

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

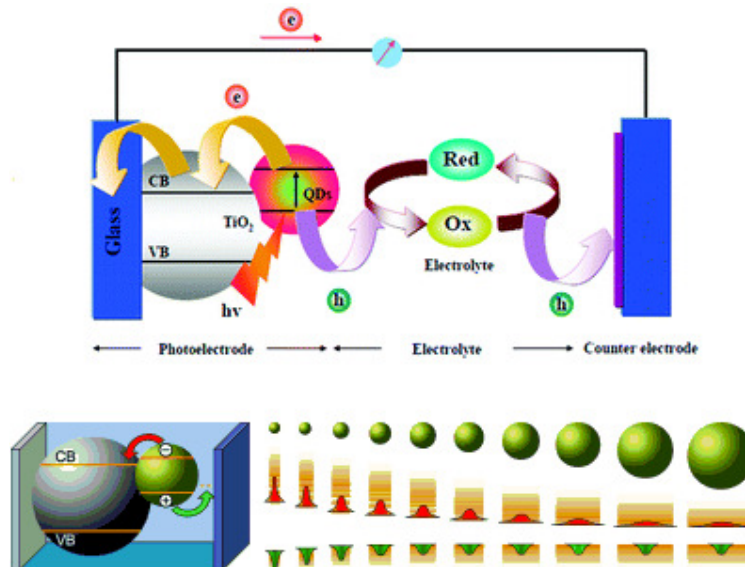


ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Ευαισθητοποίηση διοξειδίου του τιτανίου με κβαντικές τελείες
ημιαγωγικών σουλφιδίων PbS και CdS»



Καπογιάννη Ιωάννα

Επιβλέπων Καθηγητής: Κ. Ράπτης

ΑΘΗΝΑ 2011

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	4
Περίληψη.....	5
Abstract.....	6

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγικά στοιχεία θεωρίας

1.1 Ιστορική ανασκόπηση.....	7
1.2 Δομή και λειτουργία ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων.....	9
1.2.1 Υμένιο.....	11
1.2.2 Χρωστική.....	12
1.2.3 Ηλεκτρολύτης.....	14
1.3 Κβαντικές τελείες ημιαγωγών.....	15
1.3.1 Είδη κβαντικών τελειών ημιαγωγών και γενικές ιδιότητες...15	
1.3.2 Κβαντικές τελείες σουλφιδίων PbS και CdS.....	19
1.3.3 Μέγεθος κβαντικών τελειών.....	20
1.3.4 Ευαισθητοποίηση φωτοηλεκτροδίων τιτανίας με κβαντικές τελείες.....	21
1.3.5 Προσρόφηση κβαντικής τελείας στο υμένιο.....	23
1.3.6 Προστασία φωτοηλεκτροδίου για εφαρμογές σε QDSCs.....	23

Κεφάλαιο 2^ο: Μέθοδοι χαρακτηρισμού QDSSCs

2.1 Φασματοσκοπία Διάχυτης Διαπερατότητας και Ανακλαστικότητας.....	27
2.1.1 Ανακλαστικότητα-Διαπερατότητα-Απορρόφηση.....	27
2.1.2 Διάχυτη Ανακλαστικότητα και Θεωρία Kubelka-Munk.....	29
2.1.3 Λειτουργία Ολοκληρωτικής Σφαιράς και σφάλματα.....	32
2.2 Θεωρία Φασματοσκοπίας Raman.....	34

2.2.1 Φασματοσκοπία Raman σε κρυστάλλους.....	38
2.2.2 Κανόνες επιλογής Raman.....	42
2.2.3 Φάσματα Raman κρυσταλλικής τιτανίας.....	45
2.2.4 Φάσματα Raman νανοκρυστάλλων PbS και CdS.....	47

Κεφάλαιο 3^ο: Παρασκευή και διατάξεις

3.1 Παρασκευή υμενίων τιτανίας διαφόρων τύπων.....	52
3.2 Παρασκευή και εναπόθεση διαλυμάτων.....	53
3.3 Φασματοφωτόμετρο Διάχυτης Ανακλαστικότητας και Διαπερατότητας...56	
3.4 Φασματόμετρο micro-Raman.....	59

Κεφάλαιο 4^ο: Πειραματικά αποτελέσματα

4.1 Σύγκριση Ευαισθητοποίησης Υμενίων Τιτανίας με QDs-PbS και QDs-CdS εφαρμόζοντας βέλτιστο αριθμό κύκλων SILAR.....	63
4.1.1 Οπτικός χαρακτηρισμός με DRT σε διάφορα υποστρώματα TiO ₂	63
4.1.2 Αστάθεια υμενίων λόγω οξείδωσης.....	68
4.1.3 Μορφολογία υμενίων πριν και μετά την εναπόθεση κβαντικών τελειών.....	73
4.1.4 Δομικός χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία Raman σε διάφορα υποστρώματα.....	75
4.2 Έλεγχος του μεγέθους των QDs ρυθμίζοντας τους κύκλους SILAR.....	81

Συμπεράσματα.....	88
Προοπτικές.....	90
Πηγές.....	91

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης των σπουδών μου στη Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε στο εργαστήριο Raman και στο εργαστήριο Φωτοοξειδοαναγωγικής Μετατροπής και Αποθήκευσης Ηλιακής Ενέργειας του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Την ερευνητική επίβλεψη είχαν ο ερευνητής Γ' Δρ. Α. Κόντος, ο Δρ. Β. Λυκοδήμος και ο Διευθυντής Ερευνών Δρ. Π. Φαλάρας του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Ακαδημαϊκός επιβλέπων ήταν ο Καθηγητής Κ. Ράπτης από τον τομέα Φυσικής της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Ε.Μ.Π.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους επιστημονικούς συνεργάτες για την πολύτιμη καθοδήγησή τους καθ' όλη την διάρκεια συγγραφής της διπλωματικής εργασίας και για την άψογη συνεργασία μας. Οι συμβουλές που μου παρείχαν, οι αναλυτικές συζητήσεις μας, οι εύστοχες παρατηρήσεις και το συνεχές ενδιαφέρον τους έπαιξαν καθοριστικό ρόλο όχι μόνο όσον αφορά την συγγραφή της εργασίας αλλά και την πλήρη κατανόηση των δυσκολότερων σημείων της.

Πιο συγκεκριμένα ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω:

- Στον Δρ. Π. Φαλάρα για την γενική επίβλεψη της ερευνητικής διαδικασίας.
- Στον Δρ. Α. Κόντο και τον Δρ. Β. Λυκοδήμο για την επιστημονική καθοδήγηση και την καθοριστική συμβολή τους σε όλη πορεία της ολοκλήρωσης της διπλωματικής καθώς και για την διεξαγωγή της φασματοσκοπίας micro-Raman και της φασματοσκοπίας DRT στα υπό μελέτη δείγματα.
- Στον Δρ. Θ. Στεργιόπουλο για την παρασκευή των υμενίων διοξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την κατασκευή των ευαισθητοποιημένων υμενίων κβαντικών τελειών.
- Στην φοιτήτρια Ε. Βασσάλου της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών για την αναλυτική μελέτη των υμενίων CdS QDs και την παραχώρηση των πειραματικών της αποτελεσμάτων.
- Τέλος, στον Δρ. Κ. Ράπτη για την παρότρυνσή του να συμμετέχω στην ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου Φωτοοξειδοαναγωγικής Μετατροπής και Αποθήκευσης Ηλιακής Ενέργειας του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» και για την συνολική επίβλεψη της εργασίας.

Περίληψη

Η διαρκής ανάγκη για βελτιστοποίηση της λειτουργίας των ηλιακών κυψελίδων με μικρότερο κόστος και υψηλότερες αποδόσεις, έχει οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα στην ανάπτυξη φωτοβολταϊκών στοιχείων που χρησιμοποιούν νέα υλικά και νέες τεχνολογίες. Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζονται οι φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες κβαντικών τελειών QDSSCs (Quantum Dots Sensitized Solar Cells). Οι QDSSCs έχουν την ίδια δομή και λειτουργία με τις φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες χρωστικής DSSCs (Dye Sensitized Solar Cells) με μόνη διαφορά το υλικό ευαισθητοποίησης το οποίο είναι ένας ημιαγωγός νανομετρικών διαστάσεων και όχι μια μοριακή χρωστική ουσία. Οι ημιαγωγάιμοι νανοκρύσταλλοι έχουν την ιδιότητα να μεταβάλλουν την τιμή του ενεργειακού τους χάσματος ανάλογα με το μέγεθός τους δίνοντας έτσι την δυνατότητα επέκτασης της φασματικής απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από τα ευαισθητοποιημένα υμένα κατά επιθυμητό τρόπο.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν περιγράφονται αναλυτικά οι οπτικές ιδιότητες και τα δομικά χαρακτηριστικά των σουλφιδίων μολύβδου και καδμίου τα οποία έχουν εναποτεθεί σε μεσοπορώδη υποστρώματα TiO_2 μέσω της διαδοχικής διαδικασίας προσρόφησης και αντίδρασης ιοντικών στρωμάτων SILAR (Successive Ionic Layer Absorption and Reaction). Τα ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες PbS και CdS υμένα τιτανίας εξετάστηκαν συγκριτικά μεταξύ τους διεξάγοντας μετρήσεις φασματοσκοπίας διάχυτης ανακλαστικότητας και διαπερατότητας DRT (Diffuse Reflectance Transmittance) καθώς και μετρήσεις micro Raman. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά υποστρώματα διοξειδίου του τιτανίου τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το πάχος, την δομή και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά τους. Τα δείγματα που κατασκευάστηκαν μελετήθηκαν ως προς την οπτική τους απορρόφηση, την αντοχή τους στην οξείδωση και την εξάρτηση του μεγέθους των κβαντικών τελειών που σχηματίζονται στην επιφάνεια τους από τον αριθμό των κύκλων SILAR που εφαρμόζονται.

Μετά την απευθείας ανάπτυξη των PbS και CdS QDs πάνω στο TiO_2 υπάρχει εμφανής μείωση της εξιτονικής τους εκπομπής η οποία επιβεβαιώνει τη διεπιφανειακή μεταφορά φορτίων μεταξύ κβαντικών τελειών και τιτανίας. Από την μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων βρέθηκε ότι η οπτική απορρόφηση των υμενίων CdS/ TiO_2 μπορεί να ρυθμιστεί επιτυχώς μέσα σε ένα περιορισμένο φασματικό εύρος εντός του ορατού μέρους του φάσματος. Από την άλλη, τα υμένα PbS/ TiO_2 εμφανίζουν μία αξιοσημείωτη ρυθμιστικότητα του ενεργειακού τους χάσματος το οποίο μπορεί να εκτείνεται από το ορατό έως το κοντινό υπέρυθρο εξαιτίας των ευδιάκριτων φαινομένων κβάντωσης μεγέθους που παρουσιάζουν οι κβαντικές τελείες PbS. Παρόλα αυτά, τα ευαισθητοποιημένα με PbS υμένα υπόκεινται σε σοβαρή οξείδωση όταν παραμένουν εκτεθειμένα στον αέρα έστω και για μερικά λεπτά. Τα φαινόμενα οξείδωσης είναι λιγότερο έντονα για τα υμένα CdS/ TiO_2 καθώς οι κβαντικές τελείες CdS είναι πιο σταθερές, δυστυχώς όμως εμφανίζουν σημαντική φωτοχημική διάβρωση υπό την ακτινοβόληση ορατού φωτός.

Abstract

The constant need to optimize the operation of solar cells, i.e. at low cost and high efficiency has led the scientific community to develop photovoltaic units involving new materials and new technologies. This thesis presents quantum dots sensitized solar cells (QDSSCs) which have the same structure and function as the dye sensitized solar cells (DSSCs); the only difference between them is the sensitizer which is a nanostructure semiconductor material and not a molecular dye. The semiconductor quantum dots have a tunable band gap, depending on their size and thereby enabling one to extend the spectral absorption of sensitized films up to the required wavelength.

In the following chapters, a presentation is given of the optical and structural properties of cadmium and lead sulfide nanocrystals deposited on mesoporous TiO_2 substrates via the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. The PbS and CdS quantum dots sensitized titania films were comparatively investigated by diffuse reflectance and transmittance spectroscopy (DRT) and micro-Raman measurements. Four different titanium dioxide substrates were used differing in the thickness, structure and surface properties. Absorption spectra, resistance to oxidation and quantum dots size dependence on the applied number of SILAR cycles are studied analytically for the different samples.

Enhanced interfacial electron transfer is evidenced upon direct growth of both CdS and PbS on TiO_2 through the marked quenching of their excitonic emission. A review of the experimental results shows that the optical absorbance of CdS/ TiO_2 can be tuned over a narrow spectral range. On the other hand, PbS/ TiO_2 films exhibit a remarkable band gap tunability, extending from the visible to the NIR range, due to the distinct quantum size effects of PbS quantum dots. However, PbS/ TiO_2 suffer from severe degradation upon air exposure. Degradation effects are much less pronounced for CdS/ TiO_2 , which is appreciably more stable, though it degrades readily upon visible light illumination, in presence of air.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : Εισαγωγικά στοιχεία θεωρίας

1.1 Ιστορική ανασκόπηση

Από τις απαρχές της βιομηχανικής επανάστασης έως σήμερα η κάλυψη των ενεργειακών αναγκών είναι ένα θέμα μείζονος σημασίας. Το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο που χρησιμοποιούνται ευρέως στις μέρες μας έχουν αρκετά μειονεκτήματα τα οποία δυστυχώς η ανθρωπότητα καθυστέρησε να αντιληφθεί. Η καύση τους ελευθερώνει στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες ρυπογόνων αερίων (CO₂, O₃, CH₄, NO₂, CFCs) τα οποία διαταράσσουν την περιβαλλοντική ισορροπία μεταβάλλοντας την σύσταση της ατμόσφαιρας. Με λίγα λόγια οι ρύποι αυτοί είναι υπεύθυνοι για φαινόμενα όπως η υπερθέρμανση του πλανήτη, το λιώσιμο των πάγων, η μείωση των βροχοπτώσεων κ.λ.π ενώ ταυτόχρονα συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Εκτός από την περιβαλλοντική καταστροφή, επιπλέον προβλήματα επιφέρει η εξάντληση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων που εκτινάσσει στα ύψη την τιμή πώλησής τους και η διαρκής αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων. Το 1973, εν μέσω της πετρελαϊκής κρίσης, η επιστημονική κοινότητα αντιλήφθηκε τις σοβαρές επιπτώσεις που θα υπήρχαν αν συνεχιζόταν η αλόγιστη χρήση των ορυκτών ως μοναδική πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Για τον λόγο αυτό το ενδιαφέρον των επιστημόνων στράφηκε στην αναζήτηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας και συγκεκριμένα στην αιολική και την ηλιακή οι οποίες είναι εντελώς ακίνδυνες, μη ρυπογόνες και παρέχονται ελεύθερα από την φύση σε τεράστιες ποσότητες. Για παράδειγμα η ποσότητα ηλιακής ενέργειας που φτάνει κάθε χρόνο στην Γη είναι $3 \cdot 10^{24}$ Joules δηλαδή 10.000 περισσότερη από την ενέργεια που καταναλώνεται ετησίως σε παγκόσμιο επίπεδο.



Εικόνα 1.1: Φωτογραφίες από φωτοβολταϊκά πάνελ και ανεμογεννήτριες.

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, στο οποίο βασίζεται η λειτουργία της ηλιακής κυψελίδας, ανακαλύφθηκε από τον Edmond Becquerel το 1839 ενώ επεξεργαζόταν διάφορες τεχνικές φωτογραφίας [Bec 1839]. Το πρώτο πείραμα στο οποίο παρατηρήθηκε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο περιελάμβανε μια κατασκευή 2 μεταλλικών ηλεκτροδίων επικαλυμμένων με άργυρο ή χαλκό τα οποία είχαν βυθιστεί σε διάλυμα ηλεκτρολύτη που περιείχε άλατα αλογονούχων μετάλλων. Παρουσία φωτός κοντά στην διάταξη εμφανίζονταν μεταξύ των 2 ηλεκτροδίων μικρά ποσά ρεύματος και τάσης. Περίπου 100 χρόνια αργότερα οι Gurney και Mott [Gur 1938] απέδειξαν θεωρητικά το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Από τότε αρκετοί ερευνητές ασχολήθηκαν με την

αξιοποίηση του φαινομένου προσπαθώντας να κατασκευάσουν φωτοευαίσθητες ηλεκτροχημικές επιφάνειες που θα λειτουργούν ως μετατροπείς της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα. Σημαντική πρόοδος προς αυτή την κατεύθυνση προήλθε από την ερευνητική ομάδα του Gratzel η οποία το 1988 έφτιαξε την πρώτη ολοκληρωμένη ευαίσθητοποιημένη ηλεκτροχημική κυψελίδα [Reg 1991].

Η βιομηχανία παραγωγής ηλιακών κυψελίδων στις μέρες μας ασχολείται σε ποσοστό που κυμαίνεται από 80 έως 90% με την κατασκευή φωτοβολταϊκών πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου (c-Si). Το πυρίτιο μπορεί να είναι μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό και οι κυψελίδες κρυσταλλικού πυριτίου επιδεικνύουν υψηλή σταθερότητα και αρκετά υψηλές αποδόσεις που αγγίζουν το 17%. Το υπόλοιπο μερίδιο της αγοράς (10-20%) αξιοποιεί την τεχνολογία των λεπτών υμενίων (thin films) που συντίθενται από άμορφο πυρίτιο (a-Si) ή άλλα πολυκρυσταλλικά υλικά. Ο λόγος για τον οποίο η παραγωγή τέτοιων κυψελίδων είναι τόσο μικρή οφείλεται στη σημαντική υποβάθμιση της απόδοσής τους όταν εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία. Από την άλλη, το κόστος τους είναι χαμηλότερο και η απορρόφηση του φωτός καλύτερη σε σχέση με τα φωτοβολταϊκά πάνελ c-Si.

Ανάλογα με το υλικό, τον τρόπο λειτουργίας και την κατασκευή τους, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία διακρίνονται σε:

- *Ημιαγώγιμα:* τα οποία ακολουθούν τις αρχές λειτουργίας που συναντούμε στις ημιαγώγιμες διατάξεις επαφής p-n.

- *Φωτοηλεκτροχημικά:* των οποίων η λειτουργία στηρίζεται σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και φαινόμενα διάχυσης.

Τα φωτοηλεκτροχημικά φωτοβολταϊκά στοιχεία μειονεκτούν έναντι των ημιαγώγιμων σε αποδόσεις υπερτερούν όμως σε θέματα χαμηλού κόστους, ευκολίας κατασκευής και χρήσης τους σε ειδικές εφαρμογές. Χωρίζονται σε 3 μεγάλες κατηγορίες:

- 1) *Φωτοευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (Dye sensitized Solar Cells-DSSCs):* Οι κυψελίδες αυτής της μορφής συντίθενται από ένα στρώμα ημιαγωγού TiO_2 που βρίσκεται επάνω σε ένα γυάλινο διαφανές πλακίδιο με αγώγιμη επίστρωση, μια χρωστική ουσία στην οποία εμβραπτίζεται ο ημιαγωγός, έναν ηλεκτρολύτη που περιέχει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος και ένα ακόμη γυάλινο πλακίδιο το οποίο κλείνει το κύκλωμα. Η μέγιστη απόδοση τέτοιου είδους διατάξεων είναι περίπου 12% [Gra 2004].

- 2) *Οργανικές ηλιακές κυψελίδες (Organic Solar Cells):* Οι οργανικές κυψελίδες διαφοροποιούνται από τις DSSCs ως προς τον τρόπο κατασκευής τους και την λειτουργία τους. Το στρώμα ημιαγωγού TiO_2 αντικαθίσταται από μείγματα αγώγιμων πολυμερών και φουλερενίων που διαθέτουν ενεργειακά χαρακτηριστικά τα οποία καθιστούν περιττή την χρήση χρωστικής διότι απορροφούν από μόνα τους και το ορατό φάσμα της ακτινοβολίας. Επίσης ο ηλεκτρολύτης αντικαθίσταται από άλλα μείγματα πολυμερών που διευκολύνουν την μεταφορά των ηλεκτρονίων. Η προσθήκη κάποιων επιπλέον υλικών έγχυσης οπών προκαλεί αύξηση της απόδοσης του κυττάρου όπως ακριβώς συμβαίνει και με το

ντοπάρισμα των ημιαγωγών. Αν αντί για αγώγιμο γυαλί χρησιμοποιηθεί φιλμ πολυμερούς με αγώγιμη επίστρωση τότε η διάταξη ονομάζεται πλαστική ηλιακή κυψελίδα (PSC, Plastic Solar Cell). Οι κυψελίδες αυτής της κατηγορίας έχουν απόδοση 5-6% [Kie 2007].

