημικά καθαρός ημιαγωγός δεν

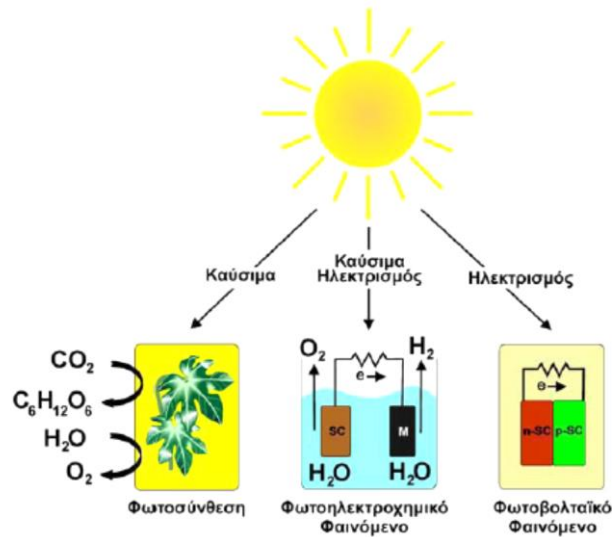
μπορεί ωστόσο να λειτουργήσει ως φωτοβολταϊκή γεννήτρια, εξαιτίας της άτακτης κίνησης των ηλεκτρονίων και των οπών στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία μπορούν να ταξινομηθούν με διάφορα κριτήρια, σύμφωνα με το υλικό κατασκευής τους, τον τρόπο επεξεργασίας τους, το πάχος των στοιχείων, κ.ά. Το πυρίτιο, για παράδειγμα που αποτελεί την πρώτη ύλη για το 90% της αγοράς των φωτοβολταϊκών, ανάλογα με την επεξεργασία του, δίνει μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά ή άμορφα υλικά, από τα οποία παράγονται φωτοβολταϊκά στοιχεία. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα διακρίνονται έναντι των άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με βάση τα επόμενα θετικά χαρακτηριστικά τους :

- Άμεση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, σε μικρή ή μεγάλη ισχύ
- Δυνατότητα σταδιακής υλοποίησης του συστήματος
- Μηδενικές εκπομπές ρύπων κατά τη λειτουργία τους
- Αθόρυβη λειτουργία
- Ελάχιστες απαιτήσεις συντήρησης
- Μεγάλη αξιοπιστία
- Μεγάλη διάρκεια ζωής
- Αποδεκτή αισθητική παρουσία
- Παρουσιάζουν υψηλό οικονομικό κόστος

Για να μειωθεί το κόστος των φωτοβολταϊκών πλαισίων χρησιμοποιούνται συνήθως λεπτά υλικά που παράγονται με τη διαδικασία της απόθεσης. Αυτό είναι συμφέρον οικονομικά, αλλά επίσης πολύ απαιτητικό τεχνικά. Το μεγάλο μειονέκτημα όμως είναι η χαμηλότερη ως τώρα απόδοσή τους, η οποία περιορίζεται στο 5-10%, ανάλογα με το υλικό.

Προκειμένου να υπάρξει βελτίωση στο ζήτημα της απόδοσης, τα τελευταία χρόνια η τεχνολογία λεπτού στρώματος (thin film) είναι σε ανάπτυξη, αφού με διάφορες μεθόδους επεξεργασίας και χρήση διαφορετικών υλικών αναμένεται αύξηση της απόδοσης, σταθεροποίηση των χαρακτηριστικών τους και αύξηση της διείσδυσης στην αγορά. Σήμερα τα λεπτά πλαίσια αποτελούν την πιο φθηνή επιλογή για φωτοβολταϊκά.



Εικόνα 14: Άμεση μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική ή ηλεκτρική

Οι τύποι των φωτοβολταϊκών στοιχείων στη γενική τους μορφή είναι (Πουλιος, 2007):

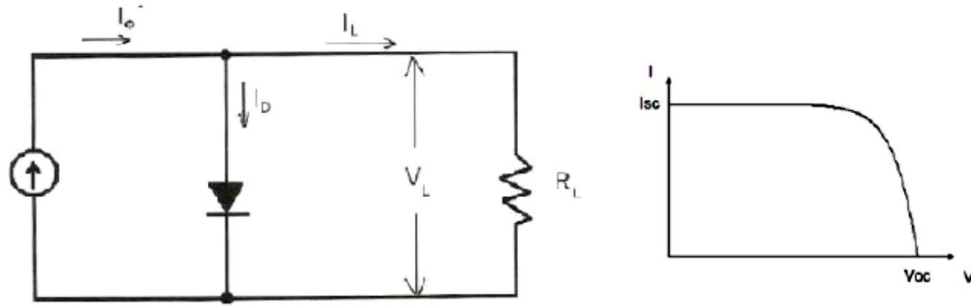
- Φωτοστοιχεία επαφής p-n (ημιαγωγός/ημιαγωγός)
- Φωτοστοιχεία επαφής Schottky (ημιαγωγός/μέταλλο)
- Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία (ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης)

Από αυτά τα πρώτα δύο είναι γνωστά ως στερεά ηλιακά κύτταρα (solid state solar cells) και διατίθενται στο εμπόριο υπό τη μορφή επίπεδων πλαισίων ή συστοιχιών (περισσότερα πλαίσια ηλεκτρικά συνδεδεμένα μεταξύ τους).

## 2.2 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών στοιχείων

### 2.2.1 Απλό ισοδύναμο κύκλωμα

Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και οι συνθήκες λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου μπορούν να προσεγγιστούν από ένα απλοποιημένο κύκλωμα το οποίο αποτελείται από μία πηγή ρεύματος που ελέγχεται από μία δίοδο (Εικόνα 15)



Εικόνα 15: Απλοποιημένο κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου και χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος - τάσης (Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο)

Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, θα αποκατασταθεί η ισορροπία, όταν η τάση που θα αναπτυχθεί ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου θα δημιουργεί ένα αντίθετο ρεύμα που θα αντισταθμίζει το φωτόρευμα (Dhere, 2006,).

$$I_{\varphi} = I_0 \exp\left[\left(\frac{qV}{\gamma kT}\right) - 1\right]$$

Από τη σχέση αυτή υπολογίζεται η τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}$  (open circuit voltage) του στοιχείου :

$$V_{oc} = \left(\frac{\gamma kT}{q}\right) \ln\left(\frac{I_{\varphi}}{I_0} - 1\right)$$

Κατά την λειτουργία φωτοβολταϊκών στοιχείων ισχύει  $I_{\varphi} \gg I_0$  και επομένως μπορεί να γραφεί (Markvart, 2000):

$$V_{oc} = \left(\frac{\gamma kT}{q}\right) \ln\left(\frac{I_{\varphi}}{I_0}\right)$$

Η σχέση αυτή δείχνει τη λογαριθμική μεταβολή της τάσης ανοικτού κυκλώματος συναρτήσει του φωτορρεύματος. Σε συνθήκες βραχυκύκλωσης (short circuit current) ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου το ρεύμα  $I_{sc}$  θα ισούται με το παραγόμενο φωτόρευμα:

$$I_{sc} = I_{\varphi}$$

Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος διαμέσου μίας εξωτερικής αντίστασης  $R_i$ , το ρεύμα θα πάρει μία μικρότερη τιμή  $I_i$  :

$$I_i = I_{\varphi} - I_0 \exp\left[\left(\frac{qR_i I_i}{\gamma kT}\right) - 1\right]$$

Για κάποια τιμή της αντίστασης  $R_i$  η ισχύς που παράγει το φωτοβολταϊκό στοιχείο θα γίνεται μέγιστη με :

$$P_m = V_m I_m = R_m I_m^2$$

Η αντίστοιχη τάση  $V_m$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\frac{I_\phi}{I_0} + 1 = \left[ 1 + \left( \frac{qR_m}{\gamma kT} \right) \right] \exp\left(\frac{qR_m}{\gamma kT}\right)$$

Ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος  $P_m = V_m I_m$  προς το γινόμενο του ρεύματος βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοιχτού κυκλώματος  $I_{sc} V_{oc}$  ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, ονομάζεται συντελεστής πλήρωσης (fill factor) (Brabec, Dyakonov, Parisi, & Sariciftci, 1996):

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

Οι τρεις παραπάνω παράμετροι :  $FF$ ,  $V_{oc}$  και  $I_{sc}$  είναι τα κυριότερα μεγέθη για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της λειτουργίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων και καθορίζουν την απόδοσή τους. Ο συντελεστής απόδοσης  $\eta$  ορίζεται από τη σχέση (Brabec, Dyakonov, Parisi, & Sariciftci, 1996):

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

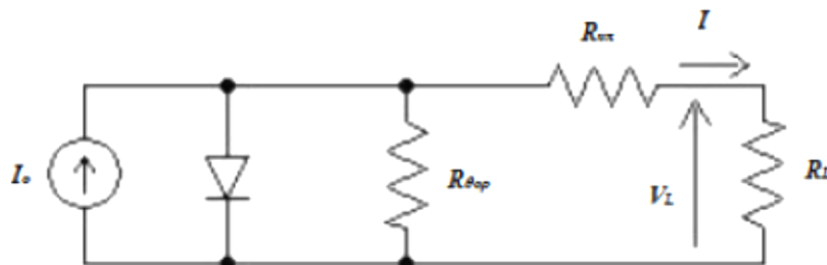
όπου  $H$  (σε  $W/m^2$ ) είναι η ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται η επιφάνεια φωτοβολταϊκού στοιχείου,  $A$  το εμβαδόν της επιφάνειάς του.

Για καλύτερη απόδοση, επιδιώκεται οι τιμές των  $FF$ ,  $I_{sc}$  και  $V_{oc}$  να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερες.

### 2.2.1 Γενικευμένο κύκλωμα

Η παραπάνω απλοποιημένη διάταξη απέχει παρ' όλα αυτά αρκετά από την πραγματικότητα καθώς δεν λαμβάνονται υπόψη οι απώλειες που συμβαίνουν εντός του ημιαγωγού και εκδηλώνονται με τη μορφή υπερθέρμανσής του έναντι της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος. Θα μπορούσε να προσεγγιστεί καλύτερα με ένα κύκλωμα προσθέτοντας

μια αντίσταση  $R_{\theta\epsilon\pi}$  παράλληλα με την προηγούμενη ώστε να εκφράζει τις απώλειες ισχύς  $R_{\theta\epsilon\pi} I_p^2$  του στοιχείου και μία αντίσταση  $R_{\upsilon\pi}$  για προσέθετες απώλειες και τη μείωση τάσης που παρατηρείται όταν συνδέεται εξωτερικό φορτίο και αυξάνεται η ένταση  $I_L$ .



Εικόνα 16 : Πλήρες ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου. (Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο)

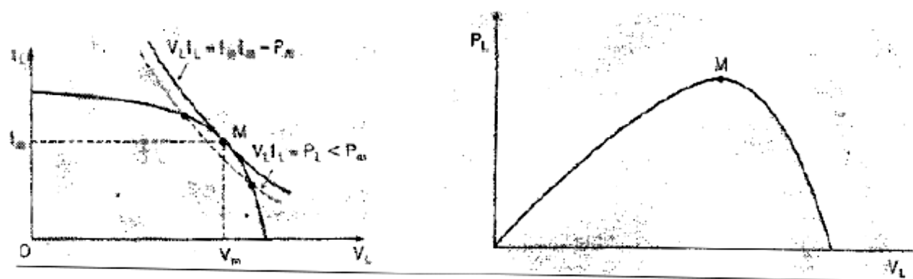
Η συνάρτηση τάσης ως προς την ένταση περιγράφεται πλέον λαμβάνοντας υπόψη  $I_L = I_\phi - I_{\theta\epsilon\rho\mu} - I_{\upsilon\pi}$  και συνεπώς :

$$V_L = -R_{\upsilon\pi} I_L + \mu \ln \left( \frac{I_\phi - I_L - I_0}{I_0} \right)$$

Μπορεί στη συνέχεια να προσδιοριστεί η εξίσωση του  $I_L$

$$I_L = I_\phi - I_0 \left( \exp \left( \frac{V_L + I_L R}{\mu} \right) - 1 \right)$$

Οι μορφές των συναρτήσεων προσδιορίζονται και πειραματικά, χαρακτηριστικές μορφές των καμπυλών αυτών παρουσιάζονται στην Εικόνα 17.



Εικόνα 17: Χαρακτηριστικές μορφές καμπυλών I-V και P-V για το γενικευμένο κύκλωμα

## 2.3 Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία

### 2.3.1 Ταξινόμηση φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων

Μία γενική ταξινόμηση για τους διάφορους τύπους φωτοηλεκτροχημικών ηλιακών κελιών παρουσιάζεται παρακάτω βάσει της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G$ ) (Pandey, Chandra Babu, & Srivastava, 1996).

1. Αναγεννητικά φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία (Regenerative PEC solar cells) για τα οποία ισχύει  $\Delta G=0$  και η ηλιακή ενέργεια μετασχηματίζεται σε ηλεκτρική.
2. Φωτοηλεκτροσυνθετικά στοιχεία (Photoelectrosynthetic cells ) για τα οποία ισχύει  $\Delta G \neq 0$  και η ηλιακή ενέργεια μετασχηματίζεται σε χημική
  - a. Φωτοηλεκτρολυτικά κελιά ( $\Delta G > 0$ ) : η ηλιακή ενέργεια αποθηκεύεται ως χημική ενέργεια με ενδοεργικές (endoergic) αντιδράσεις π.χ.  $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$
  - b. Φωτοκαταλυτικά κελιά ( $\Delta G < 0$ ) : Η ηλιακή ενέργεια παρέχει την ενέργεια για εξωεργικές (exoergic) αντιδράσεις : π.χ.  $N_2 + H_2 \rightarrow 2NH_3$

Επίσης ένας άλλος τύπος φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου, είναι η φωτοηλεκτροχημική κυψέλη που χρησιμοποιεί μεταλλικά ηλεκτρόδια σε διάλυμα που περιέχει μόρια που απορροφούν το φως. Η φωτοχημική αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα την αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας που μεταβάλλει τη συγκέντρωση των συστατικών στο διάλυμα.

### 2.3.2 Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία με ηλεκτρόδια ημιαγωγών

Μια τυπική συσκευή παραγωγής φωτο-ρεύματος έχει έναν ημιαγωγό σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη, και αυτή η διάταξη συχνά αναφέρεται ως φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο ημιαγωγών. Το φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο σε αυτή τη περίπτωση αποτελείται από ένα φωτοενεργό ημιαγωγό στη θέση του ηλεκτροδίου αναφοράς ( είτε τύπου n- είτε τύπου p-) και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο από μέταλλο (π.χ. Pt) ή ημιαγωγό. Τα δύο ηλεκτρόδια βυθίζονται στον ηλεκτρολύτη που περιέχει κατάλληλα ζεύγη οξειδοαναγωγής. Σε μία διεπιφάνεια μετάλλου- ηλεκτρολύτη η μείωση του δυναμικού λαμβάνει χώρα στην περιοχή του διαλύματος, ενώ στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη η μείωση του δυναμικού μπορεί να λάβει χώρα στη θέση του ημιαγωγού όσο και στην περιοχή του διαλύματος. Το φορτίο στην πλευρά του ημιαγωγού είναι κατανομημένο σε βάθος, δημιουργώντας μία

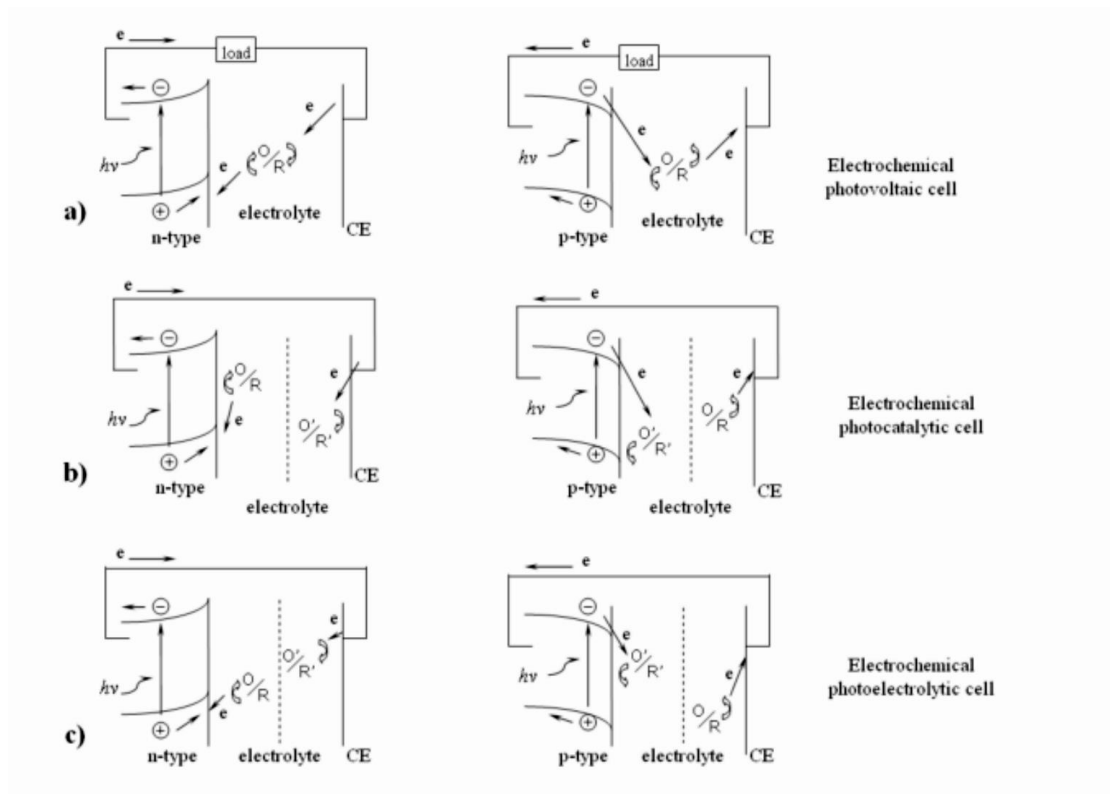
φορτισμένη περιοχή. Αν η διεπιφάνεια ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη έχει ενέργεια μέσω φωτός μεγαλύτερης από τη ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού τα ηλεκτρόνια και οι οπές διαχωρίζονται στην φορτισμένη περιοχή του ημιαγωγού.

Οι φωτοπαραγόμενοι φορείς μειονότητας φτάνουν στη δίοδο του ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη οι φορείς πλειονότητας συσσωρεύονται στο πίσω μέρος του ημιαγωγού. Με τη βοήθεια ενός καλωδίου σύνδεσης, οι φορείς πλειονότητας μεταφέρονται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο όπου αντιδρούν ηλεκτροχημικά με τον οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη (Wei & Amaratunga, 2007).

Η Εικόνα 18 παρουσιάζει τους διάφορους τύπους φωτοηλεκτροχημικών κελιών με ηλεκτρόδια ημιαγωγών. Όταν το φως δρα στο κελί, αντίδραση οξείδωσης θα συμβεί στην επιφάνεια των ημιαγωγών τύπου n, ενώ αντίδραση αναγωγής θα συμβεί στην επιφάνεια των ημιαγωγών τύπου p. Στο ηλεκτροχημικό φωτοβολταϊκό στοιχείο, το οποίο βασίζεται σε ένα στενό ενεργειακό διάκενο ημιαγωγού και οξειδοαναγωγικού ζεύγους, όπως φαίνεται στην Εικόνα 18 (a), η οπτική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια χωρίς αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας του οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη ( $\Delta G = 0$ ). Η ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο αντίθετο ηλεκτρόδιο (CE) είναι αντίστροφη από τη φωτο-υποβοηθούμενη αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο του ημιαγωγού (αναγεννητικό φωτοηλεκτροχημικό κελί) (Tomkiewicz & Fay, 1979).

Εάν η φωτοπαραγόμενη ενέργεια μετατραπεί σε χημική ενέργεια, η ελεύθερη ενέργεια του ηλεκτρολύτη θα μεταβληθεί ( $\Delta G \neq 0$ ). Ανάλογα με τη σχετική θέση των ηλεκτρικών δυναμικών των δύο ζευγών redox ( $O / R$  και  $O' / R'$  στην Εικόνα 18 b και c), τα φωτοσυνθετικά κύτταρα που περιλαμβάνουν και τα δύο ζευγάρια redox, μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω ως φωτοκαταλυτικά κύτταρα ( $\Delta G < 0$ , Εικόνα 18 b) όπου το φως χρησιμεύει απλώς για την επιτάχυνση του ρυθμού αντίδρασης και του φωτοηλεκτρολυτικού κυττάρου ( $\Delta G > 0$ , Εικόνα 18 c) όπου η αντίδραση στο κελί καθοδηγείται από το φως στην αντίθετα-θερμοδυναμικά κατεύθυνση.





Εικόνα 18: Διαφορετικοί τύποι φωτοηλεκτροχημικών κελιών με το ηλεκτρόδιο εργασίας να είναι ημιαγωγός τύπου n- ή p- (Wei & Amaratunga, 2007).

## 2.4 Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων έναντι των απλών φωτοβολταϊκών είναι τα εξής (Μιτζήθρα , 2010):

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

Ωστόσο, τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα καθώς τα ηλεκτρόδια διαβρώνονται κατά την επαφή τους με το λουτρό και καταστρέφονται. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα επίσης είναι ευαίσθητο σε αλλαγές θερμοκρασίας και pH, και αλλοιώνεται κατά τη λειτουργία του στοιχείου λόγω δράσης του φωτός, αλλά και απαιτεί πολύ αυστηρή δοσολογία κατά την παρασκευή του με ακριβή ποσότητα διαλυμένων ουσιών. Οι παράγοντες αυτοί ενώ δεν επηρεάζουν άμεσα τη λειτουργία, καθιστούν δύσκολο τον ακριβή προσδιορισμό όλων των εμπλεκόμενων πειραματικών παραμέτρων κατά τη διάρκεια της λειτουργίας και συνεπώς κάνουν πολύ δύσκολη την επαναληψιμότητά του.

Ένας τρόπος για να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα της φωτοδιάβρωσης των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων είναι η χρήση υλικών μεγαλύτερου ενεργειακού διακένου ( $> 3 \text{ eV}$ ), όπως το  $\text{TiO}_2$  το οποίο έχει πιο ισχυρούς δεσμούς και είναι ανθεκτικότερο.

Για να αποκτήσει όμως τις ίδιες ιδιότητες απορρόφησης και καλύτερη απόδοση ρεύματος πρέπει να τροποποιηθεί επιφανειακά με στόχο την επέκταση του ορίου του φάσματος απορρόφησης του σε χαμηλότερες ενέργειες φωτονίων (διαδικασία φωτοευαισθητοποίησης). Ένας τρόπος είναι επικάλυψη του ηλεκτροδίου  $\text{TiO}_2$  με ένα επίστρωμα ημιαγωγού μικρότερου ενεργειακού διακένου ώστε να αυξηθεί η απόδοσή του.

Οι μέθοδοι παρασκευής μιας τροποποιημένης επιφάνειας PEC είναι πολλές (χημική απόθεση, φυσική απόθεση, διαδικασίες διάβρωσης, πυρόλυση, χημικές διεργασίες, πολυμερισμός, εμφύτευση ιόντων κ.ά.) Η ηλεκτρολυτική απόθεση παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα :

- Οικονομικά συμφέρουσα
- Δεν απαιτούνται υπερκαθαρά υλικά και γίνεται καθαρισμός κατά την απόθεση
- Πλήρης έλεγχος των ιδιοτήτων των αποθεμάτων
- Διαδικασία χαμηλών θερμοκρασιών και συνεπώς λιγότερα φαινόμενα διάχυσης
- Δυνατότητα παρασκευής διάφορων ημιαγωγών (στοιχειακοί, δυαδικοί, κραμάτων)
- Διαδικασία παρασκευή επιστρώματος σε ένα βήμα

Στη παρούσα εργασία έχει επιλεγθεί εξαιτίας αυτών των πλεονεκτημάτων η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής απόθεσης όπως θα παρουσιασθεί σε επόμενα κεφάλαια.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

### 3.1 Γενικά

Οι τεχνολογίες ανάπτυξης ημιαγωγικών κρυστάλλων παρέχουν τις βάσεις για την βιομηχανία ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών υλικών. Το κυρίαρχο πλεονέκτημα των τεχνολογιών απόθεσης είναι η μεγάλη ποικιλία υλικών που μπορούν να παρασκευαστούν. Ιδιαίτερης σημασίας εφαρμογή είναι η παρασκευή πολυκρυσταλλικών υμενίων ημιαγωγών (φιλμ ημιαγωγών διαφόρων τύπων, συστάσεων και κρυσταλλικών δομών), των οποίων οι επιφανειακές ιδιότητες (καταλυτική δραστηριότητα, εκπομπή ηλεκτρονίων, απορρόφηση ηλεκτρονίων) χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στον τομέα της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

Άλλα χαρακτηριστικά της εφαρμογής των τεχνολογιών απόθεσης είναι :

- η ευκολία ρύθμισης της κρυσταλλικής δομής και των ιδιοτήτων τους
- η δυνατότητα παραγωγής άμορφων υλικών.

Η ποικιλία και το μεγάλο πλήθος μεθόδων και τεχνικών απόθεσης προσφέρει πολλές δυνατότητες επιλογής. Τα ιδιαίτερα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα της κάθε μεθόδου συνθέτουν και τα αντίστοιχα κριτήρια επιλογής. Οι κυριότεροι παράγοντες επιλογής μεθόδου είναι :

- το είδος και η σπανιότητα του προς παρασκευή υλικού
- ο ρυθμός απόθεσης
- το υπόστρωμα απόθεσης
- ο απαιτούμενος τεχνικός εξοπλισμός και το κόστος του.

Ανάλογα με τις διαστάσεις (ή τη φύση) των αποτιθέμενων χημικών ειδών, οι διεργασίες απόθεσης κατατάσσονται συνήθως στις ατομιστικές (atomistic) τεχνικές (όπου το ιδιαίτερο περιβάλλον εφαρμογής κάθε μεθόδου μπορεί να είναι ηλεκτρολυτικό, κενού, πλάσματος κ.τ.λ.), στις τεχνικές απόθεσης συσσωματωμάτων σωματιδίων (particulate) ή σταγονιδίων (droplets) όπως είναι ο θερμικός ψεκασμός, τα επιστρώματα σύντηξης ή τέλος τις τεχνικές τροποποίησης επιφανειών με κυριότερα παραδείγματα την ηλεκτρολυτική ανοδίωση και την εμφύτευση ιόντων.

Εναλλακτικά, οι διαδικασίες παρασκευής μπορούν να κατηγοριοποιηθούν:

- Διεργασίες αγωγής και διάχυσης (όπως ηλεκτροστατική και ηλεκτρο-λυτική απόθεση, απόθεση με ηλεκτροφόρηση, ανοδίωση σε ηλεκτρολύτη ή αέρια)
- Χημικές διεργασίες (όπως χημική απόθεση από ατμούς- CVD, πυρόλυση, μη ηλεκτρολυτική απόθεση)

- Διεργασίες διαβροχής (εφύγρανσης)
- Διεργασίες ψεκασμού (όπως εξαέρωση, επίταξη μοριακής ή ιοντικής δέσμης, εμφύτευσης ιόντων)

### 3.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση

Η ηλεκτρολυτική απόθεση εφαρμόζεται για τον σχηματισμό επιστρώσεων πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα, με σκοπό τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής τους ικανότητας ή και την ανάπτυξη επιθυμητών φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκαν ευρέως τεχνικές ηλεκτρολυτικής απόθεσης για τη σύνθεση και παραγωγή ποικίλων υλικών όπως ημιαγωγών, υπεραγωγών, αγώγιμων πολυμερών και σύνθετων υλικών με χρήσιμες ηλεκτρικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες (Μπουρουσιάν, 2005).

Η ηλεκτρολυτική απόθεση χαρακτηρίζεται ως μία ήπια διεργασία, που εφαρμόζεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (υδατικά διαλύματα) με συνέπεια το μειωμένο ενεργειακό κόστος. Επιπλέον στο χαρακτηρισμό της ως οικονομική τεχνική συμβάλλει και η δυνατότητα της, να παράγει προϊόντα με ελάχιστες ή μηδενικές απώλειες, ενώ οδηγεί σε αποτελεσματικό διαχωρισμό των αντιδραστηρίων επιτρέποντας έτσι τη χρήση μη υπερκαθαρών πρώτων υλών (Kern & Schuegraf, 2001). Παράλληλα, η ηλεκτρολυτική απόθεση επιτρέπει την παραγωγή δειγμάτων μεγάλης επιφανείας με την χρήση τεχνολογίας που εφαρμόζεται εύκολα σε βιομηχανική κλίμακα.

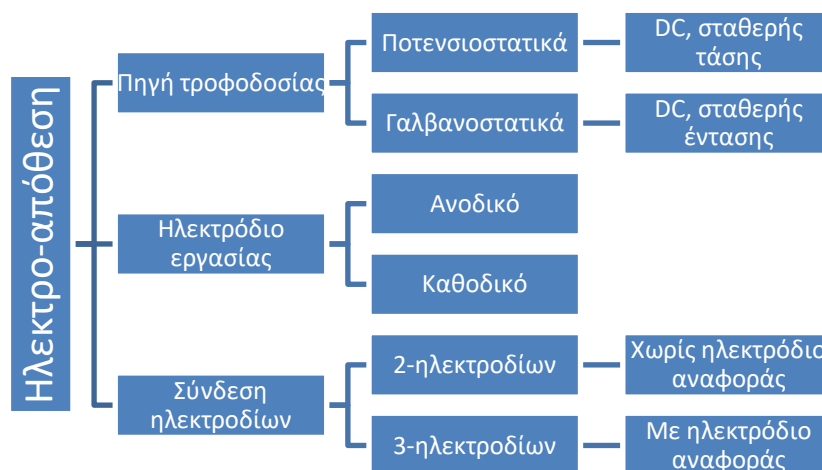
Η ανάπτυξη λεπτών φιλμ ημιαγωγών με ηλεκτροαπόθεση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες φυσικές και χημικές μεθόδους παρασκευής. Πιο συγκεκριμένα, παρέχει ευκολία και ακρίβεια στον έλεγχο των σημαντικών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, δηλαδή του δυναμικού, του ηλεκτρικού φορτίου και του χρόνου απόθεσης, προσδίδει την επιθυμητή ευελιξία και απλότητα στη ρύθμιση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των παραγόμενων ημιαγώγιμων επιστρωμάτων (εύρος ενεργειακού διακένου, n- ή p-τύπου αγωγιμότητα, σύσταση, ποσοστό προσμίξεων) (Chaure, Young, Samantilleke, & Dharmadasa, 2004). Επίσης, η ηλεκτρολυτική απόθεση οδηγεί σε σχηματισμό τελειότερων επαφών ημιαγώγιμου αποθέματος και υποστρώματος εργασίας σε σύγκριση με τις διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών, χωρίς εκτεταμένα φαινόμενα διαχύσεων ατόμων και ανακατανομής προσμίξεων.

Τέλος, οι τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης μπορούν να εφαρμοστούν με μικρότερη ή μεγαλύτερη επιτυχία στην παρασκευή στοιχειακών ημιαγωγών (όπως Si, Ge, Se, Te), ημιαγώγιμων δυαδικών ενώσεων (όπως CdTe, CdSe, InSb, PbTe, HgTe, ZnSe, GaAs, InP), ημιαγώγιμων

τριαδικών ενώσεων (όπως  $CuInSe_2$ ,  $AgInSe_2$ ,  $HgCdTe$ ) και ημιαγωγικών κραμάτων (όπως  $CdSe_xTe_{(1-x)}$ ,  $Hg_{(1-x)}Cd_xTe$ ).

Η θέση στον περιοδικό πίνακα στην οποία βρίσκονται τα στοιχεία που αποτελούν τον τελικό ημιαγωγό, ορίζει τις αρχικές συνθήκες της τεχνικής. Διμερείς ημιαγωγικές ενώσεις με στοιχεία των ομάδων 12-16, γίνεται από υδατικά διαλύματα είτε με ανοδική οξείδωση είτε με καθοδική απόθεση. Στοιχεία των ομάδων 13-15, γίνεται από τήγματα και απρωτικούς διαλύτες (Κανιάρης, 2011).

Η ηλεκτρο-απόθεση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με βάση την πηγή τροφοδοσίας, το ηλεκτρόδιο εργασίας και τη διαμόρφωση ηλεκτροδίων (Εικόνα 19) αλλά ο βασικός μηχανισμός εναπόθεσης και η ρύθμιση της διεργασίας παραμένουν παρόμοια. Ο βασικός μηχανισμός εναπόθεσης συνεπάγεται τη ροή ηλεκτρονίων υπό παροχή ισχύος προς την κάθοδο. Τα θετικά φορτισμένα κατιόντα προσελκύονται προς την κάθοδο και αρνητικά φορτισμένα ανιόντα στην άνοδο. Τα κατιόντα ή τα ανιόντα εξουδετερώνονται ηλεκτρικά κερδίζοντας ηλεκτρόνια (μέσω διαδικασίας αναγωγής) ή χάνοντας ηλεκτρόνια (μέσω διαδικασίας οξείδωσης) και εναποτίθενται στο ηλεκτρόδιο εργασίας, αντίστοιχα (McHardy & Ludwig, 1992).

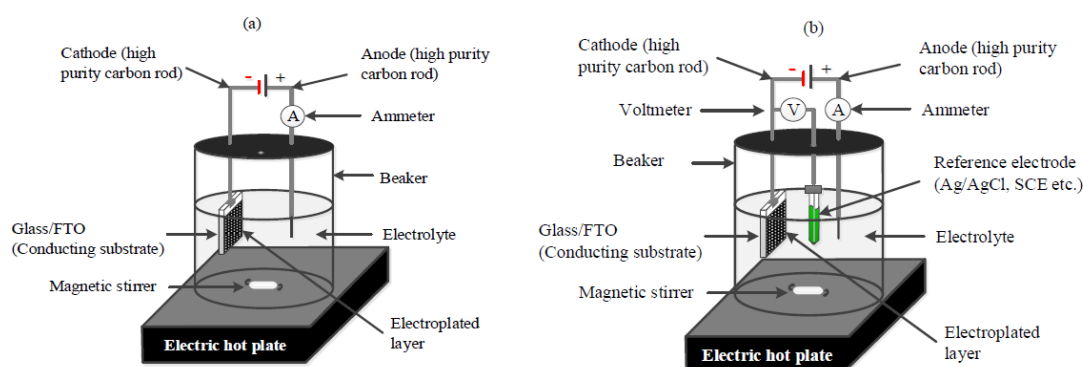


Εικόνα 19: Βασική ταξινόμηση τεχνικών ηλεκτρο-απόθεσης (Ojo & Dharmadasa, *Electroplating of Semiconductor Materials for Applications in Large Area Electronics: A Review*, 2018).

Η τυπική διάταξη ηλεκτρο-απόθεσης δύο ηλεκτροδίων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 20 (α), αποτελείται από ένα δοχείο απόθεσης (ποτήρι), έναν ηλεκτρολύτη απόθεσης, μαγνητικό αναδευτήρα, θερμή πλάκα, παροχή ηλεκτρικού ρεύματος, ένα ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο και ένα προαιρετικό ηλεκτρόδιο αναφοράς στην περίπτωση

διαμόρφωσης τριών ηλεκτροδίων (βλ. Εικόνα 20 (b)) . Η χρήση πηγής ποτενσιοστατικής ισχύος οφείλεται στην επίδραση της τάσης εναπόθεσης στην ατομική ποσοστιαία σύνθεση των στοιχείων στο ηλεκτροαποθεμένο στρώμα και αποτελεί καθοριστικό παράγοντα της διεργασίας (Ojo & Dharmadasa, 15.3% efficient graded bandgap solar cells fabricated using electroplated CdS and CdTe thin films, 2016) (Dharmadasa, et al., 2014).

Η καθοδική εναπόθεση χρησιμοποιείται κυρίως λόγω της ικανότητάς της να παράγει στοιχειομετρικές λεπτές μεμβράνες με καλή προσκόλληση στο υπόστρωμα σε σύγκριση με την ανοδική (Pandey J. , 2015). Αντιστρόφως, η γαλβανοστατική ηλεκτρο-απόθεση ελέγχεται διατηρώντας σταθερή της πυκνότητα ρεύματος μέσω του ηλεκτρολυτικού στοιχείου, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι αλλαγές στην αντίσταση λόγω της αποτιθέμενης επίστρωσης.



Εικόνα 20: Τυπική διάταξη ηλεκτρο-απόθεσης (a) δύο ηλεκτροδίων, (b) τριών ηλεκτροδίων (Ojo & Dharmadasa, *Electroplating of Semiconductor Materials for Applications in Large Area Electronics: A Review*, 2018)

### 3.3 Ηλεκτροδιακές διαδικασίες – Νόμος Faraday

Η ηλεκτροχημική κινητική ασχολείται με τη μελέτη των ταχυτήτων και των μηχανισμών των ηλεκτροδιακών δράσεων καθώς και την εξάρτησή τους από την ηλεκτρική φύση του συστήματος (δυναμικό ή φορτίο) και από τις καθιερωμένες κινητικές παραμέτρους. Τα δεδομένα για τη μελέτη αυτή προκύπτουν από συγκεκριμένες συναρτήσεις ρεύματος-δυναμικού και από την επίδραση στις συναρτήσεις αυτές του τύπου του ηλεκτρολύτη, των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, της θερμοκρασίας, της ανάδευσης του διαλύματος και των άλλων παραμέτρων.

Τα ηλεκτροχημικά κελιά είναι συστήματα που ορίζονται σαν δύο ηλεκτρόδια που χωρίζονται τουλάχιστον από μία φάση ηλεκτρολύτη, οπότε αναπτύσσεται μία μετρήσιμη

διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, είτε το κελί διαρρέεται από ρεύμα είτε όχι. Αυτή η διαφορά δυναμικού στην πραγματικότητα αποτελεί την εκδήλωση του αθροίσματος των διαφορών δυναμικού μεταξύ των διαφόρων φάσεων της διαδρομής τους ρεύματος (ηλεκτρεγερτική δύναμη κελιού). Η μεταβολή του δυναμικού περνώντας από τη μία αγωγό φάση στην άλλη συμβαίνει ολοκληρωτικά στη διεπιφάνεια. Η απότομη μεταβολή συνεπάγεται στην εμφάνιση ενός πολύ ισχυρού πεδίου στη διεπιφάνεια, το οποίο ασκεί έντονη επίδραση στη κινητική συμπεριφορά των φορέων φορτίου (ιόντα ή ηλεκτρόνια) στην περιοχή αυτή. Το μέγεθος της διαφοράς επηρεάζει τις σχετικές ενέργειες των φορέων στις δύο φάσεις, δηλαδή ελέγχει την κατεύθυνση της μεταφοράς φορτίου.

Η συνολική δράση ενός κελιού αποτελείται από δύο ανεξάρτητες δράσεις ημιστοιχείων που περιγράφουν τις πραγματικές χημικές μεταβολές στα δύο ηλεκτρόδια. Κάθε δράση ημιστοιχείου καθορίζεται από τη διεπιφανειακή διαφορά δυναμικού στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο. Στην πράξη συνήθως ενδιαφερόμαστε για τη μία από αυτές τις δράσεις, οπότε το ηλεκτρόδιο στο οποίο συμβαίνει αυτό ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας (WE).

Η μελέτη στο ηλεκτρόδιο αυτό γίνεται επιλέγονται για δεύτερο ηλεκτρόδιο του κυκλώματος ένα μη πολούμενο ηλεκτρόδιο, δηλαδή ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE). Σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης ένα ηλεκτρόδιο θεωρείται άνοδος όταν επιτρέπει την αποβολή ηλεκτρονίων επάνω του (Κουλουμπή, 2002).

Επιβάλλοντας σε ένα ηλεκτρόδιο δυναμικά ηλεκτροθετικότερα από την τιμή ισορροπίας του η ενέργεια των ηλεκτρονίων μπορεί να ελαττωθεί και σε κάποιο σημείο ηλεκτρόνια από τα διαλυτωμένα ιόντα του ηλεκτρολύτη βρίσκουν μία πιο ευνοϊκή ενεργειακή κατάσταση στο ηλεκτρόδιο και μεταφέρονται εκεί. Η ροή τους από το διάλυμα στο ηλεκτρόδιο συνιστά ένα ρεύμα οξείδωσης ή ανοδικό ρεύμα που κατά σύμβαση θεωρείται θετικό ( $i_{ox} > 0$ ). Έτσι σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης στο θετικό ηλεκτρόδιο του κελιού (άνοδος) διεξάγονται οι ανοδικές δράσεις (anodic reactions) ή αλλιώς δράσεις οξείδωσης (π.χ.  $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e$ ).

Αντίστοιχα σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης ένα ηλεκτρόδιο θεωρείται κάθοδος όταν επιτρέπει την παροχή ηλεκτρονίων από το σώμα του σε κάποια ηλεκτροδραστική ουσία του ηλεκτρολύτη.

Επιβάλλοντας στο ηλεκτρόδιο ηλεκτροαρνητικότερα δυναμικά από την τιμή ισορροπίας του η ενέργεια των ηλεκτρονίων αυξάνεται και πιθανά φτάνει σε ένα επίπεδο αρκετά υψηλό ώστε τα ηλεκτρόνια να καταλάβουν κενές θέσεις μοριακών τροχιακών των σωματιδίων του ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή της ροής ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα, εμφανίζεται ένα ρεύμα αναγωγής ή καθοδικό ρεύμα που κατά σύμβαση θεωρείται αρνητικό ( $i_{red} < 0$ ). Έτσι σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης στο αρνητικό

ηλεκτρόδιο του κελιού (κάθοδος) διεξάγονται καθοδικές δράσεις (cathodic reactions) ή αλλιώς δράσεις αναγωγής (π.χ.  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ).

Οι χημικές μετατροπές που συμβαίνουν σε κάθε ηλεκτρόδιο του κελιού σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης, σαν αποτέλεσμα μεταφοράς φορτίου στην διεπιφανειακή περιοχή, υπακούουν στους νόμους του Faraday (Κουλουμπή, 2002).

Ο 1<sup>ος</sup> νόμος του Faraday είναι ο βασικός (πειραματικός) νόμος που εκφράζει τη σχέση που υπάρχει μεταξύ της ποσότητας του ηλεκτρισμού που περνάει μέσα από το κελί και του ποσού της ύλης που αντέδρασε χημικά.

$$\Delta m = K I t = K Q$$

$\Delta m$  : η ποσότητα της μάζας που αντέδρασε χημικά (gr)

Q: το ποσό του ηλεκτρισμού που ισούται με το γινόμενο της έντασης του ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε για τη πραγματοποίηση της δράσης σε Amperes επί το χρόνο της ηλεκτρόλυσης (sec)

K: ο συντελεστής αναλογίας που ονομάζεται ηλεκτροχημικό δυναμικό.

Σύμφωνα με τον 2<sup>ο</sup> νόμο του Faraday όταν η ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού περνάει από τους διαφόρους ηλεκτρολύτες, οι μάζες των διαφόρων ουσιών που υφίστανται ηλεκτροχημική μετατροπή είναι ανάλογες προς τα χημικά ισοδύναμα των ουσιών αυτών, δηλαδή ανάλογες με το λόγο των ατομικών μαζών των ουσιών που παράγονται (M) προς τον αριθμό των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων κατά τη χημική μετατροπή (z) (Σπυρέλλης, 1997).

$$\frac{\Delta m_1}{\Delta m_2} = \frac{X I_1}{X I_2}$$

$$\Delta m = X I = K F$$

$$K = \frac{X I}{F} = \frac{M}{z F}$$

XI : Χημικό ισοδύναμο

F : Σταθερά Faraday  $9.65 \cdot 10^4 \text{ C mole e}^-$

$$\Delta m = \frac{M Q}{z F}$$



Παρόλο που ο νόμος του Faraday είναι ο γενικότερος και ποσοτικά ακριβέστερος νόμος της ηλεκτροχημείας σε πολλές περιπτώσεις το ποσό της ουσίας που υφίσταται ηλεκτροχημική μετατροπή είναι μικρότερο από το προβλεπόμενο από το νόμο του Faraday. Αυτό οφείλεται στη σύγχρονη πραγματοποίηση κυρίως παράλληλων και δευτερογενών δράσεων. Προκειμένου να ληφθεί υπόψη η επίδραση των δράσεων αυτών ορίστηκε ο συντελεστής απόδοσης του ρεύματος :

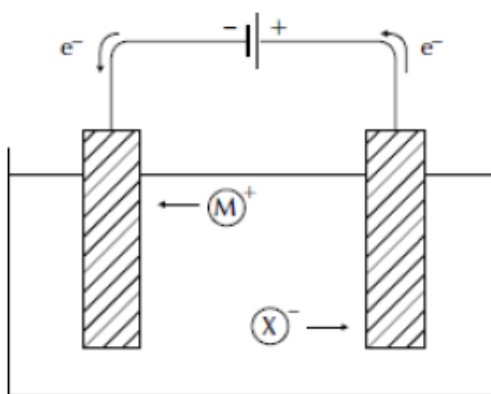
$$B_c = \frac{Q_i}{\sum Q_i} = \frac{\Delta m_a}{\Delta m_c}$$

$Q_i$  : Η ποσότητα του ηλεκτρισμού που καταναλώθηκε για μία ορισμένη δράση (από νόμο Faraday)

$\sum Q_i$  : Η συνολική ποσότητα ηλεκτρισμού που καταναλώθηκε

$\Delta m_a$  : Η ποσότητα της μάζας που αντέδρασε

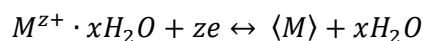
$\Delta m_c$  : Η ποσότητα της μάζας που θα μπορούσε να αντιδράσει αν όλο το ποσό του ρεύματος είχε χρησιμοποιηθεί για τη δράση αυτή



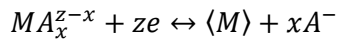
Εικόνα 21: Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού σε λειτουργία

### 3.4 Ηλεκτρολυτική απόθεση στοιχείων

Η συνολική δράση της απόθεσης ενός μετάλλου από διαλύματα απλών αλάτων του μπορεί να παρασταθεί με την εξίσωση :



Και από διαλύματα συμπλόκων ιόντων του από την εξίσωση:



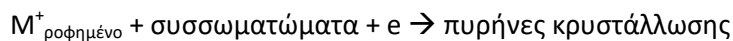
Όπου  $\langle M \rangle$  : το μεταλλικό άτομο στο κύριο όγκο της μεταλλικής φάσης

Ο απλούστερος μηχανισμός ηλεκτρολυτικής απόθεσης μετάλλου περιλαμβάνει 5 στάδια και προτάθηκε από τους Celis et al. (Celis, Roos, & Buelens, 1987).

Η δράση ολοκληρώνεται μέσα από την αλληλουχία ορισμένων στοιχειωδών σταδίων, των οποίων το απλοποιημένο σχήμα είναι :

1.  $(M^{z+})^b \rightarrow (M^{z+})^{el}$  (διάχυση)
2.  $(M^{z+}) + (z-1)e \rightarrow M^+$
3.  $M^+ \rightarrow M^+_{ροφημένο}$  (ρόφηση)
4.  $M^+_{ροφημένο} \rightarrow$  θέσεις ενσωμάτωσης (επιφανειακή διάχυση)
5.  $M^+_{ροφημένο} + e \rightarrow \langle M \rangle$

ή



Χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Nernst ως σημείο εκκίνησης, μπορούμε να καταλήξουμε σε μια απλοποιημένη θερμοδυναμική περιγραφή της ηλεκτροαπόθεσης ημιαγωγών από υδατικά διαλύματα. Για υδατικό διάλυμα ιόντων  $M_m^+$  στο οποίο εμβαπτίζουμε ηλεκτρόδιο του μετάλλου M, έχουμε:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_M^{n+}}{a_M}\right)$$

όπου:

$E_M$  = δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου M

$E_M^0$  = πρότυπο δυναμικό

$a_M$  = ενεργότητα του στοιχείου M στο απόθεμα

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

Ηλεκτροαπόθεση του στοιχείου M, θα συμβεί σε δυναμικά αρνητικότερα της τιμής του δυναμικού ισορροπίας για δεδομένες συνθήκες. Η διαφορά  $E - E_M$  είναι γνωστή και ως πόλωση ή υπέρταση. Για να θεωρούνται τα δυναμικά αντιστρεπτά, πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω συνθήκες (Μιτζήθρα, 2010).