- 3) *Υβριδικές ηλιακές κυψελίδες (Hybrid Solar Cells)*: Πρόκειται για διατάξεις που μοιάζουν αρκετά με τις DSSCs και παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον ως προς την εξέλιξή τους ως αυτόνομα συστήματα αλλά και ως πρόδρομοι ανάπτυξης νέων υλικών που θα χρησιμοποιηθούν στις οργανικές κυψελίδες. Τα κοινά χαρακτηριστικά τους με τις DSSCs είναι το λεπτό στρώμα ημιαγωγού και η χρήση χρωστικής. Το υπόλοιπο μέρος τους είναι όμοιο με τις οργανικές κυψελίδες, δηλαδή περιέχουν μείγματα πολυμερών ως υλικά έγχυσης οπών. Οι τιμές αποδόσεων δεν ξεπερνούν το 3% [Gun 2008].

1.2 Δομή και λειτουργία ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων

ΔΟΜΗ

Οι πρώτες ηλιακές κυψελίδες αποτελούνταν από ένα μεμονωμένο στρώμα οξειδίου του τιτανίου και δεν παρουσίαζαν υψηλές αποδόσεις επειδή το TiO_2 απορροφά μόνο την υπεριώδη ακτινοβολία. Με την κατασκευή των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων (Dye Sensitized Solar Cells – DSSCs) η απόδοση αυξήθηκε καθώς η χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται απορροφά στο ορατό φάσμα και έτσι σε συνδυασμό με τον ημιαγωγό διευρύνεται το φάσμα απορρόφησης του κυττάρου [45]. Μια ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα απαρτίζεται από τα τέσσερα ακόλουθα μέρη:

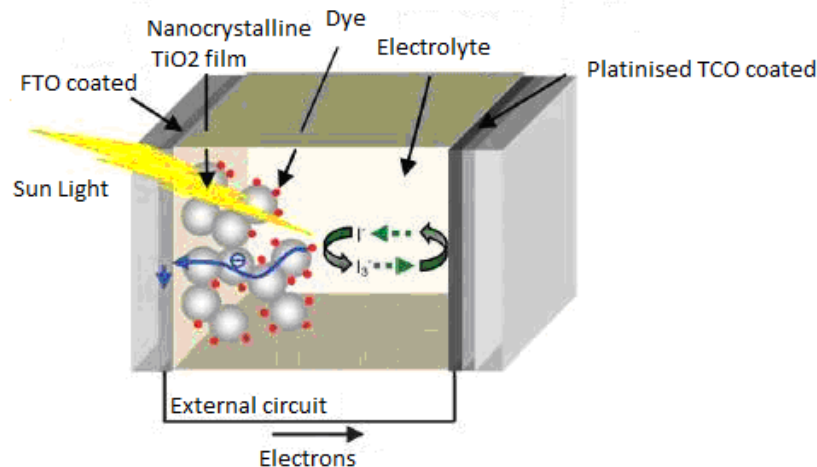
Α) Ένα διαφανές γυάλινο πλακίδιο με αγώγιμη επίστρωση FTO (Fluorine-doped tin oxide) πάνω στο οποίο εναποτίθεται λεπτή στρώση ημιαγωγού TiO_2 (φωτοηλεκτρόδιο).

Β) Μία μοριακή χρωστική ουσία που λειτουργεί ως ευαισθητοποιητής του ημιαγωγού και προσροφάται χημικά στην επιφάνεια του.

Γ) Έναν ηλεκτρολύτη, δηλαδή έναν οργανικό διαλύτη που περιέχει ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος και βρίσκεται σε επαφή με τον φωτοευαισθητοποιημένο ημιαγωγό.

Δ) Ένα αγώγιμο πλακίδιο επικαλυμμένο με κάποιο καταλυτικό υλικό, συνήθως πλατίνα, το οποίο έρχεται επαφή με τον ηλεκτρολύτη και κλείνει το κύκλωμα (αντίθετο ηλεκτρόδιο).

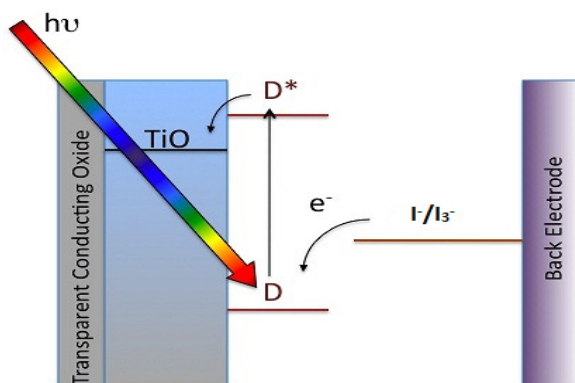
Η δομή αυτή είναι στρωματικού τύπου και απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2: Δομή ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας. Οι λευκές σφαίρες είναι νανοσωματίδια TiO_2 ενώ οι κόκκινες τα μόρια της χρωστικής. Ο ηλεκτρολύτης περιέχει συνήθως το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- .

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ

Η κυψελίδα φωτίζεται από την πλευρά του φωτοηλεκτροδίου οπότε η ακτινοβολία διέρχεται από το αγώγιμο γυαλί FTO και απορροφάται από την χρωστική. Η φωτοδιέγερση της χρωστικής, δηλαδή η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από την θεμελιώδη στην διεγερμένη στάθμη μέσω της απορρόφησης ενός φωτονίου, προκαλεί την έγχυση του ηλεκτρονίου στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού TiO_2 , ενώ ταυτόχρονα οξειδώνεται το φωτοευαίσθητο μόριο. Η χρωστική επανέρχεται στην βασική κατάσταση μέσω της αντίδρασης με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη που δρα ως δότης ηλεκτρονίων. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένας οργανικός διαλύτης που περιέχει ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα, όπως το I^-/I_3^- . Το ανιόν I^- έχει την ιδιότητα να αναγεννά την χρωστική γρήγορα (σε μερικά ns) με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η επανασύνδεση με το ηλεκτρόνιο που έχει μεταβεί στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου. Το ιώδιο με την σειρά του αναγεννάται μέσω της αναγωγής του τριωδίου I_3^- στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Το κύκλωμα κλείνει με την κίνηση του ηλεκτρονίου μέσα από μια ωμική επαφή προς το εξωτερικό κύκλωμα, παράγοντας έργο.



Σχήμα 1.3: Απλοποιημένη αναπαράσταση λειτουργίας DSSCs. Στο σχήμα φαίνονται η στάθμη δυναμικού οξειδοαναγωγής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους I^-/I_3^- , η θεμελιώδης D και η διεγερμένη στάθμη D^* της χρωστικής και η στάθμη Fermi του ημιαγωγού TiO_2 .

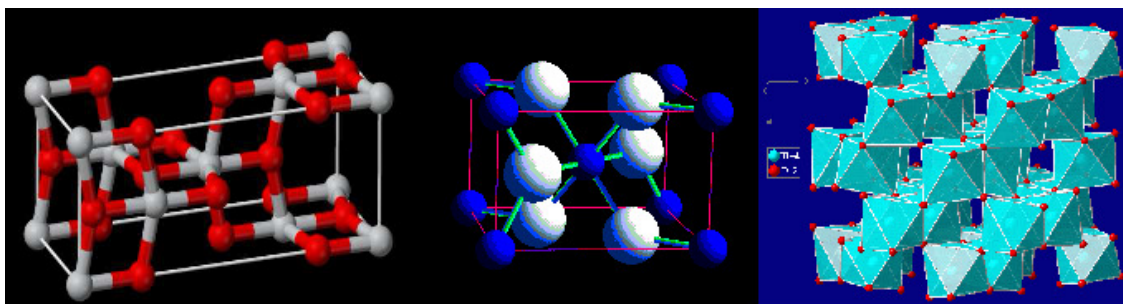
Τα φαινόμενα της έγχυσης και της αναγέννησης είναι συνεχή και διαρκούν για όσο χρόνο ακτινοβολείται το κύτταρο. Αξίζει να σημειώσουμε ότι η κυψελίδα παράγει ηλεκτρική ενέργεια χωρίς να μεταβάλλεται η χημική της σύσταση μετά το τέλος της ακτινοβολήσης.

Σημαντικά μεγέθη για την αξιολόγηση μιας ηλιακής κυψελίδας είναι η φωτοτάση και το φωτορεύμα. Ο επιτυχής διαχωρισμός των φορέων ρεύματος και η συμπεριφορά των ηλεκτρονίων που παγιδεύονται εντός του υμενίου διαμορφώνουν την τιμή της φωτοτάσης. Το φωτορεύμα από την άλλη εξαρτάται από την ικανότητα έγχυσης ηλεκτρονίων από την χρωστική προς τον ημιαγωγό.

1.2.1 Υμένιο

Το ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων κατασκευάζεται από νανοκρυστάλλους οξειδίων μετάλλων. Οι νανοκρυσταλλοί εναποτίθενται με την μορφή πάστας σε ένα διαφανές και ηλεκτρικά αγώγιμο γυάλινο πλακίδιο και με θερμική κατεργασία πυροσυσσωματώνονται αποκτώντας ηλεκτρική επικοινωνία μεταξύ τους. Ταυτόχρονα σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο κρυστάλλων νανομετρικών διαστάσεων. Εξαιτίας του πορώδους του δικτύου η τραχύτητα του υμενίου είναι έντονη και το ανάπτυσμα επιφάνειάς του εκτεταμένο σε σχέση με την γεωμετρική επιφάνεια που καταλαμβάνει πάνω στο αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα. Το οξείδιο που συνήθως χρησιμοποιείται είναι το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 (τιτανία). Ανάλογα με τον τρόπο διεύθεσης των ατόμων του, το TiO_2 διακρίνεται σε 3 κατηγορίες κρυσταλλικής φάσης:

- a) τον ανατάση (τετραγωνική δομή)
- b) το ρουτήλιο (τετραγωνική δομή)
- c) τον μπρουκίτη (ορθορομβική δομή)



(a) Δομή ανατάση

(b) Δομή ρουτηλίου

(c) Δομή μπρουκίτη

Σχήμα 1.4: Κατηγορίες κρυσταλλικής φάσης του διοξειδίου του τιτανίου TiO_2 .

Το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 είναι αρκετά μεγάλο (κυμαίνεται από 3 εως 3.2 eV ανάλογα με την κρυσταλλική φάση του) και συνεπώς προκειμένου τα ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού χρειάζεται να απορροφήσουν ακτινοβολία υπεριώδους φάσματος. Το γεγονός αυτό χρήζει ακατάλληλο το TiO_2 για την πλήρη αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας και την μετατροπή της σε ηλεκτρικό ρεύμα. Ωστόσο το πρόβλημα αυτό

μπορεί να ξεπερασθεί με την ευαισθητοποίηση του ημιαγωγού με μοριακές χρωστικές που δρουν ως συλλέκτες φωτός στο ορατό φάσμα της Η/Μ ακτινοβολίας. Από την άλλη μεριά, το μεγάλο ενεργειακό χάσμα της τιτανίας αποτελεί πλεονέκτημα διότι καθιστά τους χημικούς δεσμούς των ατόμων της ισχυρούς με αποτέλεσμα ο ημιαγωγός να είναι ανθεκτικός στην φωτοδιάβρωση.

Ένα βασικό χαρακτηριστικό της μορφολογίας του TiO_2 είναι η έντονη επιφανειακή τραχύτητα που μπορεί να μεγενθύνει την ενεργό επιφάνειά του μέχρι και 1000 φορές σε σύγκριση με την γεωμετρική του επιφάνεια. Λόγω του πορώδους λαιπόν, απορροφάται μεγάλη ποσότητα χρωστικής κάτι που δεν θα γινόταν εάν η επιφάνεια του TiO_2 ήταν εντελώς λεία. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα της χρωστικής που προσροφάται χημικά στον ημιαγωγό, τόσο περισσότερα φωτοηλεκτρόνια διεγείρονται και στην συνέχεια εγχύονται στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται ο παράγοντας μετατροπής των προσπιπτόντων φωτονίων σε ρεύμα (Incident Photon-to-Current Efficiency, IPCE). Η απόδοση της ευαισθητοποιημένης κυψελίδας βελτιώνεται ακόμη περισσότερο εξαιτίας του εγκλωβισμού της ακτινοβολίας εντός των πόρων και των πολλαπλών ανακλάσεων που υποχρεώνουν το φως να διέλθει από όλα τα μονομοριακά στρώματα της χρωστικής. Τα μόρια της χρωστικής με τον τρόπο αυτό απορροφούν την μέγιστη δυνατή ποσότητα φωτός.

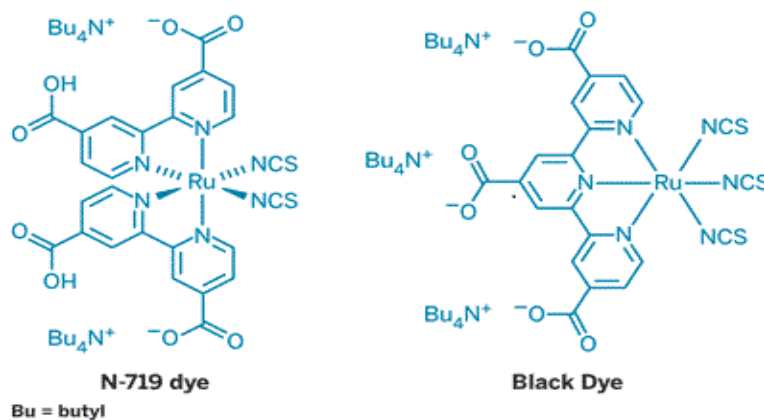
Η δομή του πορώδους και το μέγεθος των πόρων του ημιαγωγού πρέπει να είναι τα κατάλληλα ώστε να επιτρέπουν την εισχώρηση και την διάχυση του ηλεκτρολύτη και να διευκολύνουν την διαδικασία αναγέννησης της χρωστικής που επιτελεί το οξειδοαναγωγικό ζεύγος. Σημαντικό ρόλο παίζει και το πάχος της κυψελίδας διότι όσο παχύτερο είναι το υμένιο τόσο δυσκολότερο είναι για τα ηλεκτρόνια να φτάσουν στο αγώγιμο υπόστρωμα αποφεύγοντας την επανασύνδεση με τα ιόντα του τριωδίου. Πάντως το πάχος της κυψελίδας θα πρέπει να είναι μικρότερο από το μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων, ούτως ώστε να προλαβαίνουν να φτάσουν στο εξωτερικό κύκλωμα, και μεγαλύτερο από το μήκος απορρόφησης του φωτός από την χρωστική, για να επιτυγχάνεται η απορρόφηση ικανοποιητικής ποσότητας ακτινοβολίας από τα μόρια της χρωστικής.

1.2.2 Χρωστική

Ο ρόλος της μοριακής χρωστικής σε μια ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα είναι να απορροφά το ορατό φως και να διοχετεύει ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό [Kal 1998]. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτή η διαδικασία η χρωστική πρέπει να πληροί κάποιες προϋποθέσεις [Kel 2001]:

- i. Η προσρόφηση χρωστικής στην επιφάνεια του υμενίου TiO_2 πρέπει να είναι επαρκής ώστε να λειτουργεί αποδοτικά ο μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό. Για να επιτευχθεί αυτό επιβάλλεται η παρουσία ομάδων πρόσδεσης (καρβοξυλικές (COOH) ή φωσφονικές (P(O)(OH)_2)) [Kal 1998] που συνδέουν τα μόρια της χρωστικής με το ημιαγώγιμο υπόστρωμα.

- ii. Η χρωστική θα πρέπει απορροφά ευρύ φάσμα της ορατής ακτινοβολίας και να έχει μεγάλους συντελεστές απορροφητικότητας ούτως ώστε να διασφαλίζεται η μέγιστη απορρόφηση ηλιακού φωτός και η διέγερση πολλών ηλεκτρονίων [And 2002].
- iii. Η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης του μοριακού συμπλόκου είναι απαραίτητο να βρίσκεται υψηλότερα από την ελάχιστη τιμή ενέργειας της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού ώστε να ικανοποιούνται οι συνθήκες για την ηλεκτρονική έγχυση φορέων από την χρωστική προς το υμένιο TiO₂ [Ril 1992].
- iv. Η οξειδωμένη κατάσταση της χρωστικής θα πρέπει να έχει θετικότερο δυναμικό αναγωγής από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος προκειμένου να αναγεννάται όσο πιο γρήγορα γίνεται. Συγκεκριμένα η αναγέννηση της χρωστικής επιβάλλεται να πραγματοποιείται σε λιγότερο χρόνο (ns) από τον χρόνο αποδιέγερσης των ηλεκτρονίων (ms) από την διεγερμένη στην βασική ενεργειακή κατάσταση του μορίου της χρωστικής.
- v. Τέλος, το σύμπλοκο της χρωστικής πρέπει να διατηρεί την χημική του δομή ακόμα και ύστερα από 20 χρόνια έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία το οποίο αντιστοιχεί σε 10⁸ κύκλους οξειδωσης-αναγωγής.



Σχήμα 1.5: Αναπαράσταση της δομής των συμπλόκων N719 και «μαύρης» χρωστικής.

Το κατεξοχήν διαδεδομένο και αποδοτικό σύμπλοκο είναι το οργανικό *cis*-RuL₂(SCN)₂ {L=2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid}, γνωστό ως χρωστική N719, η φωτοβολταϊκή απόδοση του οποίου αγγίζει το 10% [Naz 1993]. Αρκετά συνηθισμένο μοριακό σύμπλοκο είναι και η «μαύρη» χρωστική ([Ru(4,4',4''-(COOH)₃-terpy)(NCS)₃]) [Naz 2001] που εξαιτίας του ευρέως φάσματος απορρόφησης της έχει χρώμα καφέ-μαύρο. Οι δομές των δύο χρωστικών απεικονίζονται στο Σχήμα 1.5.

1.2.3 Ηλεκτρολύτης

Όπως η χρωστική, έτσι και ο ηλεκτρολύτης που θα χρησιμοποιηθεί σε μια ηλιακή κυψελίδα χρειάζεται να πληροί τα κατάλληλα κριτήρια:

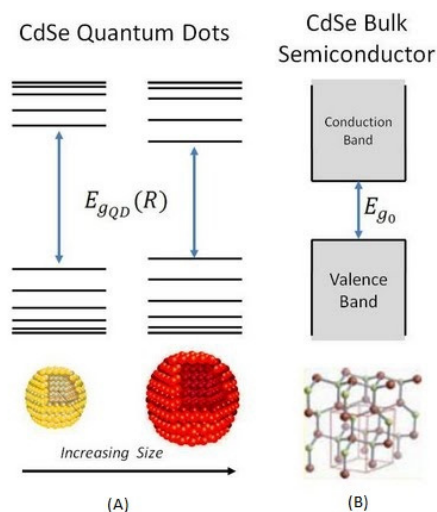
- i. Η συγκέντρωσή του να είναι επαρκής έτσι ώστε να αναγεννάται η οξειδωμένη χρωστική το ταχύτερο δυνατόν.
- ii. Οφείλει να μεταφέρει τα ηλεκτρόνια από το φωτοηλεκτρόδιο στο αντίθετο ηλεκτρόδιο.
- iii. Το ηλεκτροχημικό δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους να έχει αρνητικότερη τιμή σε σχέση με την τιμή του δυναμικού της οξειδωμένης χρωστικής. Με τον τρόπο αυτό πρώτον αποτρέπεται η επανασύνδεση του ηλεκτρονίου της ζώνης αγωγιμότητας με την οπή στην ζώνη σθένους της χρωστικής και δεύτερον πληρούνται οι θερμοδυναμικές προϋποθέσεις ώστε να είναι επιτρεπτή η αναγωγή της.
- iv. Επιπλέον, το ηλεκτροχημικό δυναμικό του οξειδοαναγωγικού συστήματος θα πρέπει να έχει όσο πιο θετική τιμή γίνεται διότι η μέγιστη φωτοτάση που παράγει το κύτταρο σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος διαμορφώνεται από την διαφορά της τιμής του δυναμικού του με την ενέργεια Fermi του ημιαγωγού [Pet 2000].
- v. Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος πρέπει να αντιδρά γρήγορα και αντιστρεπτά με το αντίθετο ηλεκτρόδιο προκειμένου η υπέρταση της αναγωγής να είναι μικρή και να ελαχιστοποιείται η απώλεια φωτοτάσης της κυψελίδας.
- vi. Παράλληλα το οξειδοαναγωγικό ζεύγος είναι απαραίτητο να παρουσιάζει εξαιρετικά αργή κινητική μεταφοράς ηλεκτρονίων προς το ημιαγωγίμο υπόστρωμα ώστε να προλαμβάνεται η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων του ημιαγωγού με τα ανιόντα του ηλεκτρολύτη.
- vii. Να είναι σχετικά αδρανής και να μην προκαλεί χημικές αντιδράσεις όταν έρχεται σε επαφή με την χρωστική, τον διαλύτη και το αντίθετο ηλεκτρόδιο.
- viii. Το φάσμα απορρόφησης του ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι μηδενικό διότι σε κάθε άλλη περίπτωση θα δυσχεραίνει την απορρόφηση φωτός από την χρωστική λειτουργώντας σαν φίλτρο αποκοπής της ηλιακής ακτινοβολίας [Nas 1998].

1.3 Κβαντικές τελείες ημιαγωγών

Οι κρυσταλλικοί ημιαγωγοί νανομετρικών διαστάσεων με μεγέθη σωματιδίων λίγων νανομέτρων παρουσιάζουν μεγάλες αλλαγές στις ιδιότητές τους εξαιτίας ενός φαινομένου που ονομάζεται “κβάντωση μεγέθους” (quantum size effect). Η ιδιαίτερη αυτή συμπεριφορά οφείλεται στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων τους το οποίο μπορεί να συγκριθεί με το μήκος κύματος DeBroglie των ηλεκτρονίων του νανοκρυσταλλικού ημιαγωγού. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές παγιδούνται σε ένα πηγάδι δυναμικού με γεωμετρικές διαστάσεις της τάξης μεγέθους της εξιτονικής ακτίνας Bohr. Το αποτέλεσμα είναι να περιορίζεται η δυνατότητα απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού νέφους και οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους να αποκτούν διακριτές τιμές ενέργειας ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται το ενεργειακό τους χάσμα. Εξαιτίας του φαινομένου του κβαντικού περιορισμού οι οπτικές ιδιότητες και το ενεργειακό χάσμα των νανοκρυστάλλων μπορεί να μεταβάλλονται ανάλογα με το μέγεθός τους [Smi 2010]. Τέτοιου είδους αγώγιμοι νανοκρυστάλλοι καλούνται “κβαντικές τελείες” (Quantum Dots) επειδή είναι ιδανικά εντοπισμένοι στον τρισδιάστατο χώρο.

1.3.1 Είδη κβαντικών τελειών ημιαγωγών και γενικές ιδιότητες

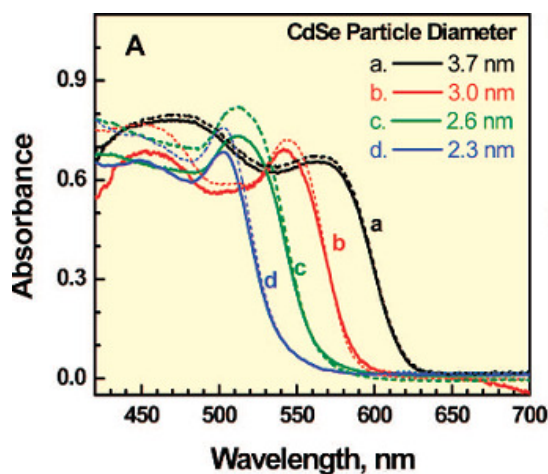
Η κρυσταλλική δομή μιας κβαντικής τελείας περιέχει συνήθως από 100 έως 10^5 άτομα και η διάμετρος της δεν ξεπερνά τα 20 nm. Το βασικό χαρακτηριστικό των κβαντικών τελειών είναι ότι το μέγεθος των σωματιδίων του νανοκρυστάλλου καθορίζει την τιμή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Συγκεκριμένα, όσο μικρότερη είναι η κβαντική τελεία, τόσο μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα έχει ο ημιαγωγός και συνεπώς για να πραγματοποιηθεί η μετάβαση των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας είναι απαραίτητη η απορρόφηση ενέργειας υψηλής συχνότητας δηλαδή μικρού μήκους κύματος. Κατά την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών εκπέμπονται φωτόνια μεγάλης ενέργειας.



Σχήμα 1.6: (A) Εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος της κβαντικής τελείας CdSe από το μέγεθος των σωματιδίων της. Όταν το μέγεθος της κβαντικής τελείας είναι μικρό (κίτρινο χρώμα) τότε το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού είναι μεγάλο και καθώς το μέγεθος του σωματιδίου μεγαλώνει (κόκκινο χρώμα) το χάσμα περιορίζεται. (B) Όταν το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μικρό τότε έχουμε ταινίες αγωγιμότητας και

σθένους ενώ όπως φαίνεται από το σχήμα (A) όταν το ενεργειακό χάσμα έχει μεγαλύτερη τιμή σχηματίζονται διακριτές ενεργειακές στάθμες.

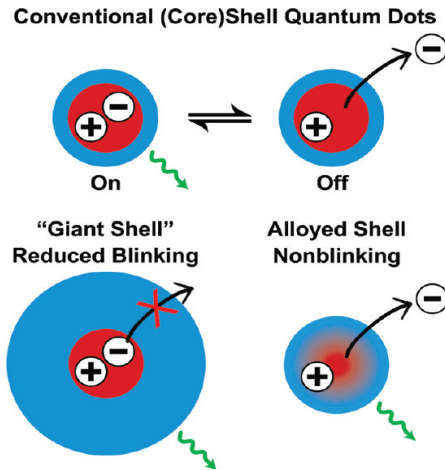
Συνοψίζοντας τα παραπάνω, οι κβαντικές τελείες μικρού μεγέθους απορροφούν ακτινοβολία μεγάλης ενέργειας και καθώς το μέγεθός τους αυξάνεται το φάσμα απορρόφησης που παρουσιάζουν μετακινείται σε μικρότερες ενέργειες, προσεγγίζοντας αυτό του αντίστοιχου συμπαγούς κρυστάλλου.



Σχήμα 1.7: Φάσμα απορρόφησης κβαντικών τελειών CdSe διαμέτρου (a) 3.7, (b) 3.0, (c) 2.6 και (d) 2.3 nm πάνω σε υμένιο TiO_2 . Οι συμπαγείς γραμμές αναφέρονται στο OTE (optically transparent electrode)/ TiO_2 (νανοσωματίδιο)/CdSe και οι διακεκομμένες στα Ti/TiO_2 (νανοσωλήνας)/CdSe [Pra 2008].

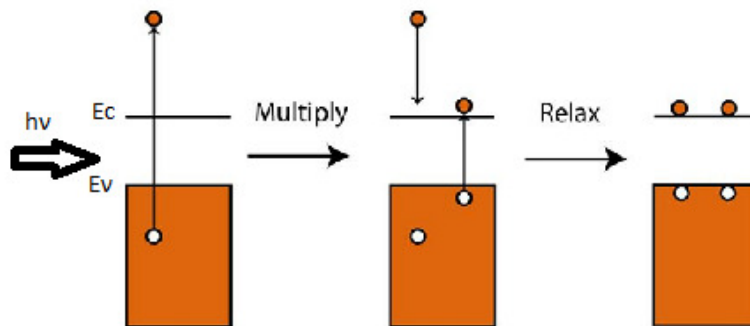
Οι νανοκρυσταλλικοί ημιαγωγοί, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, επιδεικνύουν ιδιαίτερες οπτικές ιδιότητες οι οποίες μπορούν να μεταβάλλονται όταν τροποποιείται η δομή και το μέγεθός τους. Ένα από τα πιο εντυπωσιακά χαρακτηριστικά τους είναι η στιγμιαία εκπομπή ακτινοβολίας σε διακεκομμένα χρονικά διαστήματα (on/off blinking) [Smi 2010], φαινόμενο που παρατηρείται και στις φθορίζουσες χρωστικές (Σχήμα 1.8).

Παρόλο που η ιδιότητα αυτή δίνει την δυνατότητα να ταυτοποιείται η ύπαρξη απομονωμένων κβαντικών τελειών δημιουργεί προβλήματα όταν μελετάται η κινητικότητα των κβαντικών τελειών σε βιολογικά συστήματα λόγω της επαναλαμβανόμενης απώλειας σήματος. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σε νανοκρυστάλλους που αποτελούνται από πυρήνα (core) ημιαγωγικής κβαντικής τελείας και φλοιό (shell) ενός άλλου ημιαγωγού και απορρύνει είτε από τον επαναλαμβανόμενο ιονισμό των νανοκρυστάλλων εξαιτίας της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών μέσω διαδικασιών Auger ή από την παγίδευση των φορέων φορτίου στα όριά τους.



Σχήμα 1.8: Απεικόνιση του φαινομένου στιγμιαίας εκπομπής φωτός σε συμβατικούς νανοκρυστάλλους που αποτελούνται από πυρήνα (core) QD ενός ημιαγωγού και φλοιού (shell) ενός άλλου (πάνω σχήμα) . Εκπομπή φωτός παρουσιάζεται μόνο όταν το εξιτόνιο (ηλεκτρόνιο και σπή) είναι εντοπισμένο. Καταστολή του φαινομένου σε γιγαντιαίους shell κρυστάλλους και κρυστάλλους στους οποίους υπάρχει ομαλή μεταβολή της σύνθεσης του ημιαγωγού από τον πυρήνα στο φλοιό. (κάτω σχήμα). [Smi 2010]

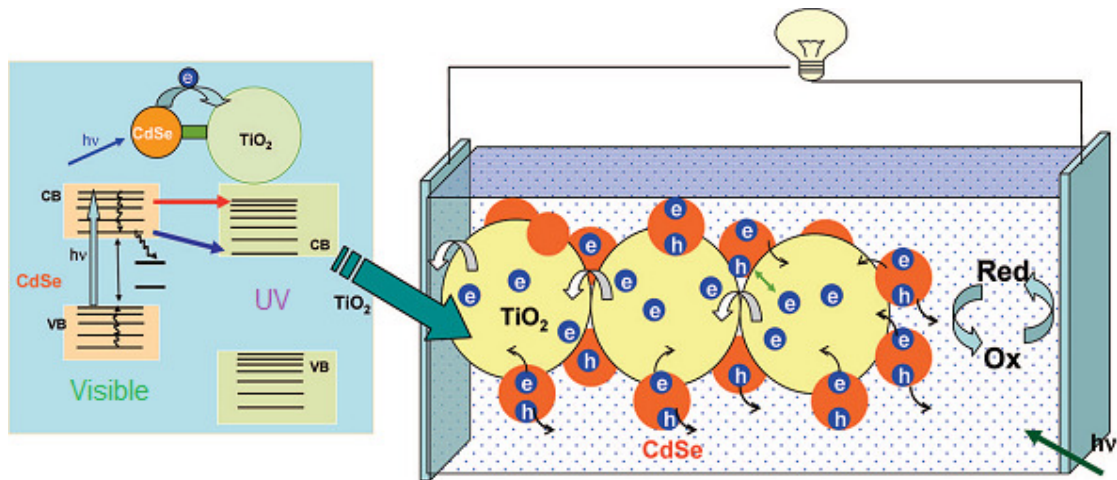
Μια ακόμη ιδιότητα εξαιρετικού ενδιαφέροντος είναι ο πολλαπλασιασμός των φορέων ρεύματος (carrier multiplication) [Smi 2010]. Όταν η κβαντική τελεία διεγερθεί από ένα φωτόνιο υψηλής ενέργειας, μεγαλύτερης από την ενέργεια χάσματος της τελείας, τότε υπάρχει πιθανότητα εκτός από την δημιουργία ενός ζεύγους σπής-ηλεκτρονίου να ελευθερωθεί ένα ποσό κινητικής ενέργειας το οποίο να διεγείρει ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο (impact ionization) (Σχήμα 1.9). Το φαινόμενο αυτό έχει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον στις ηλιακές κυψελίδες γιατί προβλέπει θεωρητικά κβαντικές αποδόσεις μεγαλύτερες από 100%.



Σχήμα 1.9: Φαινόμενο impact ionization. Το φωτόνιο $h\nu$ με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα της κβαντικής τελείας προκαλεί την διέγερση δύο ηλεκτρονίων.

Οι δυνατότητες εφαρμογών των κβαντικών τελειών ποικίλλουν λόγω της ιδιαιτερότητάς τους να εκπέμπουν φωτόνια επιθυμητής ενέργειας και να αποκτούν με ελεγχόμενο τρόπο το κατάλληλο μέγεθος. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής τους, τον υψηλό

συντελεστή απορρόφησης και την χημική σταθερότητα σε σχέση με τις μοριακές χρωστικές προκάλεσαν το ερευνητικό ενδιαφέρον για την χρήση των κβαντικών τελειών ως ευαισθητοποιητές σε ηλιακές κυψελίδες (Quantum Dots Solar Cells, QDSCs). Η λειτουργία τους βασίζεται στην αλληλεπίδραση ενός ημιαγωγού με μικρό ενεργειακό χάσμα (QD) με έναν ημιαγωγό ευρέως χάσματος (π.χ. TiO_2 , SnO_2 , ZnO) μεταξύ των οποίων είναι δυνατή η μεταφορά ηλεκτρονίων. Για να πραγματοποιηθεί η μετακίνηση των ηλεκτρονικών φορέων ρεύματος θα πρέπει το ενεργειακό κατώφλι της ζώνης αγωγιμότητας της κβαντικής τελείας να βρίσκεται υψηλότερα σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του ημιαγωγίμου υποστρώματος. Η δομή και ο τρόπος λειτουργίας τέτοιου είδους φωτοβολταϊκών κυψελίδων είναι παρόμοιος με της ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας (Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs) με μόνη διαφορά την αντικατάσταση της χρωστικής από τον ημιαγωγίμο νανοκρύσταλλο μικρού ενεργειακού χάσματος ο οποίος αναλαμβάνει τον ρόλο της έγχυσης ηλεκτρονίων στα μεταλλικά οξειδία [Mor 2009]. Επιπλέον, όπως και στο κλασικό σύστημα οι κβαντικές τελείες θα πρέπει να αναγεννώνται μέσω μεταφοράς οπών στον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 1.10: Αρχή λειτουργίας των QDSCs. Έγχυση φορέων από την διεγερμένη κβαντική τελεία CdSe προς τα νανοσωματίδια TiO_2 και συλλογή των φορέων ρεύματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ο οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης (π.χ. sulfide/polysulfide) συλλέγει τις οπές και έτσι εξασφαλίζεται η αναγέννηση του CdSe [Pra 2008].

Τα πλεονεκτήματα των ηλιακών κυψελίδων κβαντικών τελειών σε σχέση με τις ηλιακές κυψελίδες που είναι ευαισθητοποιημένες με χρωστική συνοψίζονται παρακάτω:

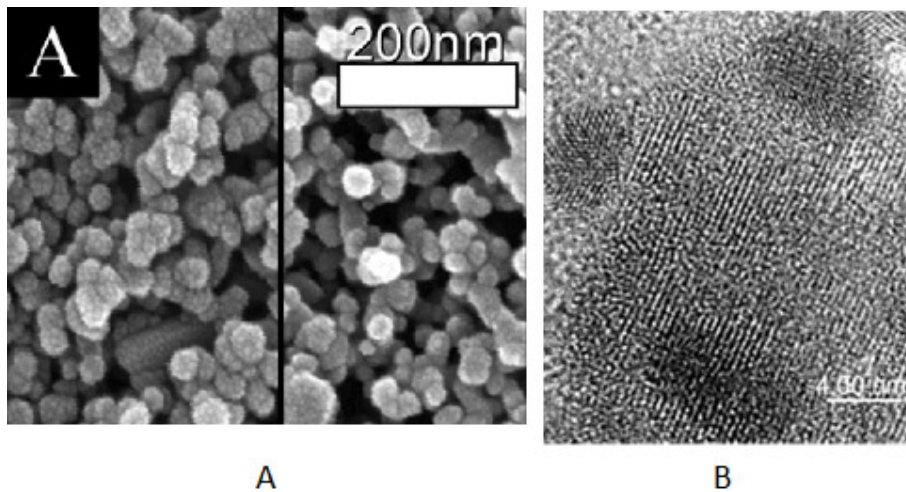
- Ευκολία ρύθμισης του ενεργειακού χάσματος ούτως ώστε να απορροφάται μεγάλο μέρος της ορατής ακτινοβολίας απλώς μεταβάλλοντας το μέγεθος και την σύσταση των QDs [Pra 2008].
- Δημιουργία πολλαπλών φορέων από την διέγερση ενός μόνο φωτονίου [Pra 2008, Noz 2010].

- Οι επιφανειακές ιδιότητες των κβαντικών τελειών μπορούν να τροποποιηθούν έτσι ώστε να βελτιωθεί η αντοχή των ηλεκτροδίων στην φωτοδιάβρωση [Vog 1994].
- Ανοίγονται νέοι ορίζοντες για την σύνθεση ευαισθητοποιητών πολλαπλών στρωμάτων ή υβριδικών υλικών [HJ Lee 2009, A].
- Σχηματίζεται καλύτερη διεπαφή με στερεούς ηλεκτρολύτες [Noz 2010].

1.3.2 Κβαντικές τελείες σουλφιδίων PbS και CdS

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα ασχοληθούμε με τις κβαντικές τελείες PbS και CdS.

Το PbS (*lead sulfide*) απαρτίζεται από στοιχεία IV και VI [Pat 2004] και έχει στενό ενεργειακό χάσμα περίπου 0.41 eV [Mor 2009]. Η ειδική ηλεκτρική αντίστασή του είναι της τάξης του 10^5 - 10^6 Ωcm [Pat 2004] ενώ η ακτίνα Bohr είναι κατά προσέγγιση 18nm [Mor 2009]. Συχνά συναντούμε το PbS σε συσκευές ανίχνευσης υπερύθρου λόγω του φάσματος απορρόφησης που διαθέτει [Pat 2004]. Το PbS περιέχει μόλυβδο και μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα, δερματίτιδες και σοβαρές βλάβες στο συκώτι, τα νεφρά και το αίμα όταν δεν λαμβάνονται μέτρα προστασίας.

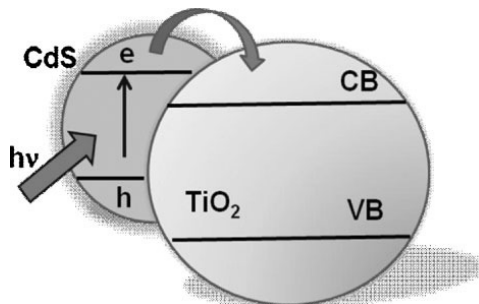


Εικόνα 1.11: A) Εικόνες SEM (Scanning Electron Microscopy) καθαρού υμενίου τιτανίας (αριστερά) και του ευαισθητοποιημένου με CdS QDs (δεξιά) [Jan 2010]. B) Εικόνες από HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) του νανοκρυστάλλου TiO_2 (διαμέτρου 15 nm) ευαισθητοποιημένου με νανοσωματίδια PbS (6 nm). Η κλίμακα της εικόνας είναι 4nm [Pla 2002].