- Οι διεργασίες που σχετίζονται με την ηλεκτροαπόθεση του M, είναι ταχύτερες αν συγκριθούν με ανταγωνιστικές δράσεις.
- Τα ενδιάμεσα προϊόντα των αντιδράσεων βρίσκονται σε συγκεντρώσεις ισορροπίας.
- Το στοιχείο M είναι καθαρό και αποτελεί μια καλά ορισμένη φάση.
- Οι κρυσταλλίτες που αποτίθενται, έχουν την δομή ισορροπίας τους με όχι πολύ μικρό μέγεθος

### 3.5 Ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων

#### 3.5.1 Μοντέλο Brenner

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

$$E' = E_M + n_M = E_N + n_N$$

Και με τη χρήση της εξίσωσης Nerst:

$$E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_M^{n+}}{a_M} \right) + n_M = E_N^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_N^{n+}}{a_N} \right) + n_N$$

Κατά την συνθήκη που εκφράζεται από την παραπάνω εξίσωση εξασφαλίζουμε ότι τα διαφορετικά ιόντα στο λουτρό, αποφορτίζονται για την ίδια τιμή δυναμικού  $E$  που εφαρμόζεται στην κάθοδο/υπόστρωμα. Πρέπει λοιπόν το δυναμικό που εφαρμόζουμε, να είναι αρνητικότερο από το κανονικό δυναμικό του στοιχείου που ανάγεται πιο έντονα. Έτσι, όσο πιο αρνητικό είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό, τόσο πιο γρήγορη είναι η συναπόθεση των στοιχείων και κατά συνέπεια τόσο υψηλότερες και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος. Να σημειώσουμε εδώ, ότι στην ιδανική περίπτωση συναπόθεσης, η συνολική πυκνότητα ρεύματος είναι το άθροισμα των επιμέρους πυκνοτήτων ρεύματος των στοιχείων. Σύμφωνα με το πρότυπο του Brenner, η διαδικασία της συναπόθεσης στοιχείων, εξαρτάται από παράγοντες όπως (Μπορουσιαν, 1998):

- 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.

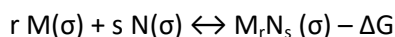
### 3.5.2 Μοντέλο Kröger

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

Το παραμένον δυναμικό καλείται οιονεί-παραμένον δυναμικό  $QPR$  και ορίζεται ως το δυναμικό απόθεσης κατά το οποίο οι ενεργότητες των ιόντων στον ηλεκτρολύτη να είναι ίσες με αυτές που παρουσιάζονται στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη. Εξαρτάται προφανώς από τα δυναμικά ισορροπίας των επιμέρους στοιχείων ( $EM$ ,  $EN$ ), την αλληλεπίδρασή τους στην κάθοδο κατά τη συναπόθεση, τις ενεργότητες των ιόντων στη

διεπιφάνεια υποστρώματος / ηλεκτρολύτη καθώς και από την σχετική ισχύ των ρευμάτων ανταλλαγής των στοιχείων στο απόθεμα.

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



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

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης είναι :

$$K = \frac{\alpha_{M_r N_s}}{a_M^r a_N^s}$$

Με  $\alpha_{M_r N_s} \approx 1$

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

*Περίπτωση 1 : Απόθεμα σύστασης  $M_r N_s / M$*

$$\alpha_{M_r N_s} = 1$$

$$\alpha_M = 1$$

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

*Περίπτωση 2 : Απόθεμα σύστασης  $M_r N_s / M$*

$$\alpha_{M_r N_s} = 1$$

$$\alpha_N = 1$$

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

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

$$\Delta E_M = -\frac{\Delta G}{rmF}$$

$$\Delta E_N = -\frac{\Delta G}{snF}$$

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

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

$$E_M = E_N = QPR$$

και επομένως πρέπει να γίνεται ο συσχετισμός των ενεργοτήτων  $a_M^{m+}$  και  $a_N^{n+}$  στη διεπιφάνεια υποστρώματος – ηλεκτρολύτη, ώστε να μπορούμε να γνωρίζουμε το βαθμό συνεισφοράς τους στο ρεύμα ανταλλαγής και κατ' επέκταση τη γνώση του είδους των ιόντων που καθορίζει το δυναμικό της απόθεσης (Μιτζήθρα, 2010).

### 3.6 Ηλεκτροκρυστάλλωση

Η διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης, δηλαδή της ανάπτυξης των κρυστάλλων της ουσίας που αποτίθεται σε ένα ηλεκτρόδιο, αποτελεί συνέχεια των διαδικασιών ηλεκτραπόθεσης. Η ηλεκτροκρυστάλλωση περιγράφει την συμπεριφορά του ηλεκτροδίου κατά τον σχηματισμό της νέας φάσης, η οποία είναι αποτέλεσμα είτε της αναγωγής ιόντων του διαλύματος, όπως στις περιπτώσεις απόθεσης μετάλλων, είτε της οξειδωσης του ηλεκτροδίου μέσω αντίδρασης με τα ανιόντα του λουτρού. Στην ηλεκτροκρυστάλλωση, περιλαμβάνονται οι διαδικασίες της απόθεσης και της κρυστάλλωσης (Odom, 2012). Οι μηχανισμοί ανάπτυξης των κρυστάλλων είναι (Κουλουμπή, 2002) :

- **Ανάπτυξη σε επίπεδα υψηλών δεικτών**

Οι πρώτες θεωρίες σχετικά με το μηχανισμό της ανάπτυξης των κρυστάλλων προϋποθέτουν τα  $adions^2$  ή τα  $adatoms^3$  με επιφανειακή διάχυση να φτάνουν σε

<sup>2</sup> Adion : Ροφημένο είδος που σχηματίζεται κατά τη μεταφορά ιόντων στην καθοδική επιφάνεια, που είναι μερικώς ενυδατωμένο και μερικώς φορτισμένο

<sup>3</sup> Adatom: ροφημένο μεταλλικό άτομο που σχηματίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου

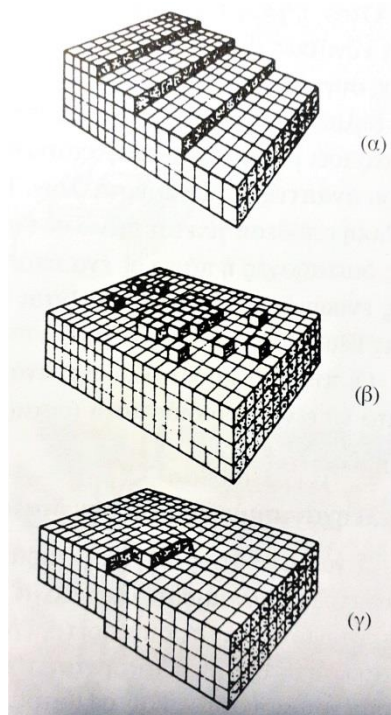
μονοατομικές βαθμίδες. Κατά μήκος των βαθμίδων συναντούν τις παραμορφώσεις βαθμίδων ώστε σταδιακά ενσωματώνονται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτό το μοντέλο απαιτεί να έχει η επιφάνεια τουλάχιστον ένα υψηλό κρυσταλλογραφικό δείκτη ώστε να περιέχει μικροβαθμίδες (ύψους της τάξης μίας ατομικής στοιβάδας) ή μικροβαθμίδες ορατές με οπτικό μικροσκόπιο (ύψους της τάξης του μήκους κύματος του φωτός δηλ. μερικές χιλιάδες angstroms). Μετά την ανάπτυξη αποθέματος που οδηγεί στην εξαφάνιση των αρχικών βαθμίδων, το φαινόμενο της ανάπτυξης του αποθέματος συνεχίζεται με ένα από τους δύο μηχανισμούς που θα αναφερθούν στην συνέχεια.

Τα επίπεδα υψηλών δεικτών που παρατηρούνται στο καθοδικό ηλεκτρόδιο προέρχονται από εσφαλμένους προσανατολισμούς του επιφανειακού επιπέδου σε σχέση με ένα πλεγματικό επίπεδο ενός μονοκρυστάλλου.

- **Διδιάστατος σχηματισμών πυρήνων**

Όταν η επιφάνεια στην οποία πραγματοποιείται η καθοδική δράση δεν έχει ευνοϊκές θέσεις ενσωμάτωσης των  $adions$  ή των  $adatoms$ , η επιφανειακή τους συγκέντρωση αυξάνεται σχηματίζοντας με τρόπο τυχαίο συσσωματώματα, δηλαδή νέες φάσεις μικροσκοπικών διαστάσεων, που όταν το μέγεθός τους ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή αποτελούν πυρήνες κρυστάλλωσης, δηλαδή νέα κέντρα ανάπτυξης των κρυστάλλων. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται όταν η καθοδική απόθεση γίνεται πάνω σε ένα ηλεκτρόδιο ιδανικά επίπεδο χωρίς δομικές διαταραχές ή πάνω σε ένα υπόστρωμα άλλου υλικού ή όταν η διαδικασία της ενσωμάτωσης παρεμποδίζεται από ακαθαρσίες οι οποίες έχουν ροφηθεί στις θέσεις της κρυστάλλωσης.

Οι πυρήνες κρυστάλλωσης, ανάλογα με το εξεταζόμενο σύστημα είναι δυνατό να είναι τρισδιάστατοι (σφαιρικοί) ή διδιάστατοι (κύλινδροι με μοναδιαίο ύψος).



Εικόνα 22: Μοντέλα διαφορετικού τύπου προέλευσης μικροβαθμίδων σε μία επιφάνεια : (α) εσφαλμένος προσανατολισμός της επιφάνειας σε σχέση με το ιδανικό επίπεδο χαμηλών δεικτών, (β) διάστατος σχηματισμός πυρήνων, (γ) εμφάνιση γραμμικής διαταραχής τύπου κοχλίας (Κουλουμπή, 2002).

- **Μηχανικός γραμμικών διαταραχών τύπου κοχλίας**

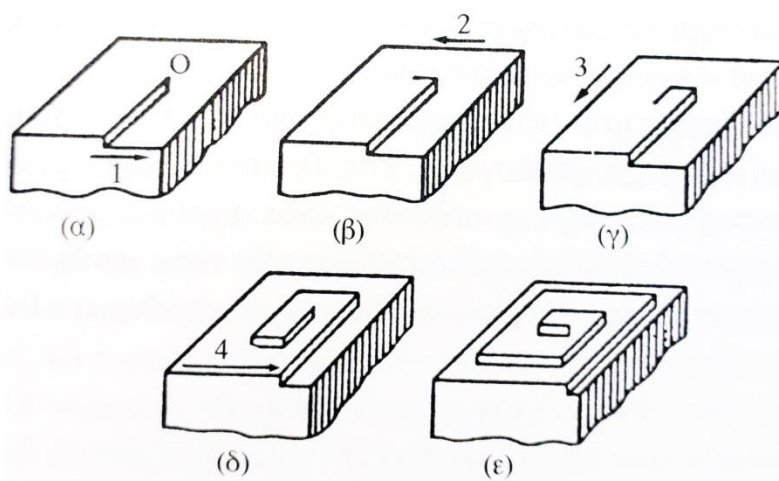
Ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της ανάπτυξης των κρυστάλλων είναι η εμφάνιση ατελειών δομής, που συνήθως συνίστανται σε διαφορετική διάρθρωση των δομικών μονάδων του κρυστάλλου σε σχέση με αυτήν του τέλειου κρυσταλλικού πλέγματος ενός συγκεκριμένου κρυσταλλικού σώματος. Οι ανωμαλίες αυτές ονομάζονται γενικά διαταραχές (dislocations).

Η ύπαρξη γραμμικών διαταραχών τύπου κοχλίας παρέχει τη δυνατότητα συνεχούς ανάπτυξης χωρίς την επανάληψη της διαδικασίας δημιουργίας διδιάστατων πυρήνων, δηλαδή σε χαμηλές τιμές υπερκορεσμού, όπου η δεύτερη διαδικασία θα μπορούσε να συμβεί.

Στην Εικόνα 23 παρουσιάζεται μία γραμμική διαταραχή τύπου κοχλίας, που συνεπάγεται την εμφάνιση μίας μονομοριακής βαθμίδας στην κρυσταλλική επιφάνεια, εξαιτίας της κίνησης του ενός τμήματος του κρυστάλλου προς τα κάτω και του άλλου προς τα πάνω.



Η προσθήκη  $adions$  ή  $adatoms$  στη βαθμίδα αυτή θα προκαλέσει την προώθησή της στην κατεύθυνση 1(α). Σαν συνέπεια αυτού στο κέντρο O της γραμμικής διαταραχής εμφανίζεται μία νέα βαθμίδα κάθετη στην αρχική κατεύθυνση της γραμμικής διαταραχής, η βαθμίδα αυτή επίσης αναπτύσσεται αλλά στη κατεύθυνση 2 (β). Στο νέο κέντρο της γραμμικής διαταραχής ξανά εμφανίζονται ευνοϊκές συνθήκες για το σχηματισμό μιας επαναλαμβανόμενης βαθμίδας στη κατεύθυνση 3 (γ) και έτσι, μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα υπό συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η αρχική γραμμική διαταραχή αναπτύσσεται σε ελικοειδή μορφή. Μία κρυσταλλική επιφάνεια μπορεί να έχει μεγάλο αριθμό γραμμικών διαταραχών, οπότε αναπτύσσονται συγχρόνως διάφορα ελικοειδή μέτωπα. Το συνολικό ύψος των βαθμίδων που μπορούν να παρατηρηθούν μπορεί να είναι χαμηλό μέχρι και  $100 \text{ \AA}$ . Η απόσταση διαχωρισμού των βαθμίδων είναι της τάξης των  $1-10 \mu\text{m}$  και αυξάνεται όταν ελαττώνεται η πυκνότητα ρεύματος.



Εικόνα 23: Ελικοειδής ανάπτυξη ενός κρυστάλλου που οφείλεται στην ύπαρξη μίας γραμμικής διαταραχής τύπου κοχλία (Κουλουμπή, 2002).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

### 4.1 Γενικά

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

Κατά την αναζήτηση νέων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία αντιπροσωπεύουν μια εξαιρετικά υποσχόμενη κατηγορία υποσχόμενων. Τις τελευταίες δεκαετίες πραγματοποιήθηκαν πολλές ερευνητικές εργασίες στους σχετικούς τομείς και έχουν αναπτυχθεί και δοκιμαστεί πολλά είδη φωτοβολταϊκών στοιχείων. Μέχρι στιγμής, αυτά τα φωτοβολταϊκά στοιχεία εξακολουθούν να απέχουν από την ικανοποίηση των διαφόρων απαιτήσεων, έτσι πολλά κρίσιμα ζητήματα εξακολουθούν να παραμένουν και να αποτελούν αντικείμενο μελέτης. Τα περισσότερα από τα ζητήματα αυτά στοχεύουν στη βελτίωση της αποδοτικότητας μετατροπής ισχύος των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Διάφοροι τύποι φωτοβολταϊκών στοιχείων έχουν μελετηθεί όπως ανόργανα νανοσωματίδια ημιαγωγού, πυρίτιο, οργανικές χρωστικές, αγώγιμα πολυμερή, παράγωγα C<sub>60</sub>, γραφένιο κλπ. Όμως σε κάθε μία από τις εφαρμογές αυτών των τύπων υπάρχουν πλεονεονεκτήματα αλλά και σημαντικά μειονεκτήματα.

Τα οργανικά αγώγιμα πολυμερή με ποικίλες χημικές δομές, παρουσιάζουν σημαντικές ιδιότητες, όπως εύκολη επεξεργασία, πιθανή ανακύκλωση, σχετικά χαμηλό κόστος, δυνατότητα κλιμάκωσης και εφαρμογή ως βιώσιμα υλικά. Οι ανόργανοι ημιαγωγοί, από την άλλη πλευρά, διαθέτουν καλύτερες ηλεκτρονικές ιδιότητες, π.χ. υψηλή διηλεκτρική σταθερά, υψηλή κινητικότητα φορτίου, θερμική σταθερότητα, κλπ., ενώ τα νανοσωματίδια τους παρουσιάζουν ενισχυμένες ηλεκτρονικές, φωτοηλεκτρικές και φωτεινές ιδιότητες. Ο συνδυασμός των υβριδικά νανοςύνθετων ανόργανων ημιαγωγών και τα αγώγιμων πολυμερών έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, ειδικά ως υποψήφια υλικά φωτοβολταϊκών

στοιχείων. Με αυτή την έννοια, τα αγώγιμα πολυμερή έχουν συνδυαστεί με διαφορετικούς ανόργανους ημιαγωγούς.

## 4.2 Μέθοδοι παρασκευής

Ουσιαστικά υπάρχουν δυο τρόποι για την επίτευξη υβριδικών συστημάτων με βάση τους ανόργανους ημιαγωγούς που αποτίθενται ηλεκτροχημικά (Chountoulesi, Mitzithra, Hamilakis, Kordatos, Kollia, & Loizos, One-step electro-codeposition for developing new hybrid semiconductors, 2013).

### 1. Μέσω ηλεκτροχημικής συναπόθεσης

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

### 2. Μέσω εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων

Κατά τη διαδικασία αυτή, αποτίθεται ένα λεπτό στρώμα οργανικής ένωσης στην επιφάνεια λεπτού υμενίου ανόργανου ημιαγωγού, που έχει αποτεθεί ηλεκτροχημικά. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μιας διαδικασίας που χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς, το spin coating. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την ενστάλαξη του επιθυμητού οργανικού διαλύματος σε πτητικό διαλύτη στην επιφάνεια περιστρεφόμενου υποστρώματος, με στόχο την ομοιογενή απόθεση του υμενίου. Παρακάτω περιγράφεται αναλυτικότερα η διαδικασία: Αρχικά το διάλυμα ενσταλάζεται υπό χαμηλή ή μηδενική ταχύτητα περιστροφής, η οποία όλο και αυξάνεται. Στη συνέχεια η φυγόκεντρος δύναμη αλλά και η επιφανειακή τάση, ωθούν το διάλυμα να ανακατανομηθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Έτσι σε υψηλή ταχύτητα περιστροφής ο διαλύτης εξατμίζεται πλήρως, αφήνοντας μόνο τα μόρια της ουσίας στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργείται μια δομή δύο στρωμάτων, η οποία μπορεί με ηλεκτροχημική απόθεση ενός ακόμη ανόργανου ημιαγωγού να γίνει δομή τριών στρωμάτων (τύπου "sandwich") (Μυλωνακου Κουφουδακη, Χαμηλάκης, & Κόλλια, 2016).

## 4.3 Ανόργανα τμήματα ημιαγωγών

### 4.3.1 Το κάδμιο, Cd

Το κάδμιο ανήκει στη 12<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 48 και ατομικό βάρος 112.41. Έχει μία κύρια οξειδωτική κατάσταση (+2) και βρίσκεται σε οκτώ φυσικά ισότοπα (<sup>106</sup>Cd, <sup>108</sup>Cd, <sup>110</sup>Cd, <sup>116</sup>Cd, <sup>114</sup>Cd, <sup>112</sup>Cd, <sup>111</sup>Cd, <sup>113</sup>Cd). Η μέση συγκέντρωση του στη Γη Cd είναι αρκετά χαμηλή, μεταξύ 0.1 και 0.2 mg/kg-1. Δεδομένου ότι το Cd<sup>2+</sup> είναι η μόνη σταθερή κατάσταση οξείδωσης, η διαλυτότητα του Cd είναι σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστη από τις αλλαγές στο δυναμικό οξειδοαναγωγής (Fergusson, 1990). Οι ενώσεις του Cd με το Se και το Te (χαλκογενή του Cd) θεωρούνται διμεταλλικές. Στις διμεταλλικές ενώσεις η αναλογία ατόμων δεν ανταποκρίνεται αναγκαστικά στο σθένος τους και η χημική ανάλυση δεν δύναται να πιστοποιήσει αν μεταξύ των δύο μετάλλων υπάρχει χημική ένωση, ομοιογενές μίγμα ή στερεό διάλυμα. Το κάδμιο είναι τοξικό για τον άνθρωπο (Μπορουσιαν, 1998).

### 4.3.2 Το σελήνιο, Se

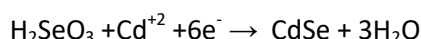
Το σελήνιο ανήκει στη 16η ομάδα του περιοδικού πίνακα με ατομικό βάρος 78.963, τα στοιχεία της ομάδας αυτής ονομάζονται χαλκογενή. Βρίσκεται σε έξι φυσικά ισότοπα (<sup>74</sup>Se, <sup>76</sup>Se, <sup>77</sup>Se, <sup>78</sup>Se, <sup>78</sup>Se) και έχει τρεις καταστάσεις οξείδωσης (-2, +4, +6). Το στοιχειακό σελήνιο δεν είναι τοξικό. Στη φύση μπορεί να βρεθεί σε μεταλλεύματα ορυκτών αντικαθιστώντας μερικώς το θείο. Έχουν αναγνωριστεί 5 αλλοτροπικές μορφές του στοιχειακού σεληνίου (Butterman & Brown, 2004). Μπορεί να υπάρξει σε διαφορετικές μοριακές μορφές με ποικίλες φυσικές ιδιότητες. Οι τρεις από τις πέντε είναι κρυσταλλικές εκ των οποίων οι δύο ανήκουν στο μονοκλινές σύστημα και η τρίτη έχει εξαγωνική συμμετρία. Οι άλλες δύο είναι το άμορφο και το υαλώδες σελήνιο. Το σελήνιο χρησιμοποιείται ευρέως ως ημιαγωγικό υλικό (Perone, 2015). Ένα πρόβλημα που αντιμετωπίζεται κατά την ηλεκτραπόθεση του σεληνίου είναι ότι έχει την τάση να σχηματίζει μια στερεή φάση η οποία συμπεριφέρεται ως μονωτής. Στην περίπτωση που η στερεή αυτή φάση του σεληνίου καλύψει τελείως το υπόστρωμα, τότε το ρεύμα της απόθεσης μηδενίζεται (Μπορουσιαν, 1998).

### 4.3.3 Σελινιούχο κάδμιο (CdSe) – Απόθεση λεπτών υμενίων

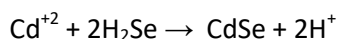
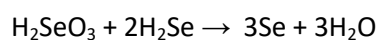
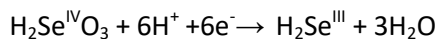
Λεπτό υμένιο (thin film) ονομάζεται η μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υποστρώματος (bulk) και που η μία διάστασή του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο (λίγα nm έως και μερικά μm) (Willmoott, 2004). Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος με θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από τη θερμοκρασία τήξης του αντίστοιχου υλικού σε συνθήκες μη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Οι συνθήκες αυτές είναι καθοριστικές για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών υλικών. Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών δομών λεπτών υμενίων προσδίδει στο συνολικό σύστημα τις επιθυμητές φυσικές, χημικές ή βιολογικές ιδιότητες, ανάλογα με τη μετέπειτα χρήση τους ή που μπορούν να επεκτείνουν το πεδίο εφαρμογών τους, αλλά και τη διάρκεια ζωής τους (Χαριτίδης, 2008).

Ανάλογα με την ομάδα του Π.Π. που ανήκουν τα στοιχεία χρησιμοποιείται και διαφορετική ηλεκτροαπόθεση : ηλεκτρολυτικά από τήγματα και απρωτικούς διαλύτες για τα στοιχεία της 13<sup>ης</sup> και 15<sup>ης</sup> στήλης, από υδατικά διαλύματα με ανοδική και καθοδική απόθεση για τα στοιχεία της 12<sup>ης</sup> και 16<sup>ης</sup> στήλης.

Η καθοδική απόθεση CdSe στηρίζεται στην ταυτόχρονη αναγωγή μιας ένωσης του Se και των ιόντων του καδμίου Cd<sup>2+</sup> σε τέτοιες συνθήκες που να αποτίθενται και τα δυο μαζί. Επομένως, αν χρησιμοποιηθεί το H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, η αντίδραση σχηματισμού του ημιαγωγού είναι :



Ο μηχανισμός της αντίδρασης που έχει προταθεί είναι :



Το στοιχειακό σελήνιο στον μηχανισμό, παθητικοποιεί την κάθοδο και η παραγωγή του ανταγωνίζεται την παραγωγή των ανιόντων του σεληνίου. Στην περίπτωση αυτή, χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες σεληνιώδους οξέος, γιατί ο σχηματισμός του σεληνίου επηρεάζει τη μορφολογία του αποθέματος καθώς και την εξέλιξη της απόθεσης.

#### 4.4 Οργανικά τμήματα ημιαγωγών

Στην παρούσα διπλωματική έγινε προσπάθεια βελτίωσης των χαρακτηριστικών και της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης ανόργανων ημιαγωγών CdSe με τη χρήση διάφορων οργανικών ουσιών. Αρχικά επιλέχτηκαν εμπορικά διαθέσιμα οργανικά άλατα (Σορβικό κάλιο και Όξινο L-τρυγικό Νάτριο) τα οποία αξιοποιώντας την τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων. Στη συνέχεια, τα συστήματα αυτά αξιοποιήθηκαν για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων τριών στρωμάτων, με ενδιάμεσο οργανικό στρώμα φερροκενίου (δομή «σάντουιτς»: ανόργανο-οργανικό-ανόργανο μέρος.)

##### 4.4.1 Φεροκένιο

Το φεροκένιο είναι μία οργανομεταλλική ένωση με χημικό τύπο  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . Ανακαλύφθηκε τυχαία από τους Pauson και Kelly στο Πανεπιστήμιο Duquesne, όταν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων τους δημιουργήθηκε μια πορτοκαλί σκόνη με αξιοσημείωτη σταθερότητα (Kealy & Pauson, 1951). Επίσης οι Miller, Tebboth και Tremaine στο British Oxygen ανακάλυψαν το φεροκένιο χωρίς να το γνωρίζουν στην προσπάθειά τους να συνθέσουν αμίνες από υδρογονάνθρακες, δημοσιεύοντας τα αποτελέσματά τους το 1951 (Miller, Tebboth, & Tremaine, 1952) (Laszlo & Hoffman, 2000) (Werner, 2012). Οι ιδιότητες του φερροκενίου (δότης ηλεκτρονίων), αποδόθηκαν τελικά στη δομή του πολύ αργότερα μέσω της φασματομετρίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X (Dunit & Orgel, 1953). Το 1973 ο Fischer του πανεπιστημίου Technische του Μονάχου και ο Wilkinson του Imperial College of London βραβεύτηκαν με το βραβείο Νόμπελ για την δουλειά τους πάνω στη χημεία των οργανομεταλλικών ενώσεων. Στο φεροκένιο το μήκος του δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι 1.40 Å και μεταξύ του άνθρακα και του σιδήρου 2.04 Å (<https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrocene>). Η αξιοποίησή του ως ενδιάμεσου οργανικού στρώματος στην παρασκευή ημιαγωγικών υμενίων έχει προϋπάρξει (Hamiakis, Gallias, Mitzithra, Kordatos, Kollia, & Loizos, 2015) (Yfanti-Katti, και συν., 2017) και η χρήση του στην παρούσα διπλωματική οδήγησε σε ενδιαφέροντα αποτελέσματα.

##### 4.4.2 Σορβικό Κάλιο (Potassium Sorbate)

Το σορβικό κάλιο είναι το άλας καλίου του καρβοξυλικού οξέος, σορβικού οξέος. Το σορβικό κάλιο είναι συντηρητικό και αντιμικροβιακός παράγοντας για τρόφιμα, καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται σε γαλακτοκομικά προϊόντα,

σε φρέσκα και τυποποιημένα λαχανικά, αποξηραμένα φρούτα, ποτά, γλυκά, καπνιστό κρέας και ψάρια. Το σορβικό κάλιο έχει τη μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης με ελαφριά, χαρακτηριστική οσμή. Το σορβικό κάλιο παράγεται με εξουδετέρωση υδροξειδίου του καλίου με σορβικό οξύ, το άλας που παράγεται είναι πολύ διαλυτό στο νερό (Dorko, Ford, Bagget, Behling, & Carnem, 2014). Σύνοψη των κυριότερων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του σορβικού καλίου παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.

**Πίνακας 1: Φυσικές και χημικές ιδιότητες του σορβικού καλίου (EPI, 2012), (Spectrum, 2010)**

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Χαρακτηριστικό / τιμή</b>
Μοριακός τύπος	$C_6H_7KO_2$
Μοριακό Βάρος	150.22 g/mol
% Σύσταση	C 49.7% K 26.03% O 21.30% H 4.70%
Φυσική Κατάσταση στους 25°C και 1 atm	Κρυσταλλική
Χρώμα	Λευκό
Πυκνότητα	1.363 g/ml στους 25°C
Σημείο τήξης	>270 °C
Σημείο βρασμού	446 °C
Διαλυτότητα	Στους 20 °C : στο νερό 58.2%, σε αλκόολη 6.5 %
Τάση ατμών	Στους 20 °C : <0.01 mm Hg, 143 °C : 50 mm Hg
Χρόνος ημίσειας ζωής στο νερό	208 hrs

#### **4.4.3 Όξινο L-τρουγικό Νάτριο (Sodium Hydrogentartate)**

Το όξινο L-τρουγικό νάτριο ( $Na_2C_4H_4O_6$ ) είναι άλας του τρυγικού οξέος (ταρταρικού οξέος) και χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως γαλακτωματοποιητής στη βιομηχανία τροφίμων για προϊόντα όπως ζελέ, μαργαρίνη και σε περιβλήματα αλλαντικών (λουκάνικα). Ως πρόσθετο στα τρόφιμα φέρει τον αριθμό E335. Εξαιτίας της κρυσταλλικής του δομής έχει την ιδιότητα να δεσμεύει πολύ μικρές ποσότητες νερού και γι αυτό το λόγο χρησιμοποιείται στην τεχνική τιτλοδότησης Karl Fischer για το προσδιορισμό νερού (Sodium Tartrate) .

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του όξινου L-τρουγικού οξέος.

Πίνακας 2: Φυσικές και χημικές ιδιότητες του τρυγικού νατρίου (Sodium tartrate)

Ιδιότητα	Χαρακτηριστικό / τιμή
Μοριακός τύπος	Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
Μοριακό Βάρος	194.05 g/mol
Φυσική Κατάσταση στους 25°C και 1 atm	Κρυσταλλική
Χρώμα	Λευκό
Πυκνότητα	1.54 g/ml στους 25°C
Διαλυτότητα	Διαλυτό στο νερό

#### 4.5 Επισκόπηση προηγούμενων εργασιών

Μια σειρά δημοσιευμένων εργασιών σχετικές με την παρασκευή και τις ιδιότητες λεπτών ημιαγωγικών υβριδικών υμενίων που πραγματοποιήθηκαν στα Εργαστήρια Γενικής και Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. αποτέλεσαν τη βάση για την παρούσα εργασία.

Ειδικότερα υβριδικά ημιαγωγικά συστήματα παρασκευάστηκαν με τη τεχνική την ηλεκτροαπόθεσης με το ανόργανο τμήμα να αποτελείται από λεπτό φιλμ CdSe ή CdTe ενώ το οργανικό μέρος (N-methyl[60]fulleropyrrolidine) αποτίθεται στην ανόργανη επιφάνεια μέσω διαλύματος τολουολίου (Mitzithra, Kaniaris, Hamilakis, Kordatos, Kollia, & Loizos, 2011). Τα λεπτά υμένια CdSe ηλεκτροαποτέθηκαν σε δυναμικά - 900, -1000 και - 1100 mV / SSE. Μετρήσεις XRD και EDAX επιβεβαίωσαν το σχηματισμό του στρώματος CdSe, σε μια μετασταθή κυβική δομή σφαλερίτη (Zinc blende) με κυρίαρχο κρυσταλλικό προσανατολισμό ως προς τον άξονα [111]. Τα φωτο-ρεύματα που καταγράφηκαν μέσω της τεχνικής PEC ήταν ανοδικά, γεγονός που έχει ήδη παρατηρηθεί για τους ημιαγωγούς CdSe που παρασκευάζονται με ηλεκτροαπόθεση και είναι χαρακτηριστικό συμπεριφοράς ημιαγωγών τύπου-n. Μετά την απόθεση της οργανικής ουσίας στο ανόργανο στρώμα, οι μετρήσεις EDAX επιβεβαίωσαν την παρουσία άνθρακα στην τελική επικάλυψη και κατά συνέπεια τον σχηματισμό του υβριδικού συστήματος. Οι επιπλέον μετρήσεις σε PEC έδειξαν σημαντική εξασθένηση του χαρακτήρα n του ημιαγωγού και αντιστοίχως ενίσχυση του p-χαρακτήρα μετά την απόθεση της οργανικής στιβάδας, λόγω της συμπεριφοράς του φουλερενίου ως δέκτη ηλεκτρονίων.

Επιπλέον, μελέτη της παρασκευής λεπτών υμενίων υβριδικών ημιαγωγών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο ηλεκτρο-συναπόθεσης ενός βήματος (one step electro-codeposition (Mitzithra, Chountoules, Hamilakis, Kordatos, Kollia, & Loizos, 2013). Τα λεπτά υμένια προέκυψαν από το συνδυασμό CdTe με ένα κατάλληλο ελαφρώς υδατοδιαλυτό άλας του φουλλερενίου (C<sub>69</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Τα αποθέματα αναπτύχθηκαν με καθοδική τεχνική ηλεκτρο-απόθεσης από ένα ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχει τόσο τα ανόργανα όσο και



τα οργανικά χημικά είδη σε δυναμικά απόθεσης – 900, –1000 και – 1100 mV / SSE . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε XRD των υβριδικών υμενίων που παρασκευάστηκαν, επιβεβαίωσαν την ύπαρξη κορυφών περίθλασης που αντιστοιχούν στη παρουσία του παραγωγού άλατος του φουλλερενίου. Επίσης οι μετρήσεις σε SEM-EDAX επιβεβαίωσαν την παρουσία άνθρακα και κατά συνέπεια τη προετοιμασία ενός υβριδικού συστήματος σε κάθε είδος δείγματος. Τα υβριδικά ημιαγωγικά στρώματα που ελήφθησαν δεν παρουσίασαν σαφώς βελτιωμένο φωτοαγωγικό χαρακτήρα, σε σύγκριση με τα καθαρά ανόργανα. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι όσο πιο αρνητικά ήταν τα δυναμικά απόθεσής τους, τόσο καλύτερη ήταν η ημιαγωγική συμπεριφορά τους. Επιπλέον, η παρουσία του παραγωγού άλατος φουλλερενίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οδηγεί σε μια μετατόπιση του δυναμικού εναπόθεσης Cd έναντι πιο αρνητικών τιμών.

Η διαδικασία της παρασκευής λεπτών υβριδικών ημιαγωγικών υμενίων με τη τεχνική της ηλεκτρο-συναπόθεσης ενός βήματος και η μελέτη των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων τους έγινε και για λεπτά υμένια με ανόργανο τμήμα CdSe (Chountoulesi, Mitzithra, Hamilakis, Kordatos, Kollia, & Loizos, One-step electro-codeposition for developing new hybrid semiconductors, 2013). Οι υβριδικοί ημιαγωγοί και σε αυτή τη περίπτωση παρασκευάστηκαν με τη χρήση ενός ελαφρώς υδατοδιαλυτού άλατος του φουλλερενίου. Τα αποτελέσματα ήταν ανάλογα όσο αφορά τις μετρήσεις σε XRD και SEM-EDAX επιβεβαιώνοντας την προετοιμασία σχηματισμού υβριδικού συστήματος. Η διαφορά προέκυψε στη σαφώς βελτιωμένη ημιαγωγική συμπεριφορά των υβριδικών προϊόντων με βάση το CdSe σε σύγκριση με εκείνη του καθαρά ανόργανου ημιαγωγού.

Η ιδέα της χρήσης φθηνών και εμπορικά διαθέσιμων οργανικών αλάτων αποτέλεσε στόχο επόμενης ερευνητικής εργασίας. Συγκεκριμένα ημιαγωγικά λεπτά υμένια του CdSe παρασκευάστηκαν με καθοδική ηλεκτρο-απόθεση πάνω σε υποστρώματα τιτανίου σε όξινο ηλεκτρολυτικό λουτρό, το οποίο περιείχε ορισμένα επιλεγμένα οργανικά άλατα ως πρόσθετα, το L-γλουταμικό νάτριο και χλωριούχο χολίνη (Hamilakis, Baglis, Milonakou-Koufoudaki, Mitzithra, Kollia, & Loizos, 2015). Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με αυτή τη τεχνική της χρήσης των δύο πρόσθετων οργανικών αλάτων παρουσίαζαν ομοιόμορφα και σε πολλές περιπτώσεις καλύτερα κρυσταλλωμένα αποθέματα. Σε σχέση με την ημιαγωγική συμπεριφορά τους η προσθήκη L-γλουταμικού άλατος επέφερε σαφή βελτίωση στη φωτο-απόκριση των αποθεμάτων ενώ η χρήση του άλατος χλωριούχο χολίνης προκάλεσε χειροτέρευση της φωτοαγωγιμότητάς τους. Επιβεβαιώθηκε παρόλα αυτά ότι τα οργανικά ιόντα των αλάτων (L-γλουταμικό ανιόν και κατιόν χολίνης) ενσωματώνονται δυναμικά στα αποθέματα CdSe, τροποποιώντας τις ηλεκτρικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων.

Στα πλαίσια της βελτίωσης των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των υβριδικών ημιαγωγών δοκιμάστηκαν νέοι τρόποι διαμόρφωσης των στρωμάτων εναπόθεσης και της χρήσης οργανικών προσθέτων. Έτσι παρήχθησαν υμένια υβριδικών ημιαγωγών με συνδυασμό βάσης CdSe και κατάλληλες εμπορικά διαθέσιμες οργανικές ενώσεις όπως το φεροκένιο (ferrocene) και η φεροκεναλδεΐδη (ferrocenealdehy) (Hamiakis, Gallias, Mitzithra, Kordatos, Kollia, & Loizos, 2015). Το οργανικό στρώμα του υβριδικού συστήματος είτε εναποτίθεται πάνω από το ανόργανο είτε περιβάλλεται μεταξύ δύο ανόργανων στρωμάτων σε μια δομή τύπου σάντουιτς. Τα ανόργανα στρώματα παρήχθησαν χρησιμοποιώντας την καθοδική ηλεκτραπόθεση. Ο πλήρης χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων επιβεβαίωσε την ανάπτυξη του υβριδικού ημιαγωγού συστήματος. Το εξωτερικό στρώμα CdSe στην διαμόρφωση τύπου «σάντουιτς» παρουσίασε χαρακτηριστική εξαγωνική δομή. Παρατηρήθηκε μια ξεκάθαρη βελτίωση της φωτοαπόκρισης των προϊόντων τριών στρωμάτων σε σύγκριση με εκείνη των δύο στρωμάτων καθώς και των καθαρών ημιαγωγίμων υμενίων CdSe κυβικής δομής. Επίσης προκύπτει από τη μελέτη XRD των παρασκευασθέντων υλικών, ότι φαίνεται να επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη χημικών δεσμών μεταξύ των ανόργανων και των οργανικών μερών.

Ανάλογη τεχνική ανάπτυξης υβριδικών ημιαγωγών με διαμόρφωση τριών στρωμάτων τύπου «σάντουιτς», με το οργανικό πρόσθετο να περιβάλλεται από τα ανόργανα, πραγματοποιήθηκε με βάση το CdSe παρουσία οξαλικού διαλύματος και εναπόθεση των οργανικών στρωμάτων στάγδην μέσω διαλύματος φεροκένιου σε τολουόλιο με την τεχνική επικάλυψης σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο (Yfanti-Katti, et al., 2017). Ο πλήρης χαρακτηρισμός των προϊόντων που παρήχθησαν επιβεβαίωσε την ανάπτυξη του υβριδικού συστήματος ημιαγωγών. Το εσωτερικό τους στρώμα CdSe είναι καθαρό κυβικής δομής (Zinc blende). Το οργανικό μέρος όλων των προϊόντων τριών στρωμάτων έχει μετασηματιστεί πλήρως κατά τη διάρκεια της ηλεκτρο-απόθεσης του εξωτερικού στρώματος σε μια νέα χημική ένωση (CdSe · Fc), παρουσιάζοντας έναν σαφή ημιαγωγό χαρακτήρα με  $E_g \approx 2$  eV. Πάνω από αυτό το στρώμα έχει αναπτυχθεί CdSe καθαρά εξαγωνικής δομής (wurtzite). Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα τριστρωματικά συστήματα παρουσιάζουν μια εξαιρετικά βελτιωμένη φωτοαπόκριση που αποδίδεται στη συνεργική δράση τριών παραγόντων: τη σαφή εξαγωνική δομή της εξωτερικής ανόργανης μεμβράνης που δέχεται φωτόνια, την ενσωμάτωση του πρόσθετου στο πλέγμα CdSe διευκολύνοντας την ανάπτυξη κρυσταλλικών ελαττωμάτων και το σχηματισμό της νέας ημιαγωγίμης ένωσης (CdSe · Fc), επιτρέποντας μια καλύτερη φωτο-μετατροπή των φωτονίων.

Η σύνθεση και η μελέτη υβριδικών ημιαγωγών με τη διαμόρφωση τριών στρωμάτων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, και στα πλαίσια αυτά υπάρχει περιθώριο έρευνας προκειμένου να βελτιωθούν οι χαρακτηριστικές παράμετροι της ημιαγωγικής συμπεριφοράς των προϊόντων. Υβριδικοί ημιαγωγοί τριών στρωμάτων με μερική αντικατάσταση του Cd από Zn στο εξωτερικό στρώμα οδηγούν σε φιλικότερο προς το περιβάλλον προϊόν σε σύγκριση με εκείνο που περιέχει αποκλειστικά Cd (Milonakou-Koufoufaki, Lyros, Mitzithra, Hamilakis, Kollia, & Loizos, 2017). Το πρώτο σύστημα CdSe-Fc-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se που αναπτύχθηκε αποτελούνταν από εσωτερικό στρώμα CdSe, ενώ το εξωτερικό ήταν Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se, τα οποία σχηματίστηκαν με ηλεκτραπόθεση. Το οργανικό στρώμα του υβριδικού συστήματος είναι το φεροκένιο (Fc), το οποίο περιβάλλεται μεταξύ των δύο ανόργανων στρωμάτων σε μια δομή τύπου «σάντουιτς». Το φεροκένιο εναποτίθεται στο στρώμα CdSe χρησιμοποιώντας την τεχνική «spin coating». Διαπιστώθηκε ότι το σύστημα CdSe-Fc-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se έχει βελτιωμένες ιδιότητες και φωτοαγωγιμότητα σε σύγκριση με αντίστοιχα μονοστρωματικά Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se. Προκειμένου να ενισχυθεί περαιτέρω η φωτοαπόκριση του συστήματος που περιγράφεται παραπάνω, αναπτύχθηκε ένα δεύτερο υβρίδιο τριών στρωμάτων με ηλεκτραπόθεση του εξωτερικού στρώματος Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se παρουσία οξαλικού δινατρίου ως οργανικό πρόσθετο στο λουτρό. Τα υβριδικά συστήματα CdSe-Fc-Zn<sub>x</sub> Cd<sub>1-x</sub>Se και CdSe-Fc-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se / oxalate, σε σύγκριση με τα καθαρά ανόργανα λεπτά υμένια CdSe και Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se, παρουσιάζουν αξιοσημείωτα βελτιωμένη φωτοαπόκριση λόγω της συνεργικής δράσης των συστατικών τους.

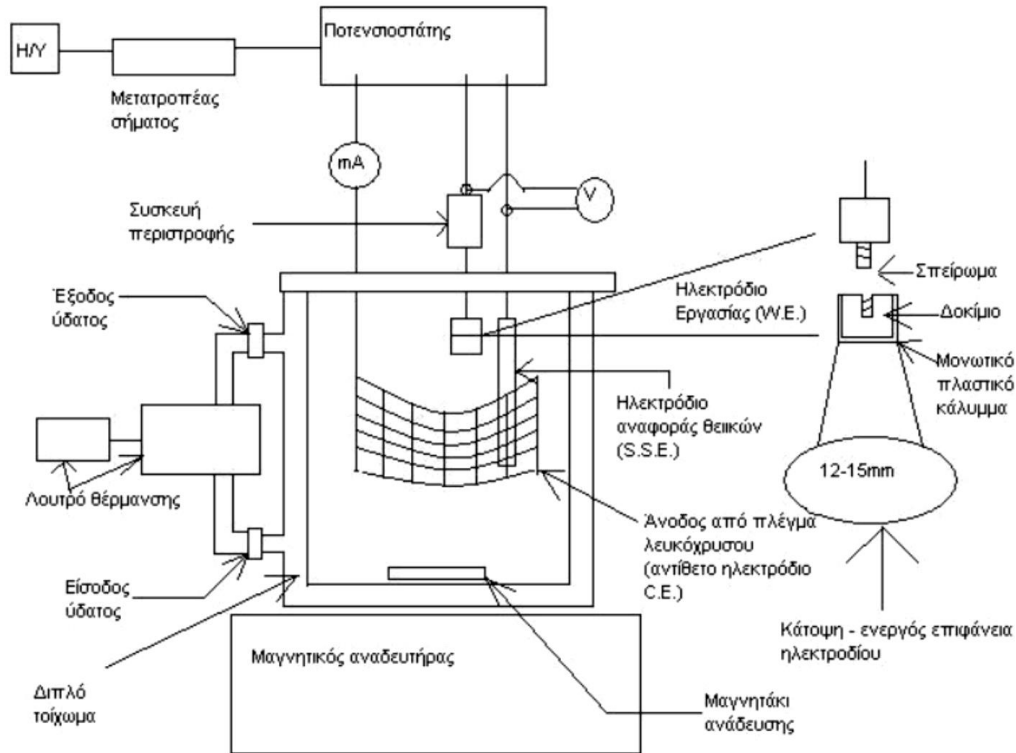
## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 5.1 Πειραματική διάταξη – Οργανολογία

Η πειραματική διάταξη είναι μία ηλεκτρολυτική κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων. Τα ηλεκτρόδια εισέρχονται από την άνω επιφάνεια της κυψελίδας ώστε να είναι σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (W.E.) είναι κεντρικά τοποθετημένο με δυνατότητα περιστροφής του γύρω από τον άξονα του, ενώ πάνω του βρίσκεται το χρησιμοποιούμενο δοκίμιο. Η άκρη του ηλεκτροδίου εργασίας είναι διαμορφωμένη σε σπείρωμα ώστε εκεί να προσαρμόζεται κάθε φορά το δοκίμιο. Το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελεί την κάθοδο της διάταξης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται το S.S.E (Saturated Sulphate Electrode):  $Pt/Hg/HgSO_4/K_2SO_4$ . Το δυναμικό του σε θερμοκρασία 25 ° C είναι 0.64 Volt ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Τέλος η άνοδος (αντίθετο ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης) είναι ένα πλέγμα λευκόχρυσου (Pt) .

Το σύνολο των ηλεκτροδίων είναι συνδεδεμένα με έναν ποτενσιοστάτη ενώ η ηλεκτρολυτική κυψελίδα μπορεί να ρυθμίζει τη θερμοκρασία του λουτρού μέσω διακινούμενου θερμού νερού στο εσωτερικό των επιφανειών της. Η συνολική διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 24 . Αναλυτικότερα τα μέρη που απαρτίζουν τη πειραματική διάταξη είναι :

- Ηλεκτρολυτική κυψελίδα
- Ποτενσιοστάτης
- Μετατροπέας σήματος
- Ηλεκτρόδια ( ηλεκτρόδιο εργασίας (κάθοδος), ηλεκτρόδιο αναφοράς (S.S.E.), 1 αντίθετο ηλεκτρόδιο (πλέγμα Pt)
- Σύστημα περιστροφής ηλεκτροδίου εργασίας
- Σύστημα ρύθμισης θερμοκρασίας – θερμό νερό
- Καταγραφέας (H/Y)
- Σύστημα ανάδευσης (μαγνητικός αναδευτήρας)



Εικόνα 24: Πειραματική διάταξη απόθεσης (Προκόπος - Χουλιάρας , 2019)

## 5.2 Προετοιμασία δοκιμών

Η ανάπτυξη των ημιαγωγών σε στρώματα γίνεται πάνω σε δίσκους τιτανίου (Ti). Τα δοκίμια που χρησιμοποιούνται είναι οι δίσκοι τιτανίου που εφαρμόζονται στην πειραματική διάταξη ως ηλεκτρόδια εργασίας για κάθε μία διαδικασία απόθεσης. Η προετοιμασία των δοκιμών περιλαμβάνει τον καθαρισμό της ελεύθερης επιφάνειάς τους που θα έρθει σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό λουτρό και όπου στη συνέχεια θα αναπτυχθούν τα ημιαγωγικά φιλμ κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Επίσης η παράπλευρη επιφάνεια των δοκιμών διαμορφώνεται κατάλληλα ώστε με την ανάπτυξη ενός θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς να επιτυγχάνεται η μόνωσή της. Τα στάδια προετοιμασίας της ελεύθερης επιφάνειας των δοκιμών αναλυτικά είναι :

1. Χρήση περιστρεφόμενου ηλεκτρικού τριβείου για τον καθαρισμό και την λείανση της ελεύθερης επιφάνειας. Η διαδικασία γίνεται με επάλειψη σκόνης αλουμίνας ( $Al_2O_3$ ) με μέση διάμετρο κόκκων  $0.3 \mu m$  και εφαρμογή του δίσκου τριβής. Η τελική κατάσταση της επιφάνειας του δοκιμίου σε αυτό το στάδιο θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από στιλπνότητα ανάλογης «καθρέφτη».