Το *CdS* (*cadmium sulfide*) αποτελείται από τον συνδυασμό ημιαγωγών τύπου II-IV [Pat 2004] αντίστοιχα και το ενεργειακό του χάσμα έχει τιμή γύρω στα 2.42 eV [Tri 2006]. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υλικού αυτού είναι της τάξης του $10^5 \Omega\text{cm}$ [Pat 2004] και η ακτίνα Bohr περίπου 3nm [Tiv 2006]. Χρησιμοποιείται σε διάφορες οπτοηλεκτρονικές συσκευές που εκμεταλλεύονται τις οπτικές του ιδιότητες. Ενδεικτικά αναφέρεται η χρήση του ως φωτο-αγωγός, φωτο-αντιστάτης ή τρανζίστορ σε συσκευές απεικόνισης [Pat 2004]. Διαθέτει στενό ενεργειακό φάσμα απορρόφησης στο κίτρινο χρώμα και είναι τοξικό όπως όλα τα υλικά που περιέχουν κάδμιο.

1.3.3 Μέγεθος κβαντικών τελειών [HJ Lee 2008, Wan 2006, Kon 2008]

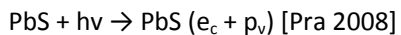
Το μέγεθος της κβαντικής τελείας ορίζει και το εύρος του ενεργειακού της χάσματος. Το μέγεθος των QDs μπορεί να ελεγχθεί κατά την παρασκευή τους και εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης και την συγκέντρωση των αντιδρώντων. Η ακριβής ακτίνα των ατόμων του νανοκρυστάλλου υπολογίζεται είτε με ηλεκτρονική μικροσκοπία υψηλής διακριτικότητας είτε με μελέτη του φάσματος οπτικής απορρόφησης, κατά την οποία γίνεται σύγκριση της τιμής του μήκους κύματος που παρατηρείται η πρώτη κορυφή απορρόφησης με την αντίστοιχη τιμή βαθμονομημένων δειγμάτων γνωστών διαστάσεων. Προκειμένου η κβαντική τελεία να λειτουργήσει ως ευαισθητοποιητής θα πρέπει το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητάς της να βρίσκεται υψηλότερα από αυτό της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού ούτως ώστε να διασφαλίζεται η έγχυση ηλεκτρικών φορέων στο TiO_2 . Ουσιαστικά το μέγεθος της κβαντικής τελείας διαμορφώνει τα ενεργειακά χαρακτηριστικά της κυψελίδας και εξασφαλίζει την αποδοτική λειτουργία της. Οι κβαντικές τελείες μικρού μεγέθους εγχέουν περισσότερα ηλεκτρόνια σε σχέση με τις μεγαλύτερες, χρειάζεται όμως να απορροφήσουν ακτινοβολία υψηλότερης ενέργειας για την αρχική διέγερση τους μειώνοντας έτσι την ολική απόδοση του φωτοβολταϊκού κυττάρου. Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι το μέγεθος των QDs είναι αυτό που καθορίζει το ποσοστό έγχυσης ηλεκτρονίων στην τιτανία.



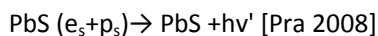
Σχήμα 1.12: Διάταξη ενεργειακών σταθμών του CdS και του TiO_2 ώστε να πραγματοποιείται η διαδικασία έγχυσης φορέων ρεύματος [Bak 2009].

1.3.4 Ευαισθητοποίηση Φωτοηλεκτροδίων τιτανίας με Κβαντικές Τελείες

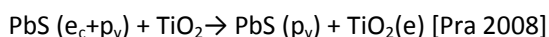
Όπως ήδη έχουμε αναφέρει οι κβαντικές τελείες απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία που προσπίπτει στην επιφάνεια της κυψελίδας σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (έστω ότι έχουμε κβαντικές τελείες σουλφιδίου του μολύβδου PbS):



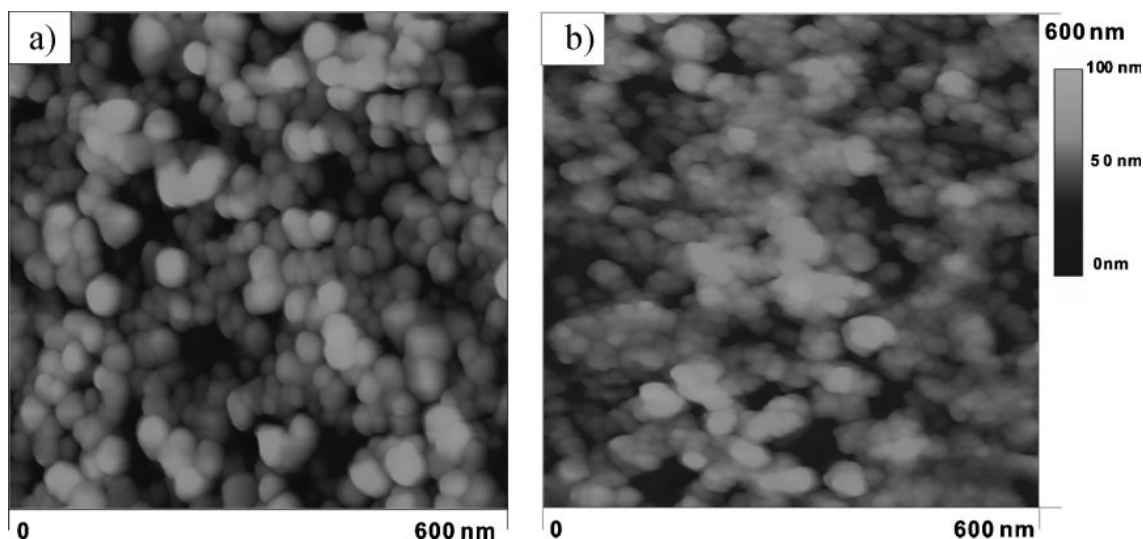
Όπου $h\nu$ είναι η ενέργεια διέγερσης ενός φωτονίου συχνότητας ν , h η σταθερά του Planck, e_c ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας και p_v μια οπή στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Αντίστοιχα σε περίπτωση αποδιέγερσης του ημιαγωγού με εκπομπή φωτονίου ενέργειας $h\nu'$ ισχύει.



Εφόσον οι κβαντικές τελείες έχουν προσροφηθεί στην μεσοπορώδη επιφάνεια του ημιαγωγού μεγάλου ενεργειακού χάσματος TiO_2 και υπάρχει μεταξύ τους ηλεκτρονική σύζευξη, τα ηλεκτρόνια δεν επανασυνδέονται με τις οπές αλλά εγχέονται στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 σύμφωνα με την εξίσωση:



Στο πρώτο μέλος της εξίσωσης το PbS είναι στην διεγερμένη κατάσταση ενώ έπειτα δίνει το ηλεκτρόνιό του στην τιτανία και μένει με την οπή. Η οπή αναπληρώνεται μέσω της αντίδρασης με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη.



Εικόνα 1.13: a) Εικόνες μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (AFM, Atomic Force Microscopy) του φιλμ TiO_2 πριν οποιαδήποτε επεξεργασία και b) η μορφή του φιλμ μετά από 5 κύκλους χημικής εναπόθεσης CdS (CBD-chemical bath deposition) [YL Lee 2009].

Η μέγιστη θεωρητική απόδοση μετατροπής των QDSCs υπολογίζεται ότι είναι 44% εξαιτίας του φαινομένου impact ionization ξεπερνώντας κατά πολύ την θεωρητική απόδοση των DSCs που είναι 20% (πειραματική 13%) καθώς και την απόδοση των φωτοβολταϊκών συστημάτων πυριτίου που κυκλοφορούν στο εμπόριο που είναι 15%. Ωστόσο πειραματικά οι αποδόσεις που έχουν επιτευχθεί

είναι της τάξης του 1 με 4%. Η τεράστια αυτή απόκλιση οφείλεται κυρίως στην σχετικά χαμηλή αποδοτικότητα ηλεκτρονιακής έγχυσης και το υψηλό ποσοστό επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων-οπών. Επίσης παράγοντες όπως το μέγεθος των QDs, το ποσοστό και το μέγεθος προσρόφησης τους στην επιφάνεια του TiO_2 και στην επιλογή του κατάλληλου ηλεκτρολύτη επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της ηλιακής κυψελίδας. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά αποτελούν αντικείμενο έρευνας προκειμένου να βρεθεί ο κατάλληλος συνδυασμός τους που θα αυξήσει την αποδοτικότητα του QDSC προσεγγίζοντας την θεωρητική τιμή του.

Ο ημιαγωγός TiO_2 αποτελεί ένα από τα καλύτερα μεταλλικά οξειδία για την σύνθεση μιας ηλιακής κυψελίδας κβαντικών τελειών για 2 λόγους: πρώτον έχει αρκετά μεγάλο ενεργειακό χάσμα 3.2eV [44] και δεύτερον διαθέτει μεσοπορώδη επιφάνεια ομοιόμορφης δομής που εξασφαλίζει προσρόφηση κβαντικών τελειών σε υψηλή συγκέντρωση. Όπως είναι φυσικό, η ακριβής συγκέντρωση κβαντικών τελειών δεν είναι δυνατό να μετρηθεί με μικροσκοπικές ή φασματοσκοπικές μεθόδους. Ο μόνος τρόπος είναι η σύγκριση του φάσματος απορρόφησης που λαμβάνουμε πριν και μετά την ευαισθητοποίηση του υμενίου. Το φάσμα απορρόφησης του μη-ευαισθητοποιημένου υμενίου τιτανίας φτάνει μέχρι τα 390nm (εγγύς υπεριώδες) ενώ μετά την προσρόφηση των QDs διευρύνεται προς το ορατό. Το ποσοστό επιφανειακής προσρόφησης των κβαντικών τελειών στο TiO_2 είναι σχετικά χαμηλό και στην καλύτερη περίπτωση αγγίζει το 40% [HJ Lee 2009, B]. Γίνονται προσπάθειες για την βελτίωση του ποσοστού εναπόθεσης των QDs μεταβάλλοντας το πάχος του ημιαγωγίου υμενίου, την έκταση του και το μέγεθος των πόρων του. Σημαντικό ρόλο παίζει και η μέθοδος εναπόθεσης των κβαντικών τελειών που επιλέγεται. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η αύξηση του πάχους του υμενίου περιορίζεται από μια οριακή τιμή μέγιστης απόδοσης η οποία καθορίζεται από την μέθοδο προσρόφησης. Μέχρι το όριο αυτό αυξάνεται και η επιφάνεια του υμενίου επιδρώντας θετικά στο ποσοστό προσρόφησης των QDs. Όσον αφορά το μέγεθος των πόρων του ημιαγωγού TiO_2 θα πρέπει να έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από τα σωματίδια των κβαντικών τελειών ώστε να επιτρέπεται η εισχώρησή τους.

Το διάλυμα ηλεκτρολύτη που περιέχει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- και χρησιμοποιείται κατά κόρον στις DSSCs δεν είναι συμβατό με τις QDs και συνεπώς δεν τις αναγεννά [HJ Lee 2009, C]. Παράλληλα εξαιτίας της αυθόρμητης φωτοχημικής διάλυσης των κβαντικών τελειών από τα ιόντα του ιωδίου επέρχεται σταδιακή διάβρωση και μείωση του χρόνου ζωής της κυψελίδας. Οι συνηθέστεροι ηλεκτρολύτες για την κατασκευή μιας QDSSCs είναι τα πολυπυριδινικά σύμπλοκα κοβαλτίου $[\text{Co}(\text{o-phen})_3]^{2+/3+}$ [HJ Lee 2009, C] και το οξειδοαναγωγικό ζεύγος σουλφιδίου/πολυσουλφιδίου ($\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$) [Mor 2008]. Οι ηλεκτρολύτες αυτοί όμως, αν και συμβατοί με τις QDs, έχουν σημαντικά μειονεκτήματα όπως η περιορισμένη διάχυση στους πόρους του υμενίου TiO_2 που συνεπάγεται μικρή απόδοση αναγέννησης των κβαντικών τελειών. Επιπλέον προβλήματα προκαλούν οι κβαντικές τελείες οι οποίες φράσσουν τους πόρους του υμενίου εμποδίζοντας την εισχώρηση του ηλεκτρολύτη και δυσχεραίνοντας ακόμη περισσότερο την αναγεννητική του δράση. Ένα τελευταίο μειονέκτημα των νέων ηλεκτρολυτών είναι η ανεπαρκής αναγέννησή τους από την πλατίνα του αντίθετου ηλεκτροδίου λόγω ασυμβατότητας [HJ Lee 2009, C].

1.3.5 Προσρόφηση κβαντικής τελείας στο υμένιο

Τα τελευταία χρόνια έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι εναπόθεσης κβαντικών τελειών σε μεσοπορώδη υμένια εκ των οποίων οι 2 βασικότερες είναι:

- I. Η προσρόφηση προσχηματισμένων νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών από κolloειδή διαλύματα.
- II. Ο σχηματισμός των κβαντικών τελειών πάνω στο μεσοπορώδες υμένιο μέσω κατάλληλων αντιδράσεων.

Η πρώτη μέθοδος χωρίζεται σε 2 υποκατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο ευαισθητοποίησης του TiO_2 :

- A. Έμμεση προσρόφηση με την βοήθεια συνδετικών μορίων (linker absorption-LA): Η μεσοπορώδης επιφάνεια του TiO_2 τροποποιείται με συνδετικά μόρια (*mercaptopropionic acid-MPA*, *thiolacetic acid-TAA*, *κυστεΐνη*) και έπειτα το υμένιο εμβαπτίζεται σε κolloειδές διάλυμα που περιέχει τους ημιαγωγικούς νανοκρυστάλλους σε συνήθη οργανικό διαλύτη (τολουόλιο). Το TiO_2 και τα QDs συνδέονται μεταξύ τους μέσω των οργανικών ομάδων (SH, COOH) των συνδετικών μορίων που δρουν ως μέσω σύζευξης.
- B. Άμεση προσρόφηση (direct absorption-DA): Το υμένιο TiO_2 εμβαπτίζεται απευθείας σε κolloειδές διάλυμα το οποίο περιέχει τους ημιαγωγικούς νανοκρυστάλλους σε κατάλληλο διαλύτη (δι-χλωρομέθανιο) και έτσι οι κβαντικές τελείες εναποτίθενται άμεσα στην μεσοπορώδη επιφάνεια του TiO_2 . Με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνονται ολοένα και μεγαλύτερες αποδόσεις με κατάλληλες τροποποιήσεις των QDs και του υμενίου.

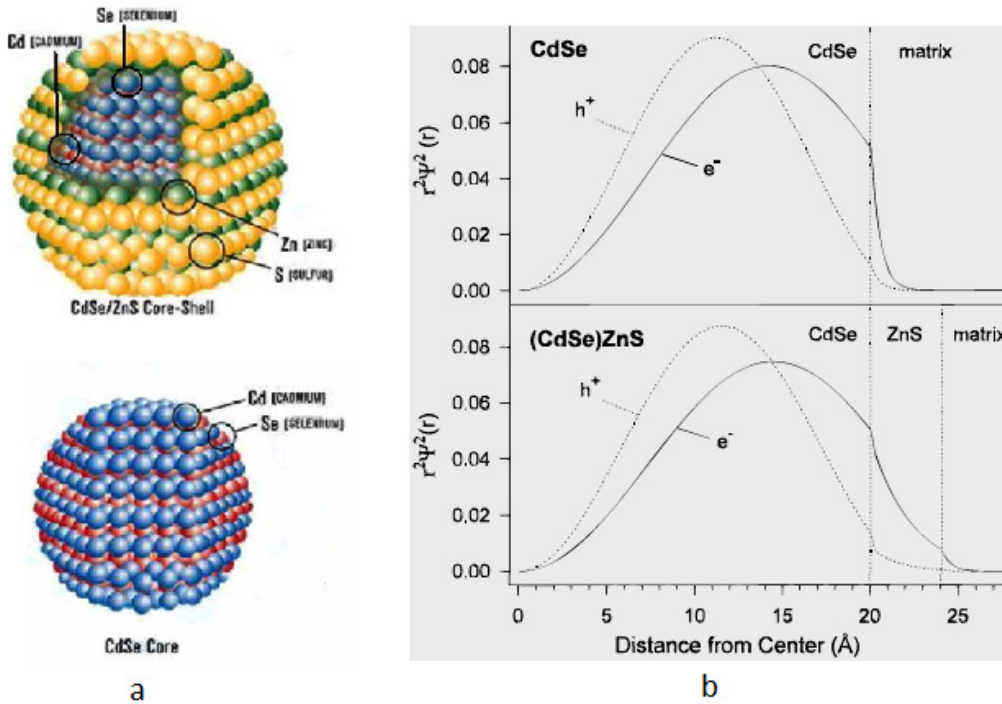
Ένας εναλλακτικός τρόπος ευαισθητοποίησης είναι η προσρόφηση μέσω Χημικής Εναπόθεσης (Chemical Bath Deposition, CBD) η οποία βασίζεται στην απευθείας εναπόθεση των κβαντικών τελειών στην επιφάνεια του TiO_2 . Συγκεκριμένα το υμένιο τιτανίας βυθίζεται στο διαλύματα των αλάτων των QDs και μέσω των κατάλληλων αντιδράσεων των ιόντων τους σχηματίζονται τελικά οι κβαντικές τελείες στην επιφάνεια του TiO_2 [Kan 2001]. Μια παρόμοια τεχνική είναι η διαδοχική διαδικασία προσρόφησης και αντίδρασης ιοντικών στρωμάτων (Successive Ionic Layer Absorption and Reaction-SILAR) κατά την οποία το υμένιο εμβαπτίζεται διαδοχικά σε ιοντικά διαλύματα του μετάλλου (Cd, Pb) και του αμετάλλου (S, Se) που συνθέτουν την κβαντική τελεία [Kan 2001].

1.3.6 Προστασία φωτοηλεκτροδίου για εφαρμογές σε QDSCs

Οι κβαντικές τελείες σουλφιδίων ως υλικά παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα που δυσχεραίνουν την λειτουργία των QDSCs. Το βασικότερο πρόβλημα εντοπίζεται στην επιλογή του κατάλληλου ηλεκτρολύτη καθώς τα περισσότερα ημιαγωγικά υλικά δεν λειτουργούν αποδοτικά όταν συνδυάζονται με ηλεκτρολύτες που περιέχουν ιώδιο [Hod 2008] αλλά και γενικότερα με υγρούς ηλεκτρολύτες [Sin 2009]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το CdS το οποίο κατά την

διάρκεια της ακτινοβόλησής του παρουσία ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- εμφανίζει αστάθεια ενώ ύστερα από μερικά λεπτά ακτινοβόλησης καταστρέφεται εντελώς [Tas 2007]. Το αποτέλεσμα είναι ορατό ακόμη και με γυμνό μάτι καθώς το ευαίσθητοποιημένο υμένιο καθώς ακτινοβολείται χάνει σταδιακά το κίτρινο χρώμα που αρχικά είχε λόγω του CdS (φωτοδιάβρωση). Επιπλέον μειονέκτημα αποτελεί η αυθόρμητη οξείδωση ορισμένων QDs και ο σχηματισμός χημικών ενώσεων οξυγόνου στην επιφάνειά τους. Το PbS για παράδειγμα εάν εκτεθεί σε περιβάλλον αέρα σχηματίζει στην επιφάνειά του ανεπιθύμητες χημικές δομές PbO , $Pb(OH)_2$, $PbSO_4$ κ.α οι οποίες αλλοιώνουν την χημική του σύνθεση και τροποποιούν τις ιδιότητές του [Syk 2010]. Το φαινόμενο εντείνεται με την πάροδο του χρόνου ενώ η υγρασία της ατμόσφαιρας επιταχύνει περαιτέρω την διαδικασία της οξείδωσης των κβαντικών τελειών [Mik 2006]. Με στόχο την αντιμετώπιση τέτοιου είδους προβλημάτων και την καλύτερη λειτουργία των ηλιακών κυψελίδων κβαντικών τελειών έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι προστασίας του φωτοηλεκτροδίου οι οποίες περιλαμβάνουν την τοποθέτηση προστατευτικών στρωμάτων πάνω στην επιφάνεια των QDs.

Ένας τρόπος είναι η επίστρωση ενός φλοιού (shell) από νανοκρυσταλλικό ημιαγωγό ευρέος χάσματος, συνήθως CdS ή ZnS, γύρω από την κβαντική τελεία (core).