2. Αμέσως μετά το στάδιο της λείανσης γίνεται ξέπλυμα της επιφάνειας με καθαρό νερό και εφαρμογή του θερμοσκληραινόμενου πολυμερούς επί της παράπλευρης επιφάνειας των δισκίων.
3. Πλύση των δοκιμίων με νερό και εφαρμογή επιφανειακού καθαρισμού με βαμβάκι εμβαπτισμένο σε ακετόνη.
4. Καθαρισμός εντός ποτηριού ζέσης με διάλυμα αιθανόλης και εφαρμογή υπερήχων για διάστημα 5 min.
5. Επανάληψη σε ποτήρι ζέσης με υπερκάθαρο νερό εντός συσκευής υπερήχων για διάστημα 5 min (σύνολο επαναλήψεων σε αυτό το στάδιο 2 ή 3 φορές).
6. Χημική προσβολή της επιφάνειας με διάλυμα HF 10% για 10 sec, με σκοπό τη διάλυση παθητικού στρώματος οξειδίων.
7. Επανάληψη καθαρισμού σε ποτήρι ζέσης με υπερκάθαρο νερό εντός συσκευής υπερήχων για διάστημα 1 min.

### 5.3 Προετοιμασία ηλεκτρολυτικού λουτρού – Διαλύματα

Για την διεξαγωγή των ηλεκτρολυτικών αποθέσεων παρασκευάστηκαν διαλύματα που αποτέλεσαν το περιεχόμενο της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας στις συνθήκες λειτουργίας. Τα διαλύματα αυτά είναι :

Διάλυμα  $\text{CdSO}_4$  0.2 M: Παρασκευάζεται με προσθήκη 51.5 g  $\text{CdSO}_4$  σε ογκομετρική φιάλη 1000 mL με υπερκάθαρο νερό.

Διάλυμα  $\text{SeO}_2$  0.1M: Παρασκευάζεται με προσθήκη 0.32 g  $\text{SeO}_2$  σε ογκομετρική φιάλη 25 mL.

Διάλυμα Ηλεκτρολυτικού λουτρού : Στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα εισάγονται 300 mL διαλύματος  $\text{CdSO}_4$  0.2 M και 6 mL διαλύματος  $\text{SeO}_2$  0.1M έτσι ώστε στο τελικό διάλυμα που προκύπτει μετά την ανάμιξη να προκύπτει συγκέντρωση  $\text{SeO}_2$  2mM. Το διάλυμα αυτής της ανάμιξης θα χρησιμοποιείται για την ηλεκτρολυτική απόθεση CdSe στην επιφάνεια του δοκιμίου. Στις συνθήκες λειτουργίας το pH του διαλύματος ρυθμίζεται σε τιμή pH=2.2 με προσθήκη  $\text{H}_2\text{SO}_4$  στάγδην. Σε ορισμένες σειρές πειραμάτων όπως αναλυτικότερα παρουσιάζεται παρακάτω, στο ηλεκτρολυτικό λουτρό προστέθηκαν οργανικά άλατα. Συγκεκριμένα προετοιμάστηκαν διαλύματα σορβικού καλίου 0.1M με προσθήκη 0.375 g σκόνης  $\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_2$  σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL και όξινου L-τρουγικού νατρίου 0.1M με προσθήκη 0.430 g στερεού  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}_6$  σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL. Η προσθήκη των

διαλυμάτων οργανικών αλάτων στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα γίνεται με προσθήκη 6 mL από το εκάστοτε διάλυμα ώστε στο τελικό διάλυμα που προκύπτει το οργανικό άλας να βρίσκεται σε συγκέντρωση 2mM.

#### 5.4 Πειραματική διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν 5 σειρές πειραμάτων με σκοπό την παραγωγή ημιαγώγιμων υμενίων σε υπόστρωμα Ti. Τα υμένια διακρίνονται σε υμένια CdSe και υμένια με οργανική απόθεση φεροκενίου σε ενδιάμεση στρώση (CdSe\_Fc\_CdSe) σε δομή τύπου «σάντουιτς» .

Τα υμένια CdSe δημιουργούνται με απόθεση Cd και Se από το διάλυμα του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια CdSe χωρίς παρουσία πρόσθετων (Σειρά 1), λεπτά υμένια CdSe με προσθήκη διαλύματος σορβικού καλίου (Σειρά 2) και λεπτά υμένια CdSe με προσθήκη διαλύματος όξινου L-τρυγικού νατρίου (Σειρά 3).

Τα υμένια CdSe\_Fc\_CdSe αντιστοιχούν σε υμένια που περιέχουν ποσότητα οργανομεταλλικής ένωσης (φεροκενίου) που αποτίθεται με την τεχνική της περιστροφικής απόθεσης (spin coating). Η διαδικασία της οργανικής απόθεσης και της δημιουργίας του ενδιάμεσου οργανικού στρώματος γίνεται μετά την ηλεκτρολυτική απόθεση CdSe. Το φεροκένιο (Fc) (παρασκευασμένο σε διάλυμα τολουολίου) προστίθεται στάγδην με αργό ρυθμό καθώς το δοκίμιο περιστρέφεται έτσι ώστε να στρωθεί όσο γίνεται πιο ομοιόμορφα ενώ ταυτόχρονα απομακρύνεται με εξάτμιση ο διαλύτης κατά την περιστροφή. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας απόθεσης του φεροκενίου, τα δοκίμια οδηγούνται σε ξήρανση στους 80 °C για 24 ώρες και στην συνέχεια επανέρχονται στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα όπου αναπτύσσεται το τρίτο (εξωτερικό) απόθεμα CdSe μέσω του αντίστοιχου ηλεκτρολυτικού λουτρού. Παρασκευάστηκαν δοκίμια τύπου CdSe\_Fc\_CdSe με παρουσία πρόσθετων οργανικών αλάτων σορβικού καλίου (Σειρά 4) και όξινου L-τρυγικού νατρίου (Σειρά 5). Συνοπτικά η ταξινόμηση ως προς το είδος των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν και η αντίστοιχη ονοματολογία, χάριν της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Ταξινόμηση των δειγμάτων που προετοιμάστηκαν ανά είδος και αριθμηση τους

α/α	Είδος	Πρόσθετα	Αρίθμηση Δείγματος
1	CdSe	-	Σειρά 1
2	CdSe	Σορβικό Κάλιο	Σειρά 2
3	CdSe	Όξινο L-τρυγικό Νάτριο	Σειρά 3
4	CdSe_Fc_CdSe	Σορβικό Κάλιο	Σειρά 4
5	CdSe_Fc_CdSe	Όξινο L-τρυγικό Νάτριο	Σειρά 5

Οι πειραματικές συνθήκες της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας σε κάθε σειρά πειραμάτων ήταν σταθεροποιημένες. Η ηλεκτρολυτική κυψελίδα είναι διαμορφωμένη ώστε στις πλευρικές της επιφάνειες εσωτερικά να διακινείται θερμό νερό που σταθεροποιεί τη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια των αποθέσεων στους 85 °C. Η άνω επιφάνεια της κυψελίδας που την κλείνει είναι κατασκευασμένη από Plexiglas με οπές οι οποίες επιτρέπουν την τοποθέτηση των ηλεκτροδίων εγκάρσια ώστε να έρχονται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό λουτρό στο εσωτερικό της κυψελίδας. Κατά τη διάρκεια των αποθέσεων για την αποφυγή διαρροής υδρατμών από το λουτρό προς το περιβάλλον η άνω επιφάνεια της κυψελίδας σφραγιζόταν με οικιακό σελοφάν. Τα δοκίμια Ti τοποθετούνται αφού προετοιμαστούν κατάλληλα (βλ. Παρ. 5.2) στο άξονα που η άκρη του καταλήγει σε σπείρωμα και η αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας. Ο άξονας του ηλεκτροδίου εργασίας έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται κατά την διεξαγωγή της ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Η ταχύτητα περιστροφής ορίστηκε για κάθε σειρά δοκιμών στις 500 rpm. Η περιστροφή του δοκιμίου δημιουργεί συνθήκες συνεχούς ροής ηλεκτρολυτικού διαλύματος στην κυκλική επιφάνεια του κυλινδρικού δοκιμίου που είναι σε επαφή με τον διάλυμα. Η ροή του διαλύματος είναι ακτινική επί της επιφάνειας γεγονός που διευκολύνει την ομοιόμορφη απόθεση και την αποφυγή αποθέσεων στην περιφερειακή επιφάνεια του δοκιμίου. Η περιστροφή του ηλεκτροδίου εργασίας βοηθά και την ανάπτυξη συνθηκών ανάδευσης στον κυρίως όγκο του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Η ανάδευση κυρίως όμως δημιουργείται από την συσκευή μαγνητικής ανάδευσης πάνω στην οποία ήταν τοποθετημένη η ηλεκτρολυτική κυψελίδα.

Η ηλεκτρολυτική διαδικασία της απόθεσης Cd και Se παρουσία ή όχι οργανικών αλάτων στην επιφάνεια του δοκιμίου γίνεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του αντίθετου ηλεκτροδίου. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται για την ποτενσιοστατική μέτρησης του ηλεκτροδίου εργασίας. Έτσι το σύστημα των ηλεκτροδίων συνδέεται με ποτενσιοστάτη με την βοήθεια του οποίου εφαρμόζεται το δυναμικό στην κάθοδο. Στη παρούσα εργασία ο



ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο PGS81R της εταιρείας Wenking. Ο ποτενσιοστάτης, λειτουργεί ώστε να γίνεται εφαρμογή του επιθυμητού δυναμικού στην διάταξη. Με την χρήση του, μπορούμε να εφαρμόσουμε σταθερή τιμή δυναμικού ή να σαρώσουμε μία περιοχή δυναμικού, στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Συνολικά οι συνθήκες λειτουργίας για τις σειρές δοκιμών που προετοιμάστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Αναλυτική παρουσίαση και συνθηκών παραγωγής των δειγμάτων

Σειρά		Δείγματα	Ημιαγωγός	Ηλεκτρολυτικό λουτρό	Δυναμικό Απόθεσης (DC-V/S.S.E.)		Χρόνοι Απόθεσης (min)	
Σειρά 1	Ανόργανοι	a	CdSe	300 mL CdSO <sub>4</sub> 0.2M + 6 mL SeO <sub>2</sub> 0.1M	-0.9		45	
		b			-1		30	
		c			-1.1		30	
Σειρά 2	Οργανικά Πρόσθετα	a	CdSe	300 mL CdSO <sub>4</sub> 0.2M + 6 mL SeO <sub>2</sub> 0.1M + 6 mL Potassium Sorbate 0.1M	-0.9		45	
		b			-1		30	
		c			-1.1		30	
Σειρά 3	Οργανικά Πρόσθετα	a	CdSe	300 mL CdSO <sub>4</sub> 0.2M + 6 mL SeO <sub>2</sub> 0.1M + 6 Sodium Hydrogentartate mL 0.1M	-0.9		45	
		b			-1		30	
		c			-1.1		30	
					in <sup>4</sup>	out <sup>5</sup>	in	out
Σειρά 4	Οργανικά πρόσθετα + φεροκένιο	a	CdSe_Fc_C dSe	300 mL CdSO <sub>4</sub> 0.2M + 6 mL SeO <sub>2</sub> 0.1M + 6 mL Potassium Sorbate 0.1M	-1	-0.9	30	15
		b			-1	-1	30	15
		c			-1	-1.1	30	15
Σειρά 5	Οργανικά πρόσθετα + φεροκένιο	a	CdSe_Fc_C dSe	300 mL CdSO <sub>4</sub> 0.2M + 6 mL SeO <sub>2</sub> 0.1M + 6 mL Sodium Hydrogentartate 0.1M	-1	-0.9	30	15
		b			-1	-1	30	15
		c			-1	-1.1	30	15

<sup>4</sup> Συνθήκες κατά την απόθεση του εσωτερικού στρώματος

<sup>5</sup> Συνθήκες κατά την απόθεση του εξωτερικού στρώματος

## 5.5 Χαρακτηρισμός δοκιμίων

Τα δοκίμια που προετοιμάστηκαν σε κάθε σειρά πειραματικής διαδικασίας προκειμένου να χαρακτηρισθούν ως προς τη δομή και τις ιδιότητες τους υποβλήθηκαν στις εξής μεθόδους χαρακτηρισμού :

1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) με εφαρμογή τεχνικής EDAX (Energy Dispersive X-Ray Analysis)
2. Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης (UV-Vis)
3. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)
4. Προσδιορισμός φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων σε φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC).

### 5.5.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) είναι μία τεχνική με την οποία μπορούμε να έχουμε λεπτομερειακή γνώση της μορφολογίας των επιφανειών των στερεών. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην εξέταση μίας επιφάνειας, με παλινδρομική σάρωση με μία εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων ή με ένα κατάλληλο δειγματολήπτη – ανιχνευτή και λειτουργεί με τον εξής τρόπο:

1. μία δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει μία επιφάνεια κατά μήκος μίας διεύθυνσης
2. επιστρέφει στην αρχική της θέση και
3. μετατοπίζεται και επαναλαμβάνει τη σάρωση κατά ένα σταθερό διάστημα.

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της σάρωσης, λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας και αποθηκεύεται με τη χρήση Η/Υ όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα. Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι :

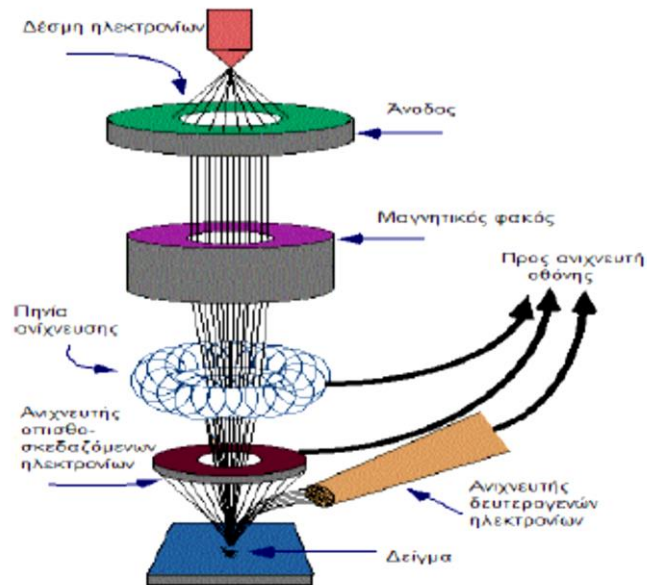
1. Σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.

2. Χρησιμοποιώντας ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους. Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει. Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current – 100 μΑ). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι, τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος.

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδικά τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών

Το σύστημα πληροφοριών περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή).



Εικόνα 25: Διάταξη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) (Ταπεινός, 2009)

### 5.5.2 Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης UV-VIS

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης είναι φασματοσκοπική μέθοδος που βασίζεται στην ανάκλαση που υφίσταται μία υπεριώδης ή ορατή ακτινοβολία όταν προσπίπτει σε μια επιφάνεια όπου η ανακλώμενη ακτινοβολία ανιχνεύεται στην περιοχή του υπεριώδους, του ορατού και του εγγύς υπέρυθρου του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Αποτελεί μέθοδο ανάλυσης αδιαφανών στερεών υλικών και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την συμμετρία και το σθένος των χημικών ειδών, καθώς και της συγκέντρωσής τους σε μία επιφάνεια.

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως επιτόπου τεχνική παρέχοντας τη δυνατότητα ποσοτικοποίησης των αποτελεσμάτων. Αρνητικό στοιχείο όμως της τεχνικής αποτελούν οι αλληλοεπικαλύψεις ταινιών απορρόφησης που κάνουν δυσκολότερη την επεξήγηση των αποτελεσμάτων. Για αυτό και συνδυάζεται με άλλες τεχνικές ώστε να προκύψουν όσο πιο δυνατόν σωστά συμπεράσματα.

Η επιφάνεια του προς ανάλυση δείγματος ακτινοβολείται είτε με διάχυτο φως είτε με δέσμη παράλληλων ακτινών υπό συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης. Στην συνέχεια, καταγράφεται ο λόγος της ακτινοβολίας που ανακλάται με διάχυση από το απείρου πάχους

δείγμα προς την αντίστοιχη από ένα δείγμα αναφοράς που δεν απορροφάει καθόλου ακτινοβολία (λευκή επιφάνεια), ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Ο λόγος των εντάσεων των δύο ακτινοβολιών αποτελεί ουσιαστικά τον συντελεστή φασματικής ανάκλασης  $R(\lambda)$ .

Όταν μία ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα κονιοποιημένο δείγμα ή δείγμα που βρίσκεται σε μορφή σκόνης δεν υφίσταται μόνο διάχυτη ανάκλαση, αλλά και απορρόφηση, σκέδαση και κατοπτρική ανάκλαση. Η κατοπτρική ανάκλαση είναι δυνατό να ελαχιστοποιηθεί με την εφαρμογή ρυθμίσεων στη γεωμετρία της εκάστοτε διάταξης καθώς και με τη χρήση κατάλληλα κονιοποιημένων δειγμάτων που ελαχιστοποιούν τις ανακλαστικές επιφάνειες (Cheilakou, Kartsonaki, Kouï, & Gallet, 2009)

Τα φασματοφωτόμετρα ανάκλασης UV-VIS και τα φασματοφωτόμετρα διάχυτης ανάκλασης είναι όργανα που αξιοποιούνται για τον προσδιορισμό του χρώματος ενός υλικού και αποτελούνται από μία φωτεινή πηγή, έναν ανιχνευτή και άλλα οπτικά στοιχεία.

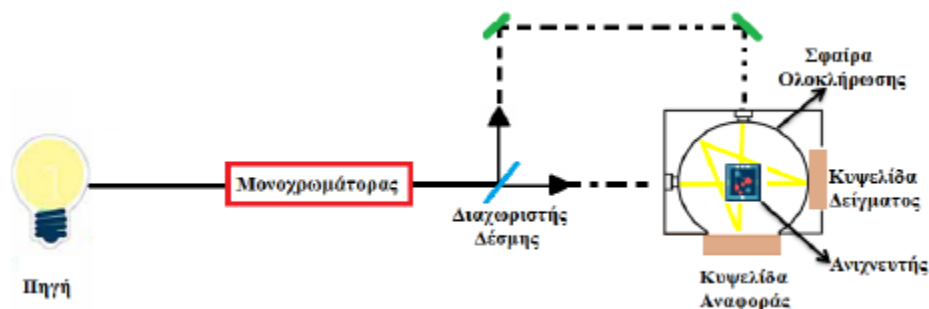
#### Φασματοφωτόμετρα ανάκλασης UV-VIS

Τα φασματοφωτόμετρα ανάκλασης UV-VIS χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της απόχρωσης ενός χρώματος. Αυτό γίνεται με την μέτρηση της ενέργειας κάθε μήκους κύματος της ακτινοβολίας που ανακλάται με διάχυση από μία χρωματισμένη επιφάνεια, όταν σε αυτή προσπίπτει μία δέσμη φωτός από δεδομένη πρότυπη πηγή. Συγκεκριμένα, μετρούν τον συντελεστή φασματικής ανάκλασης  $R(\lambda)$  και μετατρέπουν το λαμβανόμενο φάσμα σε χρωματικές συντεταγμένες  $X, Y, Z$ . Από αυτές τις χρωματικές συντεταγμένες είναι δυνατό να υπολογιστούν οι συντεταγμένες σε οποιοδήποτε άλλο χρωματομετρικό σύστημα (όπως το CIE LAB) μέσω μαθηματικών σχέσεων.

#### Φασματοφωτόμετρα διάχυτης ανάκλασης

Τα φασματοφωτόμετρα διάχυτης ανάκλασης αποτελούνται από τη φωτεινή πηγή, τον μονοχρωμάτορα, το διαχωριστή της φωτεινής δέσμης, τον ανιχνευτή και τη σφαίρα ολοκλήρωσης. Η σφαίρα ολοκλήρωσης είναι ένα εξάρτημα επικαλυμμένο με ανακλαστικά υλικά (υλικά με υψηλή ανακλαστικότητα) ώστε η διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία από το δείγμα και η αντίστοιχη από την αναφορά να εστιάζονται στο κέντρο της όπου υπάρχει ο ανιχνευτής (Εικόνα 26). Με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιούνται οι εσωτερικές και κατοπτρικές ανακλάσεις που είναι πιθανό να υποστεί η ακτινοβολία. Επομένως, με τη χρήση της σφαίρας ολοκλήρωσης υπάρχει η μέγιστη δυνατή και ισότροπη διάχυση της ανακλώμενης ακτινοβολίας σε όλα τα μήκη κύματος του φάσματος του ορατού φωτός ώστε

να είναι δυνατή η καταγραφή της συμπεριφοράς της διάχυτα ανακλώμενης ακτινοβολίας σε όλα τα μήκη κύματός της.



Εικόνα 26: Φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης (Ορφανακος, 2004).

Τα φασματοφωτόμετρα διάχυσης διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Στα φασματοφωτόμετρα όπου η φωτεινή δέσμη εισέρχεται στην σφαίρα ολοκλήρωσης από συγκεκριμένο σημείο, ανακλάται από την επιφάνεια του δείγματος, διαχέεται εντός της σφαίρας ολοκλήρωσης και από συγκεκριμένο πάλι σημείο λαμβάνεται τμήμα της διαχεόμενης ακτινοβολίας.
- Στα φασματοφωτόμετρα όπου η φωτεινή δέσμη εισέρχεται στην σφαίρα ολοκλήρωσης από συγκεκριμένο σημείο, διαχέεται από την επιφάνεια της σφαίρας, ένα μέρος της διαχεόμενης ακτινοβολίας ανακλάται από την επιφάνεια του δείγματος και λαμβάνεται από συγκεκριμένο πάλι σημείο της σφαίρας.

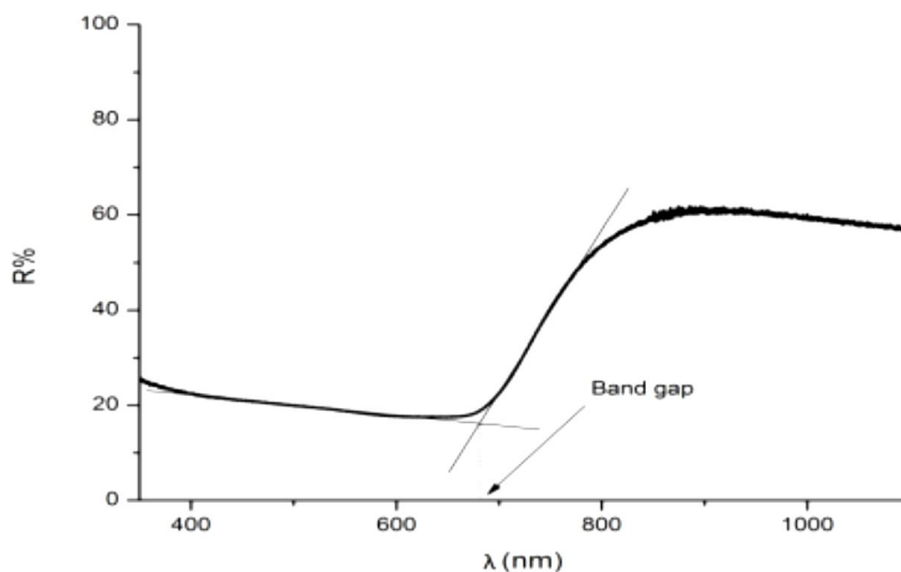
#### Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης

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

Οι πιο απλές οπτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου εκμεταλλεύονται την απότομη αύξηση της απορρόφησης όταν στον ημιαγωγό προσπίπτει ακτινοβολία με ενέργεια πλησίον εκείνης του ενεργειακού διακένου, η οποία εκδηλώνεται με ακμή της απορρόφησης ( $Abs\%$ ) ή ελαχιστοποίηση της ανακλαστικότητας ( $Ref\%$ ) εντός της περιοχής UV-Vis κατά τη λήψη του αντίστοιχου φάσματος. Με βάση αυτήν την αρχή

είναι δυνατός ο υπολογισμός της τιμής του ενεργειακού διακένου με απλή γραφική επεξεργασία του φάσματος ανάκλασης και χρήση της εξίσωσης, ως ακολούθως:

$$E_g = 1240 / \lambda_{max}$$



Εικόνα 27: Υπολογισμός ενεργειακού διακένου με γραφική επεξεργασία φάσματος ανάκλασης

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

Η λύση στο πρόβλημα της διάχυτης ανακλαστικότητας δίνεται από την προσθήκη στο φασματόμετρο μίας σφαιρικής πλήρως ανακλαστικής επιφάνειας, της σφαίρας ολοκλήρωσης (integrating sphere). Η σφαίρα ολοκλήρωσης είναι μια οπτική διάταξη που αποτελείται από μια κοιλότητα της οποίας το εσωτερικό είναι ομοιόμορφα επικαλυμμένο



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

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

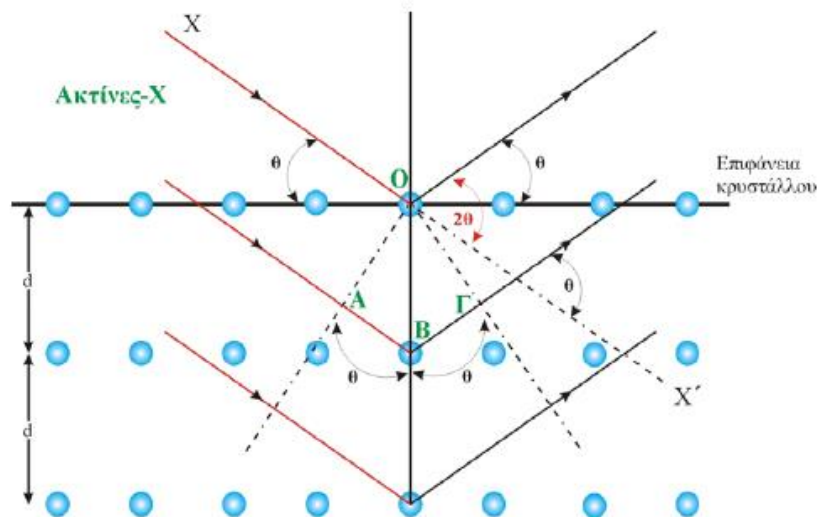


Εικόνα 28: Σφαίρα ολοκλήρωσης στην εργαστηριακή διάταξη UV-Vis (Λυρός, 2017).

### 5.5.3 Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD)

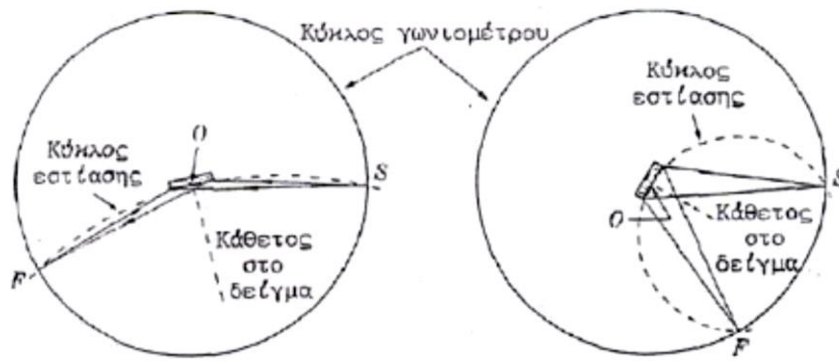
Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD), προσφέρει τη δυνατότητα να γίνει χαρακτηρισμός των κρυσταλλικών υλικών, όσον αφορά την κρυσταλλική δομή, τις αποστάσεις των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, τη φυσική κατάσταση του υλικού, το μέγεθος και την υφή των κόκκων. Γενικά τα κρυσταλλικά υλικά έχουν την ιδιότητα να περιθλούν τις ακτίνες Χ. Η περίθλαση σε αδρές γραμμές μπορεί να περιγράψει ως το φαινόμενο διάχυσης των κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις όταν αυτά προσπίπτουν σε ένα φράγμα με διαστάσεις, τάξης μεγέθους ίσης με το μήκος κύματος. Το φράγμα αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους  $d$ , με περιορισμό  $d \leq \lambda$ . Ένας φυσικός κρύσταλλος μπορεί να αποτελέσει ένα είδος τρισδιάστατου φράγματος περίθλασης ακτίνων Χ μιας και η διάταξη των ατόμων στον κρύσταλλο μπορεί να θεωρηθεί ως μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του  $1\text{\AA}$ . Μια δέσμη ακτίνων Χ, θα μπορούσε να υποστεί σκέδαση, να απορροφηθεί και να εκπεμφθεί εκ νέου, από μεμονωμένα άτομα του κρυστάλλου (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006). Τα αρχικά πειράματα περίθλασης πραγματοποιήθηκαν από τους Knipping και Laue οι οποίοι επιβεβαίωσαν ότι οι ακτίνες Χ είναι κύματα και τα άτομα σε έναν κρύσταλλο είναι διευθετημένα σε κανονική διάταξη. Έκτοτε η τεχνική χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής. Η τεχνική περίθλασης XRD εντάσσεται στις μη καταστρεπτικές μεθόδους, που δίνει γρήγορα και αξιόπιστα αποτελέσματα και μπορεί να εφαρμοστεί επιτόπου, *in situ*. Με τη διερεύνηση των κορυφών της περίθλασης και την κατανομή των ακτίνων Χ σε χαμηλές γωνίες μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα που αφορούν τη διασπορά μιας φάσης. Συγκεκριμένα η περίθλαση ακτίνων Χ βασίζεται στο γεγονός ότι τα μήκη κύματος των ακτίνων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά πλέγματα και έτσι οι κρύσταλλοι δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες Χ (Young, 1994). Όταν μια δέσμη προσπίπτει σε ένα υλικό σκεδάζεται από άτομα που βρίσκονται σε διάφορα επίπεδα όπως παρουσιάζεται στο στην

Εικόνα 29

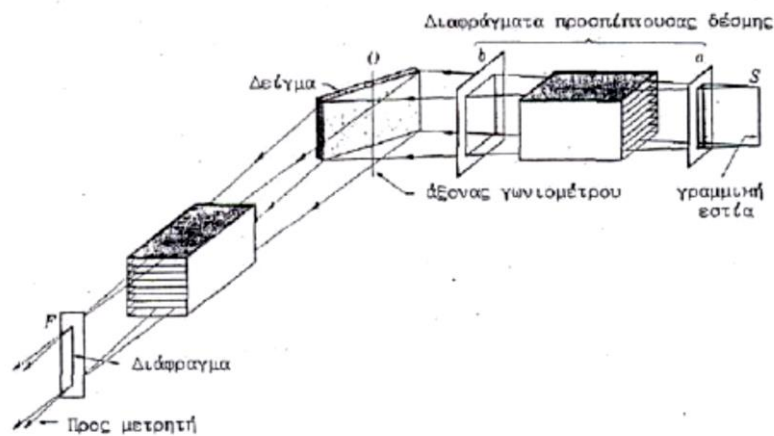


Εικόνα 29: Περίθλαση ακτίνων X από κρύσταλλο (Percsok, Shields, Cairns, & McWilliam, 1980)

Οι κορυφές ενός φάσματος XRD χαρακτηρίζονται από καθορισμένη θέση, χαρακτηριστική ένταση ανάλογα με το υλικό και χαρακτηριστικό σχήμα. Οι εντάσεις των κορυφών σχετίζονται με τον τύπο των ατόμων, τη θέση τους στο κρυσταλλικό πλέγμα και η ποσοτικοποίηση τους δίνει ακριβείς πληροφορίες για το υλικό (Brundle, Evans, & Wilson, 1992). Η συσκευή για μετρήσεις XRD αποτελείται από μία πηγή ακτίνων X, η ακτινοβολία της οποίας συνήθως προέρχεται από μία λυχνία Cu με φίλτρο Ni, ώστε να παρέχει ακτινοβολία με  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ , και από έναν ανιχνευτή στερεάς κατάστασης. Ως πηγή ακτινοβολίας στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε λυχνία χαλκού Cu, εφοδιασμένη με μονοχρωμάτορα, ώστε να παρέχει μονοχρωματική ακτινοβολία  $S (\text{CuK}\alpha)$ , Αυτή, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 30, χτυπά το δείγμα, αφού περάσει από διάφορες διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης (soller slits), όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 31. Αφού χτυπήσει το δείγμα περνάει ξανά από διάταξη ευθυγράμμισης και φτάνει στον ανιχνευτή ο οποίος περιστρέφεται με διπλάσια γωνιακή ταχύτητα  $2\theta$  σε σχέση με το δείγμα  $\theta$ . Ο ανιχνευτής είναι συνήθως ένας απαριθμητής σπινθηρισμού ή ανιχνευτής στερεάς κατάστασης. Η σάρωση γίνεται με βηματισμό που μπορεί να επιλεγεί από το χειριστή. Η δέσμη των ακτίνων που περιθλάται, συλλέγεται μέσω του ανιχνευτή και αναλύεται δίνοντας το τελικό φάσμα περίθλασης αποτυπωμένο στην οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή.



Εικόνα 30: Γεωμετρία Bragg-Brentano (Προκόπος - Χουλιάρας , 2019)



Εικόνα 31: Διάταξη των διαφραγμάτων στο περιθλασόμετρο (Προκόπος - Χουλιάρας , 2019)

#### 5.5.4 Μέτρηση φωτοβολταϊκής απόδοσης μέσω φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC)

Η αξιολόγηση της ημιαγωγικής συμπεριφοράς των δοκιμών που παρασκευάστηκαν έγινε με την χρήση φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC). Η συνολική διάταξη περιλαμβάνει το φωτοηλεκτροχημικό κελί, έναν ποτενσιοστάτη, ένα καταγραφικό και ένα σύστημα δημιουργίας εκπομπής φωτός (χρησιμοποιήθηκε λάμπα βολφραμίου). Το φωτοηλεκτροχημικό κελί είναι ένα γυάλινο διάφανο ποτήρι ζέσεως των 50 mL, εντός του οποίου τοποθετείται ο ηλεκτρολύτης και ο συνδυασμός τριών ηλεκτροδίων: το ηλεκτρόδιο αναφοράς (λευκόχρυσος Pt), το αντίθετο ηλεκτρόδιο (επίσης από λευκόχρυσο Pt) και τέλος, το ηλεκτρόδιο εργασίας που αντικαθίσταται από το δοκίμιο.

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν υδατικό διάλυμα πολυθειανόντων (SPS) που παρασκευάστηκε εργαστηριακά. Για την παρασκευή του διαλύματος ζυγίζονται και τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη 100 ml, 4g NaOH , 3.207g S , 7.807g Na<sub>2</sub>S. Η συγκέντρωση του παρασκευασθέντος διαλύματος σε κάθε συστατικό είναι 1M. Η εξασφάλιση ακριβών μετρήσεων προϋποθέτει την κάλυψη πλήρως της επιφάνειας του προεξέταση δοκιμίου με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Αξίζει να σημειωθεί πως η μέτρηση αυτή είναι καταστρεπτική και στην ακολουθία των πειραματικών μετρήσεων χαρακτηρισμού που έγινε για την παρούσα διπλωματική εργασία τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε μέτρηση στο φωτοηλεκτρικό κελί τελευταία, αφού πρώτα ελήφθησαν μετρήσεις από τις άλλες τεχνικές. Πραγματοποιούνται κυκλικές βολταμετρίες από τα -450 mV έως τα +100 mV: μία υπό φωτισμό 1000W/m<sup>2</sup> για προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας και μία σε απόλυτο σκοτάδι. Η λάμπα βολφραμίου που χρησιμοποιείται συνδυάζεται με φίλτρο αλλά και με ένα κάτοπτρο που οδηγεί την ακτινοβολία στην επιφάνεια του δοκιμίου για την καλύτερη λειτουργία της διάταξης. Για να επιτευχθούν οι συνθήκες σκότους χρησιμοποιείται μαύρο ύφασμα για την κάλυψη του κελιού.



Εικόνα 32: Εργαστηριακή Διάταξη φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC).

## 6. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

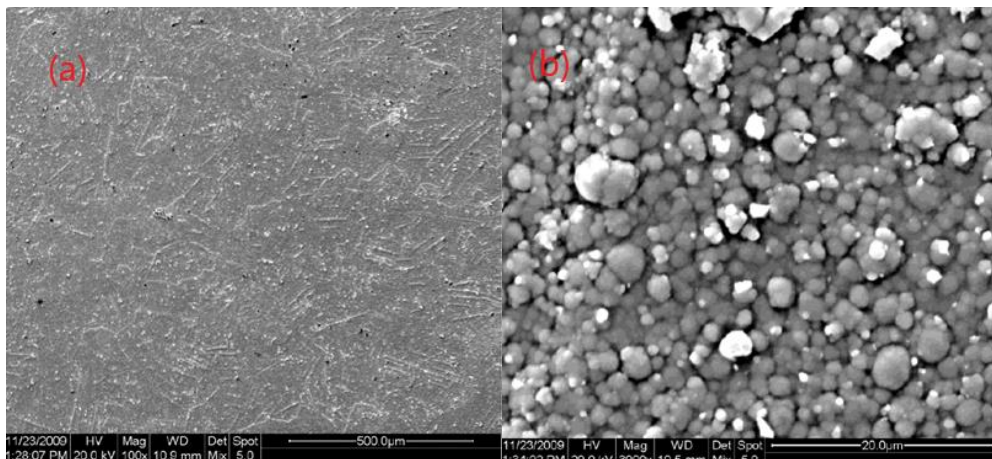
### 6.1 Ανόργανοι ημιαγωγοί CdSe

#### Δείγμα 1a

Το δείγμα 1a παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης  $V=-0.9V$  και χρόνο απόθεσης  $t=45 \text{ min}$ .

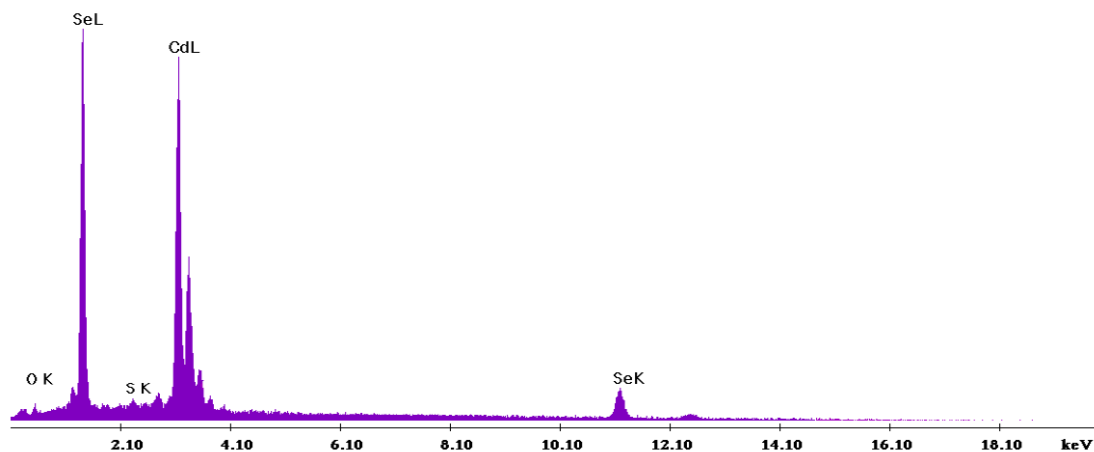
#### Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)- Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

Ελήφθησαν μικρογραφίες του δείγματος σε διάφορες μεγεθύνσεις με την μέθοδο SEM. Στην Εικόνα 33a παρουσιάζεται η μορφολογία της γενικής κάτοψης του δοκιμίου (μεγέθυνση  $\times 100$ ) ενώ στην Εικόνα 33b σε μεγαλύτερη ανάλυση (μεγέθυνση  $\times 3000$ ) εντοπίζονται ομοιόμορφου μεγέθους σφαιρικοί κόκκοι.



Εικόνα 33: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 1a : (a) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση  $\times 100$ ), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση  $\times 3000$ )

Η ανάλυση EDAX του δείγματος (Εικόνα 34) έδειξε την ύπαρξη κατά κύριο λόγο ποσοτήτων Cd, Se και σε πολύ μικρές περιεκτικότητες S και O. Η παρουσία μικρών ποσοτήτων S και O δικαιολογείται εξαιτίας των συστατικών από τα οποία παρασκευάζεται το ηλεκτρολυτικό λουτρό ( $CdSO_4$ ). Στο Πίνακα 5 παρουσιάζεται η % ατομική σύσταση και η % κατά βάρος σύσταση του δοκιμίου. Παρατηρείται χαρακτηριστικά ότι η ατομική αναλογία Cd / Se είναι περίπου 1/1 συνηγορώντας ότι πρόκειται για ένα αντιπροσωπευτικό μορφολογικά απόθεμα CdSe.



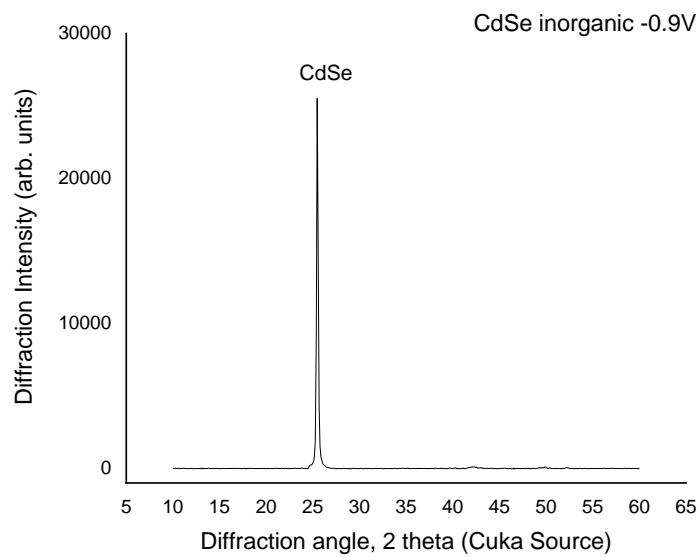
Εικόνα 34: : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1a (CdSe inorganic -0.9V)

Πίνακας 5: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 1a (CdSe inorganic -0.9V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
Cd (L)	60.00	28.54
Se (L)	37.40	29.94
O (K)	2.00	29.43
S (K)	0.60	3.69

#### Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Το φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 35. Παρατηρείται ότι η μοναδική δομή κρυστάλλωσης που εντοπίζεται είναι αυτή του CdSe του κυβικού συστήματος (σφαλερίτη) με κύρια κρυσταλλογραφική διεύθυνση [1 1 1] στις 25° (2θ). Η μορφή του διαγράμματος τόσο ως προς την γωνία όσο και ως προς την ένταση της κορυφής αντιστοιχεί σε καλή κρυστάλλωση του αποθέματος.

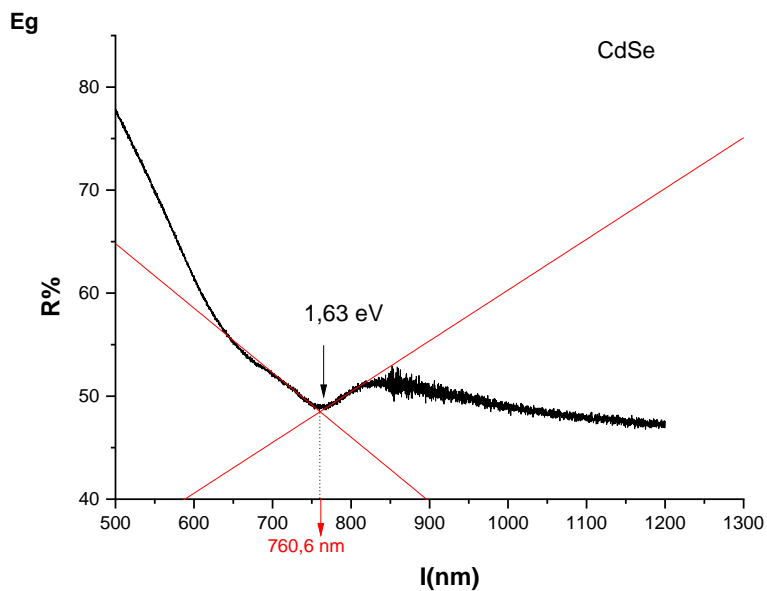


**Εικόνα 35: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 1a (CdSe inorganic -0.9V)**

Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου  $E_g$  (UV-VIS)

Ο προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου για το δείγμα γίνεται με την εφαρμογή της γραφικής παράστασης για εκείνα τα σημεία τα οποία εμφανίζουν ελάχιστο (Εικόνα 36). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του ενεργειακού διακένου σε κάθε δείγμα. Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι  $E_g=1.63$  eV στα 760.6 nm και θα αποτελεί στο εξής την τιμή αναφοράς για τη δομή CdSe που παρασκευάστηκε στα -0.9V.

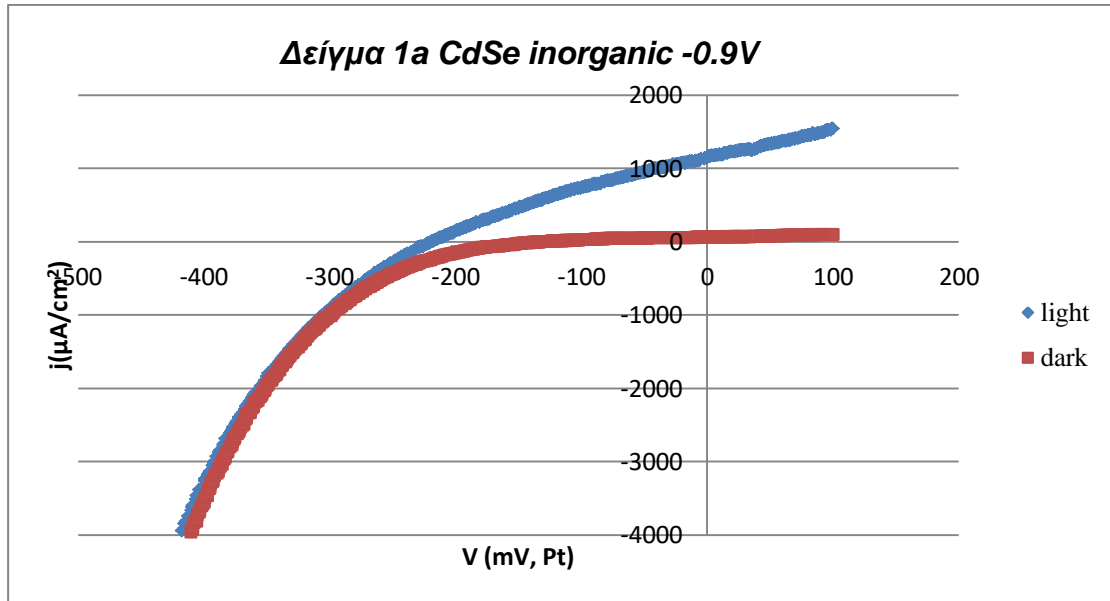




Εικόνα 36: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 1a

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος 1a παρουσιάζεται στην Εικόνα 37. Το εύρος σάρωσης του δυναμικού ήταν από -450 mV έως και +100mV ως προς το ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt) με ρυθμό σάρωσης 10mV/s. Οι συνθήκες αυτές ακολουθήθηκαν στις φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις όλων των δειγμάτων, συνεπώς δεν επαναλαμβάνονται στην ανάλυση που ακολουθεί.



Εικόνα 37: : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 1a (CdSe inorganic -0.9V)

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότερες φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι όπως προκύπτουν από την καμπύλη πόλωσης. Ο συντελεστής πλήρωσης σε αυτό το δείγμα υπολογίζεται  $FF=0.31$  ενώ η φωτοηλεκτροχημική απόδοση είναι  $n=0.078\%$ . Το φωτόρευμα είναι ανοδικό, ενδεικτικό ημιαγωγού τύπου-n.

Πίνακας 6: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 1a (CdSe inorganic -0.9V )

Δοκίμιο	Voc (mV)	Isc (μA)	Vm(mV)	Im(μA)	Pm=Im*Vm	FF	n(%)
1a	-219.1	1299.6	-122.5	720.6	-88239.0	0.310	0.078

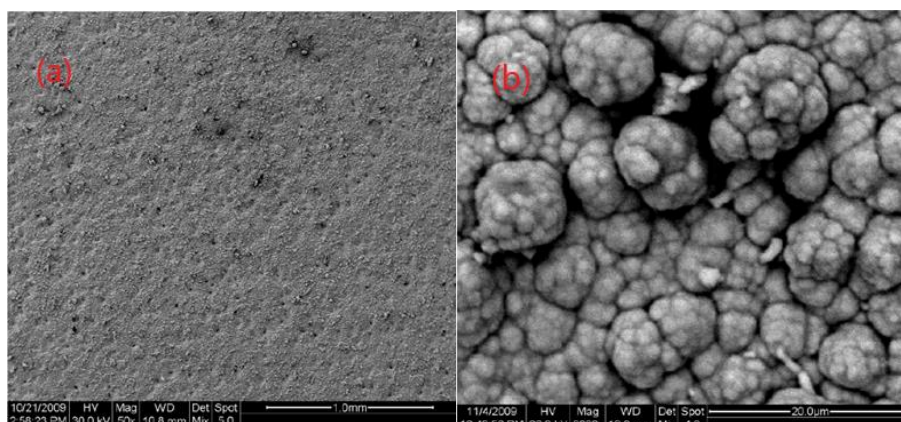
### Δείγμα 1b

Το δείγμα 1b παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης  $V=-1V$  και χρόνο απόθεσης  $t=30\text{ min}$ .

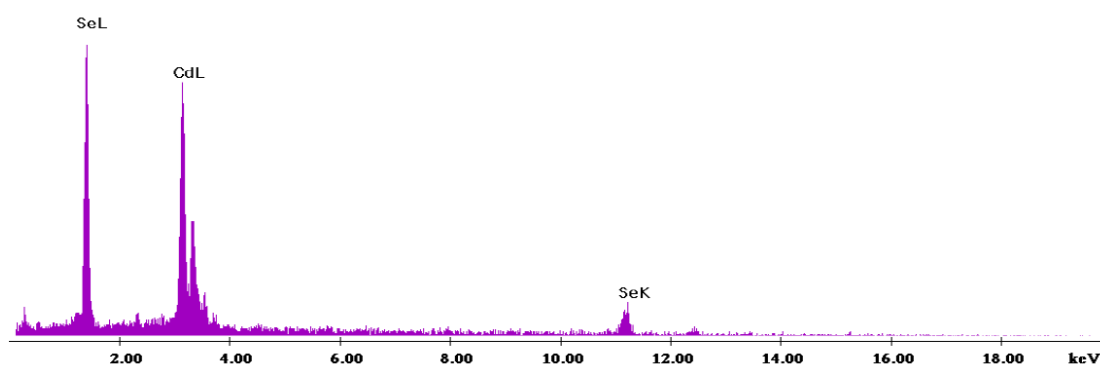
### Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)- Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

Ελήφθησαν μικρογραφίες του δείγματος σε διάφορες μεγεθύνσεις με την μέθοδο SEM. Στην Εικόνα 38a παρουσιάζεται η μορφολογία της γενικής κάτοψης του δοκιμίου

(μεγάθυση x100) ενώ στην Εικόνα 38b σε μεγαλύτερη ανάλυση (μεγέθυση x3000) εντοπίζονται ομοιόμορφου μεγέθους σφαιρικοί κόκκοι.



Εικόνα 38: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 1b: (a) Γενική κάτοψη (μεγέθυση x100), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυση x 3000)



Εικόνα 39: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1b (CdSe inorganic -1V)

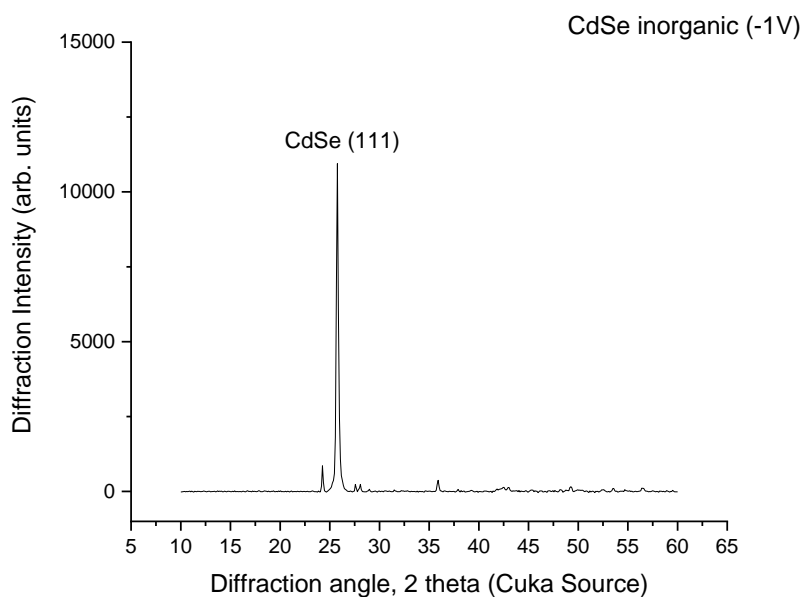
Η ανάλυση EDAX του δείγματος (Εικόνα 39) έδειξε την ύπαρξη κατά κύριο λόγο ποσοτήτων Cd, Se και σε πολύ μικρές περιεκτικότητες S και O. Παρατηρείται ότι η ατομική αναλογία Cd:Se είναι περίπου 1:1. Στο Πίνακα 7 παρουσιάζεται η % ατομική σύσταση και η % κατά βάρος σύσταση του δοκιμίου. Οι μικρές διαφοροποιήσεις των αποτελεσμάτων μεταξύ του δείγματος 1a και 1b οδηγούν στο συμπέρασμα πως δεν υπάρχουν σημαντικές μορφολογικές διαφορές ανάμεσα στα αποθέματα.

Πίνακας 7: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 1b (CdSe inorganic -1V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
Cd (L)	55.88	46.99
Se (L)	44.12	53.01

#### Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Το φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 40. Παρατηρείται ότι η μοναδική δομή κρυστάλλωσης που εντοπίζεται είναι αυτή του CdSe του κυβικού συστήματος (σφαλερίτη) με κύρια κρυσταλλογραφική διεύθυνση [1 1 1] στις 25° (2θ). Η μορφή του διαγράμματος τόσο ως προς την γωνία όσο και ως προς την ένταση της κορυφής αντιστοιχεί σε καλή κρυστάλλωση του αποθέματος.

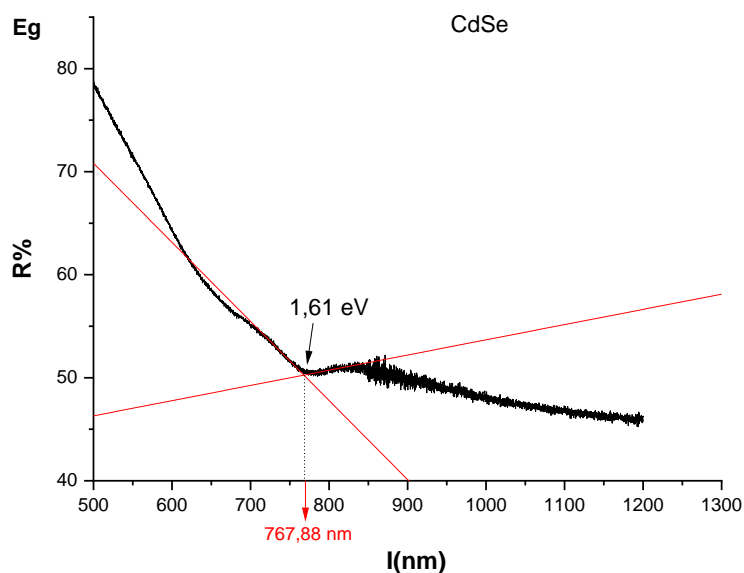


Εικόνα 40: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 1b (CdSe inorganic -1V)

#### Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου E<sub>g</sub> (UV-VIS)

Ο προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου για το δείγμα γίνεται με την εφαρμογή της γραφικής παράστασης για εκείνα τα σημεία τα οποία εμφανίζουν ελάχιστο (Εικόνα 41). Η

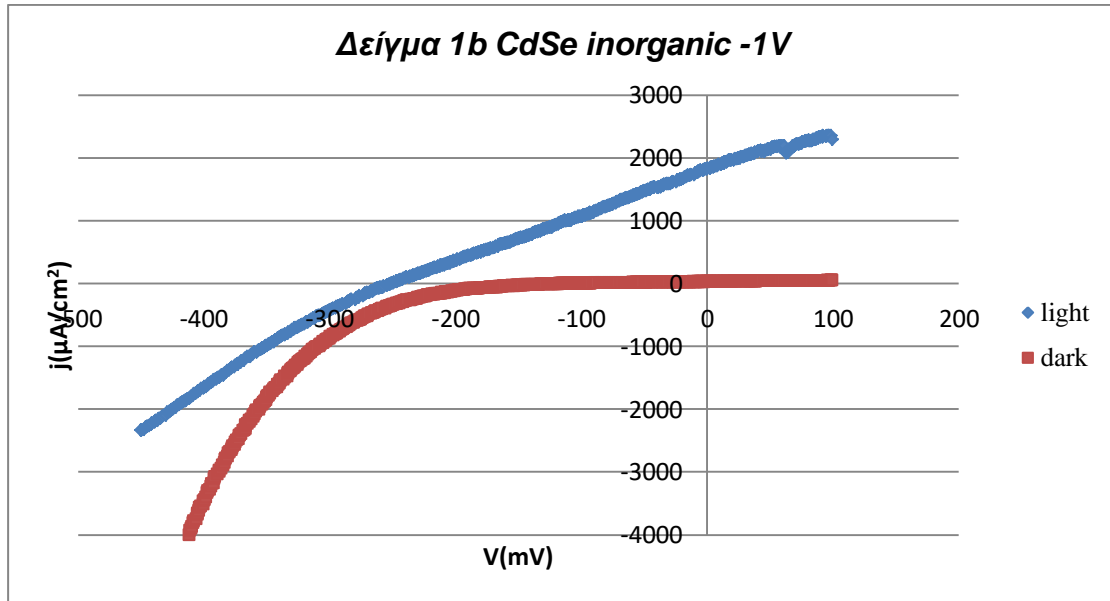
τιμή του ενεργειακού διακένου είναι  $E_g=1.61$  eV στα 767.9 nm και θα αποτελεί στο εξής την τιμή αναφοράς για τη δομή CdSe που παρασκευάστηκε στα -1V.



Εικόνα 41: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 1b

#### Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Σε σύγκριση με την αντίστοιχη καμπύλη πόλωσης του δείγματος 1a παρουσιάζει ανάλογη μορφή όμως η ένταση της πυκνότητας ρεύματος παρουσιάζεται ενισχυμένη γεγονός που αντιστοιχεί σε καλύτερη ημιαγωγίμη συμπεριφορά.



Εικόνα 42: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 1b (CdSe inorganic -1V)

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότερες φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι όπως προκύπτουν από την καμπύλη πόλωσης. Ο συντελεστής πλήρωσης σε αυτό το δείγμα υπολογίζεται  $FF=0.25$  ενώ η φωτοηλεκτροχημική απόδοση είναι  $n=0.113\%$ . Οι τιμές αυτές επαληθεύουν την ενισχυμένη ημιαγωγική συμπεριφορά σε σχέση με το δοκίμιο 1a και επομένως η αύξηση της τάσης στα -1V κατά την παρασκευή του ανόργανου ημιαγωγού βελτιώνει τα χαρακτηριστικά του.

Πίνακας 8: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 1b (CdSe inorganic -1V)

Δοκίμιο	Voc (mV)	Isc (μA)	Vm(mV)	Im(μA)	Pm=Im*Vm	FF	n(%)
1b	-251.5	2069.5	-117.4	1092.8	-128296.6	0.247	0.113

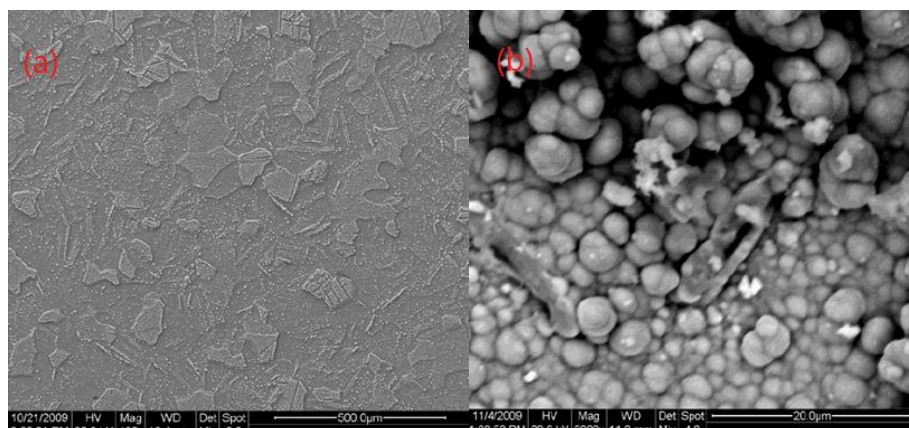
### Δείγμα 1c

Το δείγμα 1c παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης  $V=-1.1V$  και χρόνο απόθεσης  $t=30\text{ min}$ .

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

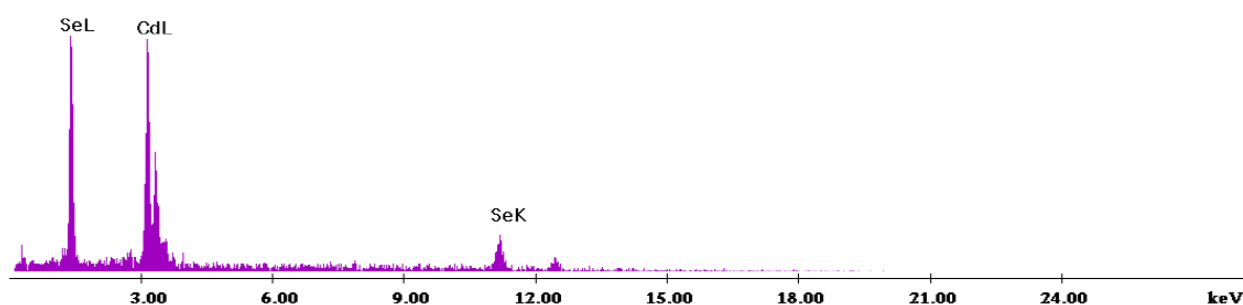
Ελήφθησαν μικρογραφίες του δείγματος σε διάφορες μεγεθύνσεις με την μέθοδο SEM. Στην Εικόνα 43a παρουσιάζεται η μορφολογία της γενικής κάτοψης του δοκιμίου

(μεγέθυνση x100) ενώ στην Εικόνα 43b σε μεγαλύτερη ανάλυση (μεγέθυνση x3000) εντοπίζονται διαφορετικού μεγέθους σφαιρικοί κόκκοι.



Εικόνα 43: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 1c : (a) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση x100), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 3000)

Η ανάλυση EDAX του δείγματος (Εικόνα 44) έδειξε την ύπαρξη κατά κύριο λόγο ποσοτήτων Cd, Se. Παρατηρείται ότι η ατομική αναλογία Cd:Se είναι περίπου 1:2 γεγονός που αποδίδεται στην απόθεση στοιχειακού καθαρού Se. Στο Πίνακα 9 παρουσιάζεται η % ατομική σύσταση και η % κατά βάρος σύσταση του δοκιμίου.



Εικόνα 44: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1c (CdSe inorganic -1.1V)

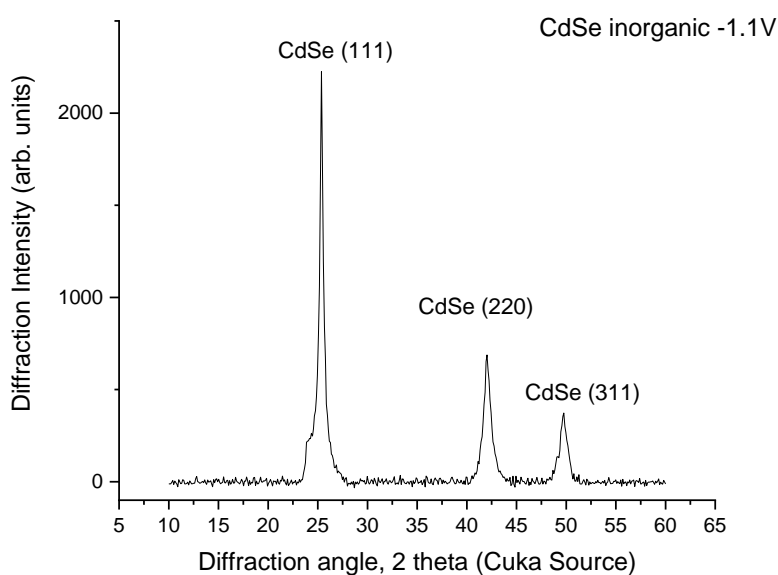
Πίνακας 9: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 1c (CdSe inorganic -1.1 V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
Cd (L)	44.44	35.98
Se (L)	55.56	64.02

### Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Το γράφημα της ανάλυσης XRD του δοκιμίου παρουσιάζει μία κύρια κορυφή με προσανατολισμό (1 1 1) κυβικής δομής που αντιστοιχεί στη δομή CdSe. Εντοπίζονται όμως και άλλες δύο κορυφές που αντιστοιχούν σε κυβική δομή CdSe με κύριους προσανατολισμούς κρυστάλλωσης (220) και (311) στις  $42^\circ$  και  $49.7^\circ$  αντίστοιχα.

Η ένταση της κύριας κορυφής είναι μικρότερη σε σχέση με τα δείγματα 1a και 1b υποδηλώνοντας μικρότερη έκταση κρυστάλλωσης.

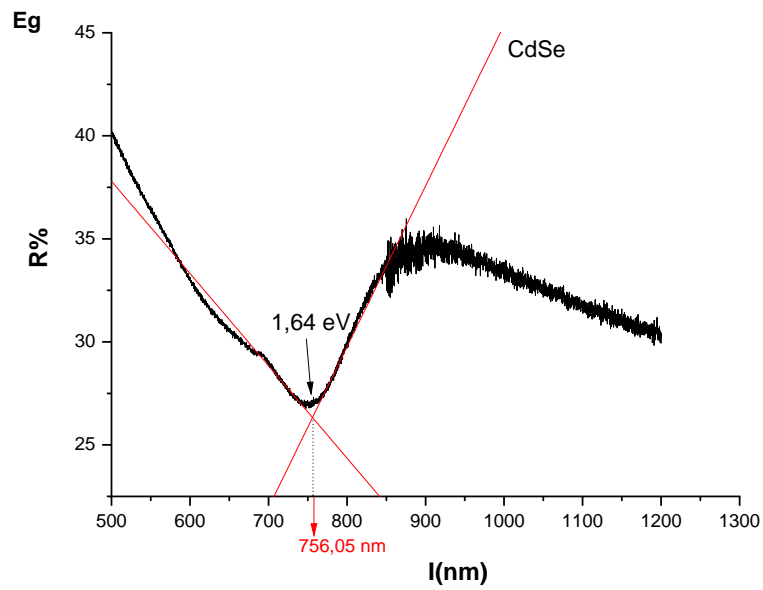


Εικόνα 45 :Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 1c (CdSe inorganic -1.1 V)

### Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου $E_g$ (UV-VIS)

Ο προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου για το δείγμα γίνεται με εφαρμογή στη καμπύλη φασματοφωτομετρίας τεχνική γραφικού προσδιορισμού (Εικόνα 46). Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι  $E_g=1.64$  eV στα 756.05 nm και θα αποτελεί στο εξής την τιμή αναφοράς για τη δομή CdSe που παρασκευάστηκε στα -1.1 V.

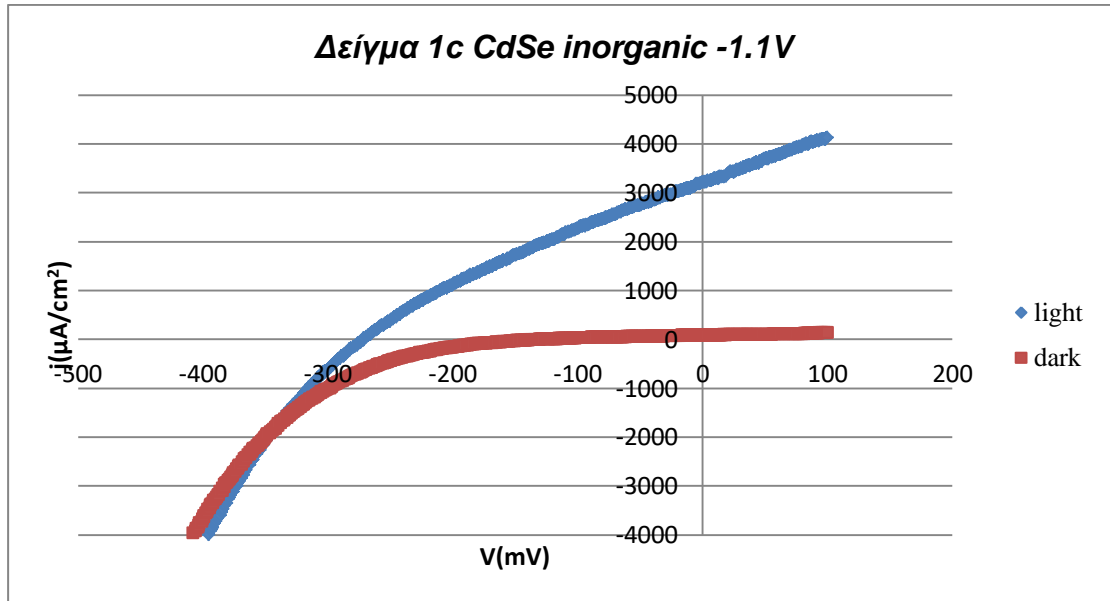




Εικόνα 46: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 1c

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος 1c παρουσιάζεται στην Εικόνα 47. Σε σύγκριση με την αντίστοιχες καμπύλες πόλωσης των δειγμάτων που προετοιμάστηκαν σε θετικότερες τιμές συνεχούς τάσης (1a, 1b) παρουσιάζει ανάλογη μορφή με την ένταση της πυκνότητας ρεύματος να εντοπίζεται ενισχυμένη γεγονός που αντιστοιχεί σε καλύτερη ημιαγωγική συμπεριφορά.



Εικόνα 47: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 1c (CdSe inorganic -1.1V)

Ο Πίνακας 10 παρουσιάζει συνοπτικά οι κυριότερες φωτοηλεκτροχημικές παράμετρος που προκύπτουν από την καμπύλη πόλωσης. Ο συντελεστής πλήρωσης σε αυτό το δείγμα υπολογίζεται  $FF=0.30$  ενώ η φωτοηλεκτροχημική απόδοση είναι  $\eta=0.260\%$ . Οι τιμές αυτές δείχνουν την ενισχυμένη ημιαγωγική συμπεριφορά του δοκιμίου σε σχέση με τα άλλα δοκίμια της ίδιας σειράς. Συνεπώς, μπορούμε να πούμε ότι η μετατόπιση της τάσης απόθεσης σε αρνητικότερες τιμές, φαίνεται να βελτιώνει τα φωτοηλεκτρικά χαρακτηριστικά του ημιαγωγού.

Πίνακας 10: : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 1c (CdSe inorganic -1.1V )

Δοκίμιο	$V_{oc}$ (mV)	$I_{sc}$ ( $\mu A$ )	$V_m$ (mV)	$I_m$ ( $\mu A$ )	$P_m=I_m*V_m$	FF	$\eta$ (%)
1c	-271.4	3638.6	-148.9	1976.9	-294180.5	0.298	0.260

## 6.2 Υβριδικοί ημιαγωγοί CdSe με σορβικό κάλιο

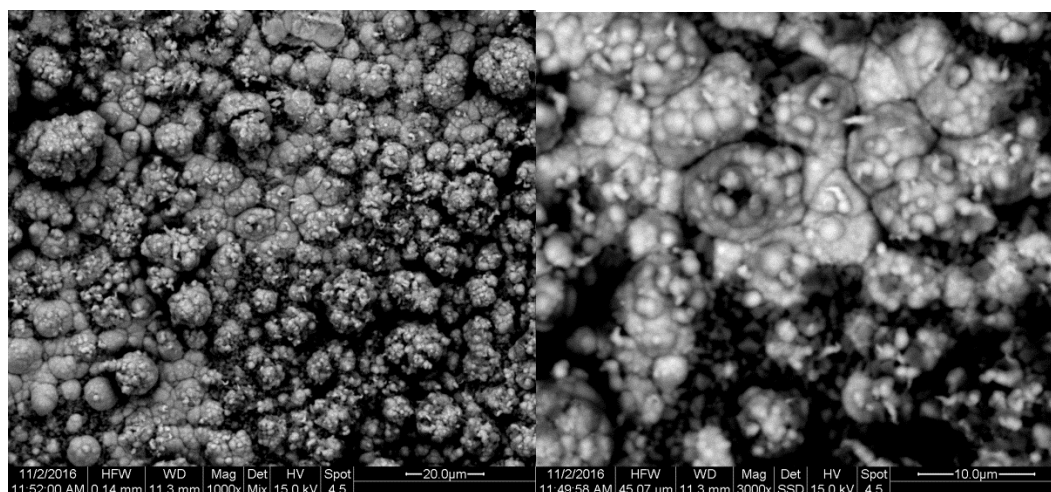
Τα δείγματα υβριδικών ημιαγωγών CdSe με σορβικό κάλιο ανήκουν στη Σειρά 2 των δοκιμών που προετοιμάστηκαν. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού ανά δείγμα παρουσιάζονται παρακάτω.

### Δείγμα 2a

Το δείγμα 2a παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης  $V=-0.9V$  και χρόνο απόθεσης  $t=45$  min, με πρόσθετο σορβικού καλίου.

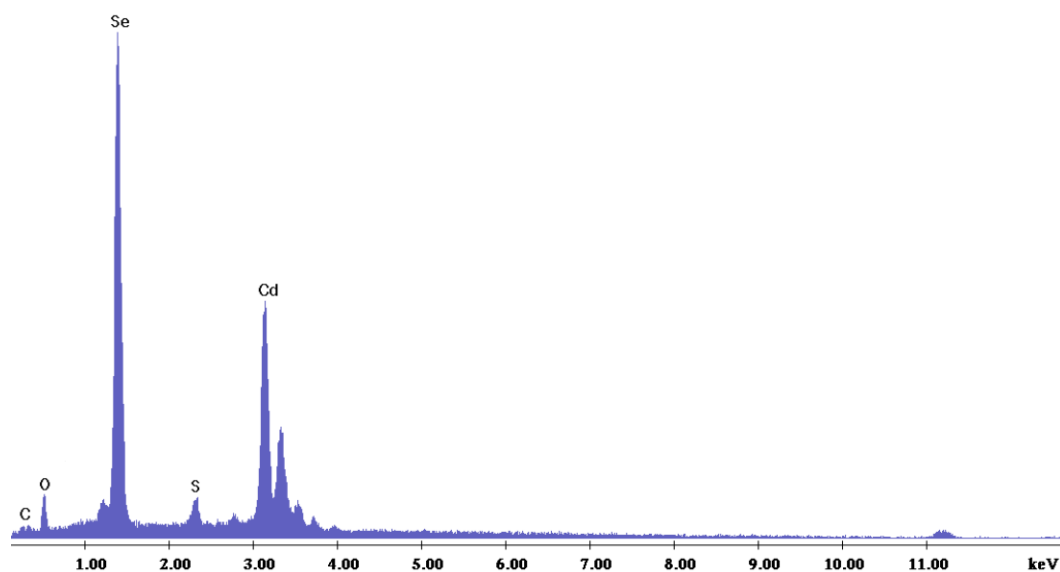
### Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)- Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

Οι μικρογραφίες ηλεκτρονική μικροσκοπίας του δείγματος παρουσιάζονται στην Εικόνα 48. Η γενική κάτοψη του δείγματος (Εικόνα 48 (a)) παρουσιάζει ανομοιομορφία δομής με αρκετές σκουρόχρωμες περιοχές οι οποίες αποδίδονται σε ενσωμάτωση στη δομή συστατικών του οργανικού άλατος. Η μεγέθυνση (Εικόνα 48 (b) ) αποκαλύπτει τη τοπική επιφανειακή μορφολογία του υμενίου, το οποίο χαρακτηρίζεται από μικρού και μεγαλύτερου μεγέθους κόκκους πυκνής δομής.



Εικόνα 48: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 2a: (a) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση x1000), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 3000)

Η ανάλυση EDAX του δείγματος παρουσιάζεται στο διάγραμμα της Εικόνας 49. Εντοπίζονται κορυφές Se, Cd υψηλότερης έντασης από τις κορυφές C, O και S. Τα αυξημένα ποσοστά C και O στην ατομική αναλογία, σε σχέση με τα αντίστοιχα για τα ανόργανα δείγματα, είναι ενδεικτικά της συνύπαρξης των ιόντων του σορβικού άλατος με το CdSe. Η ατομική αναλογία Cd:Se είναι 1:1.6 και επομένως κατά την απόθεση υπάρχει και στοιχειακό Se στο υμένιο.



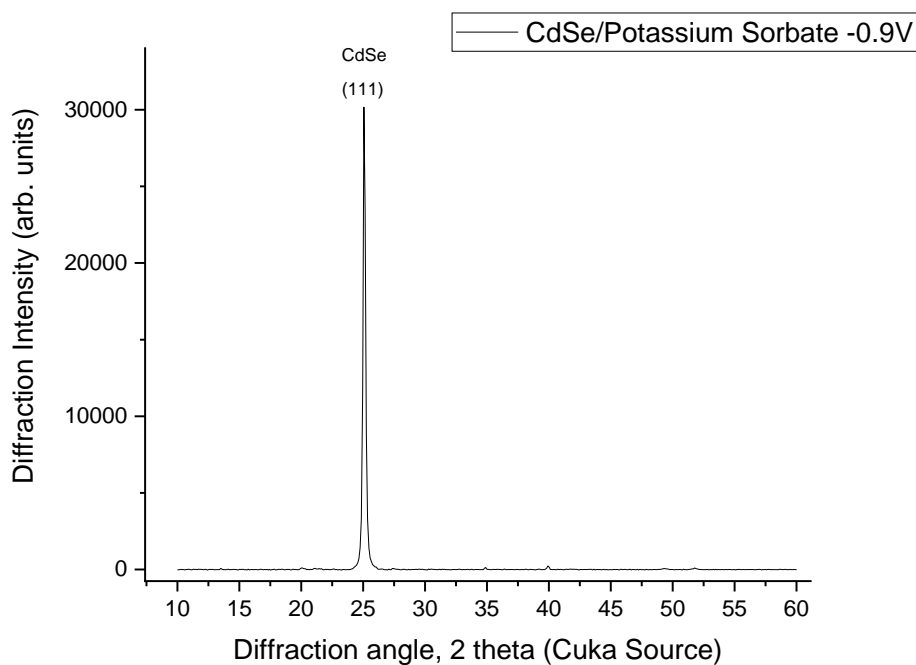
Εικόνα 49: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2a (CdSe/Potassium Sorbate -0.9V)

Πίνακας 11: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 2a (CdSe inorganic -0.9V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
Cd (L)	44.67	26.45
Se (K)	46.23	42.13
C(K)	1.52	8.12
O(K)	4.12	19.56
S(K)	3.46	3.74

#### Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

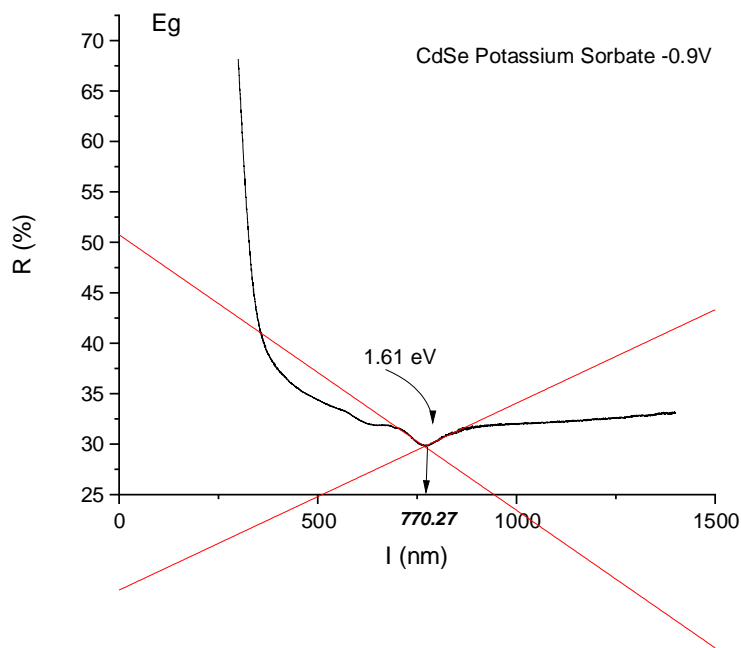
Το διάγραμμα XRD του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 50. Εντοπίζεται με πολύ υψηλή ένταση η κορυφή κυβικής δομής CdSe με κύριο προσανατολισμό (1 1 1) στις 25°. Η υψηλή ένταση της κύριας κορυφής είναι ενδεικτική του υψηλού επιπέδου κρυστάλλωσης του συγκεκριμένου δείγματος.



Εικόνα 50: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 2a (CdSe/Potassium Sorbate -0.9V)

#### Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου $E_g$ (UV-VIS-NIR)

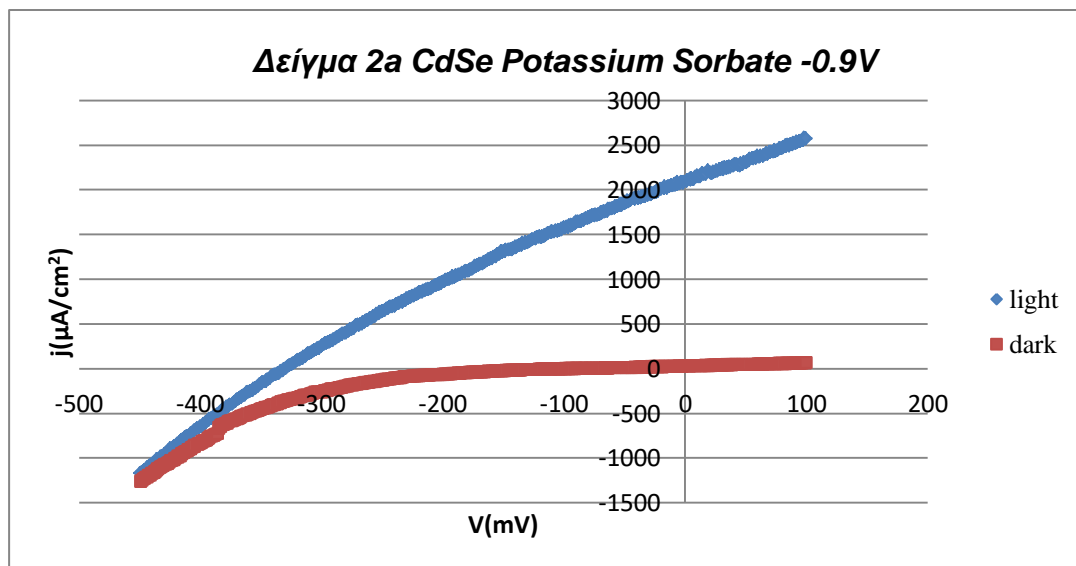
Το ενεργειακό διάκενο του δείγματος προσδιορίζεται γραφικά από τη καμπύλη πόλωσης (Εικόνα 51) και υπολογίζεται σε 1.61 eV στα 770.27 nm. Η τιμή αυτή είναι συμβατή με τη τιμή του ενεργειακού διακένου του καθαρού ανόργανου CdSe.



Εικόνα 51: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 2a

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος 2a παρουσιάζεται στην Εικόνα 52. Η μορφή της καμπύλης είναι ανάλογη του δείγματος CdSe-ανόργανο -0.9 V (δείγμα 1a).



Εικόνα 52: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 2a (CdSe Potassium Sorbate -0.9V)

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος. Ο συντελεστής πλήρωσης υπολογίζεται  $FF=0.29$  και η απόδοση  $n=0.199$ , βελτιωμένη από το αντίστοιχο δείγμα 1a (0.078%). Φαίνεται ότι η ύπαρξη του οργανικού πρόσθετου να ενισχύει σε κάποιο βαθμό τον ημιαγώγιμο χαρακτήρα n-τύπου του CdSe.

Πίνακας 12: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 2a (CdSe ottasium Sorbate -0.9 V)

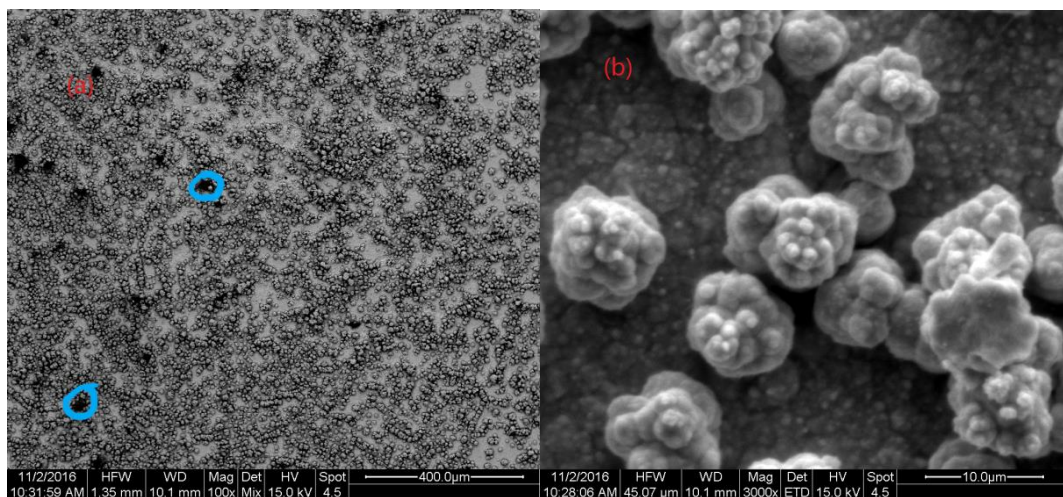
Δοκίμιο	Voc (mV)	Isc (μA)	Vm(mV)	Im(μA)	Pm=Im*Vm	FF	n(%)
2a	-330.2	2364.2	-169.7	1329.8	-225592.5	0.289	0.199

### Δείγμα 2b

Το δείγμα 2b παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης  $V=-1V$  και χρόνο απόθεσης  $t=30$  min, με πρόσθετο σορβικού καλίου.

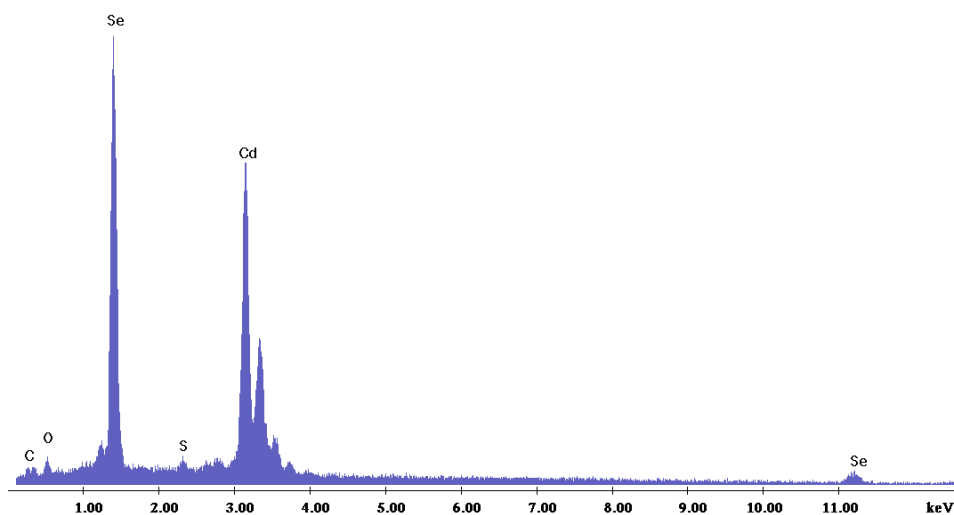
#### Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)- Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

Οι μικρογραφίες του δείγματος παρουσιάζουν σχετικές διαφορές με τις αντίστοιχες του δείγματος 1b (CdSe ανόργανο -1V) ως προς τη μορφολογία των σχηματιζόμενων κόκκων. Η γενική κάτοψη του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 53a ενώ η σε υψηλότερη ανάλυση στην Εικόνα 53b παρατηρείται η μορφολογία των κόκκων. Το δείγμα χαρακτηρίζεται από σχετική ομοιομορφία και από κόκκους μικρού συγκριτικά μεγέθους κόκκους. Στη κάτοψη παρατηρούνται μικρής έκτασης στίγματα μαύρου χρώματος συμβατά με την ύπαρξη φάσης άνθρακα.



Εικόνα 53: : Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 2b : (α) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση x100), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 3000)

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDAX παρουσιάζονται στην Εικόνα 54. Εκτός του εντοπισμού Se, Cd, με μικρής έντασης κορυφή εντοπίζεται C και O. Η ύπαρξη C στην επιφάνεια οφείλεται στην επίδραση του οργανικού άλατος που είχε προστεθεί κατά τη διάρκεια της απόθεσης.



Εικόνα 54: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2b (CdSe/Potassium Sorbate -1V)

Ο Πίνακας 13 παρουσιάζει τη στοιχειακή ανάλυση του δείγματος. Ειδικότερα παρατηρείται ότι η ατομική αναλογία Cd:Se είναι περίπου 1:2, κάτι το οποίο είναι συμβατό με την ύπαρξη στοιχειακού Se στο απόθεμα. Επίσης το ποσοστό του C είναι > 6 %At και οφείλεται στην παρουσία του σορβικού καλίου.

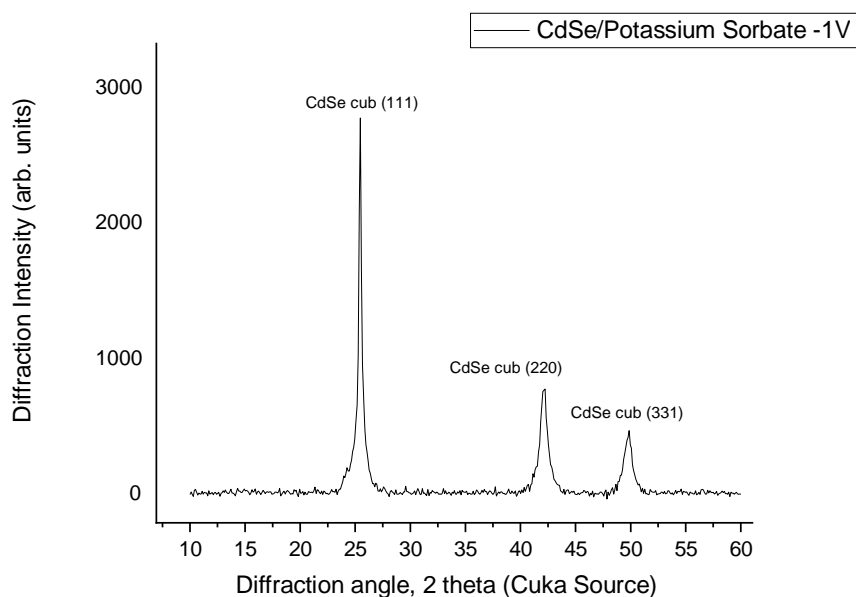


Πίνακας 13: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 2b (CdSe inorganic -1V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
Cd (L)	40.22	28.22
Se (K)	56.82	56.74
C(K)	1.01	6.61
O(K)	1.48	7.78
S(K)	0.47	1.15

Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

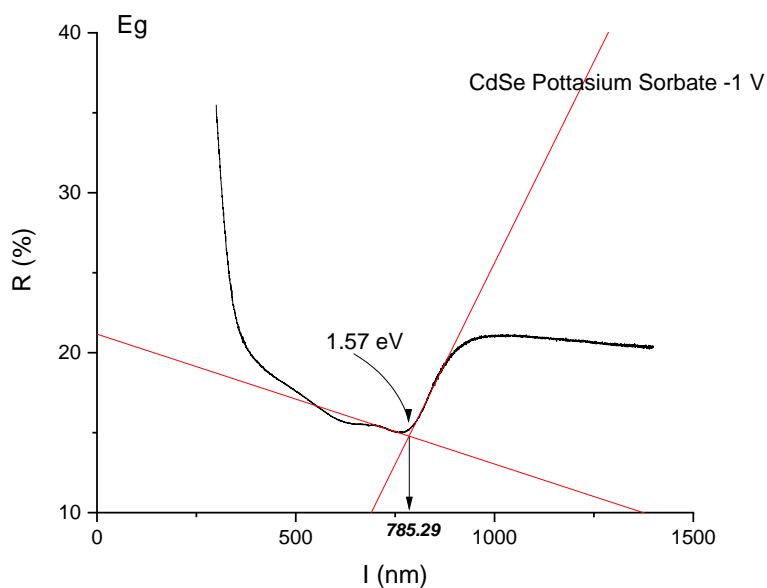
Το γράφημα της ανάλυσης XRD του δοκιμίου (Εικόνα 55) παρουσιάζει μία κύρια κορυφή με προσανατολισμό (1 1 1) κυβικής δομής που αντιστοιχεί στη δομή CdSe. Λόγω της χαμηλής έντασης της κύριας (111) κορυφής του κυβικού CdSe, εμφανίζονται και οι δευτερεύουσες (220) και (311) κορυφές στις 42° (2θ) και 49° (2θ), αντίστοιχα.



Εικόνα 55: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 2b (CdSe/Potassium Sorbate -1V)

### Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου $E_g$ (UV-VIS)

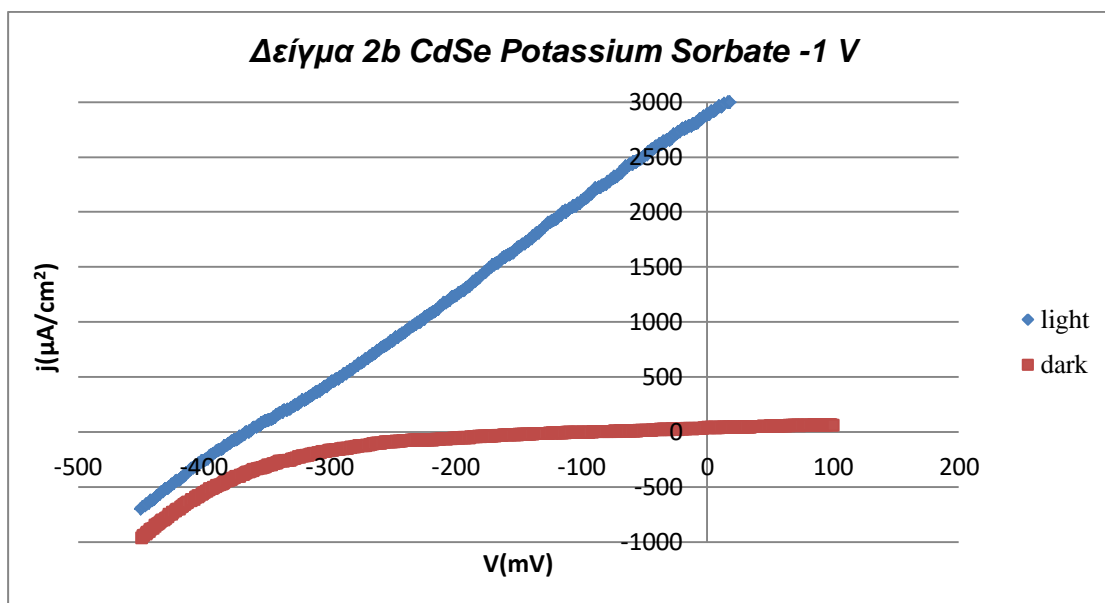
Ο προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου για το δείγμα γίνεται με εφαρμογή στη καμπύλη φασματοφωτομετρίας τεχνικής γραφικού προσδιορισμού (Εικόνα 56). Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι  $E_g=1.57$  eV στα 785.3 nm, τιμή ελαφρώς μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη του καθαρού CdSe.