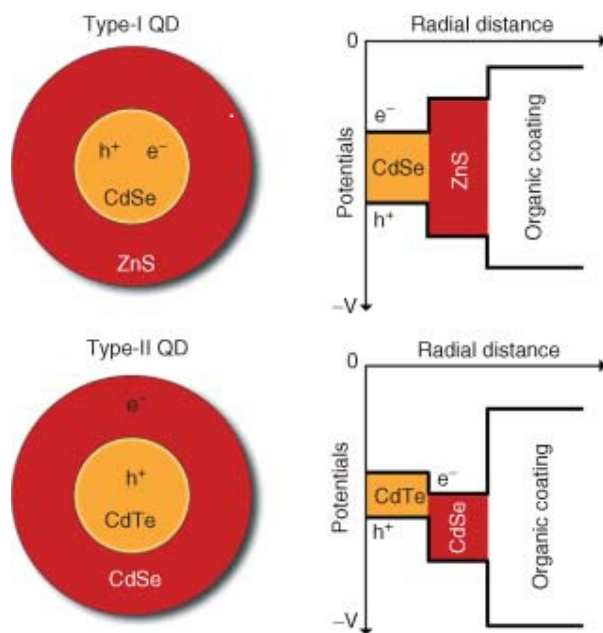


Σχήμα 1.14: (α) Σχηματική αναπαράσταση νανοκρυστάλλων CdSe/ZnS, όπου κβαντικές τελείες CdSe αποτελούν τον πυρήνα (core) που καλύπτεται από το κέλυφος (shell) ZnS. (β) Διαγράμματα της κβαντομηχανικής πιθανότητας εύρεσης ηλεκτρονίων και οπών ως συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο του νανοσωματιδίου σύνθετων κβαντικών τελειών. [Bar 2003]

Έτσι, εκτός από προστασία των QDs, εξασφαλίζεται η μείωση των φαινομένων επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών που οφείλονται στις ατέλειες και τις παγίδες της επιφάνειας της κβαντικής τελείας. Επιπλέον αυξάνεται η κβαντομηχανική πιθανότητα εύρεσης ($r^2\psi^2$) ενός διεγερμένου ηλεκτρονίου της QD στο ημιαγωγίμο κέλυφος (Σχήμα 1.14) επειδή μειώνεται το συνολικό δυναμικό που αντιλαμβάνεται το ηλεκτρόνιο όταν προσπαθεί να διέλθει από τα όρια των 2 επιφανειών

(φαινόμενο σήραγγος). Αυτό οδηγεί σε μια φαινόμενη αύξηση του μεγέθους της κβαντικής τελείας και έτσι πραγματοποιείται μια μικρή μετατόπιση της οπτικής απορρόφησης και εκπομπής σε μικρότερες ενέργειες στην περιοχή του ορατού η οποία εξαρτάται από το πάχος του φλοιού.

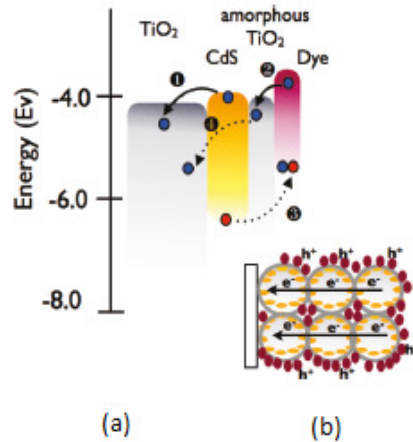
Εν τούτοις, επειδή μας απασχολεί και ο μηχανισμός μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο υμένιο TiO_2 , θα πρέπει να διακρίνουμε τις κβαντικές τελείες πυρήνα-φλοιού σε τύπου-I και τύπου-II αναλόγως με την σχετική θέση της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους των υλικών που συνδυάζονται [Dab 1997]. Οι σχηματισμοί τύπου-I (π.χ CdSe/ZnS) δημιουργούν ένα ισχυρό φράγμα δυναμικού το οποίο δυσχεραίνει την έγχυση ηλεκτρονίων στην τιτανία και την μεταφορά οπών προς τον ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα η ηλιακή κυψελίδα να δυσλειτουργεί. Αντιθέτως, οι δομές τύπου-II (π.χ CdTe/CdSe) εξυπηρετούν τον διαχωρισμό των ηλεκτρονίων και των οπών εξασφαλίζοντας την συγκέντρωσή τους σε διαφορετικές περιοχές και έτσι περιορίζονται και τα φαινόμενα επανασύνδεσης. Ο διαχωρισμός των φορτίων και οι θέσεις των ενεργειακών επιπέδων παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.15 που ακολουθεί.



Σχήμα 1.15: Παραδείγματα κβαντικών τελειών πυρήνα-φλοιού (QD-CS, Quantum Dot Core Shell) τύπου-I και τύπου-II.

Μια άλλη προτεινόμενη μέθοδος βελτίωσης της λειτουργίας των QDSCs είναι ο σχεδιασμός που φαίνεται στο Σχήμα 1.16 [Sha 2010]. Η αστάθεια των νανοκρυστάλλων όταν βρίσκονται σε επαφή με ηλεκτρολύτες που περιέχουν ιώδιο και η αργή μετακίνηση των οπών της κβαντικής τελείας προς τον ηλεκτρολύτη οδήγησαν στην σκέψη της τοποθέτησης ενός ενδιάμεσου στρώματος άμορφου TiO_2 ($\alpha\text{-TiO}_2$) μεταξύ της QD και του ηλεκτρολύτη. Το στρώμα αυτό έχει διπλό ρόλο καθώς επιτρέπει την ταυτόχρονη ευαισθητοποίηση της κυψελίδας με QD και χρωστική όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Ο παραπάνω σχηματισμός $c\text{-TiO}_2/\text{QD}/\alpha\text{-TiO}_2/\text{Dye}/\text{redox couple}$ με σωστή ρύθμιση των ενεργειακών επιπέδων των διαφόρων στρωμάτων οδηγεί σε απευθείας έγχυση ηλεκτρονίων από

τον εσωτερικό (CdS) και κατά περίπτωση τον εξωτερικό απορροφητή (χρωστική N719) προς το στρώμα TiO_2 και εξασφαλίζει την γρήγορη απομάκρυνση των οπών από τον εσωτερικό ευαισθητοποιητή (CdS) και την μεταφορά στον ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- . Συνεπώς βελτιστοποιείται η ικανότητα της ηλιακής κυψελίδας να συλλέγει ακτινοβολία και μειώνονται τα φαινόμενα επανασύνδεσης φορέων (e-h).



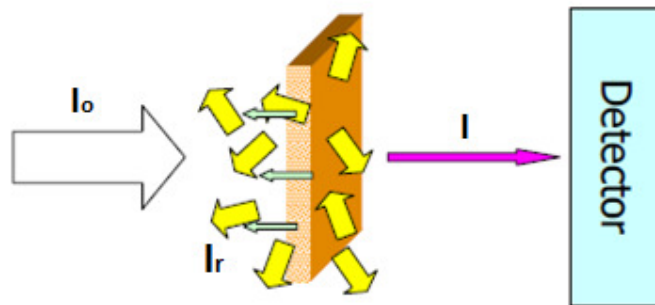
Σχήμα 1.16: Διαδικασίες επανασύνδεσης φορέων σε ηλιακές κυψελίδες στρωματικού τύπου $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{a-TiO}_2/\text{N719}$ (a) Μετά την διέγερση ακτινοβολίας τα ηλεκτρόνια εγχείονται απευθείας (συμπαγείς γραμμές) από την κβαντική τελεία CdS στο TiO_2 (1) και από την χρωστική στο a- TiO_2 (2) ενώ οι οπές από τον ημιαγωγό προς τη χρωστική (3) (διακεκομμένη γραμμή). Η διαδικασία (4) στο συγκεκριμένο σχήμα που αντιστοιχεί σε μεταφορά ηλεκτρονίων από την χρωστική στο c- TiO_2 δεν είναι ενεργειακά επιτρεπτή (b) Μετά τον διαχωρισμό των φορέων τα ηλεκτρόνια διαχέονται μέσω των νανοσωματιδίων τιτανίας προς το αγώγιμο υπόστρωμα ενώ οι οπές μεταφέρονται στον ηλεκτρολύτη αναγεννώντας τη χρωστική και τις κβαντικές τελείες. [Sha 2010]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : Μέθοδοι χαρακτηρισμού QDSSCs

2.1 Φασματοσκοπία διάχυτης διαπερατότητας και ανακλαστικότητας

2.1.1 Ανακλαστικότητα-Διαπερατότητα-Απορρόφηση [Jen 2004]

Έστω ότι έχουμε ένα δείγμα στο οποίο προσπίπτει ακτινοβολία με τον τρόπο που βλέπουμε στο παρακάτω σχήμα. Εάν γνωρίζουμε την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας I_0 και μπορούμε να μετρήσουμε την ένταση της διερχόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας I και της ανακλώμενης I_r , τότε μπορούμε να υπολογίσουμε την διαπερατότητα (τ , transmittance), την ανακλαστικότητα (ρ , reflectance) και την απορρόφηση (α , absorptance) του αντικειμένου που ακτινοβολείται.



Σχήμα 2.1: Πορεία της δέσμης ακτινοβολίας καθώς προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του δείγματος και ανακλάται, διέρχεται ή σκεδάζεται από αυτό [Jen 2004].

Οι σχέσεις σύμφωνα με τις οποίες υπολογίζονται η διαπερατότητα και η ανακλαστικότητα είναι:

$$\tau = \frac{I}{I_0} \quad \text{και} \quad \rho = \frac{I_r}{I_0} .$$

Η απορρόφηση μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση που συνδέει τα 3 μεγέθη:

$$\alpha = 1 - \tau - \rho .$$

Σε περίπτωση που η ανακλαστικότητα του αντικειμένου είναι αμελητέα (π.χ. σε διαλύματα) ισχύει επιπλέον η ακόλουθη σχέση:

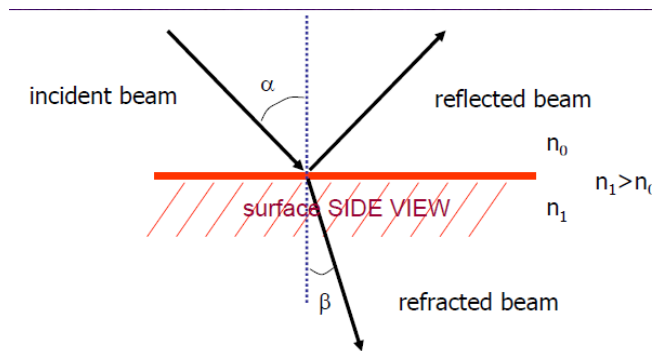
$$\alpha = \frac{I_0 - I}{I_0} .$$

Πολλές φορές οι τιμές των παραπάνω μεγεθών εκφράζονται σε % ποσοστά και συμβολίζονται με τα αντίστοιχα κεφαλαία γράμματα T, R και A.

Η δέσμη της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω σε ένα αντικείμενο ανακλάται όχι μόνο από την επιφάνειά του αλλά και από τα εσωτερικά συνοριακά στρώματα που συναντά καθώς διέρχεται μέσα από τον όγκο του αντικειμένου. Το είδος της ανάκλασης εξαρτάται από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά και την δομή της επιφάνειας και χωρίζεται σε 2 κατηγορίες:

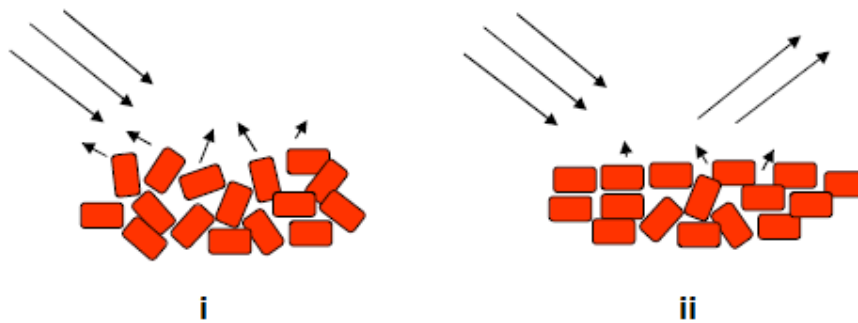
- i. Κατοπτρική ανάκλαση (specular reflection, reflectivity) : η οποία πραγματοποιείται πάνω σε λείες και εντελώς επίπεδες επιφάνειες (που μοιάζουν με καθρέφτη) και
- ii. Διάχυτη ανάκλαση (diffuse reflection, reflectance): η οποία αντιστοιχεί σε πολλαπλές ανακλάσεις πάνω σε τραχιές και θαμπές επιφάνειες που αποτελούνται από μικρά σωματίδια.

Στην περίπτωση της κατοπτρικής ανάκλασης (Σχήμα 2.2) η γωνία διάθλασης β εξαρτάται από την γωνία ανάκλασης α και τις τιμές των δεικτών διάθλασης n_0, n_1 των 2 μέσων που διαχωρίζονται από την επιφάνεια πρόσπτωσης σύμφωνα με τον νόμο του Snell : $n_1/n_0 = \sin\alpha/\sin\beta$.



Σχήμα 2.2: Κατοπτρική ανάκλαση [Jen 2004].

Όσον αφορά την περίπτωση της διάχυτης ανάκλασης (Σχήμα 2.3, i) μπορεί να συναντήσουμε διάφορες επιφανειακές δομές κάθε μια από τις οποίες ανακλά με διαφορετικό τρόπο την ακτινοβολία. Επίσης είναι πιθανό μια επιφάνεια να είναι λεία αλλά σε κάποια σημεία να εμφανίζει ατέλειες (Σχήμα 2.3, ii). Σε αυτή την περίπτωση εμφανίζονται και τα 2 είδη ανάκλασης τα οποία συμβάλλουν και καθορίζουν την τιμή της έντασης της ανακλώμενης ακτινοβολίας.



Σχήμα 2.3: i) Διάχυτη ανάκλαση σε κρυστάλλους τυχαίου προσανατολισμού και ii) Διάχυτη και κατοπτρική ανάκλαση σε κρυστάλλους που έχουν εξομαλυνθεί επιφανειακά [Jen 2004].

2.1.2 Διάχυτη Ανακλαστικότητα και Θεωρία Kubelka-Munk [You 2008]

Όταν το φως προσπίπτει πάνω σε μια επιφάνεια μπορεί να ανακλαστεί, να διαθλαστεί ή να απορροφηθεί από το υλικό της επιφάνειας. Η πορεία του καθορίζεται εξ' ολοκλήρου με βάση τις ιδιότητες του υλικού. Η θεωρία Kubelka-Munk (1931) αναπτύχθηκε με σκοπό να εξηγήσει την μεταφορά της ακτινοβολίας λαμβάνοντας υπ' όψιν τις πολλαπλές σκεδάσεις που συμβαίνουν όταν η ακτινοβολία ανακλάται, διέρχεται και απορροφάται από μια επιφάνεια. Με την βοήθειά της μπορούμε να υπολογίσουμε με σχετική ακρίβεια την ανακλαστικότητα μιας επιφάνειας οποιουδήποτε υλικού.

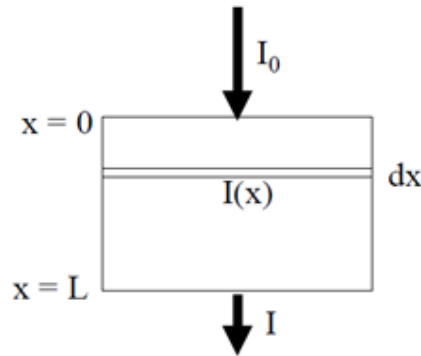
Ξεκινώντας, ας θεωρήσουμε ένα αντικείμενο το οποίο απορροφά το φως χωρίς όμως να το σκεδάζει όταν εισέρχεται μέσα στην επιφάνειά του (Σχήμα 2.4). Καθώς η ακτινοβολία διέρχεται από το εσωτερικό της επιφάνειας η έντασή της μειώνεται σύμφωνα με την σχέση:

$$-\frac{dI}{dx} = KI \Leftrightarrow \frac{1}{I} dI = -K dx \quad (1)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση (1) για τις οριακές τιμές του I και του x προκύπτει ότι:

$$\int_{I_0}^I \frac{1}{I} dI = -K \int_0^L dx \Leftrightarrow$$

$$\ln I - \ln I_0 = -KL \Leftrightarrow \ln \frac{I}{I_0} = -KL \Leftrightarrow I = I_0 e^{-KL} \quad (2)$$



Σχήμα 2.4: Σύστημα Beer-Lambert.

Το σύστημα που περιγράφεται από την σχέση (2) ονομάζεται Beer-Lambert. Τα μεγέθη που περιέχονται στις παραπάνω σχέσεις είναι αναλυτικά τα εξής: I_0 είναι η ένταση της προσπίπτουσας

ακτινοβολίας, I είναι η ένταση της εξερχόμενης από την επιφάνεια ακτινοβολίας, L είναι το πάχος της επιφάνειας ενώ το K είναι μια σταθερά χαρακτηριστική του υλικού που ονομάζεται συντελεστής απορρόφησης και έχει μονάδες αντίστροφου μήκους. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα να απορροφηθεί ένα φωτόνιο από το υλικό.

Ας θεωρήσουμε μια διάταξη παρόμοια με την προηγούμενη, δηλαδή υποτίθεται ότι το φως διαδίδεται μόνο σε κατακόρυφη διεύθυνση (πάνω και κάτω), με την διαφορά πως στην περίπτωση αυτή η ακτινοβολία όχι μόνο απορροφάται και αλλά ταυτόχρονα σκεδάζεται από το υλικό που διαπερνά. Επομένως η εξερχόμενη από το κάτω μέρος του φιλμ ακτινοβολία είναι λιγότερη σε σχέση με την εξερχόμενη ακτινοβολία από ένα Beer-Lambert σύστημα επειδή ένα ποσό θα έχει χαθεί λόγω των εσωτερικών σκεδάσεων. Εάν υποθέσουμε ότι:

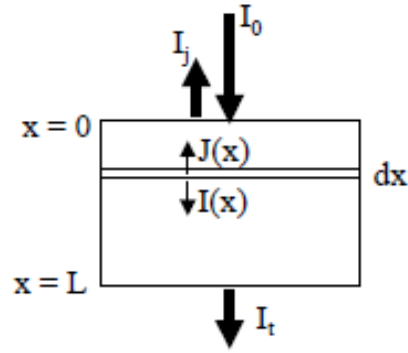
- το προσπίπτον φως διαχέεται και καθώς εισέρχεται στην επιφάνεια κατανέμεται ισοτροπικά και
- τα σωματίδια του υλικού είναι τυχαία κατανεμημένα και έχουν διαστάσεις πολύ μικρότερες συγκριτικά με το πάχος της επιφάνειας

τότε το σύστημα ονομάζεται Kubelka-Munk και εμφανίζονται δύο συνιστώσες της ακτινοβολίας στον κατακόρυφο άξονα. Το I είναι η ένταση της ακτινοβολίας με κατεύθυνση προς τα κάτω ενώ το J είναι η ροή της ανακλώμενης ακτινοβολίας με φορά προς τα πάνω. Οι σχέσεις που περιγράφουν την μεταβολή των εντάσεων I και J είναι:

$$dI = -KI dx - SI dx + SJ dx \quad (3)$$

$$dJ = -KJ dx - SJ dx + SI dx \quad (4)$$

όπου S ο συντελεστής σκέδασης (είναι χαρακτηριστική σταθερά, έχει μονάδες αντίστροφου μήκους και η τιμή του εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας όπως και ο συντελεστής απορρόφησης K). Οι παραπάνω διαφορικές εξισώσεις (3,4) ουσιαστικά δείχνουν πως διαμορφώνονται οι τιμές των εντάσεων I και J καθώς η ακτινοβολία αλληλεπιδρά με το δείγμα. Για παράδειγμα, η συνιστώσα της ακτινοβολίας με διεύθυνση προς τα πάνω I μας λέει ότι καθώς αυτή διέρχεται από το στρώμα dx μειώνεται κατά $KI dx$ εξαιτίας της απορρόφησης μέρους της αρχικής ακτινοβολίας από το στρώμα πάχους dx και κατά $SI dx$ καθώς σκεδάζεται ένα μέρος της διερχόμενης δέσμης προς τα πίσω. Ταυτόχρονα όμως η ένταση I αυξάνεται κατά $SJ dx$ λόγω της σκέδασης προς τα κάτω της δέσμης J που κινείται ανοδικά. Αντίστοιχα εξηγείται και η δεύτερη σχέση που διατυπώθηκε για το dJ .



Σχήμα 2.5: Σύστημα Kubelka-Munk. Το $J(x)$ είναι η ένταση της ακτινοβολίας που κατευθύνεται αντίθετα από την εισερχόμενη λόγω εσωτερικής σκέδασης. I_j είναι η συνολική εξερχόμενη ακτινοβολία από την επιφάνεια εισόδου και I_t από την επιφάνεια εξόδου.

Για το παραπάνω σύστημα εξισώσεων ο Kubelka (1848) πρότεινε διάφορες λύσεις που αργότερα μελετήθηκαν λεπτομερώς και από τους Wyszecki και Stiles (1982). Μεταξύ αυτών η πιο γενική λύση είναι:

$$R = \frac{1 - R_g [a - b \coth(bSL)]}{a - R_g + b \coth(bSL)} \quad (5)$$

όπου $a = 1 + \frac{K}{S}$, $b = \sqrt{a^2 - 1}$, R είναι η ανακλαστικότητα ενός στρώματος πάχους L του δείγματος που βρίσκεται πάνω σε μια επιφάνεια τοποθέτησης ανακλαστικότητας R_g και ο όρος $\coth(bSL)$ είναι η υπερβολική συνεφαπτομένη του γινομένου bSL . Στην περίπτωση που S και K είναι μεγαλύτεροι του μηδενός, ο συντελεστής σκέδασης ανεξάρτητος του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και ταυτόχρονα το πάχος του υλικού είναι αρκετά μεγάλο ισχύει η εξίσωση Kubelka-Munk που έχει την παρακάτω μορφή:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (6)$$

όπου R_{∞} είναι η ανακλαστικότητα για «άπειρο» πάχος του φιλμ. Το πάχος ονομάζεται έτσι επειδή έχει τιμή να μην μικρή αλλά αρκετά μεγάλη ώστε να μην αλλάζει το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας όταν κάτω από τη εξεταζόμενη επιφάνεια υπάρχει και άλλη επιφάνεια διαφορετικού υλικού. Συνήθως μετράμε την R_{∞} δηλαδή όχι την απόλυτη ανακλαστικότητα αλλά την τιμή της σε σχέση με ένα πρότυπο υλικό που θεωρούμε πως έχει ανακλαστικότητα 100%. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανακλαστικότητα σε κάθε μήκος κύματος είναι συνάρτηση του λόγου K/S παρά των απολύτων τιμών των μεγεθών K και S και για τον λόγο αυτό οι 2 τιμές δεν μπορούν να υπολογιστούν από την εξίσωση K-M.

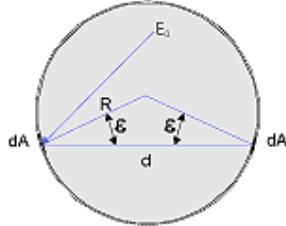
2.1.3 Λειτουργία της Σφαίρας Ολοκλήρωσης και σφάλματα

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. BaSO₄). Η σφαίρα 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 σε όλα τα υπόλοιπα σημεία της σφαίρας. Με αυτό τον τρόπο στον ανιχνευτή φτάνει ένα ολοκληρωμένο σήμα που όμως δεν περιέχει καμία χωρική πληροφορία. Η διάχυση της ακτινοβολίας εντός της κοιλότητας είναι πλήρης και συμμετρική εξαιτίας του γεωμετρικού σχήματος της σφαίρας και της ανακλαστικής επιφάνειας Lambert που καλύπτει το εσωτερικό της. Η επιφάνεια Lambert είναι πλήρως ανακλαστική, διασφαλίζει ομοιόμορφη γωνιακή εξάπλωση του φωτός και ταυτόχρονα ο συντελεστής ανακλαστικότητας της σφαίρας είναι ανεξάρτητος του μήκους κύματος.

Το μέγεθος της λαμπρότητας μιας επιφάνειας Lambert υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$L = \frac{\rho E_0}{\pi} \quad (7)$$

όπου E₀ η πυκνότητα της ακτινοβολίας που δέχεται ο σκεδαστής και ρ η ανακλαστικότητά του. Οι μονάδες μέτρησης του μεγέθους της λαμπρότητας είναι W/(m²*sr).



Σχήμα 2.6: Διάδοση ακτινοβολίας εντός της σφαίρας ολοκλήρωσης.

Για να υπολογίσουμε την ισχύ ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την στοιχειώδη επιφάνεια dA₁ (dA στο Σχήμα) του σκεδαστή και προσπίπτει στην επιφάνεια dA₂ (dA' στο Σχήμα 2.6) του ανιχνευτή θα πρέπει να υπολογίσουμε την στερεά γωνία dΩ₂ του dA₂ όπως φαίνεται από το dA₁. Καθώς το dA₂ έχει κλίση με γωνία ε ως προς την ευθεία d (d=2Rcosε) που ενώνει τις δύο επιφάνειες (Σχήμα 2.6), η τιμή της dΩ₂ είναι:

$$d\Omega_2 = \frac{\cos\epsilon \, dA_2}{d^2} \quad (8)$$

και η ισχύς της ακτινοβολίας, εάν λάβουμε υπ' όψιν την σχέση (8), δίνεται από την σχέση (9) [You 2008]:

$$d^2\varphi_1 = L \cos\epsilon \, dA_1 \, d\Omega_2 = L \, dA_1 \frac{\cos^2\epsilon \, dA_2}{d^2} = L \, dA_1 \, dA_2 \frac{1}{4R^2} \quad (9)$$

Αν χρησιμοποιήσουμε την σχέση (7) της λαμπρότητας και ολοκληρώσουμε σε όλη την επιφάνεια S της σφαίρας, βρίσκουμε ότι:

$$d\varphi_1 = \rho dA_2 \frac{1}{4\pi R^2} \int E_0 dS \quad (10)$$

όπου E_0 είναι η πυκνότητα ακτινοβολίας από την πηγή. Το ολοκλήρωμα του E_0 πάνω σε ολόκληρη τη σφαίρα ισούται με την ολική ισχύ ακτινοβολίας Φ που εκπέμπεται από την πηγή. Επομένως, το $d\varphi_1$ μπορεί να ξαναγραφτεί συναρτήσει του Φ ως εξής:

$$d\varphi_1 = \rho \Phi dA_2 \frac{1}{4\pi R^2} \quad (11).$$

Μέρος της σκεδαζόμενης ισχύος από την εσωτερική επιφάνεια της σφαίρας ανακλάται δύο, τρεις ή και περισσότερες φορές προτού προσπέσει στον ανιχνευτή. Επακριβώς ανάλογοι συλλογισμοί οδηγούν στις σχέσεις $d\varphi_2 = \rho d\varphi_1$, $d\varphi_3 = \rho d\varphi_2$ και ούτω καθ' εξής, όπου $d\varphi_i$ είναι η ισχύς που σκεδάζεται πάνω στον ανιχνευτή μετά από i ανακλάσεις στο εσωτερικό της σφαίρας. Επομένως η συνολική ισχύς που προσπίπτει πάνω στον ανιχνευτή είναι:

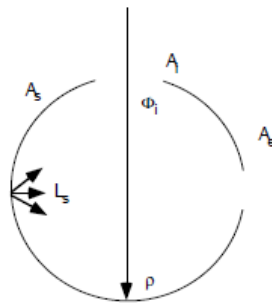
$$d\varphi_{\sigma\lambda} = \Phi dA_2 \frac{1}{4\pi R^2} (\rho + \rho^2 + \rho^3 + \dots) \quad (12)$$

ή μετά από την άθροιση της άπειρης σειράς,

$$d\varphi_{\sigma\lambda} = \frac{\rho}{1-\rho} \frac{\Phi}{4\pi R^2} dA_2 \quad (13).$$

Ο ανιχνευτής και τα ανοίγματα στην επιφάνεια της σφαίρας πρέπει να καταλαμβάνουν ένα μικρό ποσοστό του εμβαδού της σφαίρας, αλλιώς η ανάλυση δεν ισχύει.

Συγκεκριμένα έστω ότι έχουμε μια σφαίρα με 2 ανοίγματα όπως αυτή που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.7:



Σχήμα 2.7: Σφαίρα ολοκλήρωσης με 2 θύρες.

Σε κάθε ανάκλαση ένα ποσοστό της ισχύος της ακτινοβολίας που προσπίπτει στον ανιχνευτή χάνεται λόγω διαφυγής ακτινοβολίας από τις θύρες. Το ποσοστό αυτό είναι ίσο με:

$$\left(\frac{A_s - A_i - A_e}{A_s} \right).$$

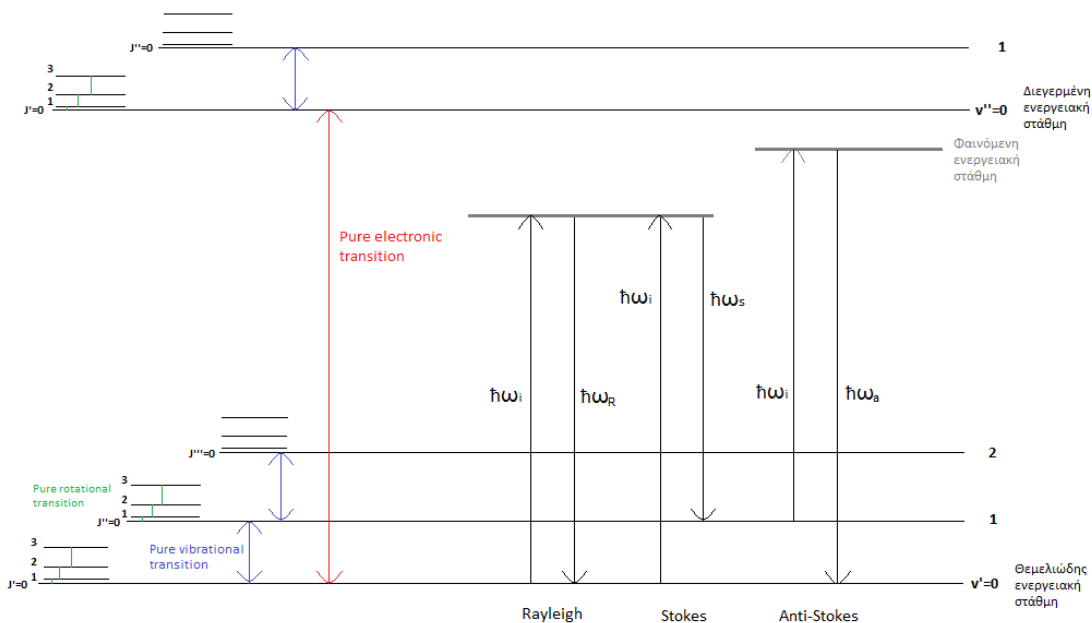
Το κλάσμα αυτό συμβολίζεται συνήθως με $(1-f)$ όπου το f ονομάζεται κλάσμα θυρών (port fraction) και ισούται με το λόγο του αθροίσματος των εμβαδών των επιφανειών όλων των θυρών ($A_i + A_e$) προς το συνολικό εσωτερικό εμβαδό της σφαίρας A_s . Λαμβάνοντας υπ' όψιν το κλάσμα θυρών η συνολική ισχύς που προσπίπτει στον ανιχνευτή είναι τελικά ίση με :

$$d\varphi_{\text{ολ}} = \frac{\rho(1-f)}{1-\rho(1-f)} \frac{\varphi}{4\pi R^2} dA_s \quad (14).$$

Ακόμα κι όταν το f είναι πολύ μικρό και το ρ φτάνει τα 98% η απόδοση $d\varphi/d\varphi_s$ της σφαίρας είναι ένα μικρό ποσοστό της εισερχόμενης ισχύος. Η διάταξη της σφαίρας ολοκλήρωσης χρησιμοποιείται σε αρκετά όργανα φασματοσκοπίας για την μέτρηση της διάχυτης ανακλαστικότητας και της διαπερατότητας των διαφόρων δειγμάτων.

2.2 Θεωρία Σκέδασης Raman [Hay 1978, Lon 1977]

Όταν μία μονοχρωματική δέσμη φωτός προσπίπτει σε ένα αντικείμενο υπόκειται σε ανακλάσεις διαθλάσεις και σκεδάσεις. Στις προηγούμενες παραγράφους περιγράψαμε αναλυτικά με ποιον τρόπο υπολογίζονται τα ποσά της ανακλώμενης και της διαθλώμενης ακτινοβολίας. Για να μετρήσουμε την σκεδαζόμενη ακτινοβολία χρειάζεται να χρησιμοποιήσουμε μια ειδική διάταξη που ονομάζεται φασματόμετρο Raman. Πρόκειται για ένα ευαίσθητο φασματόμετρο που έχει την δυνατότητα να ανιχνεύει και να καταγράφει τις συχνότητες τις σκεδαζόμενης ακτινοβολίας καθώς και την έντασή της. Κατά την πρόσπτωση του φωτός, η πλειοψηφία της ενέργειας των φωτονίων παραμένει αναλλοίωτη ύστερα από την σκέδαση (ελαστική σκέδαση Rayleigh). Υπάρχει όμως και ένα ποσοστό φωτονίων το οποίο χάνει ή κερδίζει ενέργεια (μη ελαστική σκέδαση Stokes ή Anti-Stokes αντίστοιχα). Πιο συγκεκριμένα, εάν αναλύσουμε το φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας θα παρατηρήσουμε ότι εμφανίζονται: α) η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ω_i και οι ανώτερες αρμονικές $2\omega_i$ και $3\omega_i$ και β) οι συχνότητες Stokes και Anti-Stokes που είναι συμμετρικά κατανεμημένες γύρω από την ω_i σύμφωνα με την σχέση $|\omega_i - \omega_s| = |\omega_a - \omega_i|$. Όταν το σύστημα διεγείρεται από μια βασική του κατάσταση απορροφώντας ενέργεια $h\omega_i$ και το σκεδαζόμενο φωτόνιο εκπέμπεται με ενέργεια $h\omega_s < h\omega_i$ τότε η συχνότητα σκέδασης ονομάζεται συχνότητα Stokes ω_s . Αντίστοιχα, όταν μια διεγερμένη κατάσταση του μορίου αλληλεπιδρά με το προσπίπτον φωτόνιο και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει ενέργεια $h\omega_a > h\omega_i$ η συχνότητα ονομάζεται Anti-Stokes ω_a . Στην δεύτερη περίπτωση η σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι μεγαλύτερης συχνότητας επειδή υπάρχει μια περίσσεια ενέργειας που μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην θεμελιώδη κατάσταση (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Ενεργειακές στάθμες διατομικού μορίου. Με ω_i συμβολίζεται η γωνιακή συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (incident light) και με ω_s η συχνότητα της σκεδαζόμενης (scattered light). Στο σχήμα απεικονίζονται οι περιπτώσεις σκέδασης: Rayleigh, Raman Stokes και Raman Anti-Stokes. Κάθε ηλεκτρονική στάθμη υποδιαιρείται σε στάθμες ταλαντώσεων και κάθε στάθμη ταλαντώσεως σε στάθμες περιστροφής. Το κόκκινο βέλος αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ηλεκτρονικών επιπέδων, το μπλε στην διαφορά των ταλαντωτικών και το πράσινο στις διαφορές των περιστροφικών επιπέδων.

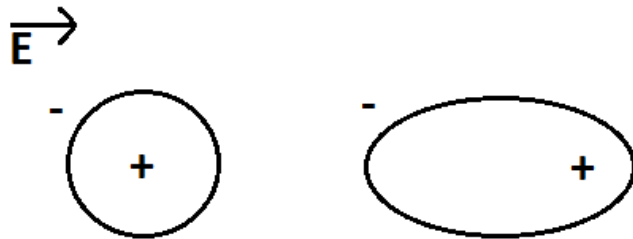
Η μονάδα συχνότητας που χρησιμοποιείται στην φασματοσκοπία Raman για την περιγραφή των φωτονίων και των φωνονίων είναι το αντίστροφο εκατοστόμετρο ή κυματαριθμός cm^{-1} ($1/\lambda$). Ένα μόριο διαθέτει ηλεκτρονικές ενεργειακές στάθμες που υποδιαιρούνται σε επίπεδα ταλάντωσης τα οποία με την σειρά τους υποδιαιρούνται σε περιστροφικά επίπεδα (Σχήμα 2.8). Όταν καταγράφουμε το φάσμα Raman ενός μορίου, ουσιαστικά ελέγχουμε την ένταση των φωτονίων που φτάνουν στον ανιχνευτή για τις διάφορες τιμές συχνότητας (κυματαριθμού) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Για τιμές του κυματαριθμού μερικών cm^{-1} έχουμε τις περιστροφικές μεταβάσεις, ενώ οι τιμές στο διάστημα $10\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στις χαμηλής ενέργειας δονητικές μεταβάσεις. Στο διάστημα $10^2\text{-}10^4 \text{ cm}^{-1}$ πραγματοποιούνται οι μεταβάσεις μεταξύ δονητικών επιπέδων υψηλής ενέργειας ενώ οι ακόμη μεγαλύτερες τιμές σκεδαζόμενης συχνότητας αντιστοιχούν σε μεταβάσεις μεταξύ των ηλεκτρονικών σταθμών.

Η σχετική ένταση της σκέδασης Stokes ή Anti-Stokes υπολογίζεται από την σύγκριση του αριθμού των μορίων που βρίσκονται στην βασική και την διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση. Επιπλέον γνωρίζοντας πως η κατάληψη ενεργειακών (δονητικών) επιπέδων ακολουθεί κατανομή Boltzmann ισχύει τελικά η εξής σχέση:

$$I_{\text{Anti-Stokes}} / I_{\text{Stokes}} = n_1 / n_0 = \exp(-\hbar\omega / kT) \quad (15)$$

όπου n_0 , n_1 το πλήθος των μορίων που βρίσκονται στην θεμελιώδη και την διεγερμένη κατάσταση αντίστοιχα, $\hbar = h/2\pi$ όπου h η σταθερά του Planck ($4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$), ω συχνότητα του φωτονίου και T η απόλυτη θερμοκρασία του σκεδάζοντος μέσου.

Η σκέδαση Raman, σύμφωνα με την κλασική προσέγγιση, οφείλεται στην μεταβολή της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας των μορίων εξαιτίας των δονήσεων ή περιστροφών των ατόμων στα μόρια. Υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου κάποια άτομα στρεβλώνουν το σχήμα τους με τέτοιο τρόπο ώστε οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες μετατοπίζονται προς την πλευρά του αρνητικού πόλου του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς τον θετικό πόλο (μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους). Συνεπώς τα άτομα πολώνονται δηλαδή δημιουργούνται ηλεκτρικά δίπολα αναπτύσσοντας διπολική ροπή που δίνεται από την σχέση (16): $\mu = \alpha \cdot E$ όπου α είναι η σταθερά επιδεκτικότητας πόλωσης του ατόμου (ή πολωσιμότητα) και E η ένταση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 2.9: Εμφάνιση διπολικής ροπής σε ένα άτομο με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου E .