Εικόνα 56: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 2b

### Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος 2b παρουσιάζεται στην Εικόνα 57.



Εικόνα 57: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 2b (CdSe Potassium Sorbate -1V)

Οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων του δείγματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 14. Παρατηρείται η τιμή  $I_{sc}$  να είναι σχετικά αυξημένη, κοντά στα 3300  $\mu A$ , σε σχέση με το αντίστοιχο δοκίμιο CdSe-ανόργανο. Η απόδοση εμφανίζεται περίπου κοντά στο 0.26 %.

Πίνακας 14: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 2b (CdSe potassium Sorbate -1V)

Δοκίμιο	$V_{oc}$ (mV)	$I_{sc}$ ( $\mu A$ )	$V_m$ (mV)	$I_m$ ( $\mu A$ )	$P_m = I_m * V_m$	FF	$\eta$ (%)
2b	-364.1	3268.0	-173.0	1688.2	-292082.1	0.246	0.258

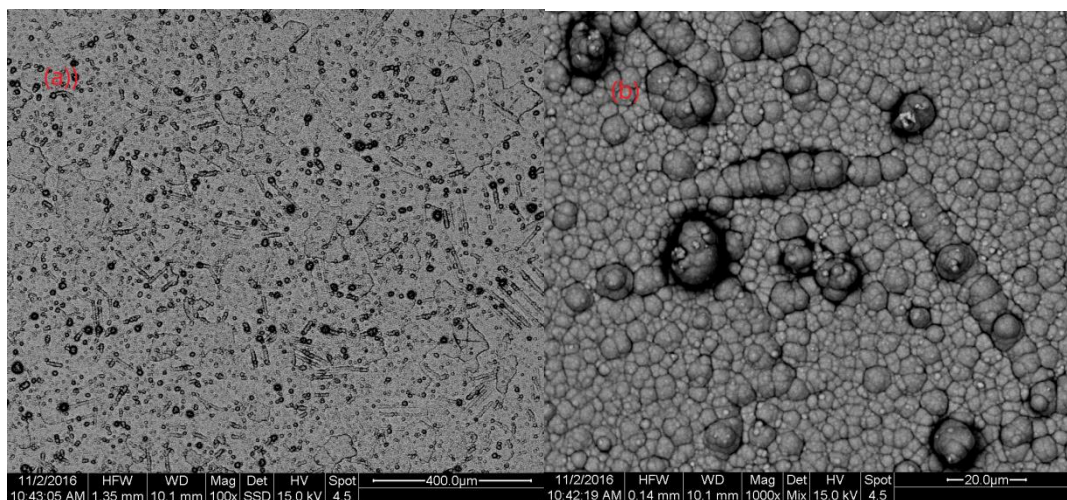
### Δείγμα 2c

Το δείγμα 2c παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης  $V = -1.1V$  και χρόνο απόθεσης  $t = 30$  min, με πρόσθετο σορβικού καλίου.

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

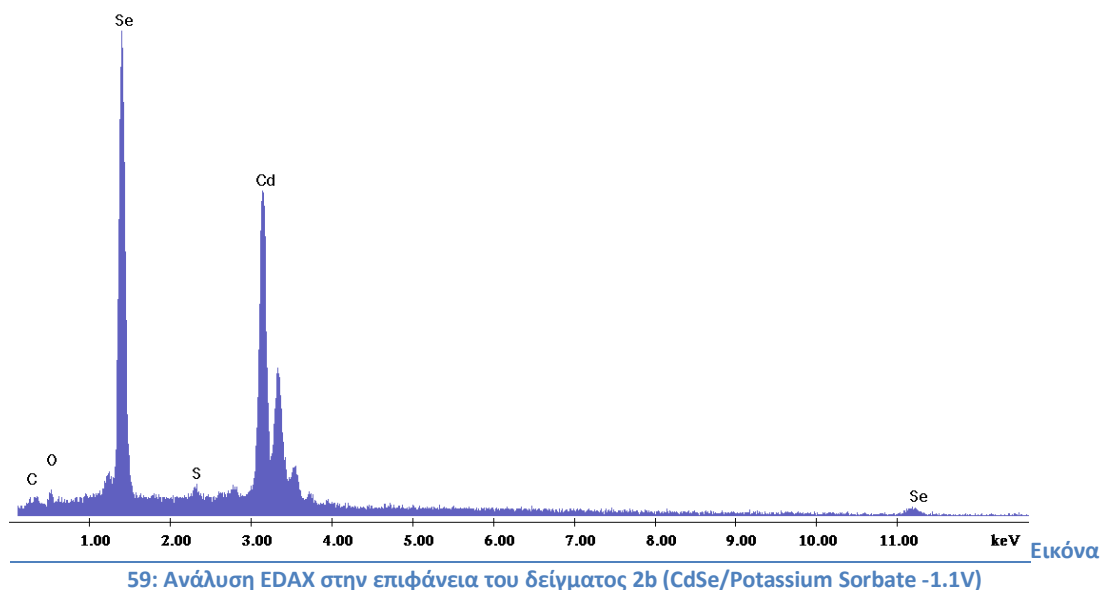
Στο δείγμα 2c ελήφθησαν με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου οι μικρογραφίες της δομής του, οι οποίες παρουσιάζονται στην Εικόνα 58. Στη γενική κάτοψη (Εικόνα 58a) παρατηρείται ομοιόμορφη δομή που χαρακτηρίζεται από σφαιρικούς κόκκους μικρούς μεγέθους. Διακρίνονται περιοχές μαύρου χρωματισμού συμβατές με την παρουσία άνθρακα ή/και οξειδίων. Στην μεγέθυνση (Εικόνα 58 b) διακρίνεται η σφαιρική μορφή των

κόκκων και η ομοιομορφία του μεγέθους τους. Τα μαύρα σημεία που έχουν εντοπιστεί στην κάτοψη αποτελούνται από κόκκους μεγαλύτερου μεγέθους με «μαύρο» περίβλημα.



Εικόνα 58: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 2c : (a) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση x100), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 1000)

Η στοιχειακή ανάλυση EDAX του δείγματος φαίνεται στην Εικόνα 59. Παρατηρούνται όπως και στο δείγμα 2b κορυφές που αντιστοιχούν σε Se, Cd, O, και C. Οι κορυφές που αντιστοιχούν σε C και O ερμηνεύονται από την παρουσία σορβικού καλίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό κατά τη διάρκεια της απόθεσης και αντιστοιχούν πιθανά στις μαύρες περιοχές των μικρογραφιών είτε υπό τη μορφή οξειδίων είτε υπό τη μορφή άνθρακα.



59: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2b (CdSe/Potassium Sorbate -1.1V)

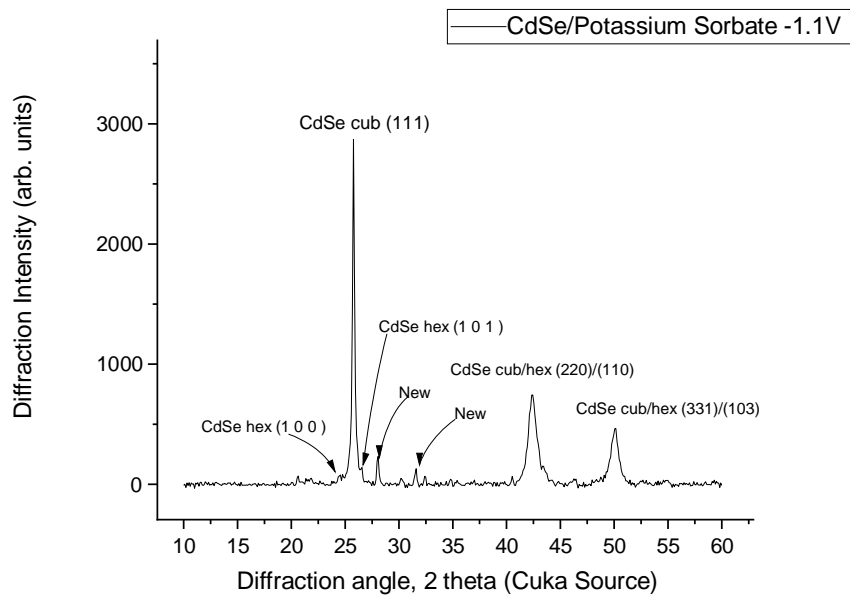
Ο Πίνακας 15 παρουσιάζει τη στοιχειακή ανάλυση του δείγματος. Ειδικότερα παρατηρείται ότι η ατομική αναλογία Cd:Se είναι περίπου 1:1.45, κάτι το οποίο είναι συμβατό με την ύπαρξη στοιχειακού Se στο απόθεμα. Συγκριτικά η αναλογία αυτή είναι μικρότερη από το την αντίστοιχη του δείγματος 2b γεγονός που δηλώνει την καλύτερη κρυστάλλωση CdSe σε αυτό το δείγμα. Επίσης το ποσοστό του C είναι > 7 %At και οφείλεται στην παρουσία του σορβικού καλίου.

Πίνακας 15: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 2c (CdSe Potassium Sorbate -1.1V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
Cd (L)	48.30	33.79
Se (K)	48.09	47.90
C(K)	1.16	7.62
O(K)	1.90	9.35
S(K)	0.55	1.34

#### Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

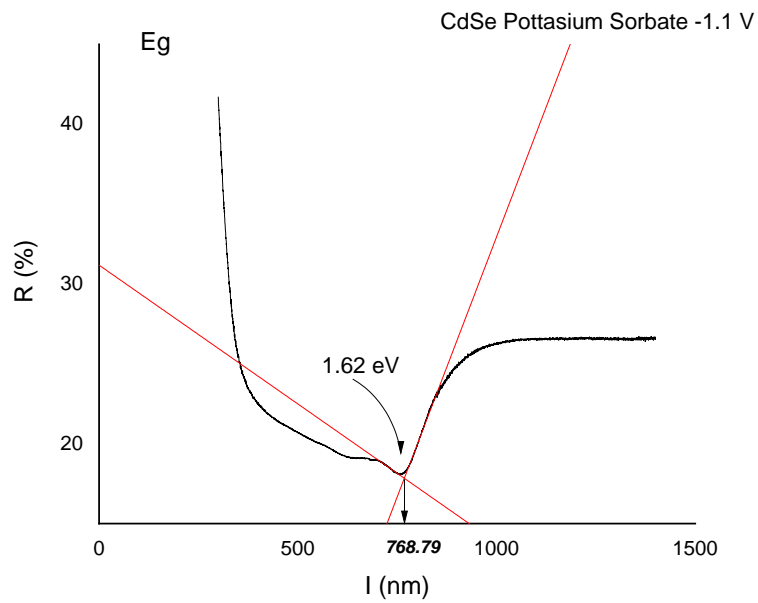
Το γράφημα της ανάλυσης XRD του δοκιμίου (Εικόνα 60) παρουσιάζει μία κύρια κορυφή με προσανατολισμό (111) κυβικής δομής που αντιστοιχεί στη δομή CdSe και έντασης ανάλογης του δοκιμίου 2b. Εντοπίζονται επιπλέον οι κορυφές που αντιστοιχούν σε κυβική και εξαγωνική δομή CdSe με κύριους προσανατολισμούς κρυστάλλωσης cub (220)/ hex (110) και cub (311) / hex (103) στις  $42^\circ$  ( $2\theta$ ) και  $49^\circ$  ( $2\theta$ ) αντίστοιχα. Νέες κορυφές μικρής έντασης εντοπίζονται και αντιστοιχούν στην εξαγωνική δομή CdSe (hex (1 0 1) hex (1 0 0) ) και ορισμένες που φαίνεται να αντιστοιχούν σε κάποια νέα δομή (Εικόνα 60, κορυφές new).



Εικόνα 60: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 2c (CdSe/Potassium Sorbate -1.1V)

Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου  $E_g$  (UV-VIS)

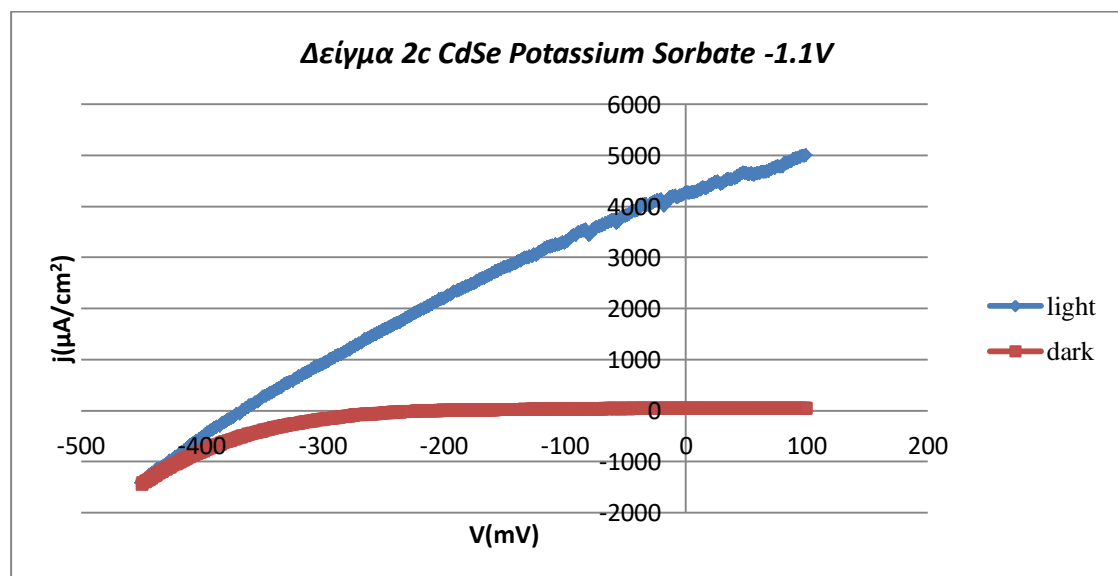
Ο προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου για το δείγμα γίνεται με εφαρμογή στη καμπύλη φασματοφωτομετρίας, τεχνικής γραφικού προσδιορισμού (Εικόνα 61). Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι  $E_g=1.62$  eV στα 768.8 nm, τιμή αντίστοιχη με την ημιαγώγιμη δομή CdSe.



Εικόνα 61: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμο 2c

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 62. Η μορφή της καμπύλης είναι ανάλογη των υπολοίπων δειγμάτων της σειράς με εμφανώς μεγαλύτερες τιμές.



Εικόνα 62 Καμπύλη πόλωσης δείγματος 2c (CdSe Potassium Sorbate -1.1V)

Οι φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 16, η ένταση τους ρεύματος, ο συντελεστής πλήρωσης και η απόδοση εμφανίζονται με αυξημένες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες των υπολοίπων δειγμάτων της σειράς. Η απόδοση φτάνει το 0.44% ενώ ο συντελεστής πλήρωσης  $FF=0.286$ . Τα αποτελέσματα αυτά αντιστοιχούν σε βελτιωμένη ημιαγώγιμη συμπεριφορά του δοκιμίου.

Πίνακας 16: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 2c (CdSe potassium Sorbate -1.1V)

Δοκίμιο	Voc (mV)	Isc (μA)	Vm(mV)	Im(μA)	Pm=Im*Vm	FF	n(%)
2c	-366.6	4814.4	-191.6	2631.5	-504069.3	0.286	0.446

### 6.3 Υβριδικοί ημιαγωγοί CdSe με Όξινο L-τρυγικό Νάτριο

Τα δείγματα υβριδικών ημιαγωγών CdSe με όξινο L-τρυγικό νάτριο ανήκουν στη Σειρά 3 των δοκιμών που προετοιμάστηκαν. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού ανά δείγμα παρουσιάζονται παρακάτω.

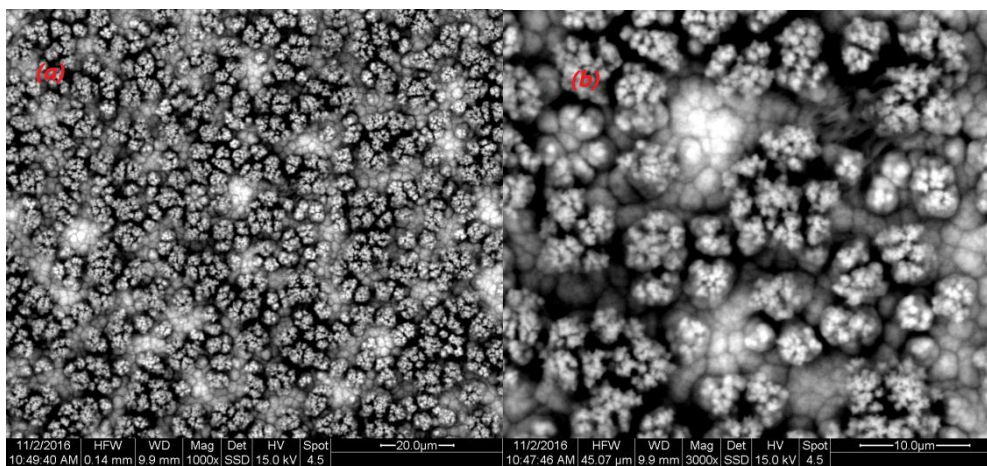
#### Δείγμα 3a

Το δείγμα 3a παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης  $V=-0.9V$  και χρόνο απόθεσης  $t=45$  min, με πρόσθετο L-τρυγικού νατρίου.

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

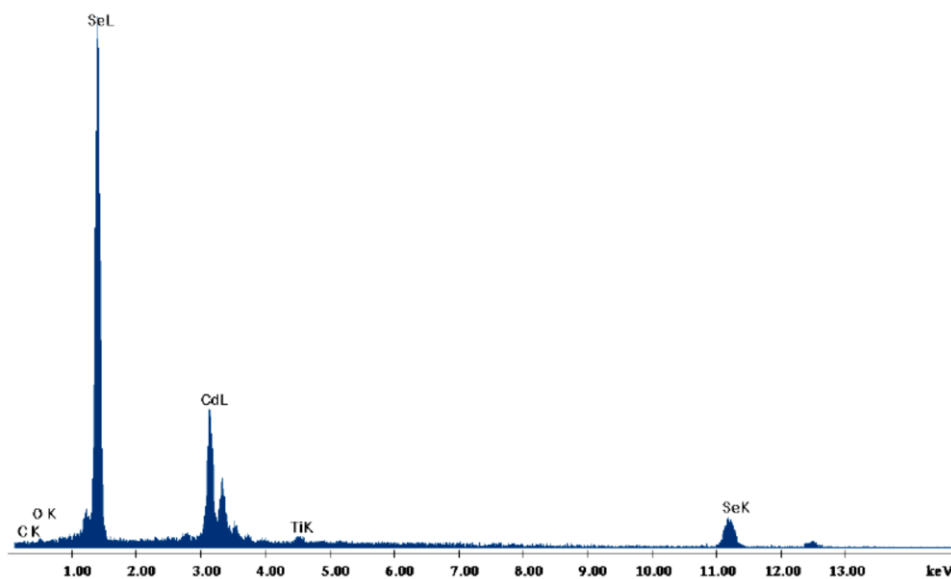
Στην Εικόνα 63 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες του δείγματος 3a. Στη κάτοψη μεγέθυνσης  $\times 1000$  διακρίνεται μία σχετικά πυκνή δομή μη ομοιόμορφη. Διακρίνονται επίσης σκουρόχρωμες περιοχές που συνδέονται με την παρουσία οργανικού άλατος στο ηλεκτρολυτικό λουτρό κατά την απόθεση. Στην μεγαλύτερη μεγέθυνση διακρίνεται η μορφολογία των κόκκων οι οποίοι είναι μικρού μεγέθους με σχετική ανομοιομορφία.



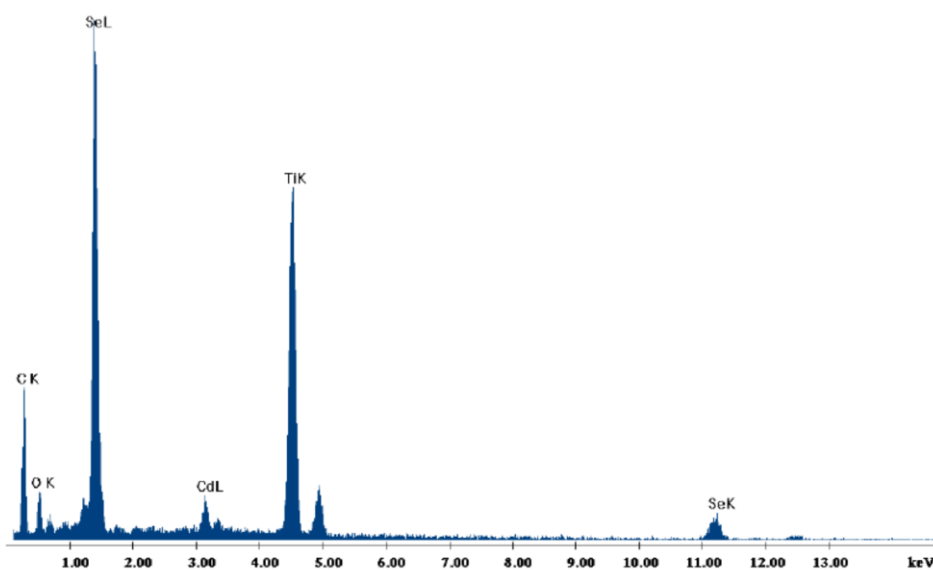


**Εικόνα 63: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 3a : (a) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση x1000), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 3000)**

Στις Εικόνες 64 και 65 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDAX για το δείγμα στην ανοιχτόχρωμη και σκουρόχρωμη περιοχή αντίστοιχα. Επιβεβαιώνεται η συνύπαρξη των στοιχείων Cd και Se με τα στοιχεία C και O, που οφείλονται στην παρουσία του όξινου L-τρογικού νατρίου κατά την διάρκεια της απόθεσης. Υποδηλώνεται πιθανά με αυτό το τρόπο η συναπόθεση των οργανικών ιόντων με τον ανόργανο ημιαγωγό. Η ύπαρξη των οργανικών στοιχείων επιβεβαιώνεται ακόμα περισσότερο από τη σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDAX στις σκουρόχρωμες περιοχές του δείγματος, όπου φαίνεται καθαρά η ύπαρξη C και O σε αυξημένα ποσοστά τόσο της κατά βάρους περιεκτικότητας όσο και της ατομικής αναλογίας. Η εμφάνιση του Ti δηλώνει το σχετικά μικρότερος πάχος αποθέματος.



Εικόνα 64: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3a (CdSe Sodium Hydrogentartate -0.9V )



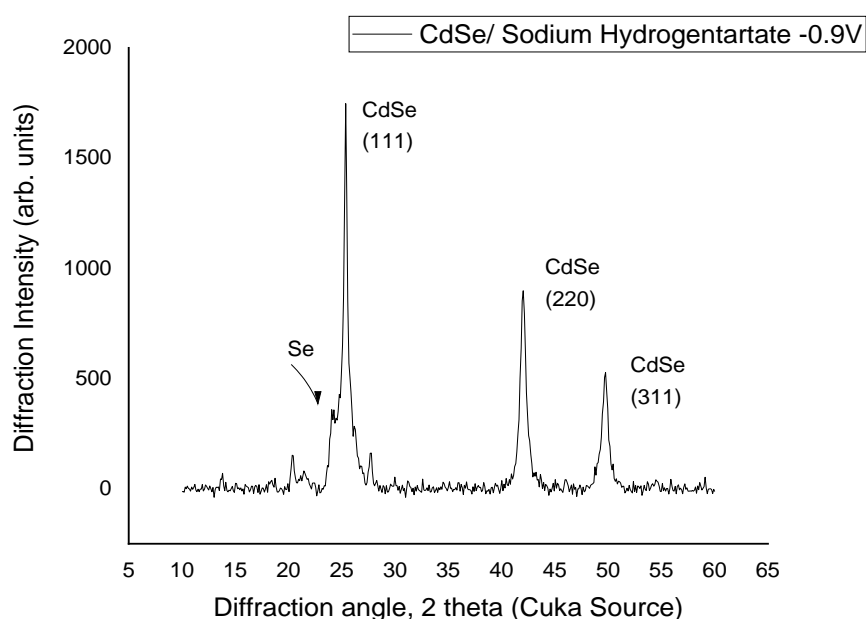
Εικόνα 65: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3a – Σκουρόχρωμη περιοχή (CdSe Sodium Hydrogentartate -0.9V )

Πίνακας 17: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 3a (CdSe Sodium Hydrogentartate -0.9V )

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
Cd (L)	36.42	27.26
Se (K)	61.53	65.56
C(K)	0.38	2.63
O(K)	0.46	2.41
Ti (K)	1.22	2.14

### Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

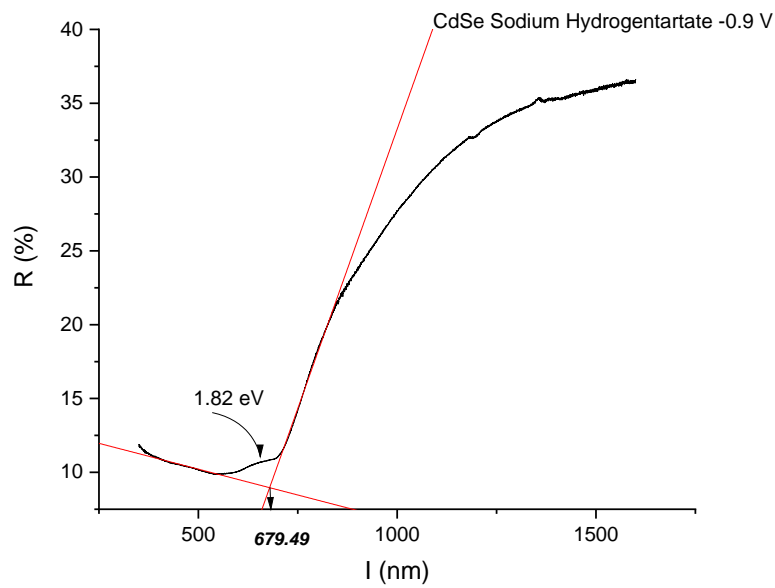
Το διάγραμμα XRD του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 66. Παρατηρούνται κορυφές που αντιστοιχούν σε κυβική δομή CdSe με κύριο προσανατολισμό των (111). Η ένταση των κορυφών δεν είναι υψηλή ενώ εντοπίζεται και κορυφή στοιχειακού Se. Η κρυστάλλωση του δείγματος φαίνεται να μην είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική και γίνεται στο κυβικό σύστημα. Επίσης εμφανίζονται ασθενείς κορυφές που θα μπορούσαν να αντιστοιχούν σε δομές που περιέχουν συστατικά του οργανικού άλατος κατά την διαδικασία απόθεσης.



Εικόνα 66: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 3a (CdSe/ Sodium Hydrogentartate -0.9V )

### Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου $E_g$ (UV-VIS)

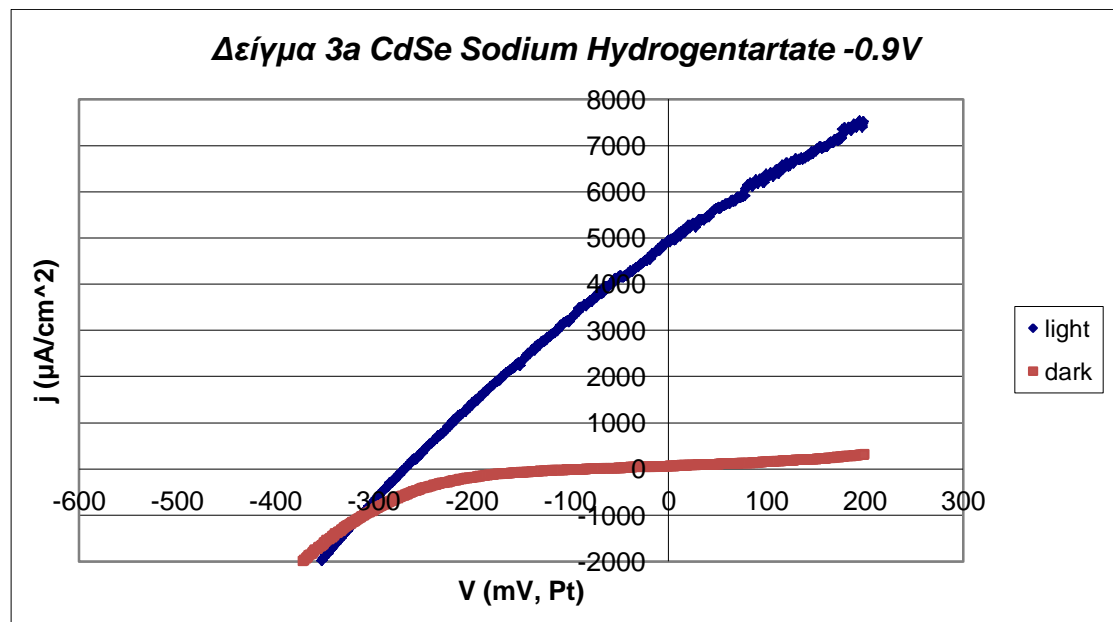
Η τιμή του ενεργειακού διακένου του δείγματος είναι 1.82 eV στα 679.5 nm .



Εικόνα 67: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 3a

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 68.



Εικόνα 68: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 3a (CdSe Sodium Hydrogentartate -0.9V)

Οι φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες του δείγματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 18. Παρατηρείται χαμηλή σχετικά τιμή απόδοσης  $n=0.273\%$  και συντελεστής πλήρωσης  $FF=0.23$ .

**Πίνακας 18: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 3a (CdSe Sodium Hydrogentartate -0.9V)**

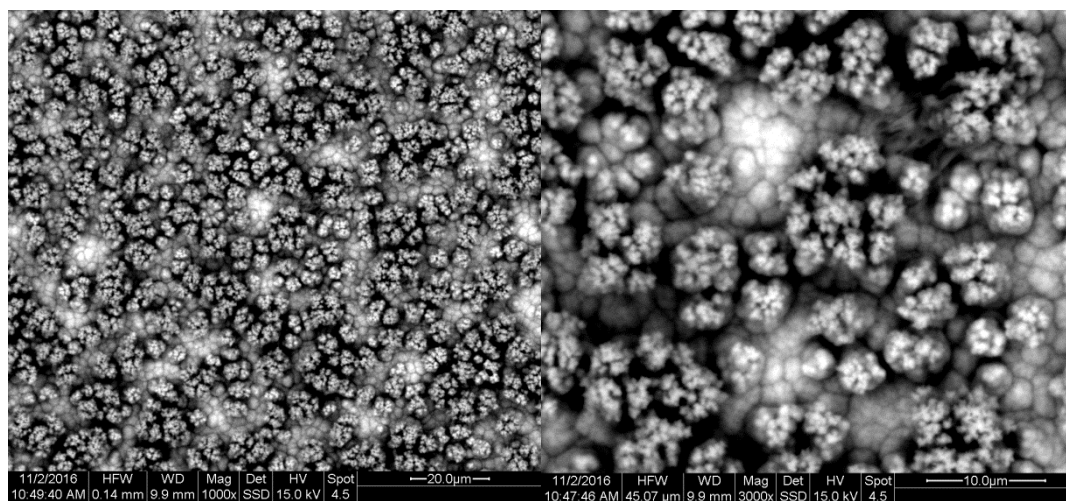
Δοκίμιο	Voc (mV)	Isc (μA)	Vm(mV)	Im(μA)	Pm=Im*Vm	FF	n(%)
3a	-267.7	4945.0	-87.8	3514.1	308657.5	0.233	0.273

### Δείγμα 3b

Το δείγμα 3b παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης  $V=-1V$  και χρόνο απόθεσης  $t=30$  min, με πρόσθετο L-τρυγικού νατρίου.

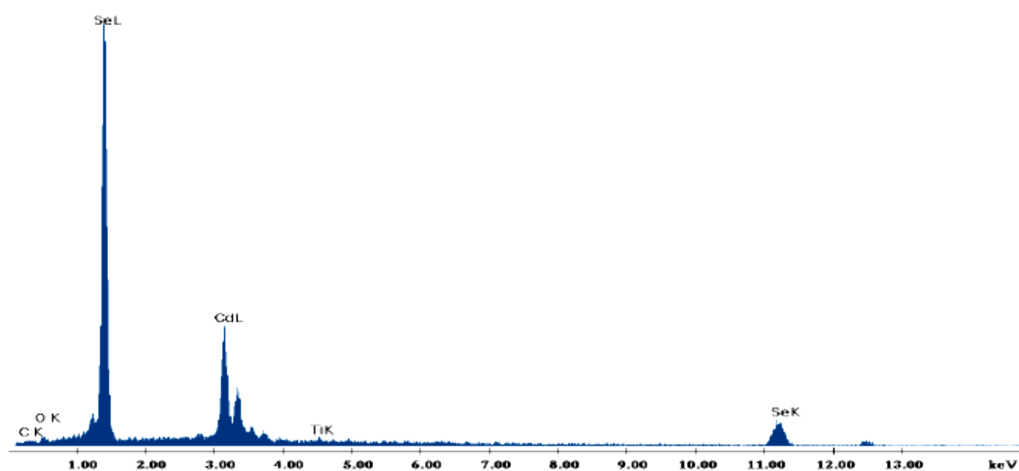
### Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)- Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

Στην Εικόνα 69 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες του δείγματος. Παρατηρείται ανομοιόμορφη πυκνή δομή κόκκων. Στην μεγέθυνση  $\times 3000$  παρατηρείται η μορφολογία των κόκκων που χαρακτηρίζονται από το μικρό τους μέγεθος.



**Εικόνα 69: : Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 3b : (a) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση  $\times 1000$ ), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση  $\times 3000$ )**

Η ανάλυση EDAX του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 70. Η ατομική αναλογία Cd:Se είναι περίπου 1:2.5 γεγονός που δείχνει την απόθεση στοιχειακού Se στο δείγμα.



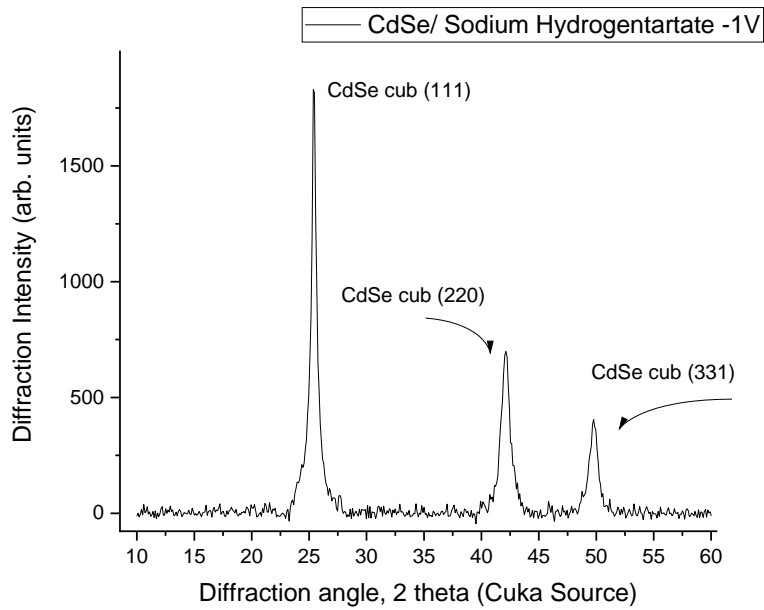
Εικόνα 70: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3b ( CdSe Sodium Hydrogentartate -1.0V )

Πίνακας 19: : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 3b(CdSe Sodium Hydrogentartate -1V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
Cd (L)	34.95	23.12
Se (K)	60.90	57.34
C(K)	1.36	8.44
O(K)	2.19	10.17
Ti(K)	0.60	0.93

### Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

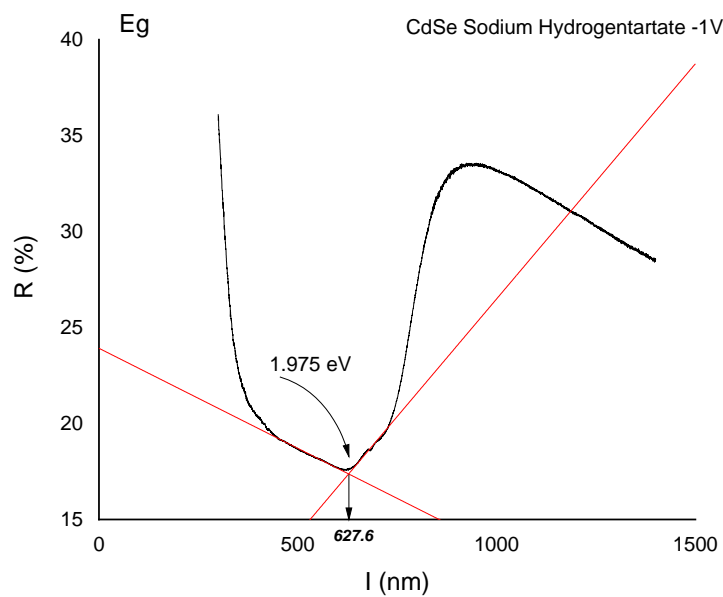
Το διάγραμμα XRD του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 71. Παρατηρείται κυβική δομή CdSe με κορυφές χαμηλής έντασης. Η κρυστάλλωση των φάσεων δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική λόγω της χαμηλής έντασης των κορυφών.



Εικόνα 71: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 3b (CdSe/ Sodium Hydrogentartate -1V )

Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου  $E_g$  (UV-VIS)

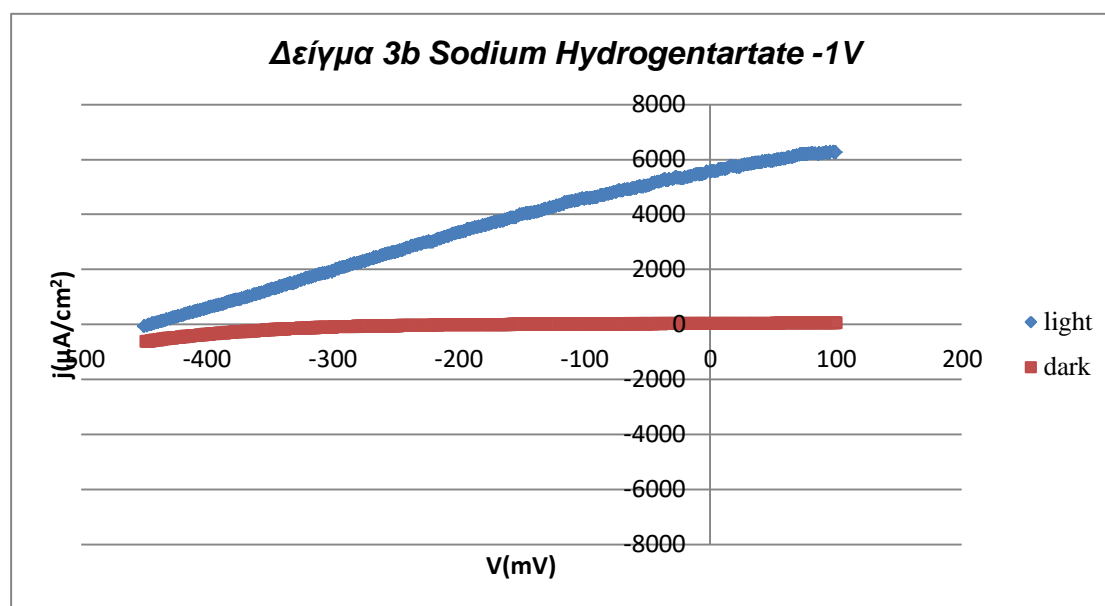
Η τιμή του ενεργειακού διακένου του δείγματος είναι 1.97 eV στα 627.6 nm, μετατοπισμένη σε μεγαλύτερη τιμή συγκριτικά με το ανόργανο CdSe.



Εικόνα 72: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 3b

### Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 73. Η μορφή της είναι ανάλογη ημιαγωγικής συμπεριφοράς του δείγματος και η τιμή της έντασης  $I_{sc}$  είναι ίση με 6252.76  $\mu A$ . Στον Πίνακα 20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τιμών των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων του δείγματος με την τιμή του συντελεστή πλήρωσης να είναι  $FF=0.273$  και της απόδοσης  $n=0.670\%$



Εικόνα 73: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 3b (CdSe Sodium Hydrogentartate -1V)

Πίνακας 20: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 3b (CdSe Sodium Hydrogentartate -1V)

Δοκίμιο	Voc (mV)	Isc ( $\mu A$ )	Vm(mV)	Im( $\mu A$ )	Pm=Im*Vm	FF	n(%)
3b	-443.6	6252.8	-201.7	3757.1	-757652.5	0.273	0.67

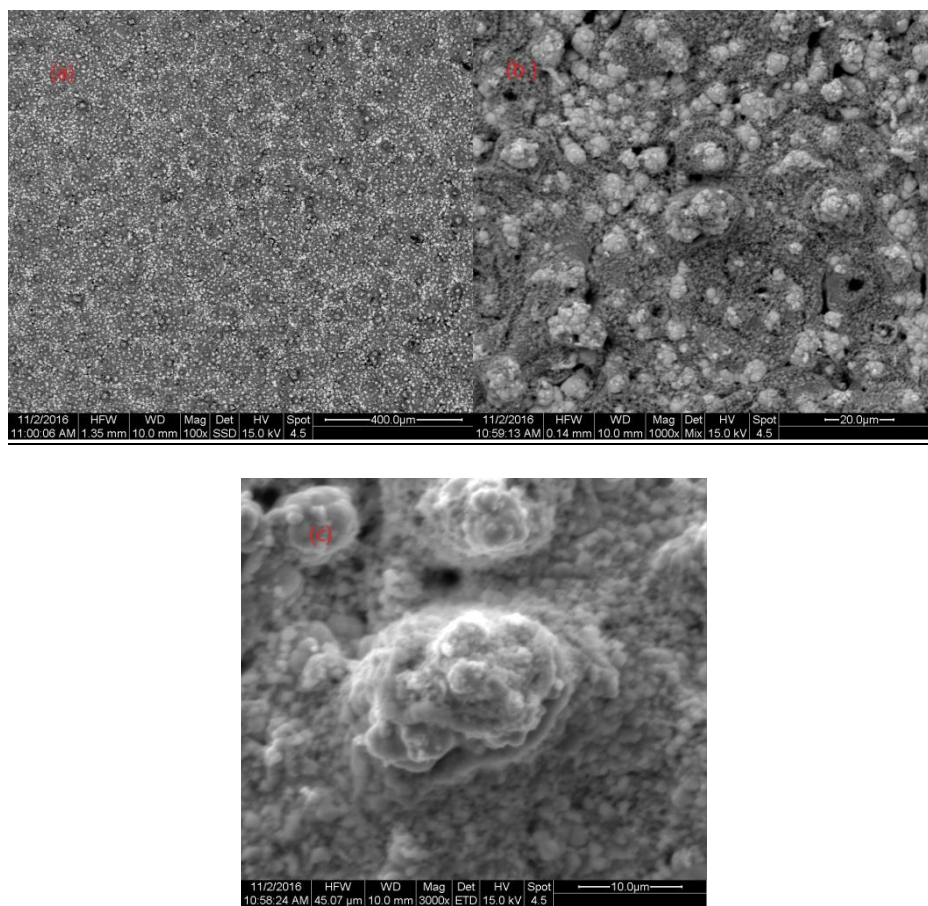


### Δείγμα 3c

Το δείγμα 3c παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης  $V=-1.1V$  και χρόνο απόθεσης  $t=30$  min, με πρόσθετο *L*-τρυγικού νατρίου.

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

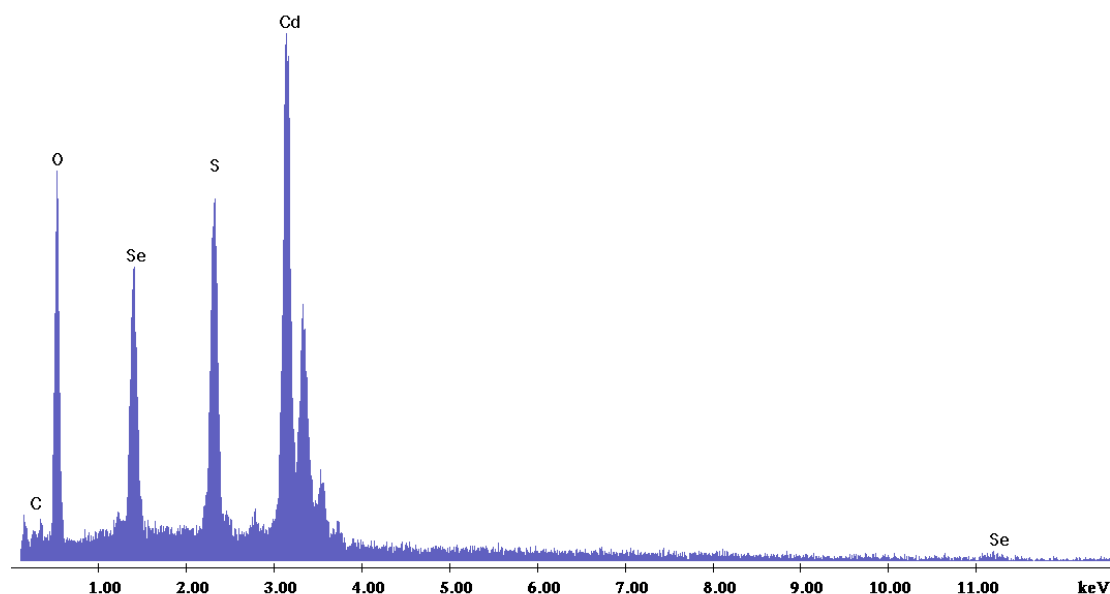
Στην Εικόνα 74 παρουσιάζονται μικρογραφίες του δείγματος σε κάτοψη  $\times 100$  (Εικόνα 89 (a)) και σε μεγέθυνση  $\times 1000$  και  $\times 3000$  (Εικόνα 74 (b), (c)). Η γενική κάτοψη της επιφάνειας αποκαλύπτει δομή λεπτόκοκκη με τοπική ανομοιομορφία. Στις μεγεθύνσεις παρουσιάζεται η μορφολογία των κόκκων και διαφοροποιήσεις του σχήματος τους.



Εικόνα 74: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 3c : (a) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση  $\times 100$ ), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση  $\times 1000$ ) και (c) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση  $\times 3000$ )

Το διάγραμμα EDAX του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 75, εντοπίζονται κορυφές Cd, Se, S, O με παραπλήσια ένταση και μικρότερης έντασης κορυφή C. Φαίνεται ότι τα

συστατικά του οργανικού άλατος ενσωματώθηκαν στην δομή του υμενίου. Η περιεκτικότητα του S οφείλεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό της απόθεσης.