Το ηλεκτρικό πεδίο που αντιλαμβάνεται κάθε μόριο όταν προσπίπτει πάνω του ακτινοβολία συχνότητας ν περιγράφεται από την σχέση (17): $E = E_0 \cos(2\pi\nu t)$. Οπότε το επαγόμενο δίπολο υπόκειται σε δονήσεις ίδιας συχνότητας ν και εμφανίζει διπολική ροπή η οποία προκύπτει αν λάβουμε υπ' όψιν τις σχέσεις (16) και (17) και είναι ίση με: $\mu = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t)$ (18). Το δονούμενο ηλεκτρικό δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία γωνιακής συχνότητας $\omega = 2\pi\nu$ (συχνότητα ελαστικής σκέδασης Rayleigh) και αν επιπλέον υπόκειται σε εσωτερική δονητική ή περιστροφική κίνηση που διαμορφώνει περιοδικά την πολικότητά του εμφανίζεται μια μετατοπισμένη γραμμή σε μικρότερη (Stokes) ή μεγαλύτερη (Anti-Stokes) συχνότητα (μη ελαστική σκέδαση Raman). Τα φάσματα Raman παράγονται όταν οι δονήσεις ή οι περιστροφές των ατόμων στο μόριο προκαλούν μεταβολή της πολωσιμότητας. Από τα φάσματα περιστροφής λαμβάνουμε πληροφορίες για την χημική δομή των μορίων και εμφανίζονται στα διατομικά μόρια και στα μικρού μοριακού βάρους τριατομικά μόρια. Όσον αφορά τα δονητικά φάσματα ισχύουν οι εξής κανόνες: i) όταν η δόνηση ενός ατόμου στο μόριο είναι συμμετρική γύρω από μια θέση ισορροπίας τότε οι φασματικές γραμμές είναι έντονες, ενώ για μη συμμετρική δόνηση είναι ασθενείς και ii) επιπλέον ισχύει ο κανόνας του αμοιβαίου αποκλεισμού (rule of mutual exclusion) σύμφωνα με τον οποίο όταν ένα συμμετρικό μόριο έχει ενεργές δονήσεις στο Raman έχει τις αντίστοιχες δονήσεις ανενεργές στο IR και το αντίθετο,

δηλαδή οι δονήσεις που είναι ενεργές στο IR είναι ανενεργές στο Raman. Τα φάσματα Raman και IR θα μπορούσαμε να πούμε ότι «αλληλοσυμπληρώνονται» κατά κάποιο τρόπο και από την σύγκριση τους παίρνουμε πληροφορίες για την συμμετρία του μορίου.

Ας θεωρήσουμε ένα διατομικό μόριο τα άτομα του οποίου ταλαντώνονται γύρω από μία θέση ισορροπίας με γωνιακή συχνότητα Ω . Το μόριο βρίσκεται υπό την επίδραση φωτεινής ακτινοβολίας της οποίας το ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλεται με γωνιακή συχνότητα ω . Τότε η απόσταση q μεταξύ των πυρήνων των ατόμων του μεταβάλλεται περιοδικά γύρω από μια τιμή q_0 η οποία είναι η αρχική απόσταση τους πριν την δόνηση και λαμβάνει τιμές σύμφωνα με την σχέση (19): $q = q_0 \cos(\Omega t)$. Όμως το μέγεθος της πολωσιμότητας α των ατόμων εξαρτάται από την απόστασή τους q και αν θεωρήσουμε το πλάτος της ταλάντωσης μικρό, η πολωσιμότητα αναπτύσσεται σε μια σειρά δυνάμεων με κέντρο την θέση ισορροπίας:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \dots \quad (20)$$

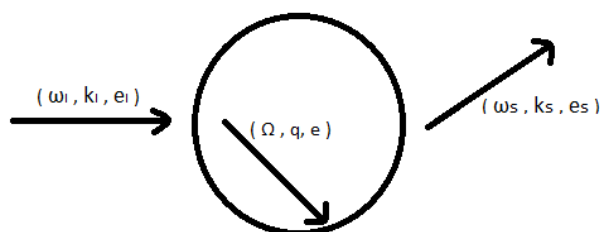
όπου α_0 η πολωσιμότητα στην θέση ισορροπίας, $(\partial \alpha / \partial q)_0$ ο ρυθμός μεταβολής της πολωσιμότητας ως προς την μετατόπιση των μορίων από την θέση ισορροπίας και έπειτα ακολουθούν όροι υψηλότερης τάξης τους οποίους θεωρούμε προσεγγιστικά ως μηδενικούς. Συνδυάζοντας τις προηγούμενες σχέσεις (18), (19), (20) και χρησιμοποιώντας την σειρά Taylor-Mclaurin, η σχέση για την διπολική ροπή αποκτά τελικά την μορφή:

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha E_0 \cos \omega t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos \omega t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos \omega t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos \omega t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos \omega t \cos \Omega t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 [\cos\{(\omega + \Omega)t\} + \cos\{(\omega - \Omega)t\}] \quad (21). \end{aligned}$$

Στην παραπάνω σχέση (21) ο πρώτος όρος αντιστοιχεί στην ελαστική σκέδαση Rayleigh και περιγράφει ένα ταλαντούμενο δίπολο το οποίο ακτινοβολεί στην συχνότητα του προσπίπτοντος φωτονίου ω . Οι δύο όροι μέσα στην αγκύλη αντιστοιχούν στις διάφορες άλλες συχνότητες που παρατηρούνται. Έτσι το σκεδαζόμενο φωτόνιο ενδέχεται να εκπεμφθεί με συχνότητα $\omega - \Omega$ (Stokes) ή με συχνότητα $\omega + \Omega$ (Anti-Stokes). Αν η ποσότητα $(\partial \alpha / \partial q)_0$ είναι ίση με μηδέν τότε επιβεβαιώνεται μόνο ο πρώτος όρος της εξίσωσης και άρα η σκέδαση είναι καθαρά ελαστική. Σε κάθε άλλη περίπτωση, όταν δηλαδή η πολωσιμότητα μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της δόνησης του ατόμου, η σκέδαση Raman είναι επιτρεπτή.

2.2.1 Φασματοσκοπία Raman σε κρυστάλλους

Η σκέδαση Raman σε κρυστάλλους πραγματοποιείται μέσω της εκπομπής ή της απορρόφησης ενός φωνονίου από τη διέγερση που προκαλεί το ηλεκτρικό πεδίο της διεγείρουσας φωτεινής δέσμης. Το φωνόνιο είναι το πακέτο (κβάντο) ενέργειας που μπορεί μεταφερθεί με μηχανικές ταλαντώσεις των ατόμων σε έναν στερεό κρύσταλλο. Για λόγους απλοποίησης θα εξετάσουμε την σκέδαση Raman πρώτης τάξης, όπου δηλαδή στην διαδικασία σκέδασης συμμετέχει ένα μόνο φωνόνιο.



Σχήμα 2.10: Διάγραμμα σκέδασης Raman πρώτης τάξης σε ένα κρύσταλλο.

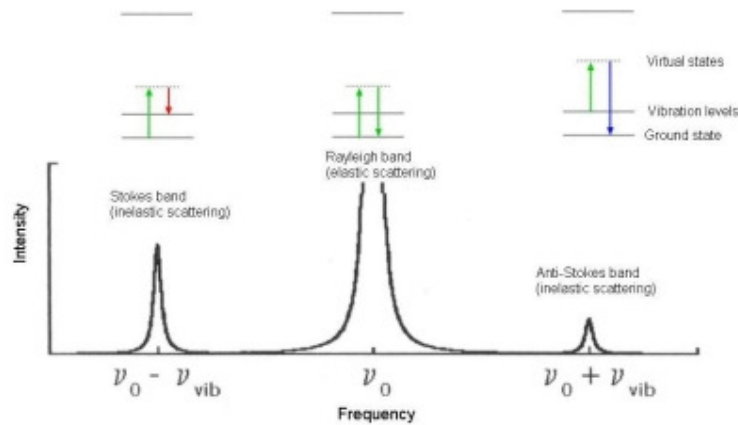
Μια μονοχρωματική δέσμη φωτός (laser) με συχνότητα ω_i , κυματάνυσμα k_i και πόλωση e_i προσπίπτει σε ένα κρυσταλλικό δείγμα (Σχήμα 2.10). Κατά την αλληλεπίδραση του φωτονίου με το υλικό ανταλλάσσεται μεταξύ τους ενέργεια και ορμή μέσω της δημιουργίας ή της καταστροφής ενός φωνονίου συχνότητας Ω , κυματάνυσματος q και πόλωσης e . Στην συνέχεια το δείγμα εκπέμπει την σκεδαζόμενη ακτινοβολία με συχνότητα ω_s , κυματάνυσμα k_s και πόλωση e_s . Η συμμετρία του κρυσταλλικού στερεού, η γωνία πρόσπτωσης και το επίπεδο πόλωσης θα καθορίσουν αν το σκεδαζόμενο φως θα έχει διαφορετική πόλωση σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Οι νόμοι που διέπουν το φαινόμενο της σκέδασης είναι η αρχή διατήρησης της ορμής και της ενέργειας σύμφωνα με τους οποίους:

$$\text{Α.Δ.Ε} \quad \hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega$$

$$\text{Α.Δ.Ο} \quad \hbar\mathbf{k}_i = \hbar\mathbf{k}_s \pm \hbar\mathbf{q} .$$

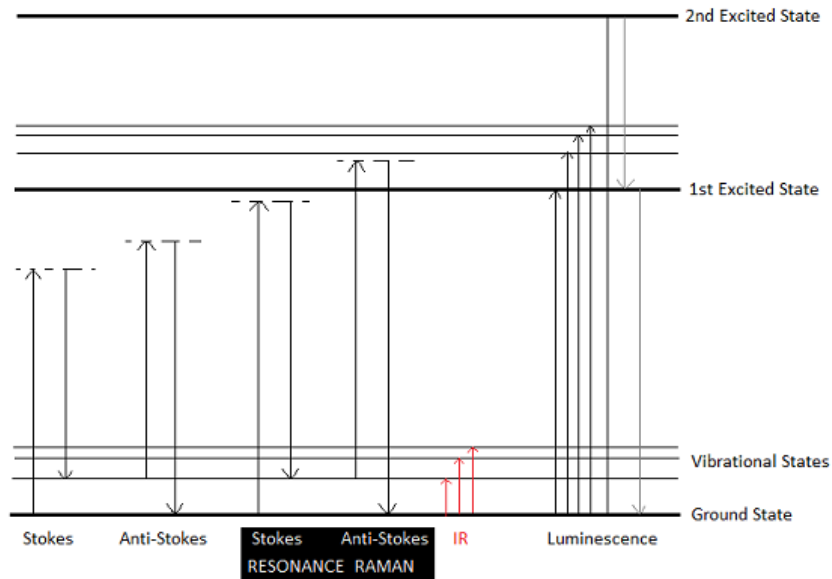
Στις παραπάνω εξισώσεις το πρόσημο «+» χρησιμοποιείται όταν η σκέδαση είναι Stokes οπότε έχουμε την δημιουργία ενός φωνονίου ενώ το πρόσημο «-» όταν η σκέδαση είναι Anti-Stokes οπότε πραγματοποιείται η καταστροφή ενός υπάρχοντος φωνονίου. Δηλαδή, ανάλογα με το αν το φωνόνιο διεγείρεται ή αποδιεγείρεται, η ενέργεια του μη-ελαστικά σκεδαζόμενου φωτός είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη από την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου.

Σαν μια γενική παρατήρηση στο σημείο αυτό αναφέρουμε πως οι ισχυρές γραμμές Raman είναι 1000 φορές ασθενέστερες από την ένταση της φασματικής γραμμής Rayleigh (ελαστική σκέδαση) και επειδή κάθε χρονική στιγμή περισσότερα μόρια είναι στην θεμελιώδη κατάσταση παρά στην διεγερμένη, η ένταση των κορυφών Stokes είναι υψηλότερη από την ένταση των κορυφών Anti-Stokes (Σχήμα 2.11).



Σχήμα 2.11: Οι χαρακτηριστικές κορυφές σκέδασης Rayleigh, Raman Stokes και Anti-Stokes γύρω από μια συχνότητα ν_0 .

Η μέγιστη τιμή του κυματανύσματος q είναι εκείνη που λαμβάνει στην περίπτωση της οπισθοσκέδασης όπου τα διανύσματα k_i και k_s είναι αντιπαράλληλα με τιμή $q=k_i + k_s$. Το κυματάνυσμα k_i του προσπίπτοντος φωτονίου εξαρτάται από την συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σύμφωνα με την σχέση $k_i=2\pi/\lambda=\omega/c$ (cm^{-1}). Περίπου ίδια τιμή παίρνει και το κυματάνυσμα του σκεδαζόμενου φωτονίου. Επειδή ισχύει $2\pi/\lambda \ll 2\pi/a$ ($\lambda \gg a$) όπου a είναι η πλεγματική σταθερά προκύπτει το συμπέρασμα ότι στην διαδικασία σκέδασης Raman λαμβάνουν μέρος φωνόνια που προέρχονται σχεδόν από το κέντρο της ζώνης Brillouin.



Σχήμα 2.12: Διάγραμμα σύγκρισης μεταξύ της απλής σκέδασης Raman, του συντονισμού Raman και του φαινομένου της φωτοφωταύγειας.

Υπάρχει περίπτωση η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας να προκαλέσει την διέγερση ενός ηλεκτρονίου σε μια ενεργειακή κατάσταση η οποία να προσεγγίζει ή να είναι ακριβώς ίση με ένα ηλεκτρονικό επίπεδο του κρυστάλλου. Τότε παρουσιάζεται το φαινόμενο συντονισμού Raman (resonance Raman) κατά το οποίο η ένταση της σκέδασης Raman παρουσιάζει απότομη αύξηση κατά τάξεις μεγέθους.

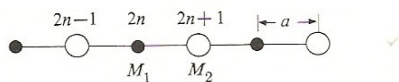
Εξαιτίας του συντονισμού Raman είναι δυνατόν να εντοπιστούν σε ένα δείγμα χημικές ενώσεις που εμπεριέχονται σε αυτό ακόμη και αν υπάρχουν σε πολύ μικρή συγκέντρωση. Αυτό συμβαίνει διότι στην ειδική περίπτωση σκέδασης συντονισμού Raman, η ένταση των κορυφών που προέρχεται από τις συνιστώσες ενός σύνθετου υλικού ή ακόμη και τις δονήσεις ενός υλικού που διεγείρονται μέσω της ηλεκτρονικής μετάβασης, ενισχύονται σε μεγάλο βαθμό που προσεγγίζει τις 6 τάξεις μεγέθους. Ωστόσο, στην περίπτωση που το υλικό διεγείρεται σε μια υπαρκτή ενεργειακή στάθμη παρατηρείται ταυτόχρονα και φωτοφωταύγεια. Συνεπώς, εφόσον η φωτοφωταύγεια είναι φαινόμενο εντονότερο συγκριτικά με την σκέδαση Raman, οι κορυφές σκέδασης Raman ενίοτε δεν διακρίνονται στο καταγραφόμενο φάσμα αφού υπερκαλύπτονται από τις ισχυρές ζώνες των εκπεμπόμενων φωτονίων. Για τη μείωση της φωτοφωταύγειας, μια συνήθης μέθοδος είναι η χρήση διαφορετικών ενεργειών διέγερσης ώστε να αποφεύγεται η εκπομπή φωτονίων μέσω της διαδικασίας αυτής.

Στο σημείο αυτό θα περιγράψουμε εν συντομία την κινητική των ατόμων σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα [Oma 1993]. Για τον λόγο αυτό, θεωρούμε ένα μονοδιάστατο πλέγμα που αποτελείται από δύο ειδών άτομα με μάζες M_1 και M_2 και η απόσταση μεταξύ των δύο διαδοχικών γειτόνων είναι a (Σχήμα 2.13). Τότε η αυθόρμητη ταλάντωση καθενός από τα άτομα του πλέγματος περιγράφεται με μία από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$M_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = -a(2u_{2n+1} - u_{2n} - u_{2n+2}) \quad (22)$$

$$M_1 \frac{d^2 u_{2n+2}}{dt^2} = -a(2u_{2n+2} - u_{2n+1} - u_{2n+3}) \quad (23)$$

όπου u είναι η μετατόπιση από την θέση ισορροπίας και n είναι ένας ακέραιος αριθμός που δείχνει σε ποιο άτομο αναφερόμαστε. Ο δείκτης της μετατόπισης είναι άρτιος αριθμός για τα άτομα με μάζα M_1 και περιττός αριθμός για τα άτομα με μάζα M_2 .

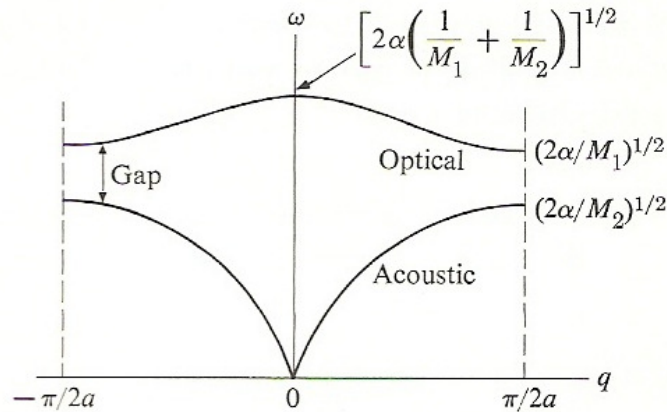


Σχήμα 2.13: Ένα μονοδιάστατο 2-ατομικό πλέγμα. Η μοναδιαία κυψελίδα έχει μήκος $2a$ [Oma 1993].

Για να διατυπώσουμε τις παραπάνω εξισώσεις, υποθέσαμε ότι η κίνηση του κάθε ατόμου επηρεάζεται μόνο από την κίνηση των δύο πλησιέστερων γειτόνων του και όχι από την κίνηση όλων των ατόμων του πλέγματος. Κάνοντας κάποιες ακόμη παραδοχές και απλοποιήσεις καταλήγουμε στην εξίσωση υπολογισμού της συχνότητας της ταλάντωσης:

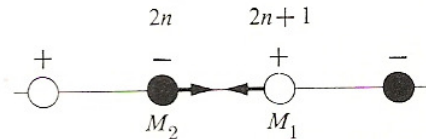
$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \alpha \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(qa)}{M_1 M_2}} \quad (24)$$

όπου με $q=2\pi/\lambda$ συμβολίζεται το κυματόσφισμα του φωνονίου. Συνεπώς, κατά την ταλάντωση των ατόμων του πλέγματος, για κάθε τιμή του q εμφανίζονται δύο τιμές συχνότητας: μία για το «+» που αντιστοιχεί στον **οπτικό κλάδο** και μία για το «-» που αντιστοιχεί στον **ακουστικό κλάδο** της εξίσωσης.



Σχήμα 2.14: Οι 2 κλάδοι διασποράς σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα που αποτελείται από 2 είδη ατόμων διαφορετικής μάζας ($M_1 < M_2$). Στο σχήμα φαίνεται το χάσμα στις τιμές των 2 συχνοτήτων [Oma 1993].

Εάν έχουμε διατομικό ιοντικό κρύσταλλο τότε εκτός από τις μάζες M_1 και M_2 κάθε άτομο χαρακτηρίζεται από το ενεργό του φορτίο το οποίο συμβολίζεται με e^* και $-e^*$ αναλόγως αν το άτομο έχει την τάση να απωθεί ή να έλκει ηλεκτρόνια κατά τον σχηματισμό του ιοντικού δεσμού (Σχήμα 2.15).



Σχήμα 2.15: Ένα ιοντικό 2-ατομικό μονοδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα [Oma 1993].