Εικόνα 75: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3c ( CdSe Sodium Hydrogentartate -1.1V )

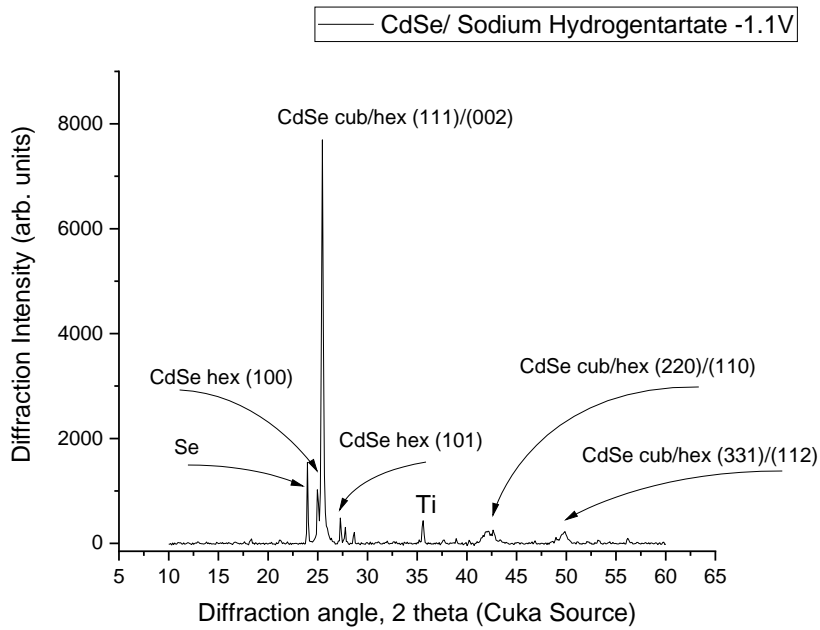
Στον Πίνακα 21 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση EDAX, με ιδιαίτερες αυξημένες τις ατομικές αναλογίες σε σχέση με τα άλλα δείγματα της σειράς ως προς το O και το S.

Πίνακας 21: : Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 3c (CdSe Sodium Hydrogentartate -1.1V )

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
Cd (L)	44.34	15.86
Se (K)	23.18	11.81
C(K)	1.34	4.49
O(K)	22.85	57.44
S(K)	8.29	10.40

#### Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

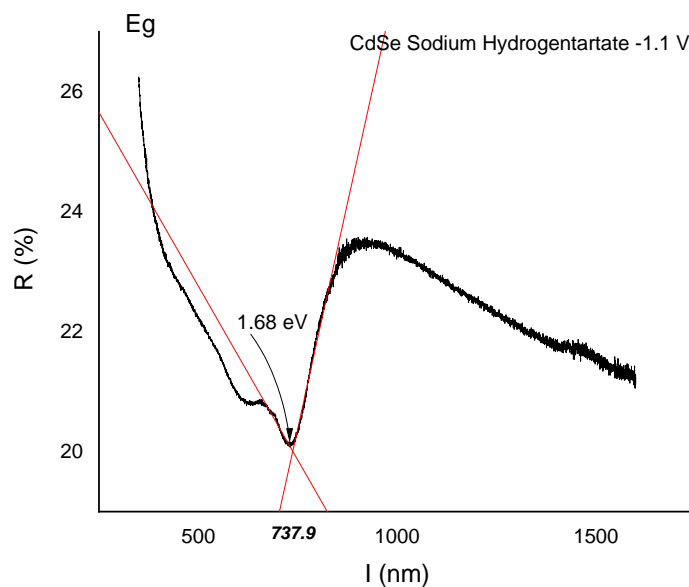
Το διάγραμμα XRD του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 76. Εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν σε μεικτή δομή κυβικού/εξαγωνικού συστήματος CdSe με μικρή σχετικά ένταση. Επίσης εντοπίζονται κορυφές εξαγωνικού συστήματος CdSe και στοιχειακού Se και Ti. Η κρυστάλλωση δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική λόγω της μικρής έντασης των κορυφών.



Εικόνα 76: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 3c (CdSe/ Sodium Hydrogentartate -1.1V )

Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου  $E_g$  (UV-VIS-NIR)

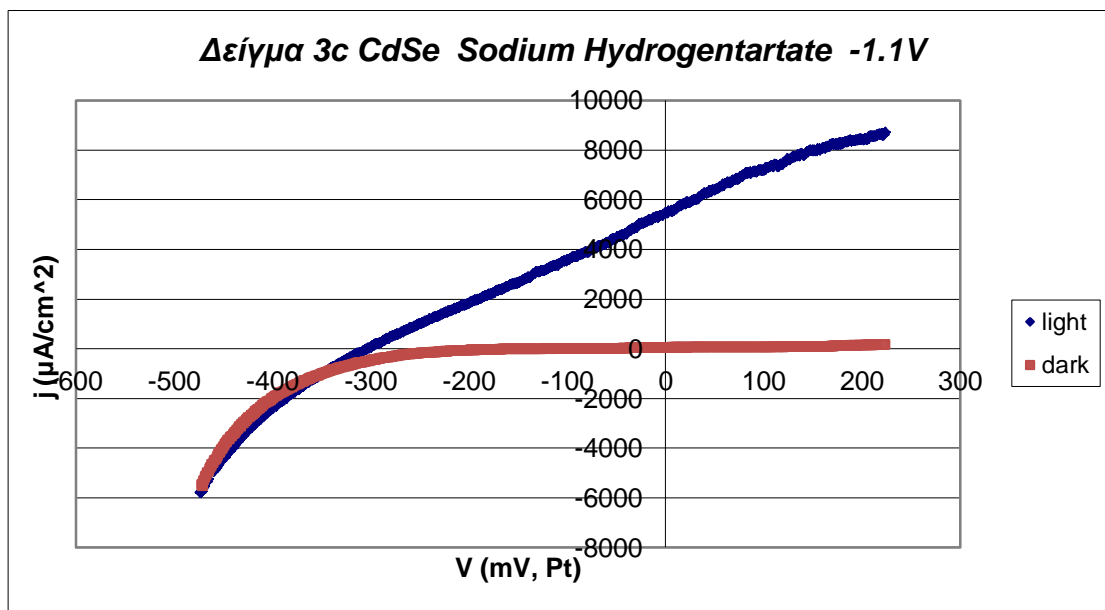
Η τιμή του ενεργειακού διακένου του δείγματος είναι 1.68 eV στα 737.9 nm και είναι συμβατή με την ημιαγώγιμη δομή CdSe.



Εικόνα 77: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 3c

### Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 78.



Εικόνα 78: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 3c (CdSe\_Fc\_CdSe / Sodium Hydrogentartate -1V -1.1V)

Πίνακας 22: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 3c (CdSe\_Fc\_CdSe / Sodium Hydrogentartate -1V -1.1V)

Δοκίμιο	Voc (mV)	Isc (μA)	Vm(mV)	Im(μA)	Pm=Im*Vm	FF	n(%)
3c	-302.9	5458.7	-153.6	2631.4	404077.7	0.244	0.357

### 6.3 Υβριδικοί ημιαγωγοί CdSe\_Fc\_CdSe με σορβικό κάλιο

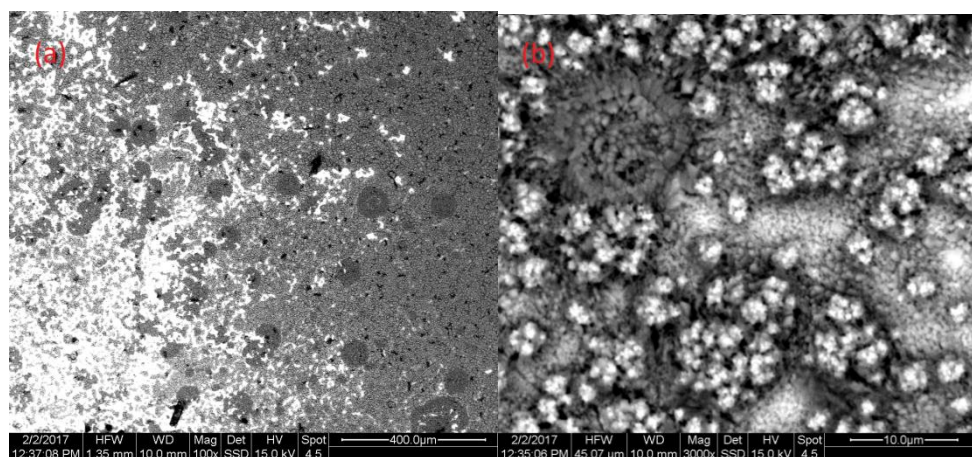
Στην τέταρτη Σειρά πειραμάτων αναπτύχθηκαν ημιαγωγιμα συστήματα τριών στρωμάτων τύπου 'σάντουιτς'. Συγκεκριμένα, το πρώτο στρώμα του συστήματος αποτελούνταν από ηλεκτροαπόθεμα CdSe με πρόσθετο σορβικό κάλιο (in layer), πάνω στο οποίο αποτέθηκε το ενδιάμεσο οργανικό στρώμα Fc με την τεχνική spin coating. Τέλος, ως τρίτο στρώμα ηλεκτροαποτέθηκε CdSe παρουσία πάλι σορβικού καλίου (out layer). Σε όλα τα δείγματα της σειράς το εσωτερικό στρώμα αποτέθηκε στα -1V και για χρόνο απόθεσης  $t=30$  min, και μεταβλήθηκε η τιμή δυναμικού απόθεσης του εξωτερικού στρώματος.

#### Δείγμα 4a

Το δείγμα 4a παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης για το εξωτερικό στρώμα  $V=-0.9V$  και χρόνο απόθεσης  $t=15$ min, με πρόσθετο σορβικού καλίου.

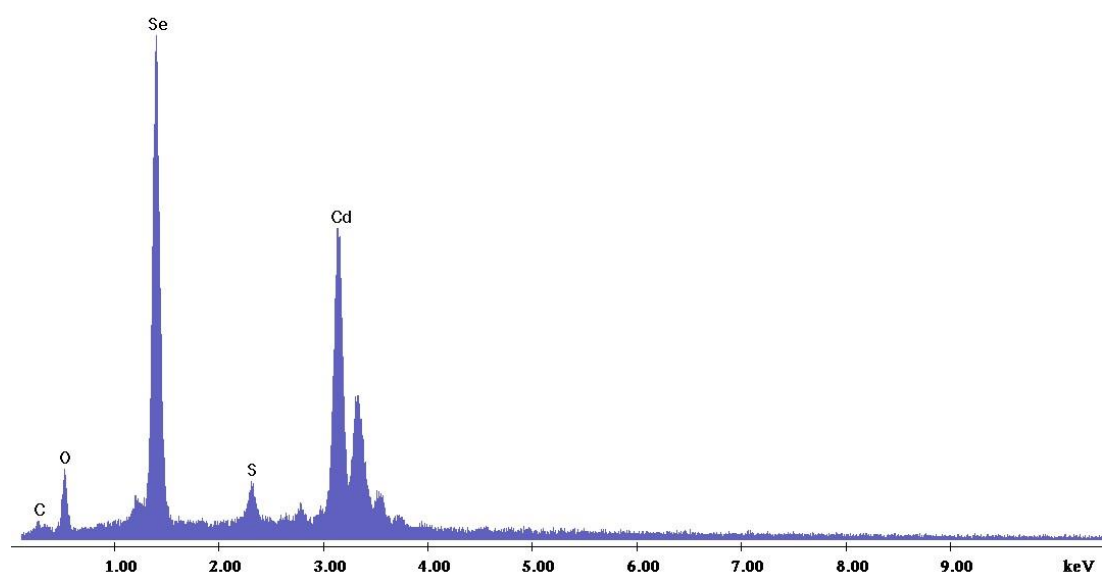
#### Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)- Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

Στην Εικόνα 79 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες της δομής του δείγματος σε γενική κάτοψη (Εικόνα 79a) και σε μεγέθυνση (Εικόνα 79b). Παρατηρείται στη γενική κάτοψη του δείγματος η ύπαρξη ανομοιόμορφων περιοχών στην επιφάνεια, διαφορετικού χρώματος. Στις σκουρόχρωμες περιοχές εντοπίζονται μεγαλύτερα ποσοστά άνθρακα. Στην μικρογραφία μεγέθυνσης ( $\times 3000$ ) αποκαλύπτεται η έντονη μορφολογική διαφοροποίηση των κόκκων που όμως συντηρούν πολύ μικρό μέγεθος. Η πυκνότητα των κόκκων δεν είναι ικανοποιητική στην εξωτερική στοιβάδα και κατά συνέπεια δεν φαίνεται να έχει δημιουργηθεί μορφολογικά ένα συμπαγές εξωτερικό στρώμα.



Εικόνα 79: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 4a : (a) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση x100), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 3000)

Τα αποτελέσματα από τη στοιχειακή ανάλυση EDAX παρουσιάζονται στην Εικόνα 80. Φαίνεται ότι τα χημικά είδη που προέρχονται από το οργανικό πρόσθετο να ενσωματώνονται όχι μόνο επιφανειακά αλλά συνολικά στη μάζα του λεπτού υμενίου. Η ατομική αναλογία Cd:Se προσεγγίζει τη τιμή 1:1, ενώ το ποσοστό του άνθρακα και του οξυγόνου είναι 8.41 %At και 29.43 %At αντίστοιχα υποδηλώνοντας την συναπόθεση των οργανικών ιόντων τους άλατος με τον ανόργανο ημιαγωγό, γεγονός που συνδέεται όπως έχει αναφερθεί στη δημιουργία ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα CdSe.



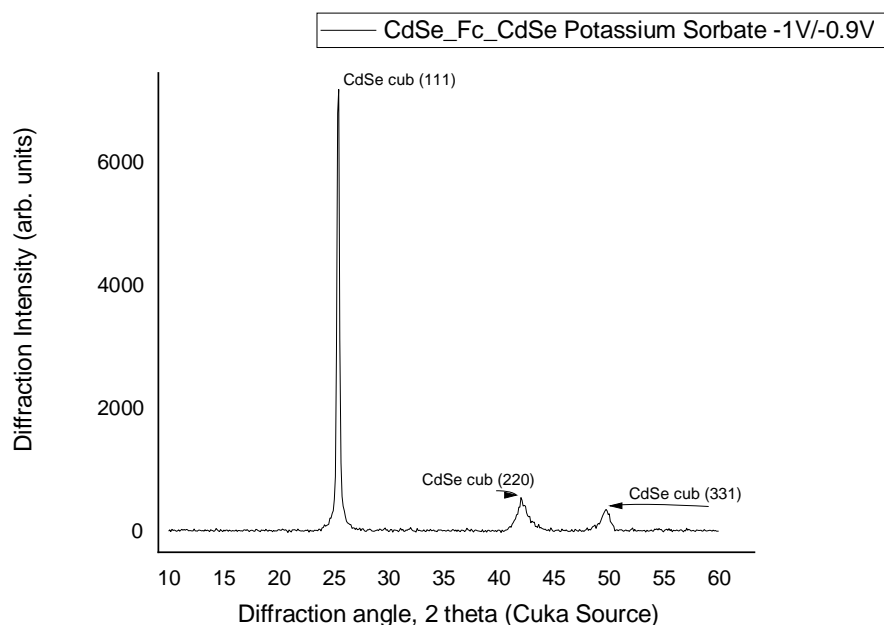
Εικόνα 80: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4a (CdSe\_Fc\_CdSe Potassium Sorbate -1V -0.9V)

Πίνακας 23: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 4a (CdSe\_Fc\_CdSe Potassium Sorbate -1V -0.9V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
C (K)	1.61	8.41
O (K)	7.52	29.43
S (K)	1.89	3.69
Se (L)	37.76	29.94
Cd (L)	51.22	28.54

### Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

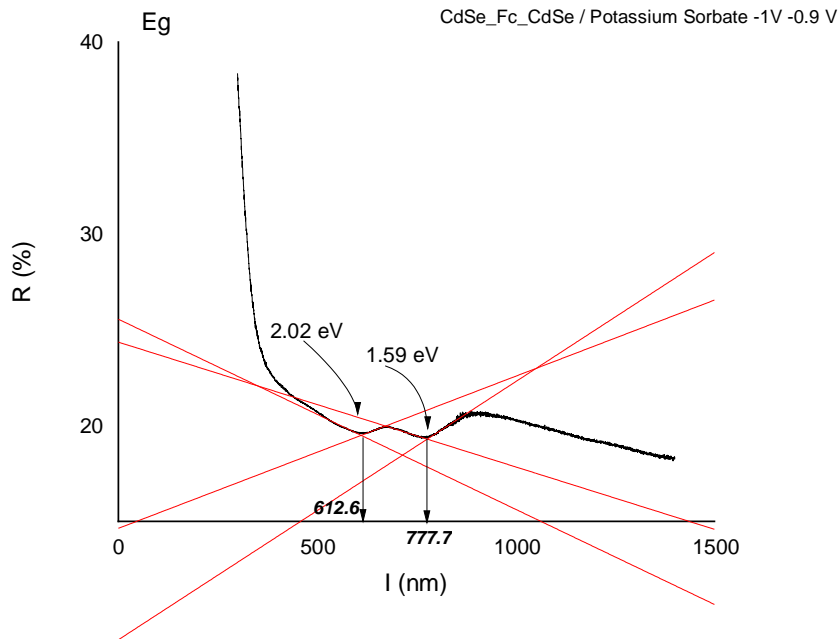
Το διάγραμμα XRD του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 81. Παρατηρείται σαφής μείωση της έντασης της (111) κύριας κορυφής και αύξηση του πλάτους της, σε σχέση με την αντίστοιχη του μονοστρωματικού αποθέματος CdSe/σορβικού καλίου (δείγμα 2a). Οι ενδείξεις αυτές μπορούν να οδηγήσουν στο συμπέρασμα ύπαρξης και εξαγωνικής διευθέτησης του πλέγματος. Ωστόσο, η κυβική φάση του CdSe επικρατεί, με αποτέλεσμα δύσκολα να εντοπίζεται ξεκάθαρα κορυφή του εξαγωνικού συστήματος.



Εικόνα 81: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 4a (CdSe\_Fc\_CdSe / Potassium Sorbate -1V -0.9V)

### Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου $E_g$ (UV-VIS)

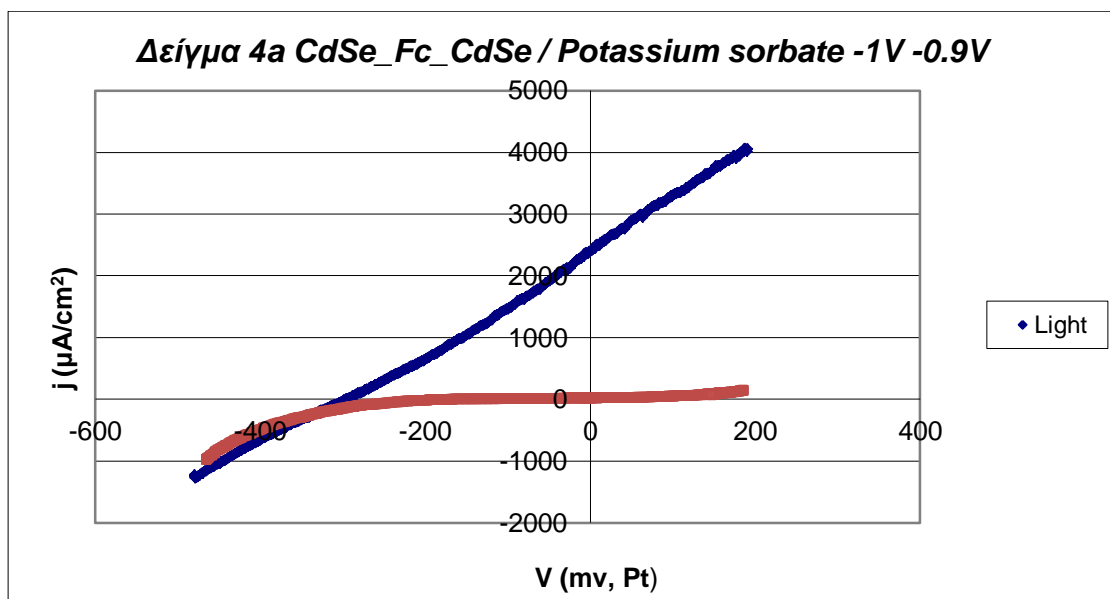
Η τιμή του ενεργειακού διακένου του δείγματος είναι 1.59 eV στα 777.7 nm ενώ εμφανίζεται και ένα επιπλέον με τιμή 2.02 eV στα 612.6 nm. Το ενεργειακό διάκενο του φεροκενίου είναι στα 504.43 nm με τιμή 2.45 eV, επομένως το ενεργειακό διάκενο που εντοπίζεται στο δείγμα αποδίδεται σε μία νέα φάση που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης ως ενδιάμεσο απόθεμα. Η μορφή του νέου ενεργειακού διακένου προδίδει ότι δεν έχει κρυσταλλωθεί ικανοποιητικά και επομένως δεν αναμένεται να βελτιώσει ιδιαίτερα την ημιαγώγιμη συμπεριφορά.



Εικόνα 82: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 4a

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 83. Παρατηρείται η χαρακτηριστική μορφή της καμπύλης με τιμές ανάλογες των δειγμάτων 1a και 2a.



Εικόνα 83 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 4a ((CdSe\_Fc\_CdSe / Potassium Sorbate -1V -0.9V)



Στον Πίνακα 24 παρουσιάζονται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων του δείγματος. Οι παράμετροι είναι ελαφρώς βελτιωμένοι με τις τιμές των παραμέτρων των αντίστοιχων δειγμάτων 1a και 2a. Η απόδοση είναι  $n=0.135$  % ενώ ο συντελεστής πλήρωσης  $FF=0.216$ . Η ημιαγώγιμη συμπεριφορά του δοκιμίου δεν είναι η αναμενόμενη για σύστημα τριών στρωμάτων πιθανόν λόγω του μη καλοσχηματισμένου συμπαγούς εξωτερικού στρώματος που είναι σε επαφή με την ενδιάμεση φάση του φεροκενίου.

**Πίνακας 24: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 4a (CdSe\_Fc\_CdSe / Potassium Sorbate -1V -0.9V)**

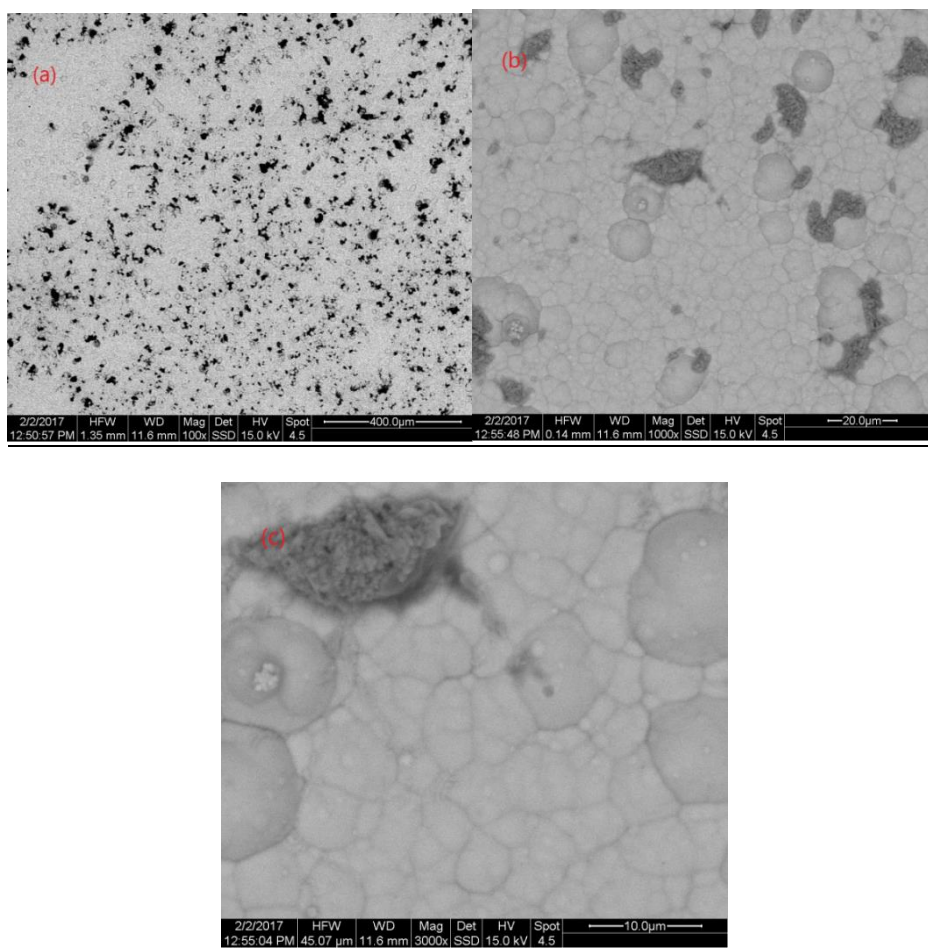
Δοκίμιο	Voc (mV)	Isc (μA)	Vm(mV)	Im(μA)	Pm=Im*Vm	FF	n(%)
4a	-295.6	2385.5	-154.5	987.9	152620.1	0.216	0.135

#### **Δείγμα 4b**

Το δείγμα 4b παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης για το εξωτερικό στρώμα  $V=-1V$  και χρόνο απόθεσης  $t=15min$ , με πρόσθετο σορβικού καλίου.

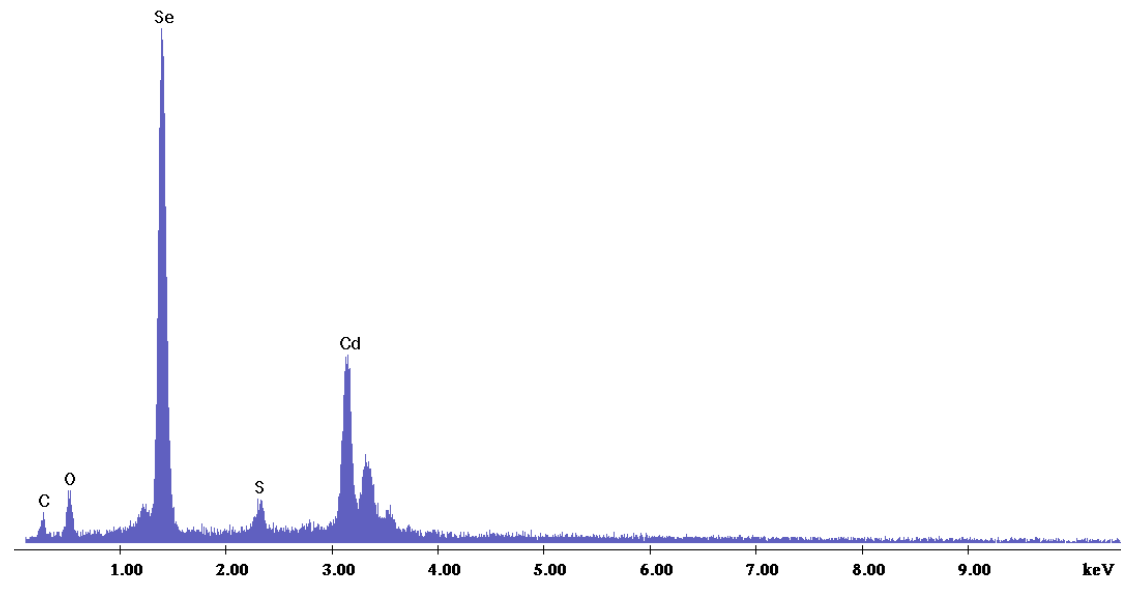
#### Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)- Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

Στην Εικόνα 84 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του δείγματος 4b. Στην γενική κάτοψη του δείγματος (Εικόνα 84a) παρατηρείται σχετικά ανομοιομορφή δομή με περιοχές που χαρακτηρίζονται σκουρόχρωμες και περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες άνθρακα. Μεγεθύνσεις  $\times 1000$  και  $\times 3000$  (Εικόνα 84 (b)(c)) αποκαλύπτουν την μορφολογία των κόκκων οι οποίοι είναι μικροί σχετικά μεγέθους και χαρακτηρίζονται από τοπική ανομοιομορφία ειδικά στις σκουρόχρωμες περιοχές.



**Εικόνα 84: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 4b : (a) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση x100), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x1000) και (c) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x3000)**

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDAX παρουσιάζονται στην Εικόνα 85 εντοπίζοντας χαρακτηριστικές κορυφές Se, Cd, O, C. Οι περιεκτικότητες των στοιχείων παρουσιάζονται στον Πίνακα 25. Η στοιχειακή αναλογία Cd:Se είναι περίπου 1:1. Η ενσωμάτωση του άλατος χαρακτηρίζεται από την σχετικά υψηλή περιεκτικότητα O σε ποσοστό 18.29 %At.



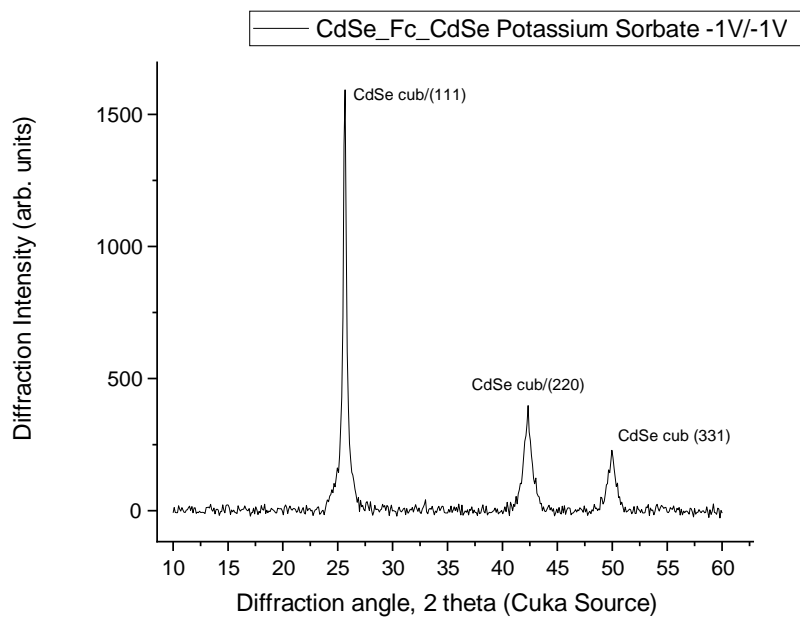
Εικόνα 85: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4b (CdSe\_Fc\_CdSe Potassium Sorbate -1V -1V)

Πίνακας 25: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 4b (CdSe\_Fc\_CdSe Potassium Sorbate -1V -1V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
C (K)	1.56	9.29
O (K)	4.09	18.29
S (K)	1.16	2.58
Se (L)	38.90	35.26
Cd (L)	54.30	34.58

### Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

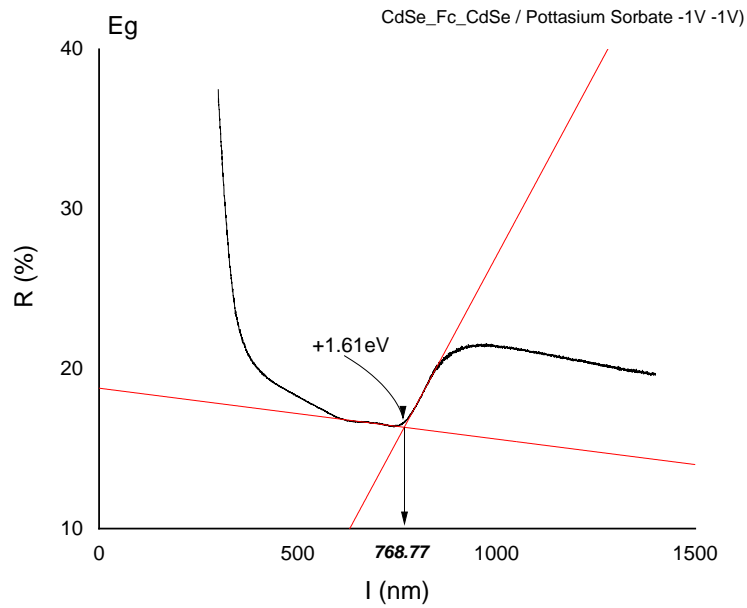
Το διάγραμμα XRD του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 86. Οι κορυφές που εντοπίζονται αντιστοιχούν στην μεικτή κυβική/εξαγωνική δομή CdSe και είναι σχετικά χαμηλής έντασης. Δεν εντοπίζονται κορυφές υψηλής έντασης που θα μπορούσαν να αποδοθούν σαφώς σε στην ενδιάμεση περιοχή αλληλεπίδρασης του φεροκενίου. Το δείγμα φαίνεται ότι δεν κρυσταλλώθηκε ικανοποιητικά και δεν σχημάτισε νέες φάσεις με φεροκένιο.



Εικόνα 86: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 4b (CdSe\_Fc\_CdSe / Potassium Sorbate -1V -1V)

Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου  $E_g$  (UV-VIS)

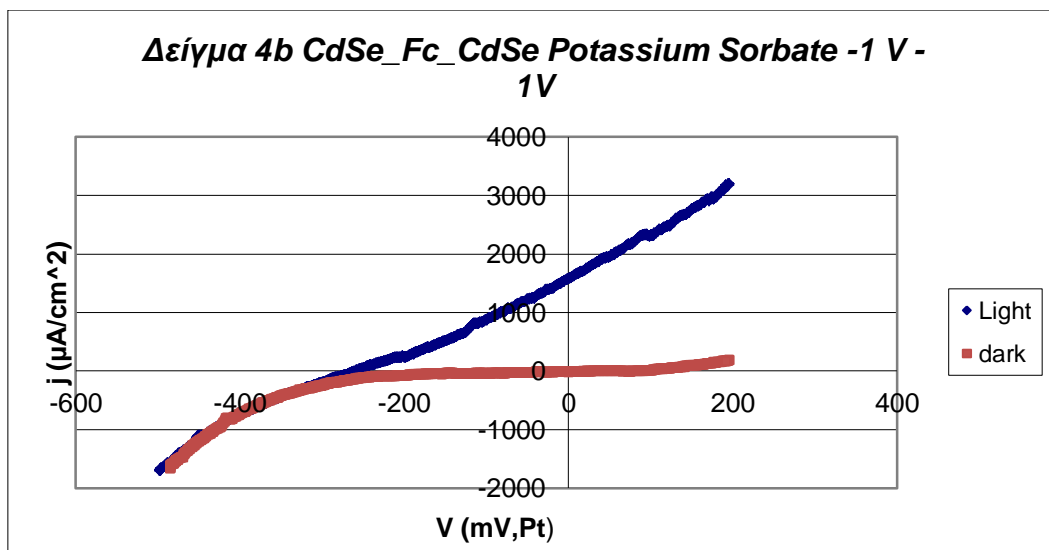
Η τιμή του ενεργειακού διακένου προσδιορίζεται με γραφικό τρόπο μέσω της καμπύλης πόλωσης του δείγματος (Εικόνα 87) και υπολογίζεται σε 1.61 eV στα 768.7 nm, και αντιστοιχεί στην ημιαγώγιμη δομή του CdSe.



Εικόνα 87: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 4b

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 88 και έχει τη χαρακτηριστική μορφή που παρατηρείται και σε όλα τα προηγούμενα δείγματα. Οι τιμές εμφανίζονται σχετικά χαμηλές.



Εικόνα 88: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 4b ((CdSe\_Fc\_CdSe / Potassium Sorbate -1V -1V)

Ο Πίνακας 26 παρουσιάζει τις φωτοηλεκτροχημικές παραμέτρους που υπολογίστηκαν για το δείγμα. Ο συντελεστής πλήρωσης είναι  $FF=0.10$  και ο συντελεστής απόδοσης  $n=0.037\%$ . Το δείγμα δεν ανέπτυξε ενισχυμένη ημιαγώγιμη συμπεριφορά και χαρακτηρίζεται από απόδοση και τιμές φωτοηλεκτρικών παραμέτρων ανάλογες των ανόργανων δειγμάτων CdSe.

Πίνακας 26: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 4b (CdSe\_Fc\_CdSe / Potassium Sorbate -1V -1V)

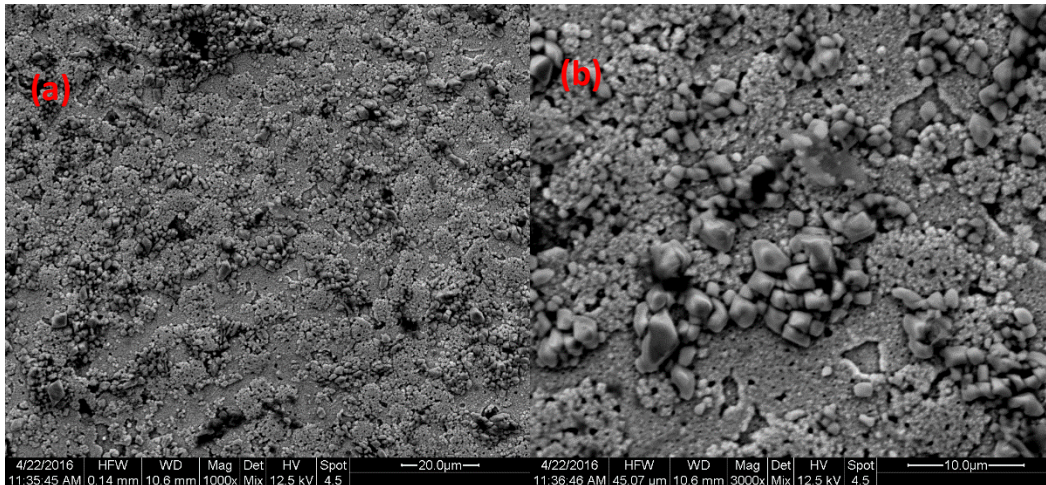
Δοκίμιο	$V_{oc}$ (mV)	$I_{sc}$ ( $\mu A$ )	$V_m$ (mV)	$I_m$ ( $\mu A$ )	$P_m=I_m*V_m$	FF	n(%)
4b	-258.5	1580.4	23.6	1777.9	41850.8	0.102	0.037

#### Δείγμα 4c

Το δείγμα 4c παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης για το εξωτερικό στρώμα  $V=-1.1V$  και χρόνο απόθεσης  $t=15min$ , με πρόσθετο σορβικού καλίου.

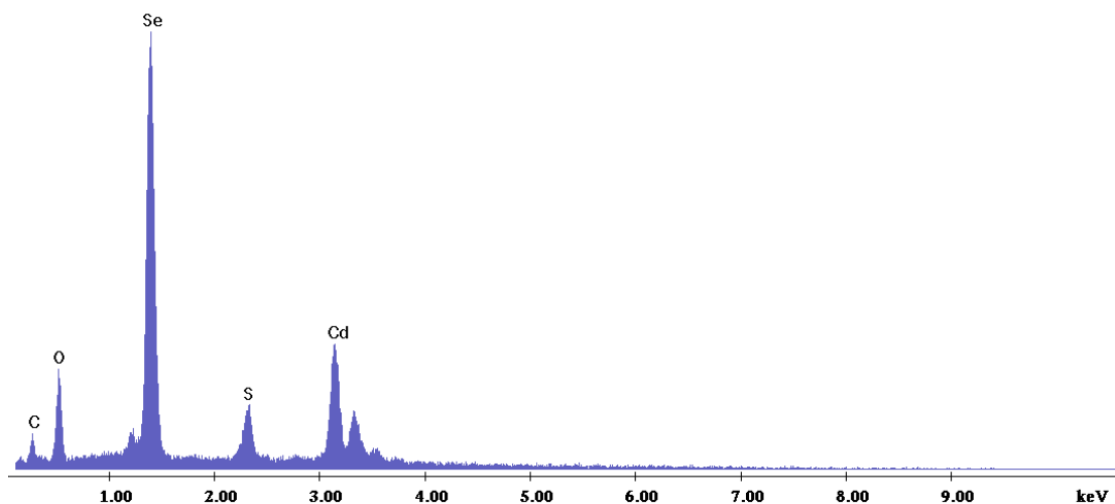
#### Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)- Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

Στην Εικόνα 89 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση. Όσο αυξάνεται η μεγέθυνση ( $\times 1000$  και  $\times 3000$ ) διακρίνονται περιοχές με μεγαλύτερους και μικρότερους κόκκους, ενώ γενικά το δείγμα δείχνει σχετική ανομοιογένεια στο σύνολο της επιφάνειας.



Εικόνα 89: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 4c : (a) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση x1000), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 3000)

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



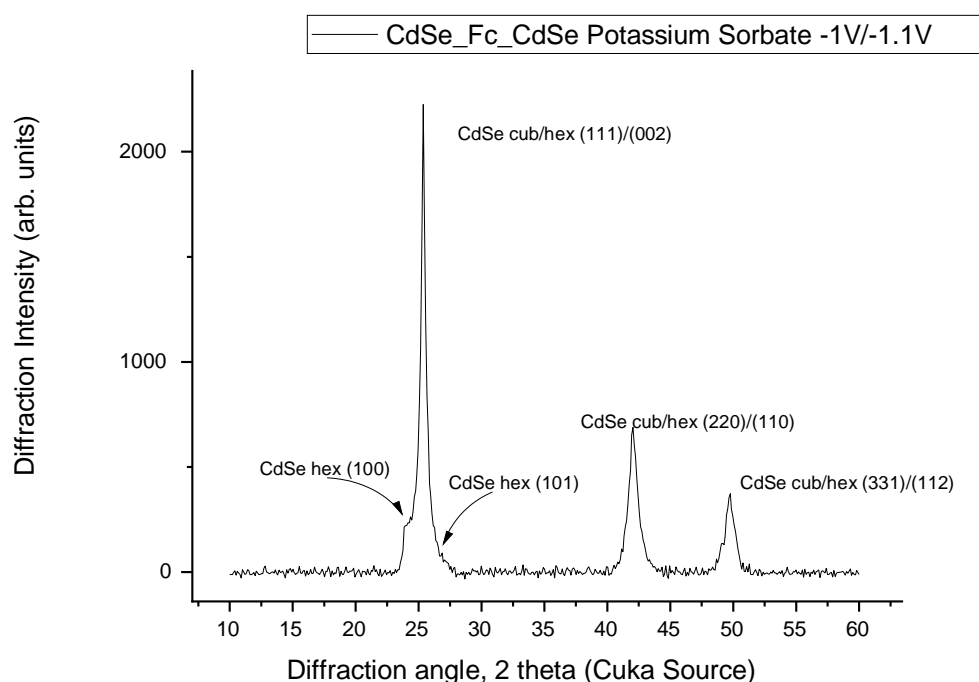
Εικόνα 90: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 4c (CdSe\_Fc\_CdSe / Potassium Sorbate -1V -1.1V)

Πίνακας 27: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 4c (CdSe\_Fc\_CdSe Potassium Sorbate -1V -1.1V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
C (K)	1.30	7.67
O (K)	3.72	16.52
S (K)	1.20	2.66
Se (L)	49.53	44.63
Cd (L)	43.48	27.52

Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Το διάγραμμα XRD του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 91. Παρατηρείται η ύπαρξη κορυφών που αντιστοιχούν σε ανάπτυξη μεικτής κρυσταλλικής δομής κυβικού/εξαγωνικού συστήματος CdSe. Η εξαγωνική δομή αποδίδεται στο εξωτερικό στρώμα του υμενίου και στη παρουσία του τρυγικού άλατος, παρόλα αυτά οι εντάσεις των κορυφών είναι σχετικά χαμηλές και επιπλέον δεν εμφανίζονται νέες κορυφές που να αντιστοιχούν σε κάποια νέα φάση. Έτσι, φαίνεται ότι δεν επιτεύχθηκε ικανοποιητικό σχηματισμός συμπαγούς τρίτου εξωτερικού στρώματος.

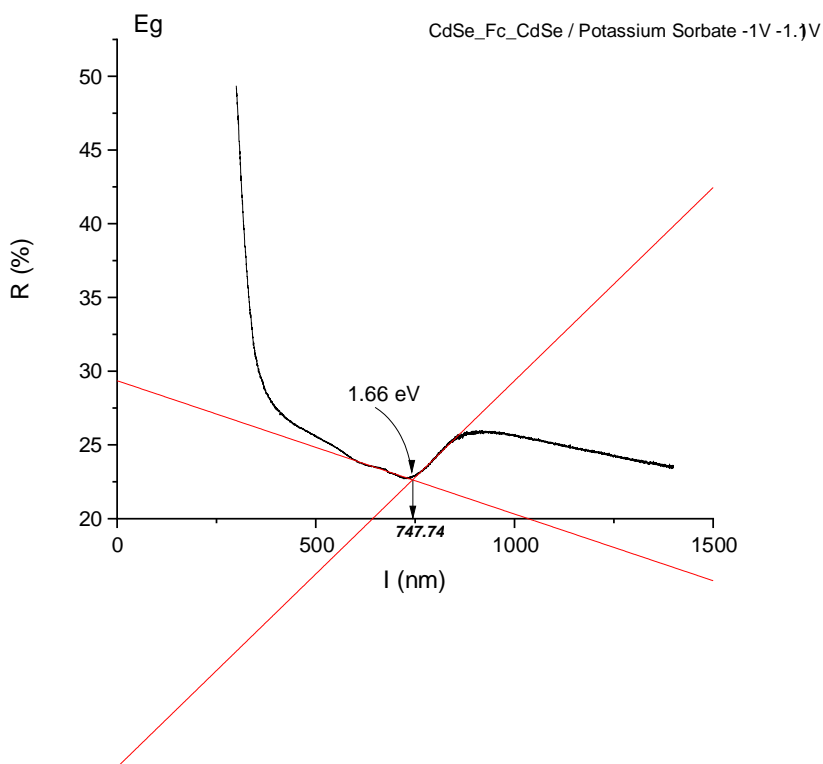


Εικόνα 91: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 4c (CdSe\_Fc\_CdSe / Potassium Sorbate -1V -1.1V)

Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου E<sub>g</sub> (UV-VIS)



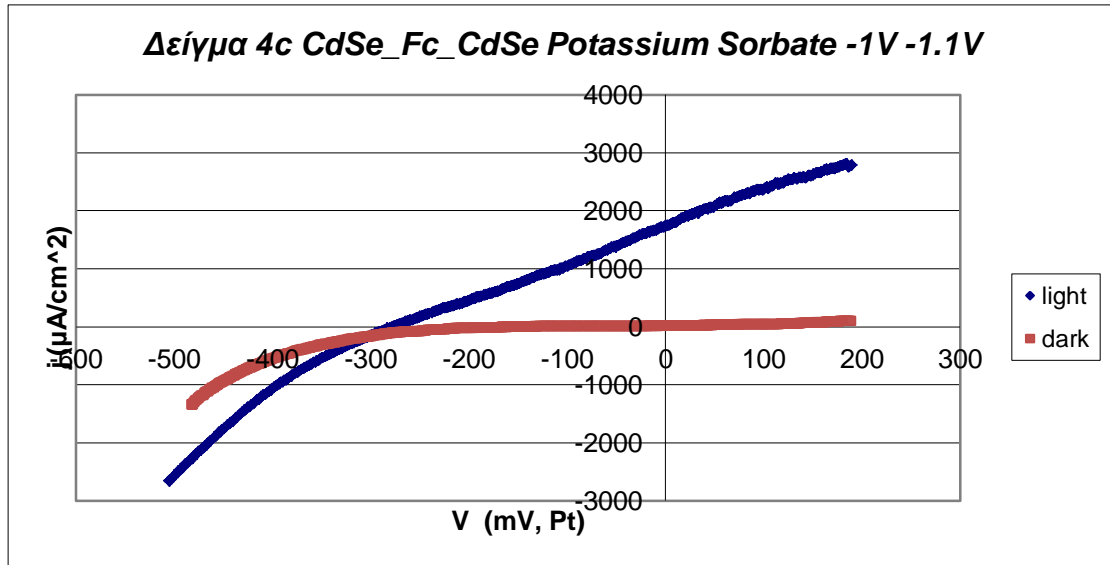
Η τιμή του ενεργειακού διασπενου προσδιορίζεται με γραφικό τρόπο μέσω της καμπύλης πόλωσης του δείγματος (Εικόνα 92) και υπολογίζεται σε 1.66 eV στα 746.74 nm, και αντιστοιχεί στην ημιαγώγιμη δομή του CdSe



Εικόνα 92: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 4c

#### Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 93. Η μορφή της αντιστοιχεί με τη χαρακτηριστική μορφή των υπολοίπων δειγμάτων της σειράς με σχετικά χαμηλές τιμές ( $I_{sc} = 1774.6 \mu A$ ), γεγονός που αντιστοιχεί σε ασθενή ημιαγώγιμη συμπεριφορά συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα της σειράς.



Εικόνα 93: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 4c ((CdSe\_Fc\_CdSe / Potassium Sorbate -1V -1.1V)

Οι φυσικοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στον Πίνακα 28. Παρατηρείται ότι η τιμή του συντελεστή πλήρωσης παραμένει στα ίδια επίπεδα με τα υπόλοιπα δείγματα της σειράς ενώ η απόδοση είναι  $n=0.094\%$

Πίνακας 28: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 4c (CdSe\_Fc\_CdSe / Potassium Sorbate -1V -1.1V)

Δοκίμιο	$V_{oc}$ (mV)	$I_{sc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$V_m$ (mV)	$I_m$ ( $\mu\text{A}$ )	$P_m=I_m*V_m$	FF	$n(\%)$
4c	-277.2	1744.5	-167.4	634.1	106109.9	0.212	0.094

## 6.4 Υβριδικοί ημιαγωγοί CdSe\_Fc\_CdSe με Όξινο L-τρυγικό Νάτριο

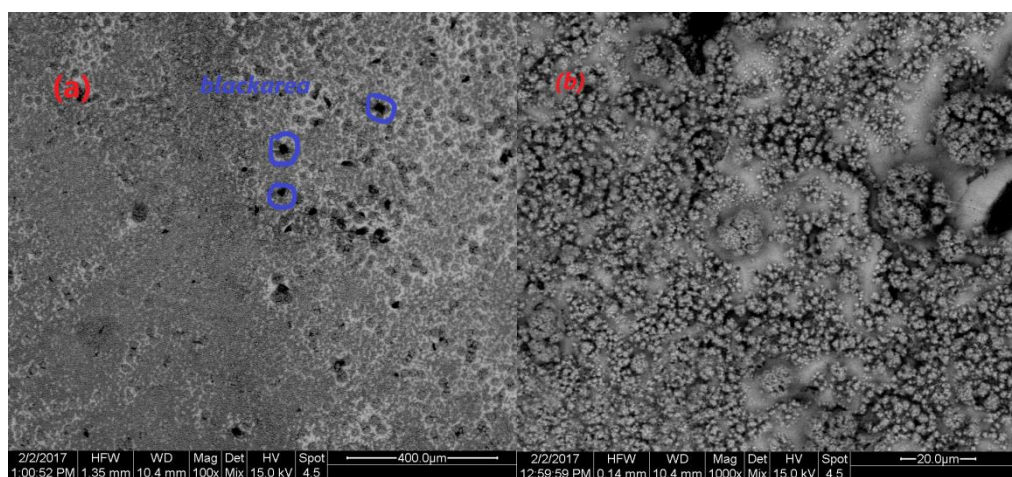
Τέλος, στην πέμπτη σειρά πειραμάτων αναπτύχθηκαν ημιαγωγικά συστήματα τριών στρωμάτων τύπου 'σάντουιτς', αντίστοιχα με τη τέταρτη σειρά χρησιμοποιώντας διαφορετικό πρόσθετο. Συγκεκριμένα, το πρώτο στρώμα του συστήματος αποτελούνταν από ηλεκτροαπόθεμα CdSe με πρόσθετο όξινο L-τρυγικό νάτριο (in layer), πάνω στο οποίο αποτέθηκε το ενδιάμεσο οργανικό στρώμα Fc με την τεχνική spin coating. Τέλος, ως τρίτο στρώμα ηλεκτροαποτέθηκε CdSe παρουσία πάλι όξινου L-τρυγικού νατρίου (out layer). Σε όλα τα δείγματα της σειράς το εσωτερικό στρώμα αποτέθηκε στα -1V και για χρόνο απόθεσης  $t=30$  min, ενώ μεταβλήθηκε η τιμή δυναμικού απόθεσης του εξωτερικού στρώματος

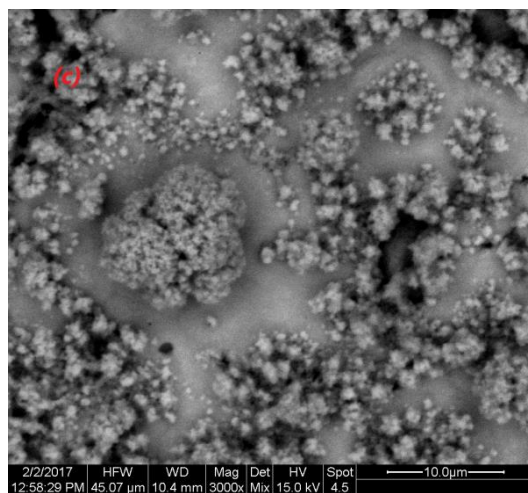
### Δείγμα 5a

Το δείγμα 5a παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης για το εξωτερικό στρώμα  $V=-0.9V$  και χρόνο απόθεσης  $t=15min$ , με πρόσθετο L-τρυγικού νατρίου.

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

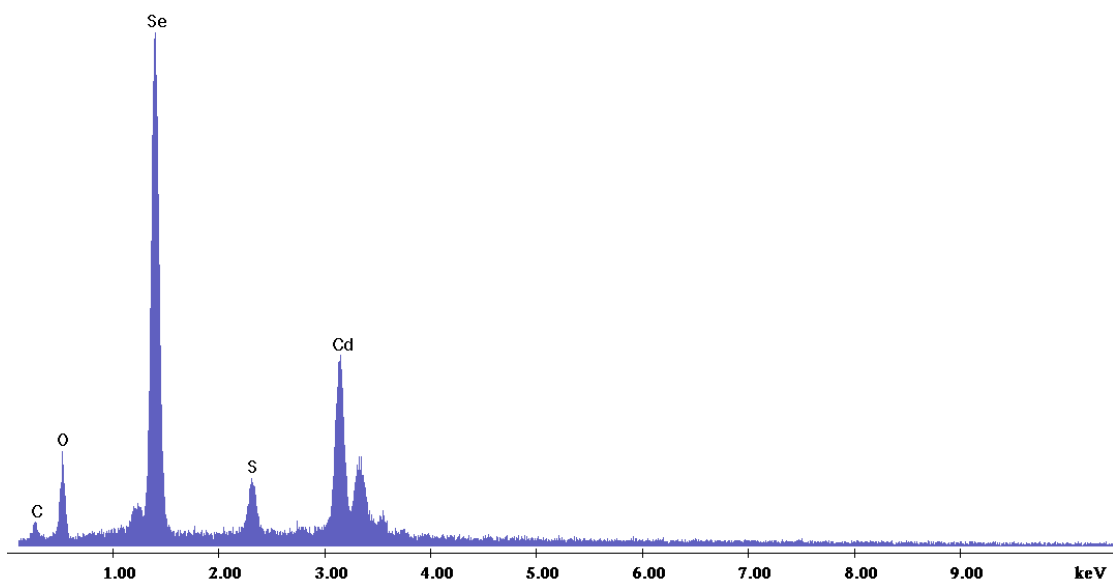
Οι μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του δείγματος παρουσιάζονται στην Εικόνα 94 σε γενική κάτοψη  $\times 100$  και σε μεγεθύνσεις  $\times 1000$  και  $\times 3000$ . Στη γενική κάτοψη εμφανίζεται μία σχετικά ομοιόμορφη μορφολογία με χαρακτηριστικές σκουρόχρωμες περιοχές (κυκλωμένες περιοχές Εικόνα 94 (a) ) οι οποίες σχετίζονται με την παρουσία φάσεων με αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα. Οι μεγαλύτερες μεγεθύνσεις αποκαλύπτουν μη ομοιόμορφη δομή κόκκων με κόκκους που μικρού σχετικά μεγέθους.





Εικόνα 94: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 5a : (a) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση x100), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 1000) και (c) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 3000)

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDAX παρουσιάζονται στην Εικόνα 95. Εντοπίζονται κορυφές που αντιστοιχούν στα στοιχεία Cd, Se, C, O. Η αναλογία Cd:Se είναι 1:1.76 % At γεγονός που αντιστοιχεί στην ύπαρξη και στοιχειακού Se στο υμένιο.



Εικόνα 95: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 5a(CdSe\_Fc\_CdSe Sodium Hydrogentartate -1V -0.9V)

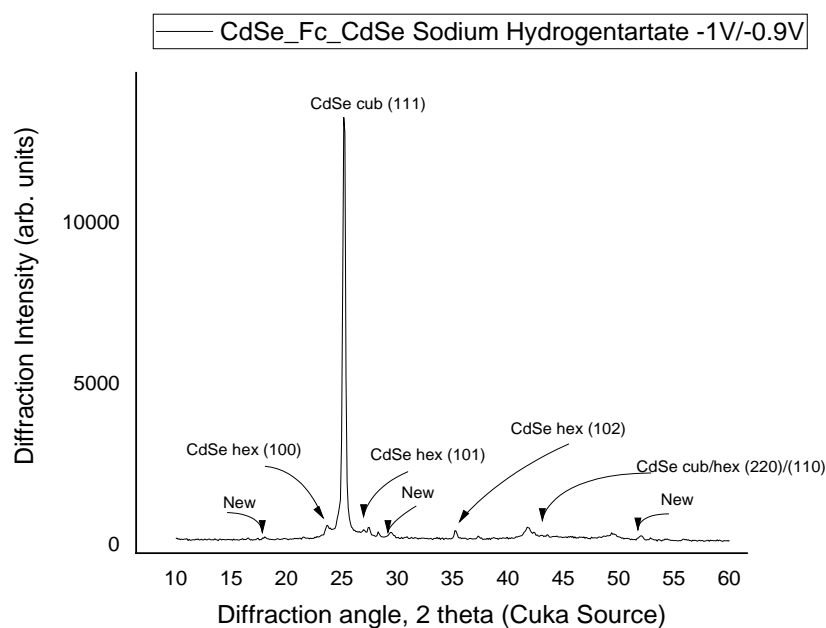
Ο Πίνακας 29 παρουσιάζει τις φωτοηλεκτροχημικές παραμέτρους του δείγματος. Τα υψηλά ποσοστά C, O που καταγράφονται ερμηνεύονται εξαιτίας της ενσωμάτωσης των συστατικών του οργανικού άλατος και στην καλή συναπόθεση τους με το φεροκένιο. Για τις ανοιχτόχρωμες περιοχές η σημειακή ανάλυση EDAX καταγράφει αυξημένα ποσοστά Se, Cd έναντι του C, O.

Πίνακας 29: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 5a (CdSe\_Fc\_CdSe Sodium Hydrogentartate -1V -0.9V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
C (K)	3.48	14.69
O (K)	10.76	34.14
S (K)	3.34	5.29
Se (L)	45.25	29.09
Cd (L)	37.18	16.79

### Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Το διάγραμμα XRD παρουσιάζει κορυφές που αντιστοιχούν σε μεικτή δομή κυβικού/εξαγωνικού συστήματος CdSe με υψηλές εντάσεις. Η κρυστάλλωση φαίνεται να είναι καλή και παρουσιάζονται και επιπλέον νέες κορυφές που ενδεχομένως να οφείλονται ύπαρξη του ενδιάμεσου στρώματος φεροκενίου σε συνδυασμό με τη δομή τύπου «σαντουιτς» για το υμένιο.

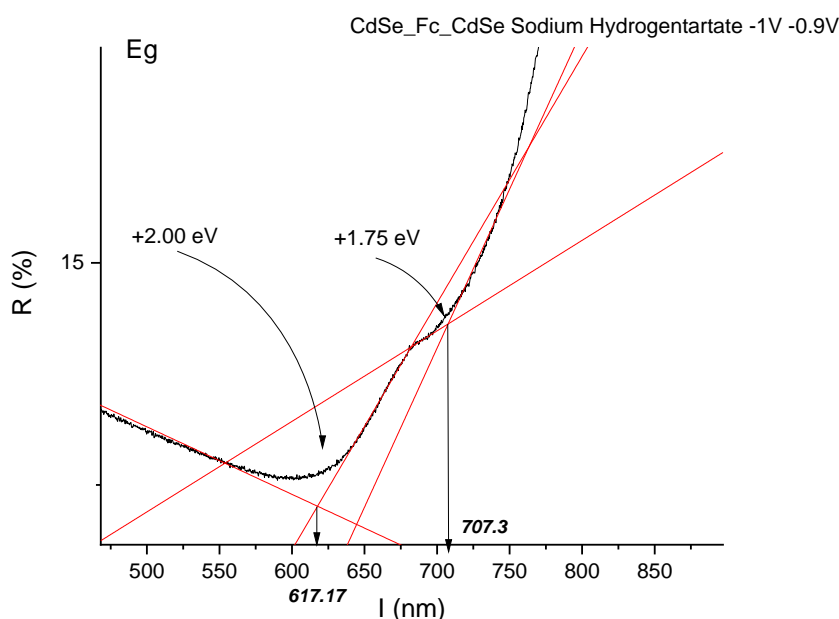


Εικόνα 96: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 5a (CdSe\_Fc\_CdSe / Sodium Hydrogentartate -1V -0.9V)

### Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου $E_g$ (UV-VIS)

Η τιμή του ενεργειακού διακένου υπολογίζεται στα 1.75 eV στα 707.3 nm ενώ εμφανίζεται και ένα επιπλέον με τιμή 2.00 eV στα 617.17 nm. Το ενεργειακό διάκενο του φεροκενίου είναι στα 504.43 nm με τιμή 2.45 eV, επομένως το ενεργειακό διάκενο που εντοπίζεται στο δείγμα αποδίδεται σε μία νέα φάση που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της

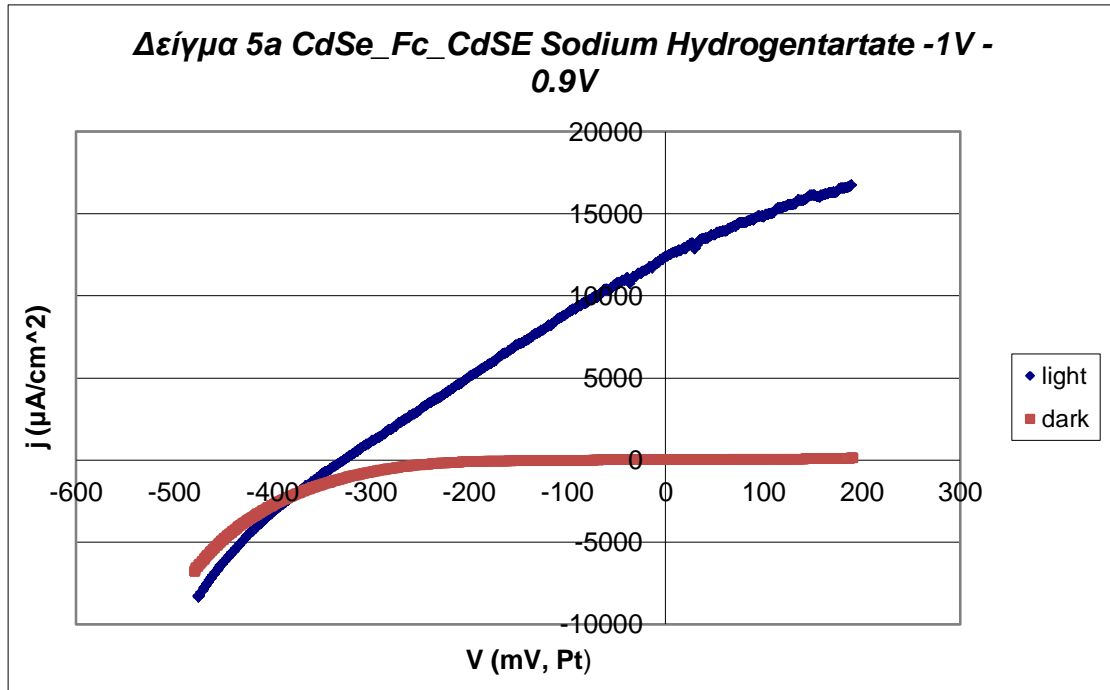
ηλεκτροαπόθεσης μεταξύ του ενδιάμεσου οργανικού στρώματος φεροκενίου και του εξωτερικού τρίτου στρώματος.



Εικόνα 97: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 5a

#### Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 98. Η μορφή της είναι χαρακτηριστική βελτιωμένης ημιαγωγικής συμπεριφοράς σε σχέση τόσο με τα δείγματα CdSe-ανόργανο όσο και με τα αντίστοιχα που προετοιμάστηκαν με τη παρουσία άλατος όξινου L-τρυγικού νατρίου χωρίς φεροκενίου. Ειδικότερα οι φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος υπολογίζονται και παρουσιάζονται στον Πίνακα 30. Η τιμή του ρεύματος είναι  $I_{sc} = 12342.46 \mu A$ , ο συντελεστής πλήρωσης έχει τιμή  $FF=0.24$  ενώ η απόδοση  $\eta=0.859$ . Οι βελτιωμένες τιμές των παραμέτρων είναι άμεσα σχετιζόμενες με τα αποτελέσματα των μεθόδων XRD και SEM-EDAX και της ανάπτυξης εξαγωνική δομής CdSe σε συνδυασμό με την δημιουργία νέας φάσης φεροκενίου



Εικόνα 98: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 5a (CdSe\_Fc\_CdSe / Sodium Hydrogentartate -1V -0.9V)

Πίνακας 30: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 5a (CdSe\_Fc\_CdSe / Sodium Hydrogentartate -1V - 0.9V)

Δοκίμιο	Voc (mV)	Isc (μA)	Vm(mV)	Im(μA)	Pm=Im*Vm	FF	n(%)
5a	-327.6	12342.5	-119.1	8150.1	971829.5	0.240	0.859

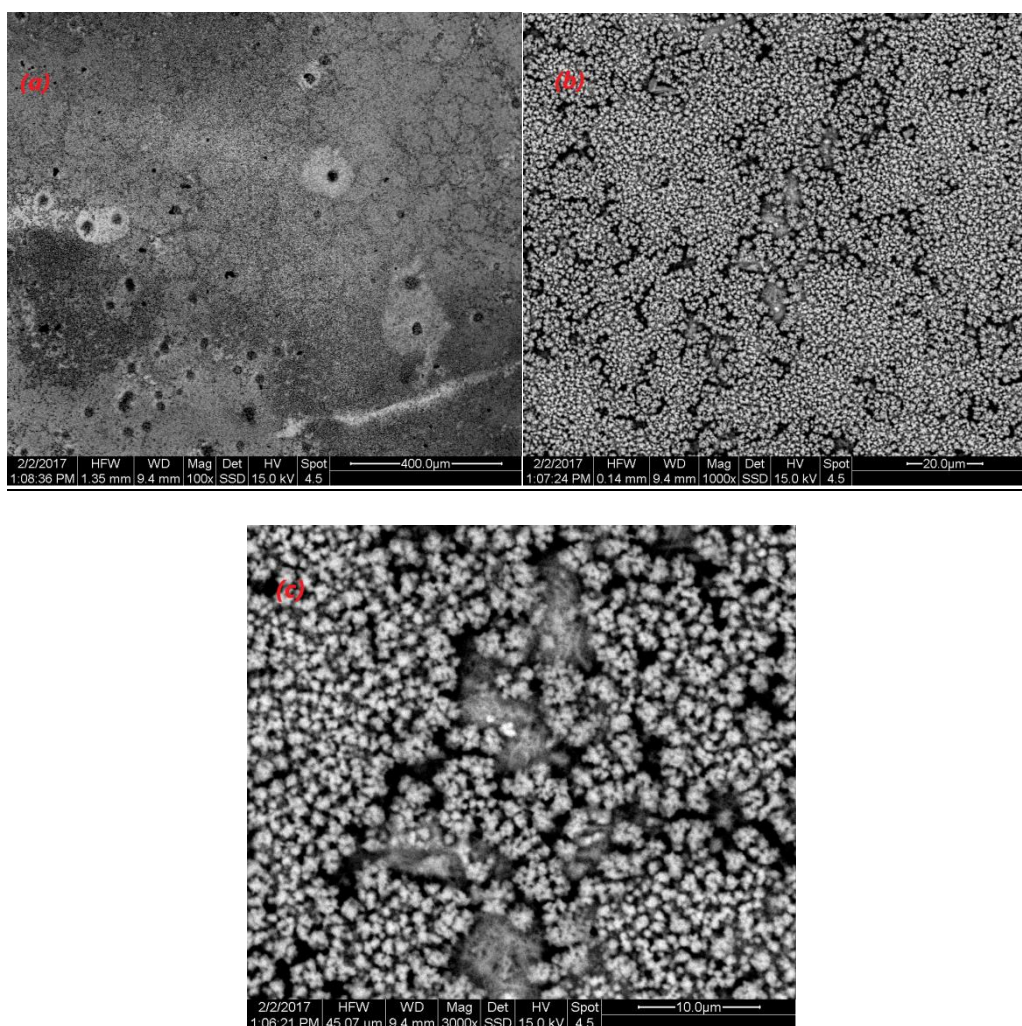
### Δείγμα 5b

Το δείγμα 5b παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης για το εξωτερικό στρώμα  $V=-1V$  και χρόνο απόθεσης  $t=15min$ , με πρόσθετο L-τρυγικού νατρίου.

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

Οι μικρογραφίες ηλεκτρονική μικροσκοπίας του δείγματος παρουσιάζονται στην Εικόνα 99. Η γενική κάτοψη του δείγματος (Εικόνα 99 (a)) παρουσιάζει ανομοιομορφία δομής με αρκετές σκουρόχρωμες περιοχές οι οποίες αποδίδονται όπως και στην περίπτωση του δείγματος 5a στην αυξημένη περιεκτικότητα άνθρακα. Οι μεγεθύνσεις (Εικόνα 99 (b) (c) )

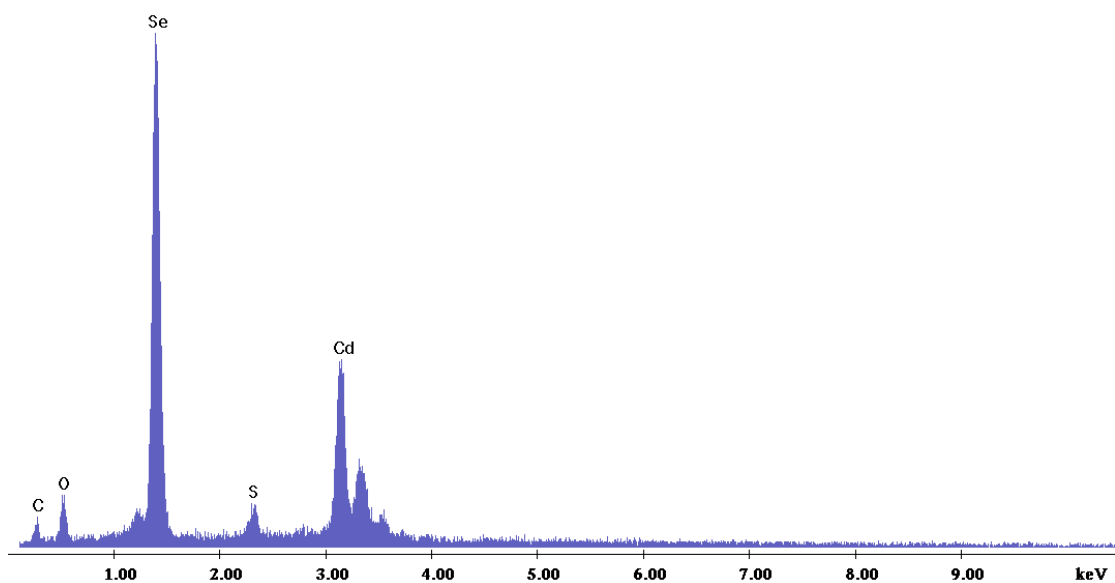
αποκαλύπτουν τη τοπική επιφανειακή μορφολογία του υμενίου, το οποίο χαρακτηρίζεται από μικρού μεγέθους κόκκους πυκνής δομής.



Εικόνα 99 : Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 5b : (α) Γενική κάτοψη (μεγέθυνση x100), (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 1000) και (c) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 3000)

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDAX του δείγματος παρουσιάζονται στο διάγραμμα της Εικόνας 100. Εντοπίζονται κορυφές Cd, Se, C, O όπως και στο δείγμα 5a με ατομική αναλογία Cd:Se να είναι 1:1.73.





Εικόνα 100: : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 5b (CdSe\_Fc\_CdSe Sodium Hydrogentartate -1V - 0.9V)

Ο Πίνακας 31 παρουσιάζει τις φωτοηλεκτροχημικές παραμέτρους του δείγματος. Τα υψηλά ποσοστά C, O που καταγράφονται ερμηνεύονται εξαιτίας της ενσωμάτωσης των συστατικών του οργανικού άλατος και στην καλή συναπόθεση τους με το φεροκένιο, συγκριτικά με το δείγμα 5a τα ποσοστά είναι αυξημένα . Για τις ανοιχτόχρωμες περιοχές η σημειακή ανάλυση EDAX καταγράφει αυξημένα ποσοστά Se, Cd έναντι του C, O.

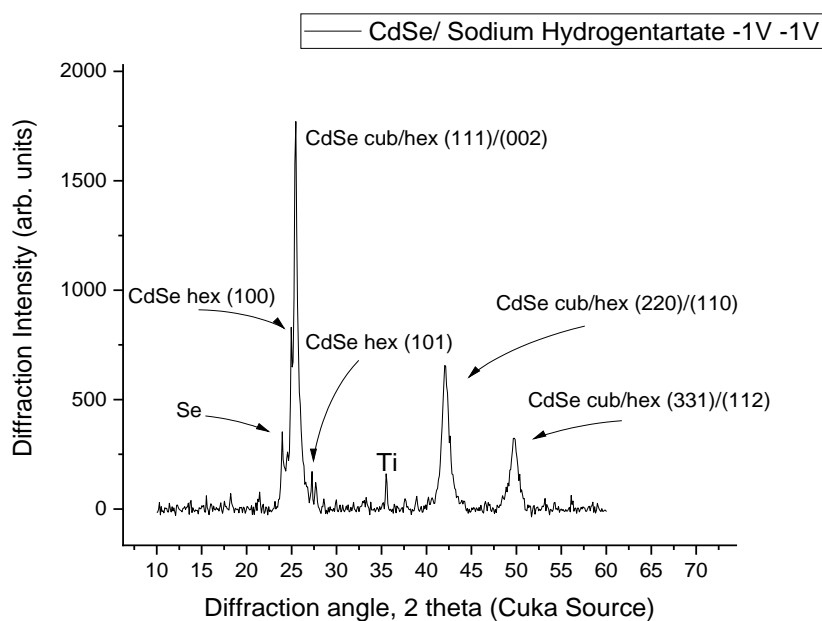
Πίνακας 31: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 5b (CdSe\_Fc\_CdSe Sodium Hydrogentartate -1V -1V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
C (K)	4.27	19.82
O (K)	6.78	23.64
S (K)	1.91	3.33
Se (L)	47.77	33.74
Cd (L)	39.27	19.48

#### Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Το διάγραμμα XRD του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 101. Εντοπίζονται κορυφές χαμηλής έντασης που αντιστοιχούν σε χαμηλά επίπεδα κρυστάλλωσης των φάσεων. Υπάρχουν εμφανείς κορυφές που αντιστοιχούν με εξαγωνική δομή CdSe γεγονός που υποδηλώνει το σχηματισμό εξωτερικού στρώματος CdSe σε δομή βουρτσίτη. Νέες κορυφές εντοπίζονται που είναι ανάλογες της ύπαρξης νέας φάσης μεταξύ του ενδιάμεσου

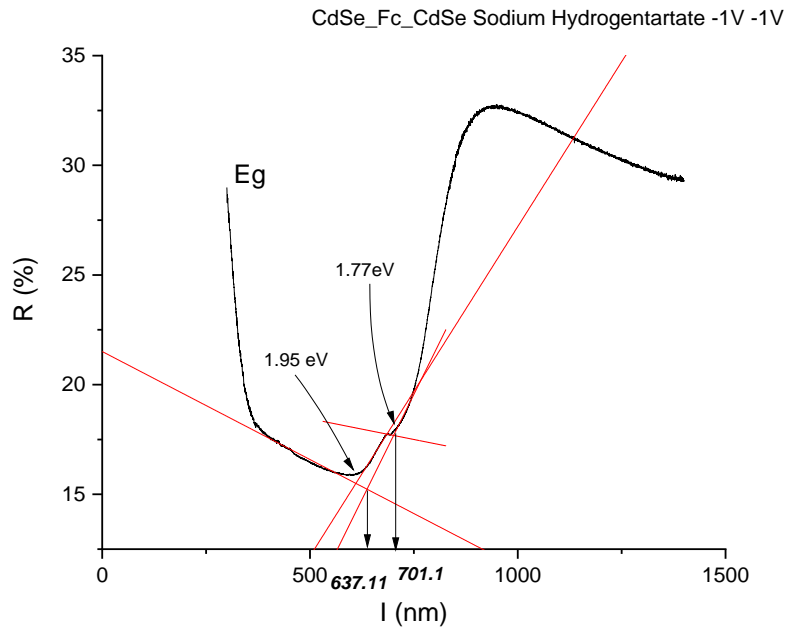
στρώματος φεροκένιου και του εξωτερικού CdSe που ηλεκτροαποτέθηκε παρουσία του πρόσθετου.



Εικόνα 101: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 5b (CdSe\_Fc\_CdSe / Sodium Hydrogentartate -1V -1V)

#### Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου $E_g$ (UV-VIS)

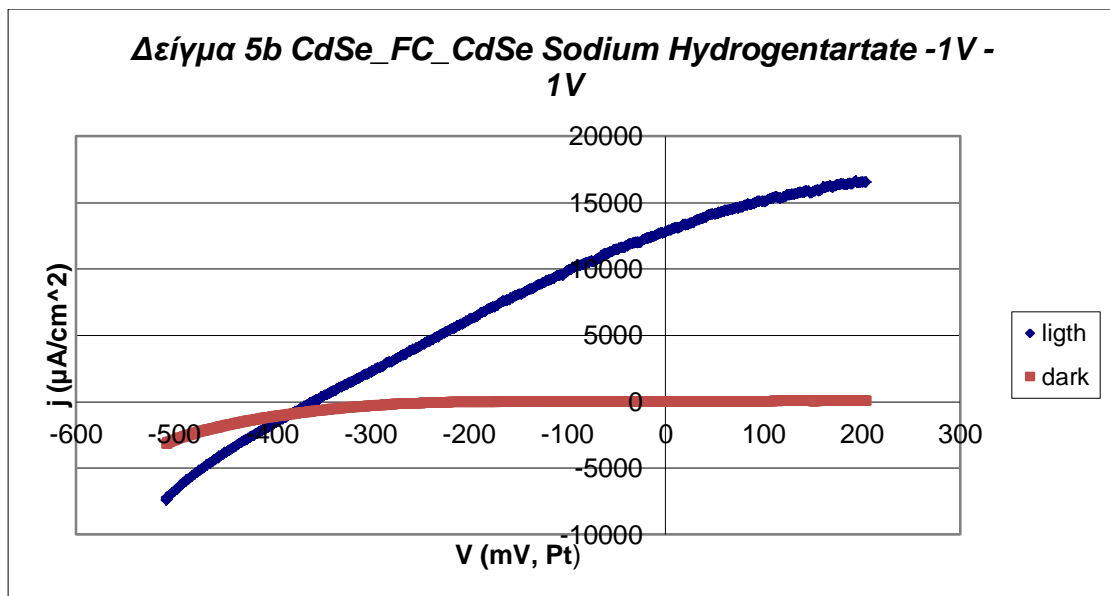
Η τιμή του ενεργειακού διακένου υπολογίζεται στα 1.77 eV στα 701.1 nm ενώ εμφανίζεται και ένα επιπλέον με τιμή 1.95 eV στα 637.11 nm. Αντίστοιχα με το δείγμα 5a το δεύτερο ενεργειακό διάκενο αντιστοιχεί σε μία νέα ενδιάμεση φάση, λόγω της αλληλεπίδρασης φεροκένιου με το CdSe, που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της απόθεσης.



Εικόνα 102: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 5b

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 103. Η καμπύλη παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλές τιμές γεγονός που αντιστοιχεί σε ενισχυμένη ημιαγωγική συμπεριφορά του παρασκευασθέντος υμενίου.



Εικόνα 103: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 5b (CdSe\_Fc\_CdSe / Sodium Hydrogentartate -1V -1V)

Ο Πίνακας 32 παρουσιάζει τις τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων του δείγματος. Η απόδοση του δείγματος είναι υψηλότερη σε σχέση με το δείγμα 5a με τιμή  $n=1.107\%$  ενώ ο συντελεστής πλήρωσης έχει τιμή  $FF=0.27$ .

Πίνακας 32: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 5b (CdSe\_Fc\_CdSe / Sodium Hydrogentartate -1V - 1V)

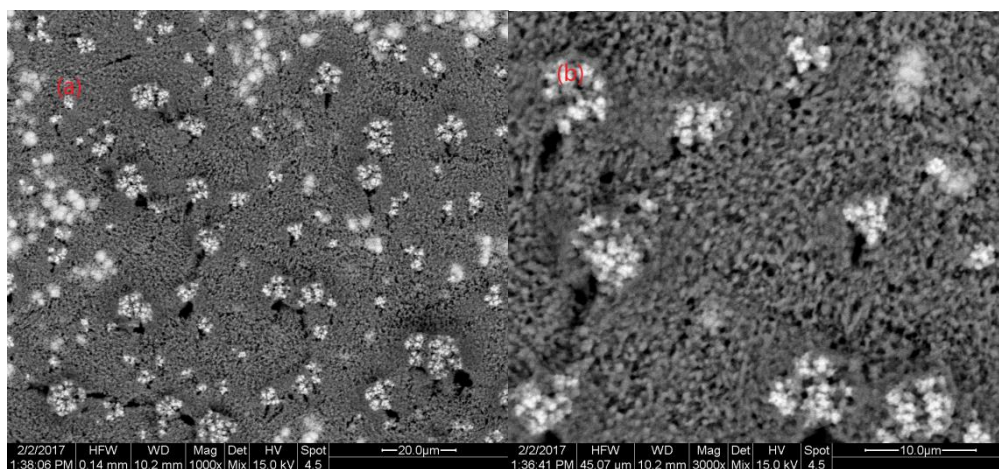
Δοκίμιο	Voc (mV)	Isc (μA)	Vm(mV)	Im(μA)	Pm=Im*Vm	FF	n(%)
5b	-358.9	12758.7	-175.8	7121.7	1251781.3	0.273	1.112

### Δείγμα 5c

Το δείγμα 5c παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) με τιμή επιβαλλόμενης τάσης για το εξωτερικό στρώμα  $V=-1.1V$  και χρόνο απόθεσης  $t=15min$ , με πρόσθετο L-τρυγικού νατρίου.

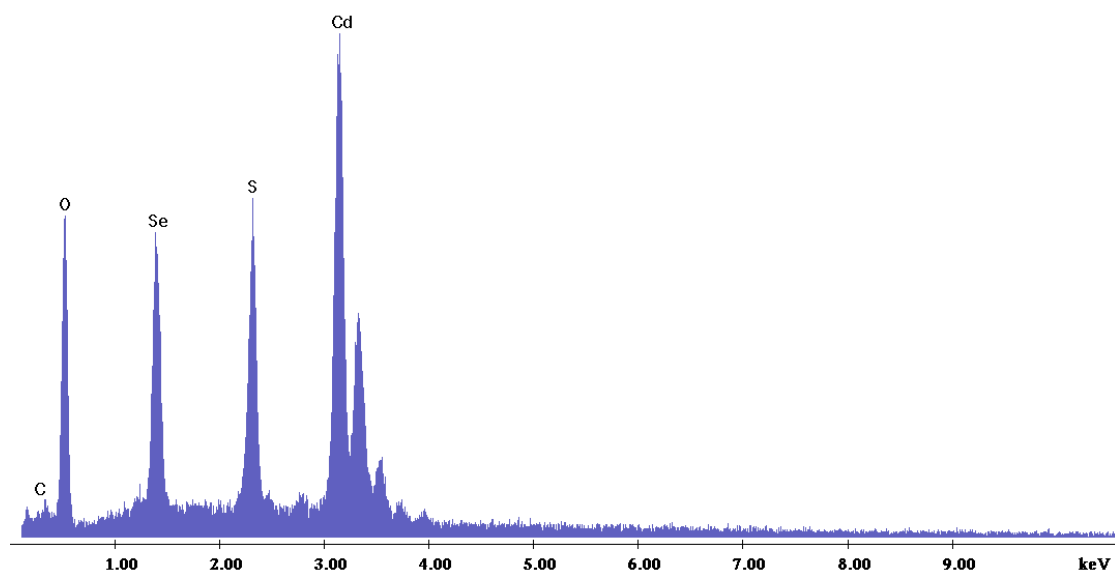
### Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)- Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

Οι μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του δείγματος παρουσιάζονται στην Εικόνα 104. Παρατηρείται δομή που χαρακτηρίζεται από ανομοιομορφία. Η μεγέθυνση αποκαλύπτει συμπλέγματα κόκκων με μορφολογία που τοπικά δεν είναι πυκνή και κόκκους μικρού μεγέθους. Περιοχές που εμφανίζονται σκουρόχρωμες πιθανά ενσωματώνουν συστατικά προερχόμενα από το οργανικό άλας και το φεροκένιο.



Εικόνα 104: : Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείγματος 5b: (a) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 1000) και (b) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x 3000)

Το διάγραμμα EDAX παρουσιάζεται στην Εικόνα 105. Εντοπίζονται κορυφές Cd, Se, O, S σχεδόν της ίδιας έντασης ενώ η κορυφή του C είναι εμφανώς ασθενέστερη. Τα υψηλά ποσοστά οξυγόνου επιβεβαιώνουν την ύπαρξη του όξινου L-τρογικού νατρίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του δείγματος. Τα ποσοστά άνθρακα οφείλονται τόσο στο ενδιάμεσο οργανικό στρώμα φεροκενίου όσο και στην ύπαρξη του οργανικού πρόσθετου.



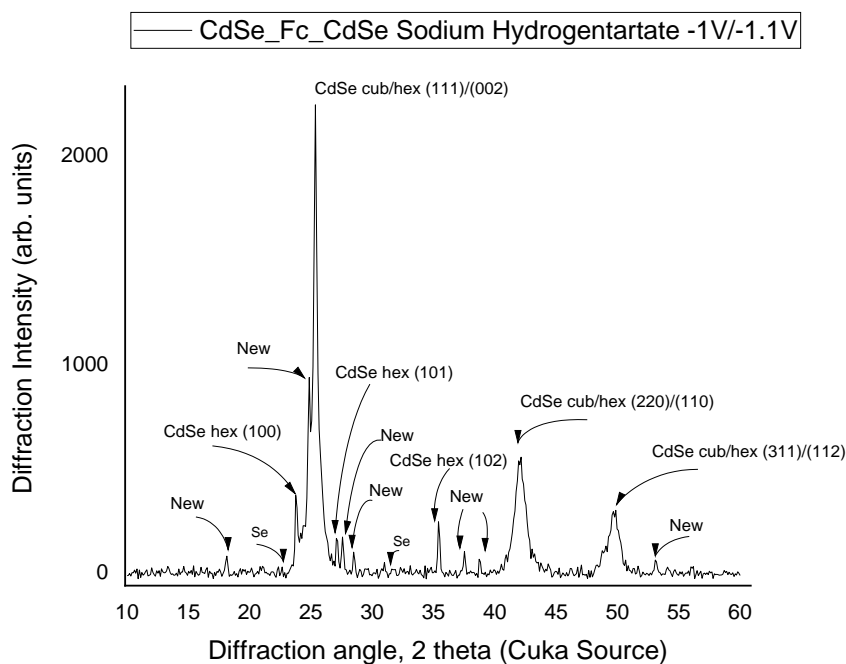
Εικόνα 105: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 5c (CdSe\_Fc\_CdSe Sodium Hydrogentartate -1V -1.1V)

Πίνακας 33: Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος 5c (CdSe\_Fc\_CdSe Sodium Hydrogentartate -1V -1.1V)

Στοιχείο	% Αναλογία μάζας (%Wt)	% Ατομική Αναλογία (%At)
C (K)	1.37	4.47
O (K)	24.69	60.53
S (K)	8.03	9.83
Se (L)	14.74	7.32
Cd (L)	51.17	17.85

### Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

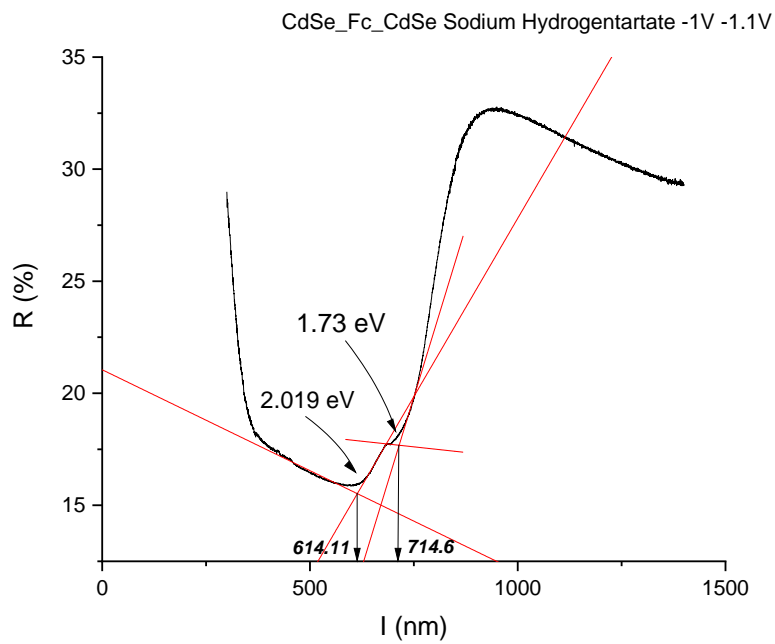
Το διάγραμμα XRD του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 106. Εντοπίζονται κορυφές που αντιστοιχούν σε μεικτό κυβικό/εξαγωνικό σύστημα CdSe. Επίσης υπάρχουν κορυφές που αντιστοιχούν με εξαγωνική δομή CdSe γεγονός που υποδηλώνει το σχηματισμό εξωτερικού στρώματος CdSe στο υμένιο. Νέες κορυφές εντοπίζονται που είναι ανάλογες της ύπαρξης νέας φάσης στο ενδιάμεσο στρώμα του φεροκενίου, όπως συνέβη και στην περίπτωση του 5b δείγματος. Η ένταση των κορυφών του διαγράμματος είναι σχετικά χαμηλή που δείχνει ότι η ποιότητα της κρυστάλλωσης δεν ήταν καλή.



Εικόνα 106: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 5c (CdSe\_Fc\_CdSe / Sodium Hydrogentartate -1V -1.1V)

### Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου E<sub>g</sub> (UV-VIS)

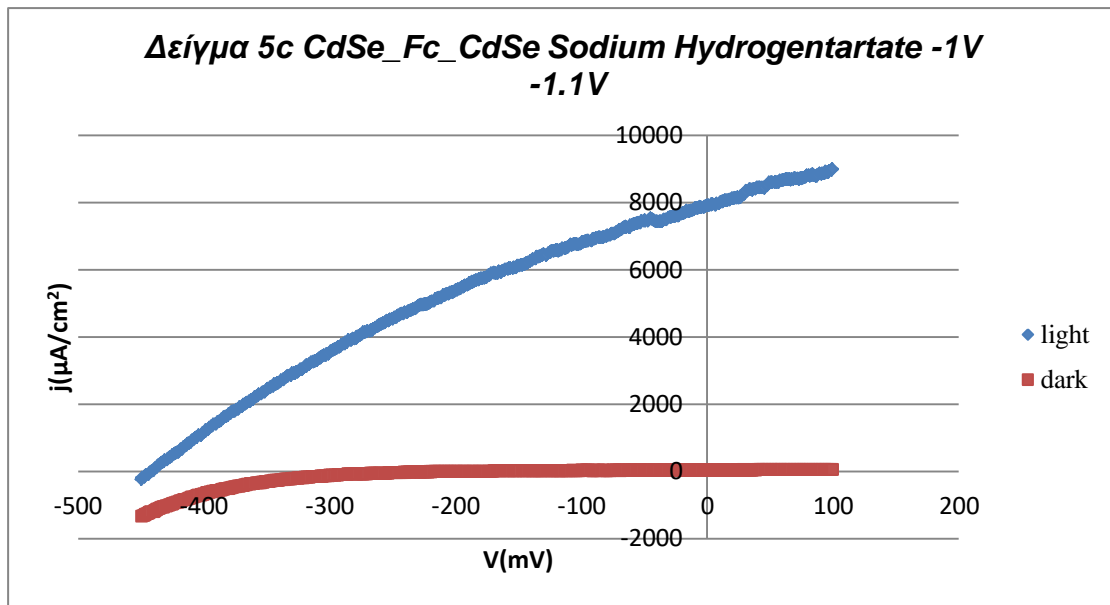
Η τιμή του ενεργειακού διακένου υπολογίζεται στα 1.73 eV στα 714.6 nm ενώ εμφανίζεται και ένα επιπλέον με τιμή 2.02 eV στα 614.11 nm. Αντίστοιχα με τα προηγούμενα δείγματα της σειράς το δεύτερο ενεργειακό διάκενο αντιστοιχεί σε μία νέα ενδιάμεση φάση λόγω του φεροκενίου που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της απόθεσης (το ενεργειακό διάκενο του φεροκενίου είναι στα 504.43 nm με τιμή 2.45 eV).



Εικόνα 107: Φάσμα ανάκλασης για το δοκίμιο 5c

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης του δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 108.



Εικόνα 108: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 5c (CdSe\_Fc\_CdSe / Sodium Hydrogentartate -1V -1.1V)

Στον Πίνακα 34 παρουσιάζονται οι φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι όπως αυτές υπολογίστηκαν. Παρατηρείται σχετικά υψηλή τιμή συντελεστή πλήρωσης  $FF=0.33$ , ενώ η απόδοση είναι  $\eta=1.139\%$ . Παρατηρούμε ότι το συγκεκριμένο δείγμα εμφανίζει την μεγαλύτερη απόδοση συγκριτικά με όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 34: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 5c (CdSe\_Fc\_CdSe / Sodium Hydrogentartate -1V - 1.1V)

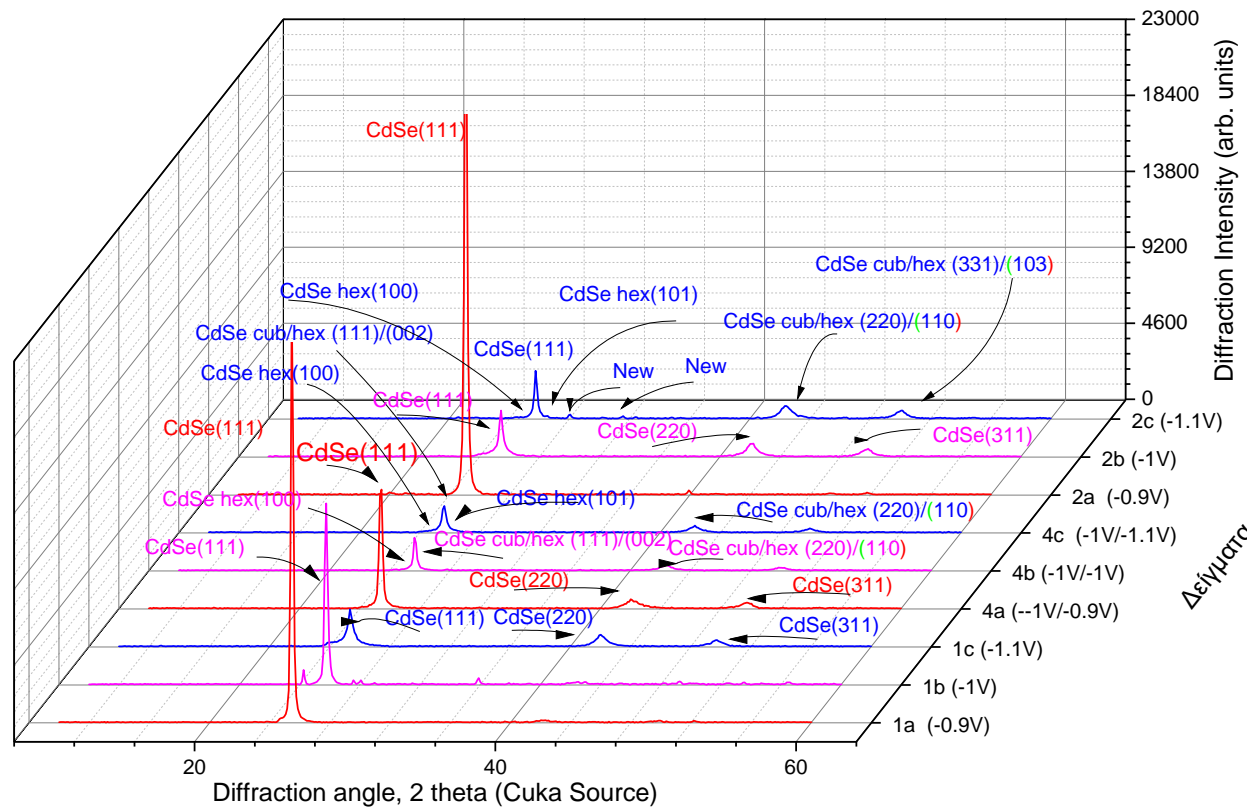
Δοκίμιο	$V_{oc}$ (mV)	$I_{sc}$ ( $\mu A$ )	$V_m$ (mV)	$I_m$ ( $\mu A$ )	$P_m=I_m*V_m$	FF	$\eta$ (%)
5c	-439.8	8941.4	-243.8	5283.7	-1288145.7	0.328	1.139



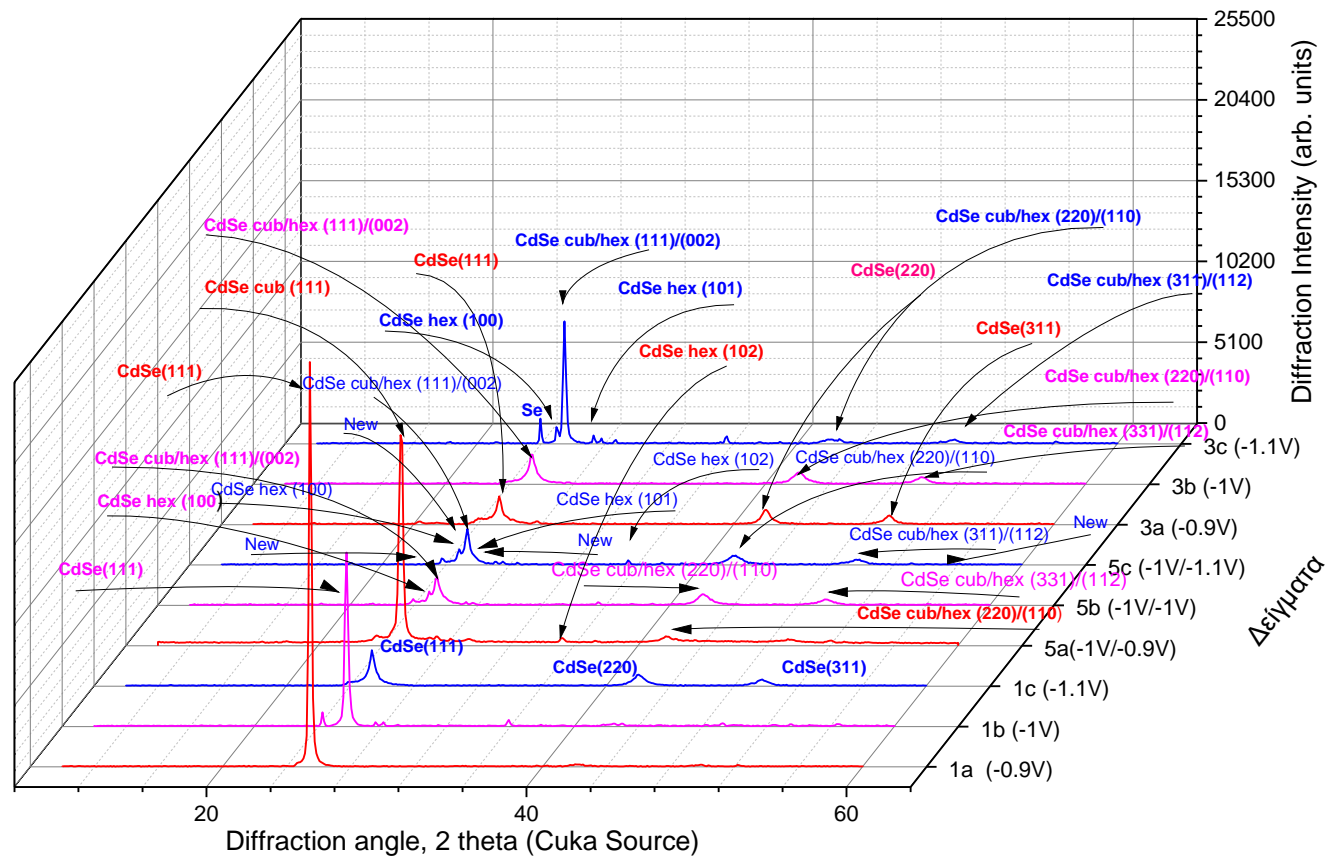
## 6.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

### 6.5.1 XRD

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται συγκριτικά για κάθε είδος πρόσθετου που χρησιμοποιήθηκε τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Στη Εικόνα 109 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της σειράς 1 του ανόργανου CdSe σε σύγκριση με τις σειρές 2, 4 που ως κοινό χαρακτηριστικό έχουν την προσθήκη σορβικού καλίου κατά την παρασκευή των δειγμάτων. Στην Εικόνα 110 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της σειράς 1 και πάλι σε σύγκριση με τις σειρές 3, 5 που ως κοινό χαρακτηριστικό έχουν την προσθήκη όξινου L- τρυγικού νατρίου. Στα διαγράμματα παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές γραμμές του κάθε δείγματος, ενώ ταυτόχρονα όπου εμφανίζονται και νέες γραμμές επισημαίνεται με την ένδειξη “new”. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στο σχηματισμό μιας νέας φάσης μεταξύ CdSe και Fc.



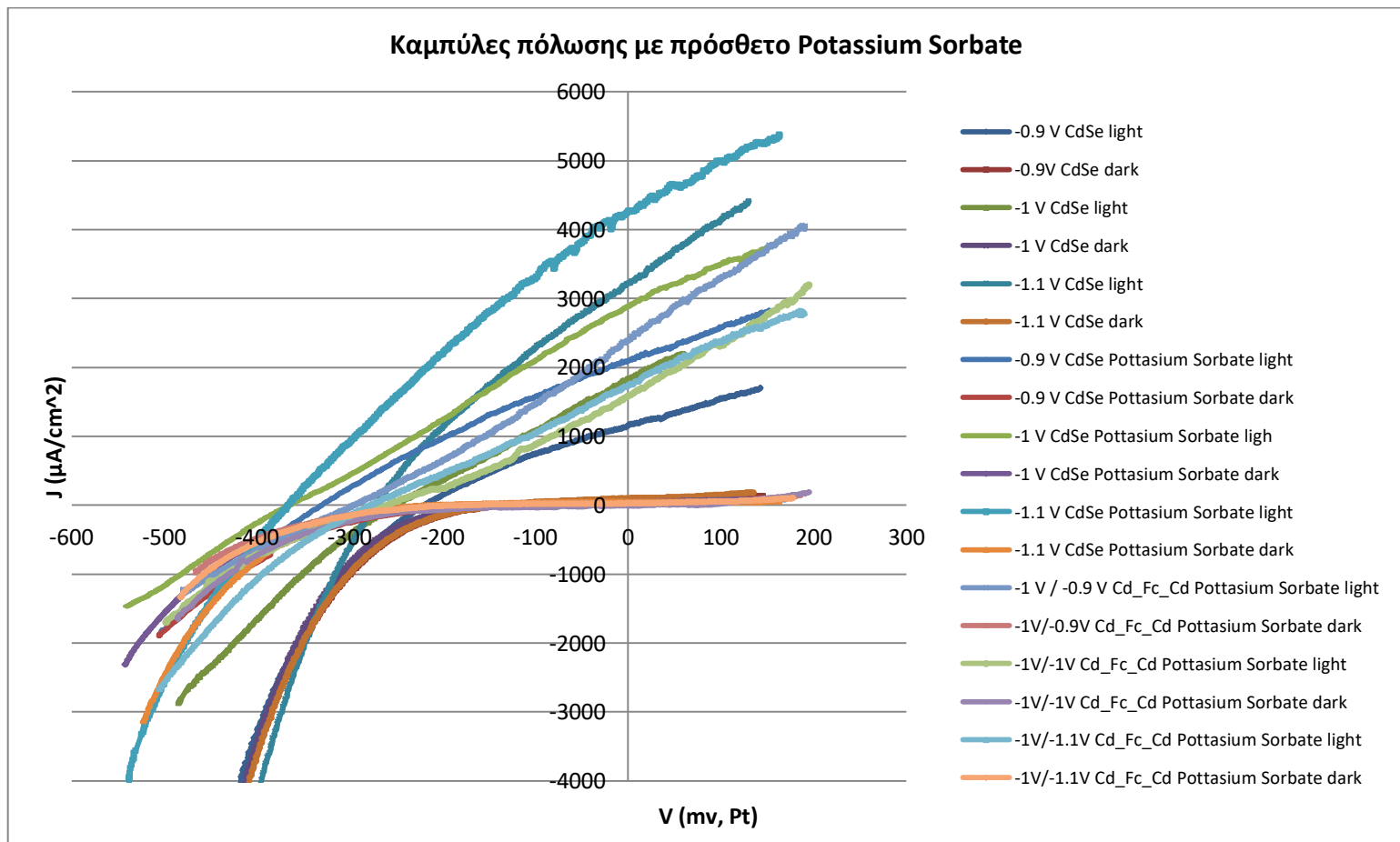
Εικόνα 109: Συγκριτικό γράφημα XRD των σειρών 1, 2 και 4 (ανόργανο CdSe/ πρόσθετο Potassium Sorbate)



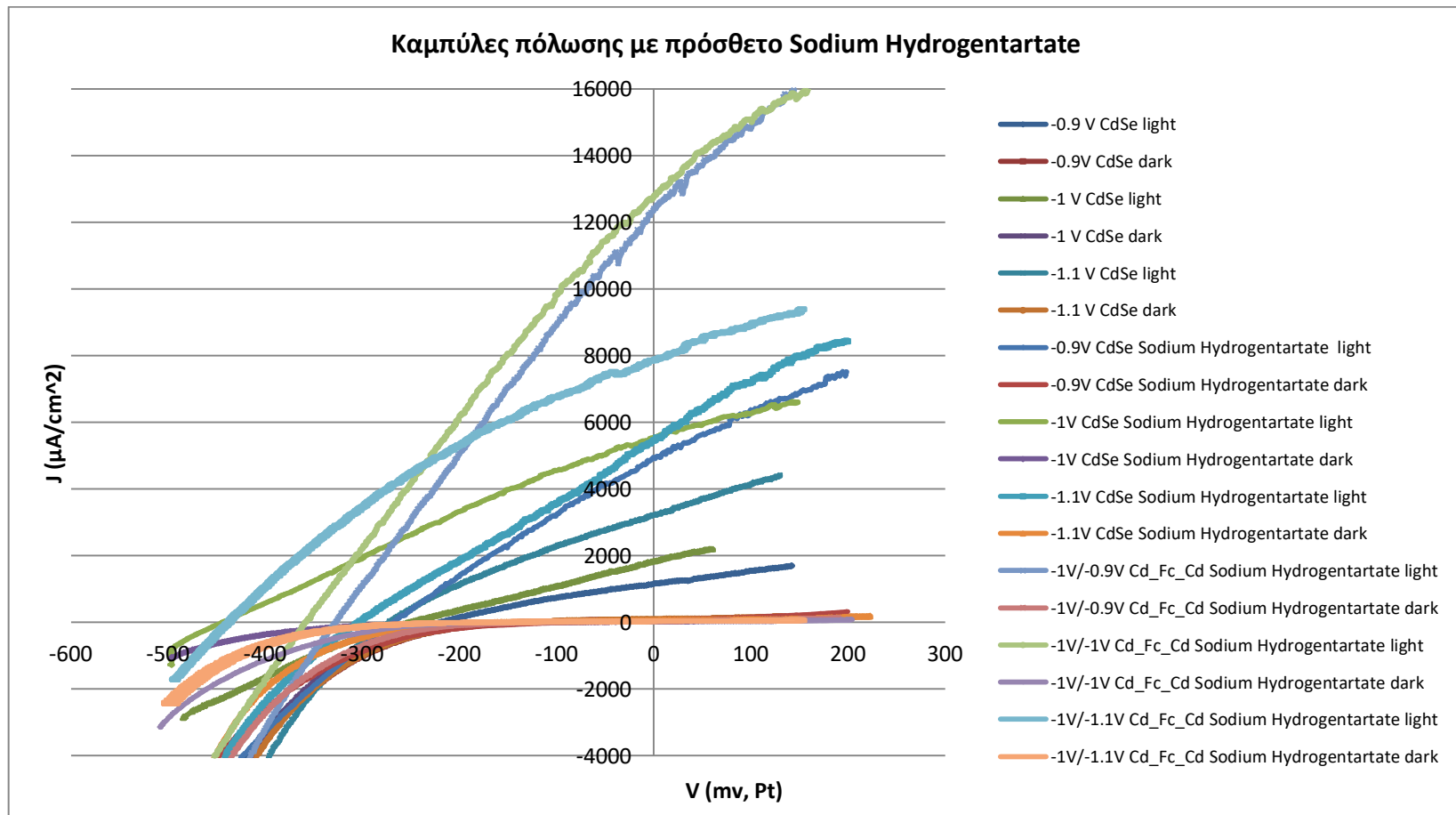
Εικόνα 110: Συγκριτικό γράφημα XRD των σειρών 1, 3 και 5 (ανόργανο CdSe/ πρόσθετο Sodium Hydrogentartate)

### 6.5.2 Καμπύλες πόλωσης (PEC)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν εμφανίζονται συγκριτικά οι καμπύλες πόλωσης ως προς το είδος του προσθέτου σε κάθε σειρά δειγμάτων σε σχέση με αυτές του απλού ανόργανου ημιαγωγού. Στην Εικόνα 111 παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης των δειγμάτων της σειράς 1 του ανόργανου CdSe σε σύγκριση με τις αντίστοιχες καμπύλες των δειγμάτων των σειρών 2 και 4. Παρατηρείται μικρή αύξηση των τιμών φωτορεύματος των δειγμάτων των σειρών 2 και 4 σε σύγκριση με τα ανόργανα αποθέματα. Το αποτέλεσμα αυτό συνδυάζεται με τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD όπου κατά κύριο λόγο εμφανίζονται κυβικές δομές. Στην Εικόνα 112 παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης των δειγμάτων της σειράς 1 του ανόργανου CdSe σε σύγκριση με τις αντίστοιχες καμπύλες των δειγμάτων των σειρών 3 και 5. Παρατηρείται σαφής βελτίωση των τιμών φωτορεύματος των δειγμάτων των σειρών 3 και 5 σε σύγκριση με τα ανόργανα αποθέματα. Ειδικότερα τα φωτορεύματα της σειράς 5 παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές γεγονός που συνδυάζεται με την ύπαρξη εξαγωνικών δομών και ανάπτυξης νέων κορυφών στα αντίστοιχα διαγράμματα XRD και κατά συνέπεια ανάπτυξης μίας νέας φάσης μεταξύ του CdSe και του φεροκένιου.



Εικόνα 111: Συγκριτικό διάγραμμα καμπυλών πόλωσης για τις σειρές 1,2 και 4 (ανόργανο CdSe / πρόσθετο Potassium Sorbate)

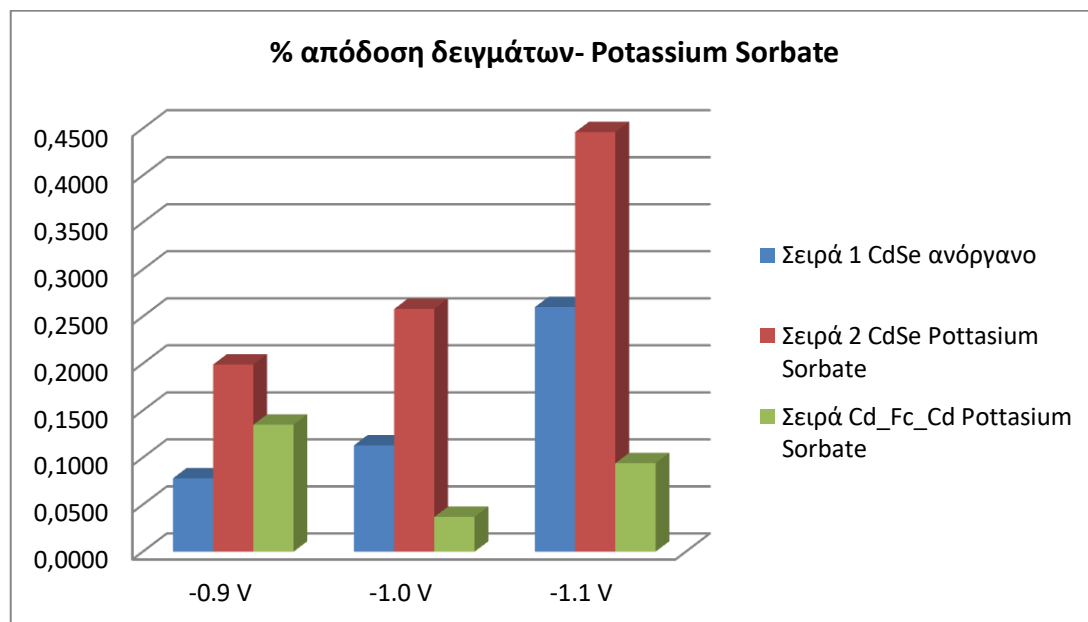


Εικόνα 112: Συγκριτικό διάγραμμα καμπυλών πόλωσης για τις σειρές 1,3 και 5 (ανόργανο CdSe / πρόσθετο Sodium Hydrogentartate )

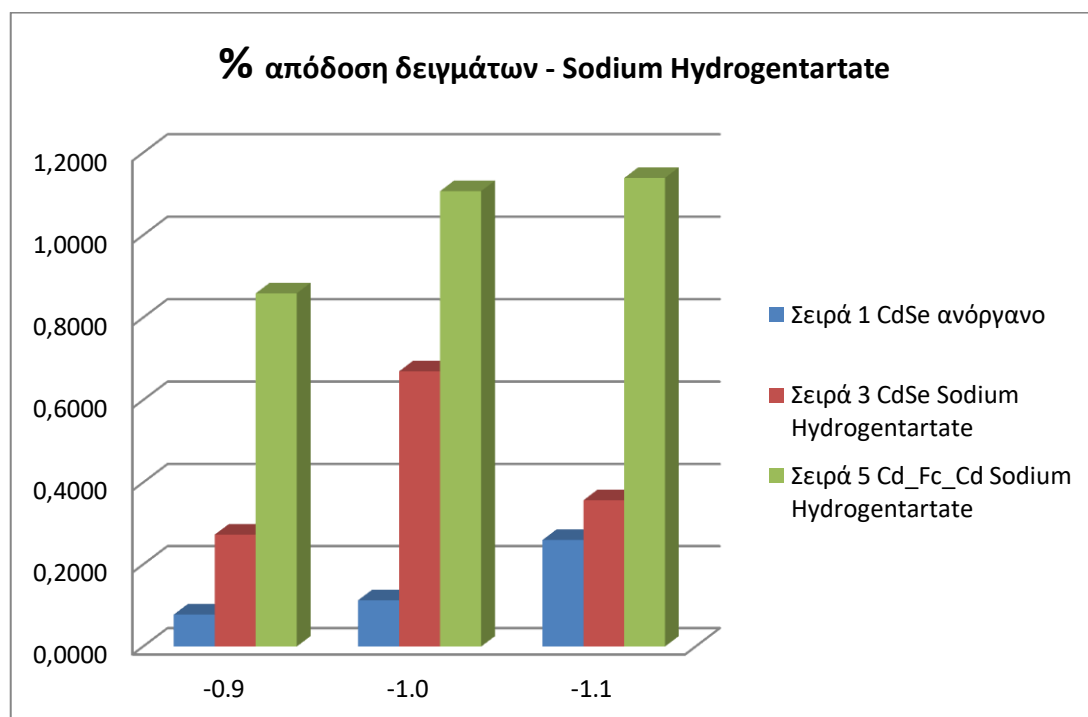
Πίνακας 35: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων μετρήσεων PEC

Δοκίμιο	Δυναμικό (V)	Ημιαγωγός	Πρόσθετα	Voc (mV)	Isc (μA)	Vm(mV)	Im(μA)	Pm=Im*Vm	FF	n(%)
<b>1a</b>	-0.9	CdSe	-	-219.1	1299.6	-122.5	720.6	-88239.0	0.310	0.078
<b>1b</b>	-1.0	CdSe	-	-251.5	2069.5	-117.4	1092.8	-128296.6	0.246	0.113
<b>1c</b>	-1.1	CdSe	-	-271.4	3638.6	-148.8	1976.9	-294180.5	0.298	0.260
<b>2a</b>	-0.9	CdSe	Potassium Sorbate	-330.2	2364.2	-169.7	1329.8	-225592.5	0.289	0.199
<b>2b</b>	-1.0	CdSe	Potassium Sorbate	-364.1	3268.0	-173.0	1688.2	-292082.1	0.246	0.258
<b>2c</b>	-1.1	CdSe	Potassium Sorbate	-366.6	4814.4	-191.6	2631.5	-504069.3	0.286	0.446
<b>3a</b>	-0.9	CdSe	Sodium Hydrogentartate	-267.7	4945.0	-87.8	3514.1	308657.5	0.233	0.273
<b>3b</b>	-1.0	CdSe	Sodium Hydrogentartate	-443.6	6252.8	-201.7	3757.1	-757652.5	0.273	0.670
<b>3c</b>	-1.1	CdSe	Sodium Hydrogentartate	-302.9	5458.7	-153.6	2631.4	404077.7	0.244	0.357
<b>4a</b>	-1.0 / -0.9	CdSe_Fc_CdSe	Potassium Sorbate	-295.6	2385.5	-154.5	987.9	152620.1	0.216	0.135
<b>4b</b>	-1.0 / -1.0	CdSe_Fc_CdSe	Potassium Sorbate	-258.5	1580.3	23.54	1777.9	41850.8	0.102	0.037
<b>4c</b>	-1.0 / -1.0	CdSe_Fc_CdSe	Potassium Sorbate	-277.2	1744.5	-167.3	634.0	106109.9	0.219	0.094
<b>5a</b>	-1.0 / -0.9	CdSe_Fc_CdSe	Sodium Hydrogentartate	-327.6	12342.5	-119.2	8150.0	971829.5	0.240	0.859
<b>5b</b>	-1.0 / -1.0	CdSe_Fc_CdSe	Sodium Hydrogentartate	-358.8	12758.7	-175.8	7121.7	1251781.3	0.273	1.107
<b>5c</b>	-1.0 / -1.0	CdSe_Fc_CdSe	Sodium Hydrogentartate	-439.9	8941.5	-243.8	5283.7	-1288145.7	0.327	1.139

Χαρακτηριστικό μέτρο της ανάπτυξης ημιαγωγικών ιδιοτήτων στα δείγματα είναι η απόδοση η. Στις Εικόνες 113 και 114 γίνεται σύγκριση των αποδόσεων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την χρήση οργανικού πρόσθετου με τις αντίστοιχες τιμές απόδοσης των δειγμάτων του ανόργανου CdSe.



Εικόνα 113: Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης η % για τις σειρές 1, 2 και 4



Εικόνα 114: Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης η% για τις σειρές 1, 3 και 5



## 6.6 Συμπεράσματα – Προοπτική

### 6.6.1 Γενικά Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη λεπτών υμενίων CdSe με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης παρουσία επιλεγμένων, εμπορικά διαθέσιμων, οργανικών ουσιών με σκοπό τη λήψη χαμηλού κόστους υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων. Συγκεκριμένα, αξιοποιήθηκαν τα οργανικά άλατα σορβικού καλίου (Potassium Sorbate) και όξινου L-τρυγικού νατρίου (Sodium Hydrogentartrate) για την ανάπτυξη λεπτών μονοστρωματικών υμενίων CdSe (Σειρές πειραμάτων 2 και 3, αντίστοιχα). Στη συνέχεια, τα υμένια αυτά αποτέλεσαν τη βάση για την ανάπτυξη νέων υβριδικών (ανόργανων/οργανικών) ημιαγωγικών συστημάτων τριών στρωμάτων. Η δημιουργία των υβριδικών προϊόντων επιτεύχθηκε με την απόθεση ενός λεπτού στρώματος της οργανομεταλλικής ένωσης φεροκενίου (Fc) πάνω σε ένα λεπτό υμένιο CdSe (τεχνική spin coating) και ακολούθησε η εφαρμογή ενός δεύτερου εξωτερικού υμενίου CdSe πάνω στο οργανικό, ώστε να δοθεί μια δομή τύπου «σάντουιτς» (CdSe-Fc-CdSe). Τα στρώματα CdSe της τριστρωματικής δομής παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης παρουσία είτε του πρόσθετου σορβικού καλίου (Σειρά 4) είτε του όξινου L-τρυγικού νατρίου (Σειρά 5). Τέλος, παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν αποθέματα καθαρού ανόργανου CdSe (Σειρά 1), που αποτέλεσαν το σύστημα αναφοράς. Η καθοδική ηλεκτροαπόθεση του CdSe σε όλες τις σειρές πειραμάτων, με και χωρίς την παρουσία των αλάτων, πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) σε δυναμικά -0.9 V, -1V και -1.1V/SSE.

Με βάση την επεξεργασία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν για τη Σειρά 1, τα ανόργανα αποθέματα CdSe είναι λεπτόκοκκα με κόκκους σφαιρικού σχήματος (βλ. Μικρογραφίες SEM) και εμφανίζουν καλά αναπτυγμένη κυβική δομή (η οποία θεωρείται μετασταθής), με ισχυρό (111) προτιμώμενο προσανατολισμό, όπως επιβεβαιώθηκε από τις αναλύσεις της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Στο αρνητικότερο δυναμικό (-1.1V/SSE) παρατηρείται μια μικρή τάση διευθέτησης στο εξαγωνικό σύστημα, χωρίς όμως να εμφανίζονται ξεκάθαρα οι κορυφές περίθλασης της εξαγωνικής δομής, η οποία αποτελεί τη θερμοδυναμικά σταθερότερη δομή και συνδέεται με υψηλότερες φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις. Το ενεργειακό διάκενο των ανόργανων αποθεμάτων είναι ίσο με 1.61-1.64 eV. Τα φωτορεύματα τους είναι ανοδικά, χαρακτηριστικό n-τύπου ημιαγωγού. Τα ανόργανα αποθέματα CdSe εμφανίζουν αρκετά χαμηλές φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις. Ωστόσο,

μπορούμε να πούμε ότι η μετατόπιση της τάσης απόθεσης σε αρνητικότερες τιμές, φαίνεται να βελτιώνει τα φωτοηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του ημιαγωγού, δεδομένου ότι παρατηρείται σταδιακή αύξηση των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων.

Η παρουσία των αλάτων στο λουτρό απόθεσης στις περιπτώσεις των Σειρών 2 και 3 φαίνεται ότι επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του CdSe. Παρατηρείται, ότι και στις δύο σειρές, για κάθε τιμή δυναμικού, οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις των αποθεμάτων τουλάχιστον διπλασιάζονται σε σχέση με τις αντίστοιχες των ανόργανων αποθεμάτων της Σειράς 1. Τα αυξημένα ποσοστά C και O στην ατομική αναλογία των αναλύσεων EDAX, σε σχέση με τα αντίστοιχα για τα ανόργανα δείγματα, είναι ενδεικτικά της συνύπαρξης των ιόντων των αλάτων με το CdSe. Ταυτόχρονα, στα  $-1.1V/SSE$  παρατηρείται ότι η παρουσία των αλάτων ενισχύει την εξαγωγική διευθέτηση, με αποτέλεσμα στο διάγραμμα να εμφανίζονται χαμηλής έντασης γραμμές περίθλασης του εξαγωγικού συστήματος. Στην περίπτωση των αποθεμάτων της Σειράς 2 (με σορβικό κάλιο) η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι 1.57-1.62, δηλαδή πολύ κοντά στο εύρος τιμών του καθαρού CdSe. Ωστόσο, στην περίπτωση των αποθεμάτων της Σειράς 3 (με όξινο L-τρογικό νάτριο) η τιμή του ενεργειακού διακένου κυμαίνεται σε μεγαλύτερες τιμές, 1.68-1.97. Η αύξηση του ενεργειακού διακένου μπορεί να αποδοθεί στην τροποποίηση του CdSe λόγω καλύτερης ενσωμάτωσης των ιόντων του τρογικού άλατος, πιθανόν λόγω της συμμετρίας που εμφανίζει το μόριο του σε σχέση με το σορβικό. Αν και αυξάνεται το ενεργειακό διάκενο, η φωτοηλεκτροχημική απόδοση του ημιαγωγού βελτιώνεται, με το δείγμα 3b να εμφανίζει τη μεγαλύτερη απόδοση με τιμή 2.5 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ανόργανου αποθέματος στην ίδια τιμή δυναμικού ( $-1V/SSE$ ). Γενικά, φαίνεται ότι τα χημικά ήδη που προέρχονται από τα οργανικά άλατα μπορούν να λειτουργούν ως πρόσθετα, πιθανόν δημιουργώντας ατέλειες στα κρυσταλλικά πλέγματα των ανόργανων ημιαγωγών, τροποποιώντας έτσι τις ηλεκτρικές ιδιότητες των αποθεμάτων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι σειρές δοκιμών τριών στρωμάτων (δομή «σαντουίτς») με ενδιάμεσο στρώμα το φεροκένιο, που λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων (Σειρές 4 και 5). Οι δυο σειρές εμφανίζουν αρκετές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους, που όπως φαίνεται οφείλονται στην επιλογή του οργανικού άλατος.

Συγκεκριμένα, στη Σειρά 5 η επιλογή του τρογικού άλατος, σε συνδυασμό με την τριστρωματική δομή και την παρουσία του φεροκενίου, φαίνεται ότι συμβάλλει σημαντικά στην βελτίωση της ημιαγωγίμης συμπεριφοράς των συστημάτων. Από τα διαγράμματα XRD, φαίνεται πως όλα τα δείγματα της σειράς εμφανίζουν κορυφές περίθλασης που να αντιστοιχούν στην εξαγωγική δομή βουρτσίτη. Ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που το

εξωτερικό στρώμα των δειγμάτων έχει ηλεκτροαποτεθεί σε αρνητικότερα δυναμικά, η εξαγωνική δομή είναι περισσότερο ευδιάκριτη και εμφανίζει κορυφές υψηλότερης έντασης (δείγματα 4b και 4c). Ταυτόχρονα οι 'νέες' κορυφές που εμφανίζονται στα διαγράμματα δηλώνουν τη δημιουργία μιας νέας φάσης μεταξύ του CdSe και του Fc (CdSe·Fc), που σχηματίζεται κατά την ηλεκτροαπόθεση του εξωτερικού στρώματος. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση ενός δεύτερου ενεργειακού διακένου κοντά στα 2 eV (1.95-2.02), διαφορετικό από εκείνο του καθαρού φεροκενίου (2.45 eV). Επιπλέον, το ενεργειακό διάκενο που αντιστοιχεί στο CdSe κυμαίνεται σε μεγαλύτερες τιμές 1.73-1.77 (αντίστοιχες με τα μονοστρωματικά αποθέματα με τρυγικό νάτριο της Σειράς 3), ενισχύοντας την υπόθεση καλύτερης ενσωμάτωσης των ιόντων του τρυγικού άλατος. Τα αυξημένα ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου που εμφανίζονται στην ανάλυση EDAX οφείλονται στο άλας που προστέθηκε στο λουτρό ηλεκτροαπόθεσης και στο ενδιάμεσο στρώμα Fc. Οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις που παρουσίασαν τα δείγματα της Σειράς 5 είναι ιδιαίτερος υψηλές, και σχεδόν πενταπλάσιες σε σχέση με τις αντίστοιχες του ανόργανου CdSe.

Από την άλλη μεριά, τα αποθέματα της Σειράς 4 που παρασκευάστηκαν παρουσία του σορβικού καλίου εμφανίζουν πολύ μικρότερες φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις. Στα διαγράμματα XRD εμφανίζονται μόνο οι γραμμές περίθλασης που αντιστοιχούν στην κυβική δομή με κύρια την (111) κορυφή. Δεν παρατηρείται η εμφάνιση νέων γραμμών που να αντιστοιχούν σε κάποια νέα φάση, όπως συνέβη στις περιπτώσεις των αποθεμάτων της 5ης σειράς. Όπως αναμένεται τα δείγματα εμφανίζουν ένα ενεργειακό διάκενο που αντιστοιχεί στο καθαρό CdSe (1.59-1.66 eV) και οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις που μετρούνται είναι αντίστοιχες έως και μικρότερες με αυτές του συστήματος αναφοράς (ανόργανο CdSe). Στην περίπτωση του δείγματος 4a, το φάσμα ανάκλασης παρουσιάζει μια τάση δημιουργίας δεύτερου ενεργειακού διακένου, χωρίς όμως να σχηματίζεται ξεκάθαρα, υποδεικνύοντας ότι η καινούρια φάση δεν έχει σχηματιστεί επιτυχώς.

Συμπερασματικά, επιβεβαιώνεται ότι η επιλογή του οργανικού πρόσθετου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για τις ιδιότητες του τελικού υβριδικού συστήματος. Παρατηρείται ότι όλα τα συστήματα, στα οποία χρησιμοποιήθηκε το όξινο L- τρυγικό νάτριο ως πρόσθετο, εμφανίζουν σημαντική βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς τους, που μπορεί να αποδοθεί στη συμμετρία του μορίου του τρυγικού άλατος, το οποίο φαίνεται ότι ευκολότερα ενσωματώνεται δημιουργώντας κρυσταλλικές ατέλειες στο πλέγμα του CdSe. Η τάση εμφάνισης της εξαγωνικής δομής του CdSe, ακόμα και αν η ποιότητα κρυστάλλωσης δεν είναι η αναμενόμενη, παίζει σημαντικό ρόλο στη βελτίωση των ημιαγωγικών ιδιοτήτων

του υλικού, θέτοντας έτσι σε αμφισβήτηση τη σχέση κρυσταλλικότητας και φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης. Συνοψίζοντας, τα νέα υβριδικά ημιαγώγιμα συστήματα τύπου «σάντουιτς» με πρόσθετο όξινο *L*- τρυγικό νάτριο παρουσιάζουν μια εξαιρετικά βελτιωμένη φωτοαπόκριση που αποδίδεται στη συνεργική δράση τριών παραγόντων: στην εξαγωνική δομή του εξωτερικού ανόργανου στρώματος που δέχεται τα φωτόνια, στην ενσωμάτωση του πρόσθετου στο πλέγμα CdSe διευκολύνοντας την ανάπτυξη κρυσταλλικών ατελειών και στο σχηματισμό της νέας ημιαγώγιμης ένωσης (CdSe · Fc), επιτρέποντας την καλύτερη φωτομετατροπή των φωτονίων.

### 6.6.2 Προοπτική έρευνας

Ως συνέχεια τη συγκεκριμένης έρευνας, διατηρώντας τη μέθοδο της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης και τις πειραματικές συνθήκες, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν, διαφορετικές οργανικές ουσίες και πρόσθετα είτε για απλά συστήματα είτε για πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe, το CdTe καθώς και το τριμερές σύστημα CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>. Τα βέλτιστα αποτελέσματα και η επιλογή των κατάλληλων συνδυασμών ουσιών μπορούν να αξιοποιηθούν σε μια αντίστοιχη μελέτη με τη χρήση παλμικών ρευμάτων, με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας και της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των αποθεμάτων. Το βασικό πλεονέκτημα των οργανικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν είναι ότι είναι φθηνές και εμπορικά διαθέσιμες γεγονός που διευκολύνει τη διεξαγωγή πολλών και διαφορετικών πειραμάτων.

## Βιβλιογραφία

- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2004). *Electrochemical methods*. edition II.
- Blaiszik, B. J. (2012). Autonomic restoration of electrical conductivity. *Advanced Materials* 24(3), σσ. 398-401.
- Brabec, C., Dyakonov, V., Parisi, J., & Sariciftci, N. S. (1996). Organic Photovoltaics Concepts and Realization. σσ. 185-190.
- Brundle, C. R., Evans, C. A., & Wilson, S. (1992). *Materials Characterization*. Butterworth-Heinemann και Manning Publications.
- Butterman, W. C., & Brown, R. D. (2004). Mineral Commodity Profiles—Selenium. *U.S. USGS Numbered Series*, σ. 20.
- Celis, J. P., Roos, J. R., & Buelens, C. (1987). A mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix. *J Electrochem Soc*, 134, σσ. 1402-1408.
- Chaure, N. B., Young, J., Samantilleke, A. P., & Dharmadasa, I. M. (2004, 81). Electrodeposition of p-i-n type CuInSe<sub>2</sub> multilayers for photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, σσ. 125-133.
- Cheilakou, E., Kartsonaki, M., Kouli, M., & Gallet, P. (2009). A Non Destructive study of the identification of pigments on monuments by colorimetry. *nt. J. Microstructure and Materials Properties* 4 (1), σσ. 112-117.
- Chountoulesi, E., Mitzithra, C., Hamilakis, S., Kordatos, K., Kollia, C., & Loizos, Z. (2013, (93)). One-step electro-codeposition for developing new hybrid semiconductors. *Materials Letters*, σσ. 45-48.
- Chountoulesi, E., Mitzithra, C., Hamilakis, S., Kordatos, K., Kollia, C., & Loizos, Z. (2013, 93). One-step electro-codeposition for developing new hybrid semiconductors. *Materials Letters*, σσ. 45-48.
- Dharmadasa, I. M., Bingham, P., Echendu, O. K., Salim, H. I., Druffel, T., Dharmadasa, R., και συν. (2014, 4). Fabrication of CdS/CdTe-based thin film solar cells using an electrochemical technique. *Coatings*, σσ. 380-415.
- Dhere, N. G. (2006,, Vol. 90, No. 15,). Present Status and Future Prospects of CIGSS Thin Film Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, σσ. 2181-2190.
- Dorko, C. L., Ford, G. T., Bagget, M. S., Behling, A. R., & Carnem, H. E. (2014). Sorbic Acid. Στο *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: NY:Wiley.
- Dunit, J. D., & Orgel, L. E. (1953). Bis-Cyclopentadienyl-A Molecular Sandwich. *Nature* 171 (4342), σσ. 121-122.

- Eisberg, R., & Resnick, R. (1985). *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*. USA: John Wiley & Sons.
- EPI. (2012). *Estimation Programs Interface (EPI) Suite (V4.11)*. Washington: DC: US EPA Office of Pesticides and Toxic Substances.
- Fergusson, J. E. (1990). *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford, U.K., σ. 614.
- Ghione, G. (2009). *Semiconductor devices for high-speed optoelectronics*. Cambridge university press.
- Hamiakis, S., Gallias, N., Mitzithra, C., Kordatos, K., Kollia, C., & Loizos, Z. (2015, 143). Hexagonal electrodeposited CdSe in new multi-layer hybrid organic–inorganic semiconductive systems with remarkable high photoconductivity. *Materials Letters*, σσ. 63-66.
- Hamilakis, S., Baglis, D., Milonakou-Koufoudaki, K., Mitzithra, C., Kollia, C., & Loizos, Z. (2015). *Materials Letters*, σσ. 11-14.
- Hattori, Y. (2014). In vivo siRNA delivery system for targeting to the liver by poly-l-glutamic acid-coated lipoplex. *Results in Pharma Sciences 4* (, σσ. 1-7.
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrocene>. (n.d.).
- Kealy, T. J., & Pauson, P. L. (1951). A New Type of Organo-Iron Compound. *Nature 168* (4285), σσ. 1039-1040.
- Kern, W., & Schuegraf, K. K. (2001). Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview. Στο K. E. Seshan, & W. Andrew, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*. Norwich, NY, USA: 11-43.
- Laszlo, P., & Hoffman, R. (2000). Ferrocene: Ironclad History or Rashomon Tale? *Angew. Chem. Int. Ed. 39* (1), σσ. 123-124.
- Lee, N. R. (2014). In vitro evaluation of new functional properties of poly-gamma-glutamic acid produced by Bacillus subtilis D7. *Saudi J Biol Sci 21*(2), σσ. 153-158.
- Licht, S. (1994). Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry. Στο γ. A. Stratmann, *Encyclopedia of Electrochemistry*.
- Markvart, T. (2000). *Solar Electricity*. Wiley.
- McHardy, J., & Ludwig, F. (1992). *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices*. Worwich, NY: William Andrew.
- Miller, S. A., Tebboth, J. A., & Tremaine, J. F. (1952). Dicyclopentadienyliron. *J. Chem. Soc.*, σσ. 632-635.

- Milonakou-Koufoufaki, K., Lyros, T., Mitzithra, C., Hamilakis, S., Kollia, C., & Loizos, Z. (2017, 47). Development, characterization, and study of new (Cd,Zn)Se-based hybrid semiconductive systems. *Appl Electrochem*, σσ. 1023-1033.
- Minggu, L. J., Wan Daud, W., & Kassim, M. B. (2010). An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. *international journal of hydrogen energy*, σσ. 5233-5244.
- Mitzithra, C., Chountoulesi, E., Hamilakis, S., Kordatos, K., Kollia, C., & Loizos, Z. (2013, Vol. 47 No.10). Development of New CdTe Based Hybrid Semiconducting Layers Produced in one Step by Electro-Codeposition. *Semiconductors*, σσ. 1303-1307.
- Mitzithra, C., Kaniaris, V., Hamilakis, S., Kordatos, K., Kollia, C., & Loizos, Z. (2011, 65). Development and study of new hybrid semiconducting systems involving Cd chalcogenide thin films coated by a fullerene derivative. *Materials Letters*, σσ. 1651-1654.
- Odom, S. A. (2012). A self-healing conductive ink. *Adv Mater* 24(12), σσ. 2578-2581.
- Ojo, A. A., & Dharmadasa, I. M. (2016, 136). 15.3% efficient graded bandgap solar cells fabricated using electroplated CdS and CdTe thin films. *Sol. Energy*, σσ. 10-14.
- Ojo, A. A., & Dharmadasa, I. M. (2018, 8). Electroplating of Semiconductor Materials for Applications in Large Area Electronics: A Review. *Coatings*, σσ. 262-279.
- Pandey, J. (2015, 4). Solar cell harvesting: Green renewable technology of future introduction. *Int. J. Adv. Res. Eng. Appl. Sci.*, σσ. 93-103.
- Pandey, R. N., Chandra Babu, K. S., & Srivastava, O. N. (1996). HIGH CONVERSION EFFICIENCY PHOTOELECTROCHEMICAL SOLAR CELLS. *Progress in Surface Science Vol.52*, σσ. 125-192.
- Percsok, R. L., Shields, L. D., Cairns, T., & McWilliam, I. G. (1980). Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση, 2η έκδοση. Αθήνα: Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός.
- Perone, D. (2015). Chapter 1. Στο *The Chemistry of Selenium* (σσ. 1-16).
- Rockett, A. (2008). The Materials Science of Semiconductors. *Springer Science and Business Media*, σσ. 40-44,75-81.
- Santos, D. P. (2008). Poly(glutamic acid) nanofibre modified glassy carbon electrode: Characterization by atomic force microscopy, voltammetry and electrochemical impedance. *Electrochimica Acta* 53(11), σσ. 3991-4000.
- Serway, R. (1990). *Physics: For Scientists and Engineers with Modern Physics*. Saunders .
- Shackelford, J. F. (2014). *Introduction to Materials Science for Engineers*. Chapter 19.
- Sodium tartrate*. (n.d.). Ανάκτηση 2020, από Drugbank:  
<https://www.drugbank.ca/drugs/DB13707>

- Sodium Tartrate*. (n.d.). Ανάκτηση 2020, από Wikipedia:  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_tartrate](https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_tartrate)
- Spectrum. (2010). *Potassium Sorbate MSDS, Material Safety Data Sheet YY932*. Gardena,CA: Spectrum Laboratory Products.  
<https://www.spectrumchemical.com/MSDS/P4540.pdf>.
- Tomkiewicz, M., & Fay, H. (1979). Photoelectrolysis of water with semiconductors. *Applied physics* 18, σσ. 1-28.
- Wei, D., & Amaratunga, G. (2007, October 20). Photoelectrochemical Cell and Its Applications in Optoelectronics. *International Journal of Electrochemical Science*.
- Werner, H. (2012). At Least 60 Years of Ferrocene: The Discovery and Rediscovery of the Sandwich Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, σσ. 6052-6058.
- Willmoott, P. R. (2004). *Progress in Surface Science* 76. σ. 63.
- Wilson, J., & Hawkes, J. (2007). *Οπτοηλεκτρονική : Μια εισαγωγή*. Αθήνα: Ε.Μ.Π.
- Wrighton, M. S., Ellis, A. B., Wolczanski, P. T., Morse, D., Abrahamson, H. B., & Ginley, D. S. (1976, Vol.98 no. 10). Strontium Titanate Photoelectrodes Efficient Photoassisted Electrolysis of Water at Zero Applied Potential. *J.Am. Chem. Soc.*, σσ. 2774-2779.
- Yfanti-Katti, M., Prokopos-Chouliaras, F., Milonakou-Koufoudaki, K., Mitzithra, C., Kordatos, K., Hamilakis, S., και συν. (2017, 51 12). Production and Identification of Highly Photoconductive CdSe-based Hybrid Organic-Inorganic Multi-Layer Materials. *Semiconductors*, σσ. 1592-1596.
- Young, D. (1994). *Πανεπιστημιακή Φυσική, Τόμος Β΄*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπαζήση.
- Zhou, X. (2013). Electrodeposition of platinum on poly(glutamic acid) modified glassy carbon electrode for non-enzymatic amperometric glucose detection. *Electrochimica Acta* 107, σσ. 164-169.
- Βαρώτσος, Π. (1995). *Φυσική της Στερεάς Κατάστασης*. Αθήνα: Σαββάλας.
- Δερβος, Κ. Θ., & Βασιλείου, Π. (2008). *Εισαγωγή στα υλικά*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Κανιάρης, Β. (2011). *Ανάπτυξη Υβριδικών Ημιαγωγών λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου - Παράγωγων Φουλερενίου*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Κουλουμπή, Ν. (2002). *Ηλεκτροχημεία*. Αθήνα: Συμεών.
- Λιαροκάπης, Σ., Παπαδόπουλος, Σ., & Χριστοδουλίδης, Κ. (1998). *Η δομή της ύλης*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Λυρός, Τ. (2017). *Σύνθεση, μελέτη και χαρακτηρισμό υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγικών υμενίων με βάση τριμερή συστήματα της μορφής ZnxCdx-1Se*. Αθήνα: Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ.



- Μιτζήθρα , Χ. (2010). *Διπλωματική Εργασία :Ανάπτυξη λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Μπαλτζής, Δ. (2014). *Ανάπτυξη ημιαγωγών CdSe με ηλεκτρολυτική απόθεση παρουσία επιλεγμένων οργανικών προσθέτων*,. Αθήνα: Μεταπτυχιακή Εργασία, ΔΠΜΣ "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών".
- Μπορουσιαν, Μ. Σ. (1998). *"Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου, σεληνίου, τελλουρίου"*, Διδακτορική διατριβή. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Μπουρουσιάν, Μ. (2005). *Χημεία Στερεάς Κατάστασης*. Αθήνα.
- Μυλωνακου Κουφουδακη, Κ., Χαμηλάκης, Σ., & Κόλλια, Κ. (2016). Παρασκευή και χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγών. Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης. *Εργαστηριακή Άσκηση*. ΕΜΠ.
- Οξενκιουν-Πετροπούλου, Μ. (2006). *Φασματομετρικές μέθοδοι*. Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία.
- Ορφανακος, Β. (2004). *Χρωματομετρία, Βασικές Αρχές*. Αθήνα: Εκδ. Αθ. Σταμούλης.
- Πουλιος, Ι. (2007). *Φωτοηλεκτροχημεία των ημιαγωγών*. Θεσσαλονίκη.
- Προκόπος - Χουλιάρας , Φ. (2019). *Σύνθεση και χαρακτηρισμός ημιαγωγικών υβριδικών συστημάτων με βάση χαλκογενή του Cd παρουσία οργανικών ενώσεων*. Αθήνα: Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.
- Σπυρέλλης, Ν. (1997). *Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Ταπεινός, Χ. (2009). *Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσφαιρών οξειδίων σιδήρου μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων αιματίτη και μαγγεμίτη*. Πάτρα.
- Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο*. (n.d.). Ανάκτηση από [http://www.arcmeletitiki.gr/images/uploads/pdf/arc\\_ape11.pdf](http://www.arcmeletitiki.gr/images/uploads/pdf/arc_ape11.pdf).
- Χαριτίδης, Κ. Α. (2008). *Νανοδομές και Νανοϋλικά : Σύνθεση, ιδιότητες και εφαρμογές*. Αθήνα: ΕΜΠ.