Έστω ότι εφαρμόζουμε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο της μορφής $E = E_0 e^{i(qx - \omega t)}$ (25) πάνω στον ιοντικό κρύσταλλο. Τότε οι εξισώσεις που περιγράφουν την εξαναγκασμένη πλέον ταλάντωση των ατόμων του μονοδιάστατου πλέγματος είναι οι εξής:

$$M_1 \frac{\partial^2 u_{2n+1}}{\partial t^2} = -a(2u_{2n+1} - u_{2n} - u_{2n+2}) + e^* E \quad (26)$$

$$M_2 \frac{\partial^2 u_{2n}}{\partial t^2} = -a(2u_{2n} - u_{2n-1} - u_{2n+1}) - e^* E \quad (27).$$

Στο δεύτερο μέλος καθεμιάς από τις παραπάνω εξισώσεις ο πρώτος όρος αναπαριστά την ελαστική δύναμη επαναφοράς εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων ενώ το ο δεύτερος όρος σχετίζεται με την δύναμη που ασκεί το ηλεκτρικό πεδίο στα άτομα. Όταν το μήκος κύματος της Η/Μ ακτινοβολίας είναι πολύ μεγάλο σε σχέση με την απόσταση μεταξύ των ατόμων (συνθήκες σκέδασης Raman σε κρυστάλλους), τότε q είναι περίπου ίσο με μηδέν. Σε αυτή την περίπτωση όλα τα άτομα του ίδιου είδους έχουν την ίδια μετατόπιση από την θέση ισορροπίας τους η οποία υπολογίζεται μέσω των σχέσεων (28) και (29):

$$u_{0+} = \frac{e^*}{M_1(\omega_L^2 - \omega^2)} E_0 \quad (28)$$

$$u_{0-} = -\frac{e^*}{M_2(\omega_T^2 - \omega^2)} E_0 \quad (29)$$

όπου $\omega_T^2 = 2a\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)$ (30) είναι η συχνότητα ταλάντωσης του εγκάρσιου οπτικού φωνονίου (TO, Transverse Optical), δηλαδή του φωνονίου που η ταλαντώνεται σε διεύθυνση κάθετη στην διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, όταν $q=0$. Η συχνότητα ταλάντωσης του διαμήκους οπτικού φωνονίου ω_L (LO, Longitudinal Optical), δηλαδή σε διεύθυνση παράλληλη με το ηλεκτρικό πεδίο, δίνεται από την σχέση (31):

$$\omega_L = \left(\frac{\epsilon_r(0)}{\epsilon_r(\infty)}\right)^{1/2} \omega_T \quad (31).$$

Το $\epsilon_r(\omega)$ είναι η σχετική διηλεκτρική συνάρτηση του υλικού σκέδασης και δίνεται από τον λόγο της διηλεκτρικής συνάρτησης του μέσου προς την διηλεκτρική σταθερά του κενού $\epsilon(\omega)/\epsilon_0$. Το $\epsilon_r(0)$ είναι η τιμή που έχει η συνάρτηση όταν η γωνιακή συχνότητα $\omega=0$ και το $\epsilon_r(\infty)$ όταν $\omega=\infty$. Με βάση τη παραπάνω σχέση, ένα φωνόνιο που σε μη-πολικούς κρυστάλλους παρουσιάζεται εκφυλισμένο, με την ίδια συχνότητα στις τρεις χωρικές διαστάσεις, σε πολικούς κρυστάλλους ο εκφυλισμός αυτός αίρεται και τα διαμήκη φωνόνια εμφανίζονται σε μεγαλύτερες συχνότητες απ' ότι τα εγκάρσια.

2.2.2 Κανόνες επιλογής Raman [Fer 2003]

Μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων ενός μορίου δεν είναι επιτρεπτές όλες οι μεταβάσεις οι οποίες στο ενεργειακό του διάγραμμα μπορεί να φαίνονται ως πιθανές. Η διακρίβωση αν μια μετάβαση είναι απαγορευμένη ή επιτρεπτή γίνεται μέσω ειδικών σχέσεων που ονομάζονται κανόνες επιλογής Raman. Σύμφωνα με αυτούς τους κανόνες καθορίζεται αν θα εμφανιστεί σκέδαση Raman ή όχι για

προσπίπτουσα ακτινοβολία δεδομένης πόλωσης και ταυτόχρονα προβλέπεται η διεύθυνση πόλωσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Στην γενική περίπτωση όπου το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και κατ' επέκταση η επαγόμενη διπολική ροπή είναι 3 διαστάσεων η πόλωση του μορίου υπολογίζεται από τις εξής σχέσεις:

$\mu = \alpha E$ (32) ή αναλυτικά για τους 3 άξονες

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$

$$\mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (33)$$

$$\mu_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

ή σε μορφή πινάκων

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (34).$$

Ο πίνακας α_{ij} είναι μεγέθους 3×3 και καλείται πίνακας ή τανυστής πολωσιμότητας. Για κανονική σκέδαση Raman είναι συμμετρικός, δηλαδή $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Μια ταλάντωση είναι ενεργή κατά Raman όταν εμφανίζεται αλλαγή στην πολωσιμότητα του μορίου και άρα όταν ένας ή περισσότεροι όροι του πίνακα πολωσιμότητας μεταβάλλονται. Η παράγωγος του τανυστή πολωσιμότητας σε σχέση με την μεταβολή της απόστασης των ατόμων γύρω από μια θέση ισορροπίας αποτελεί έναν νέο τανυστή που ονομάζεται τανυστής Raman και από τον οποίο εξαρτάται τελικά η ένταση της σκέδασης Raman:

$$(\alpha_{ij})' = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right)_0 \quad (35).$$

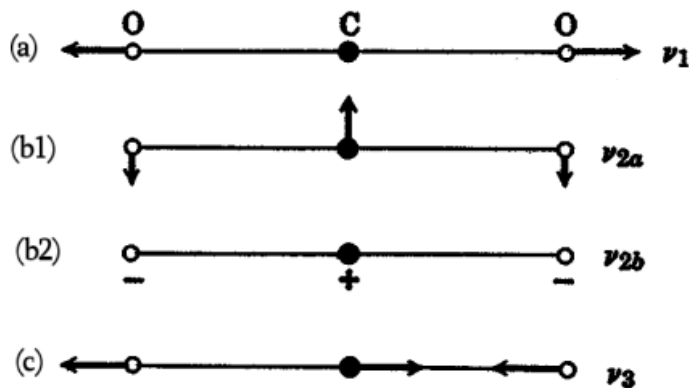
Ένα σύνθετο μόριο θεωρείται σαν ένα σύστημα από συζευγμένους μη αρμονικούς ταλαντωτές. Αν το μόριο αποτελείται από N άτομα έχει $3N$ βαθμούς ελευθερίας κίνησης εκ των οποίων οι 3 οφείλονται στην μεταφορική του κίνηση και άλλοι 2 ή 3 στην περιστροφική του κίνηση αναλόγως αν το μόριο είναι γραμμικό ή μη. Αν από το σύνολο $3N$ αφαιρέσουμε τις καθαρές μεταφορικές κινήσεις και τις περιστροφές, μένουν $3N-5$ εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας για το γραμμικό μόριο και $3N-6$ για το μη-γραμμικό. Οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας αντιστοιχούν στον αριθμό των ανεξάρτητων κανονικών τρόπων δόνησης του συστήματος. Σε κάθε κανονικό τρόπο δόνησης όλα τα άτομα δονούνται με την ίδια συχνότητα και περνούν ταυτόχρονα από τις θέσεις ισορροπίας τους.

Σε ένα διατομικό μόριο οι πυρήνες των ατόμων μπορούν να αναπαρασταθούν με 2 σημειακές μάζες m_1 και m_2 που είναι συνδεδεμένες με ένα ελατήριο. Στη περίπτωση αυτή η συχνότητα ταλάντωσης των ατόμων δίνεται από την σχέση:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (36)$$

όπου k είναι η σταθερά του ελατηρίου (N/m^2) και μ η ανηγμένη μάζα (kg) $\mu = (m_1 \cdot m_2) / (m_1 + m_2)$.

Σε ένα τριατομικό μόριο η κινητική του συστήματος είναι περισσότερο πολύπλοκη. Ας θεωρήσουμε το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα CO_2 για παράδειγμα. Αναμένουμε 3x3-5 κανονικούς τρόπους δόνησης επειδή το μόριο είναι γραμμικό. Τα άτομα διενεργούν μια απλή αρμονική κίνηση έχοντας όλα την ίδια συχνότητα χωρίς ωστόσο να κινούνται όλα προς την ίδια κατεύθυνση. Οι 4 τρόποι ταλάντωσης απεικονίζονται στο Σχήμα 2.16 που ακολουθεί:



Σχήμα 2.16: Τρόποι ταλάντωσης μορίου CO_2 . a) συμμετρική δόνηση, b1, b2) δόνηση κάμψης και c) αντισυμμετρική δόνηση.

Ο πρώτος τρόπος είναι η συμμετρική δόνηση κατά την οποία όλα τα άτομα βρίσκονται στην ίδια ευθεία όπου το άτομο του άνθρακα είναι ακίνητο στο κέντρο ενώ τα μόρια οξυγόνου δονούνται έτσι ώστε να ισαπέχουν κάθε στιγμή από το κεντρικό μόριο. Εφόσον η πολωσιμότητα μεταβάλλεται ανάλογα της επιμήκυνσης, ο συμμετρικός τρόπος ταλάντωσης είναι ενεργός κατά Raman και συνεπώς ανενεργός στο IR. Επίσης υπάρχει ο αντισυμμετρικός τρόπος ταλάντωσης στον οποίο τα άτομα είναι στην ίδια ευθεία και το άτομο άνθρακα πλησιάζει τότε το ένα άτομο οξυγόνου τότε το άλλο. Αυτή η δόνηση είναι ανενεργή κατά στο Raman και ενεργή στο IR επειδή αλλάζει η διπολική ροπή του μορίου, λόγω της μετατόπισης του άνθρακα, αλλά όχι η πολωσιμότητα. Από την επίλυση του συστήματος εξισώσεων που περιγράφουν τις δονήσεις έκτασης του μορίου CO_2 καταλήγουμε στις εξής τιμές συχνότητας για την συμμετρική και αντισυμμετρική ταλάντωσή του:

$$v_S = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}} \quad (37) \quad \text{και} \quad v_{aS} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}} (2\lambda + 1) \quad (38)$$

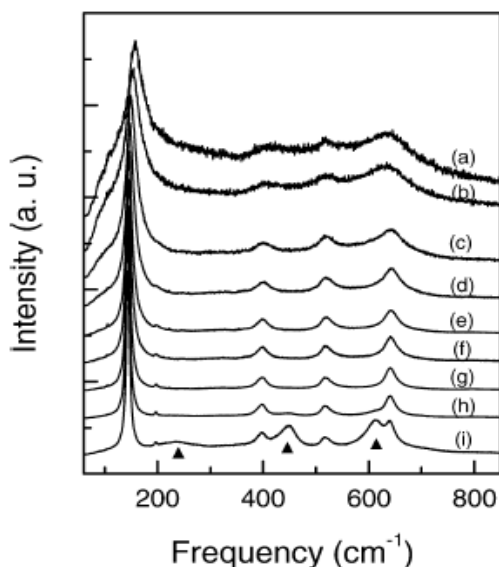
όπου k είναι η σταθερά ελατηρίου του δεσμού C=O και $\lambda = m_o/m_c$ με m_o να είναι η μάζα του οξυγόνου και m_c η μάζα του άνθρακα.

Τέλος εμφανίζεται ένας τρόπος δόνησης όπου τα άτομα κινούνται κάθετα στον γραμμικό άξονα του μορίου προκαλώντας την κάμψη του. Η κίνηση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με 2 τρόπους αναλόγως το επίπεδο στο οποίο γίνεται η ταλάντωση των ατόμων.

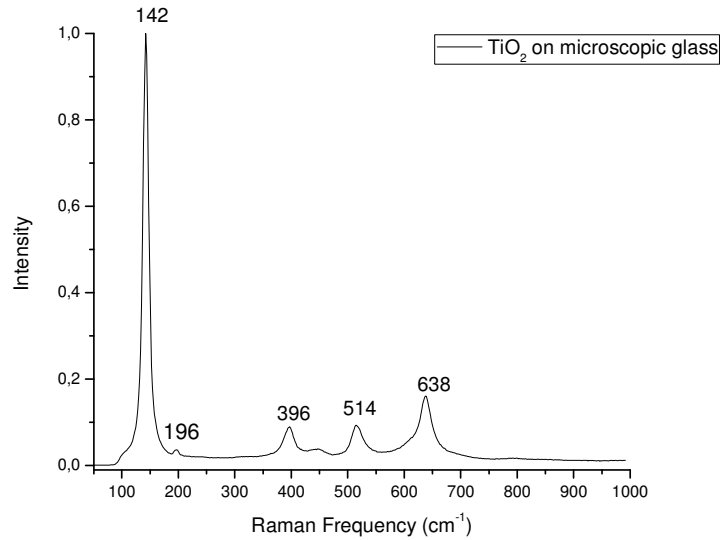
Υπάρχουν 2 περιπτώσεις, μοναδικές στη σκέδαση Raman, όπου εμφανίζεται παραβίαση των κανόνων επιλογής και προκαλούνται είτε α) από την ύπαρξη φαινομένων συντονισμού του προσπίπτοντος φωτός με πραγματικές ηλεκτρονιακές μεταβάσεις (resonance Raman scattering) είτε β) από την ύπαρξη μεγάλης εμβέλειας ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των ατόμων ενός μορίου που έχει ως αποτέλεσμα τον διαχωρισμό (splitting) των τρόπων ταλάντωσης [Hay 1978].

2.2.3 Φάσματα Raman κρυσταλλικής τιτανίας

Η κρυσταλλική τιτανία είναι το υλικό που χρησιμοποιείται κατά κόρον για την κατασκευή του αγώγιμου ηλεκτροδίου στις ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Ο ανατάσης έχει τετραγωνική δομή και ανήκει στην ομάδα χώρου (space group) $I4_1/amd$ (D_{2h}^{19}) [Ohs 1978]. Στο Σχήμα 2.17 που ακολουθεί φαίνονται τα φάσματα Raman δειγμάτων τιτανίας με διαφορετικό μέγεθος νανοσωματιδίων. Οι μετρήσεις των φασμάτων Raman έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) με διέγερση στα 488nm από laser ιόντων αργού. Παρατηρούμε ότι καθώς το μέγεθος των νανοσωματιδίων μειώνεται η ισχυρή κορυφή E_g του ανατάσης κοντά στα 143cm^{-1} σταδιακά διευρύνεται παρουσιάζοντας ασυμμετρία προς την πλευρά των χαμηλών συχνοτήτων ενώ ταυτόχρονα μετατοπίζεται προς τις υψηλότερες συχνότητες. Η διαφορά οφείλεται στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων που διαφοροποιεί την κρυσταλλική συμμετρία με αποτέλεσμα η σκέδαση των φωνονίων να μην περιορίζεται μόνο από το κέντρο της ζώνης Brillouin. Στο δεύτερο σε σειρά Σχήμα 2.18 βλέπουμε ένα φάσμα Raman του υποστρώματος τιτανίας το οποίο χρησιμοποιήσαμε στα δικά μας πειράματα. Πάνω στο σχήμα είναι σημειωμένες οι τιμές των συχνοτήτων στις οποίες εμφανίστηκαν οι αναμενόμενες κορυφές που οφείλονται στο TiO_2 .



Σχήμα 2.17: Κανονικοποιημένα φάσματα Raman νανοκρυστάλλων TiO_2 για διάφορα μεγέθη σωματιδίων (a)2.2, (b)2.5, (c)3.2, (d)5.1, (e)7.8, (f)12.7, (g)14.6, (h)20.4 και (i)25.5nm. Στο φάσμα (i) είναι σημειωμένες με τρίγωνα και οι κορυφές Raman του ρουτηλίου TiO_2 . [Zhu 2005]



Σχήμα 2.18: Φάσμα Raman υμενίου TiO_2 που έχει εναποτεθεί σε γυαλί μικροσκοπίου με διέγερση στα 514.5 nm, όπου παρατηρούνται οι ενεργοί κατά Raman τρόποι ταλάντωσης της τετραγωνικής κρυσταλλικής φάσης του ανατάση.

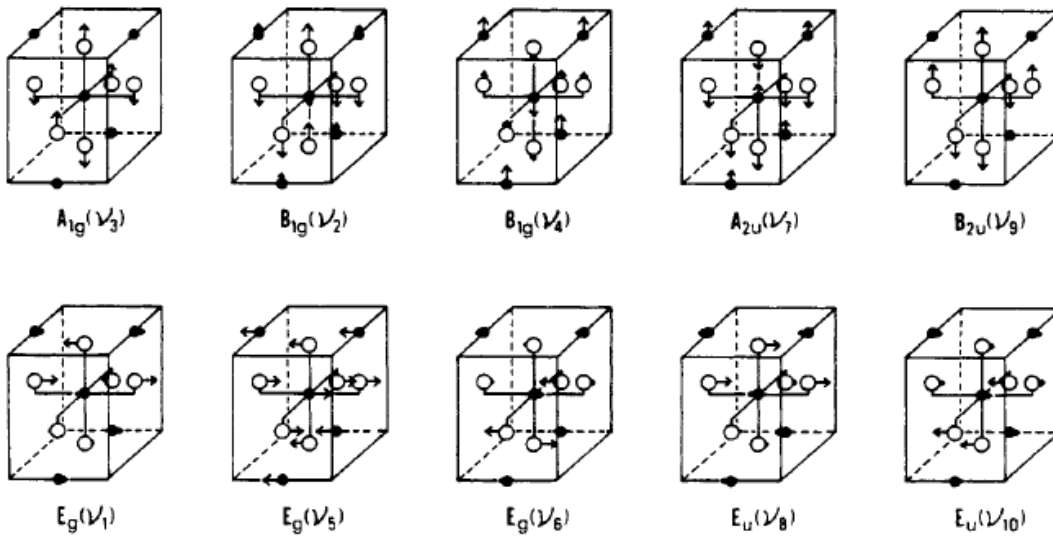
Το φάσμα Raman του ανατάση έχει μελετηθεί αναλυτικά από τον Ohsaka και έχει έξι ζώνες (που αντιστοιχούν στα 6 Raman ενεργά φωνόνια) σε συχνότητες: 144cm^{-1} (E_g), 197cm^{-1} (E_g), 399cm^{-1} (B_{1g}), 513cm^{-1} (A_{1g}), 519cm^{-1} (B_{1g}), 639cm^{-1} (E_g). Γενικά, τα διάφορα δείγματα TiO_2 παρουσιάζουν κορυφές στα ίδια περίπου σημεία με ελάχιστες αποκλίσεις στις τιμές των κυματαριθμών. Υπάρχουν επίσης 3 τρόποι ταλάντωσης ένας A_{2u} και δύο E_u που είναι ενεργοί στο IR και ένας σιωπηλός, δηλαδή ανενεργός και στο Raman και στο IR, που συμβολίζεται με B_{2u} (10 τρόποι συνολικά οι οποίοι φαίνονται στο Σχήμα 2.19) [Ohs 1978].

Οι μετατοπίσεις των ατόμων για κάθε τρόπο ταλάντωσης φαίνονται στο Σχήμα 2.19. Οι συνιστώσες του ταυιστή Raman για τα τρία είδη συμμετριών των Raman ενεργών φωνονίων είναι:

$$\alpha(A_{1g}) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$$

$$\alpha(B_{1g}) = \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\alpha(E_g) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & d \\ d & d & 0 \end{bmatrix}$$



Σχήμα 2.19: Μετατοπίσεις του κάθε ατόμου για όλους τους δυνατούς τρόπους οπτικής ταλάντωσης του πλέγματος στην κρυσταλλική δομή του ανατάση. Οι μαύροι κύκλοι είναι τα άτομα Ti και οι λευκοί τα άτομα O [Ohs 1978].

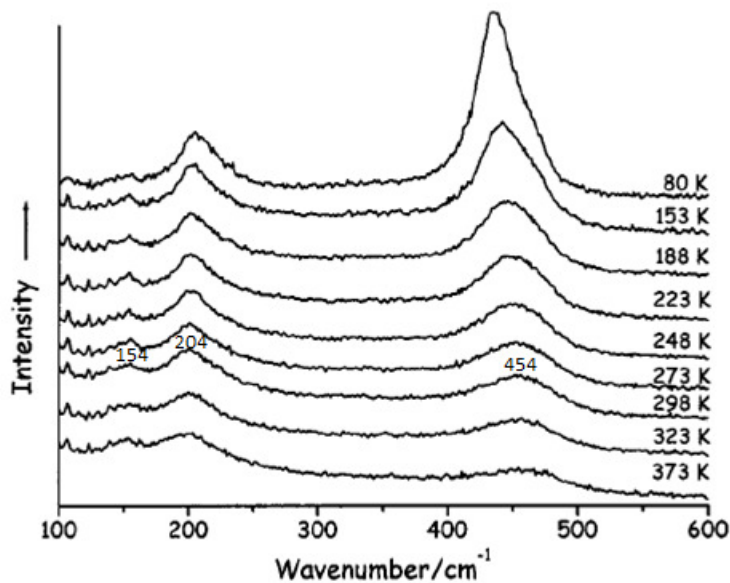
2.2.4 Φάσματα Raman νανοκρυστάλλων PbS και CdS

Το PbS έχει κυβική κρυσταλλική δομή (ίδια με του NaCl) και συγκαταλέγεται στην ομάδα χώρου $F_m\bar{3}m$ (O_h^5) [Bat 2000]. Στο κέντρο της ζώνης Brillouin αναμένεται ένας μόνο θεμελιώδης οπτικός τρόπος ταλάντωσης T_{1u} που είναι ενεργός στο υπέρυθρο και ανενεργός στο Raman. Το φωνόνιο T_{1u} διακρίνεται σε διαμήκες (LO, περίπου στα 209cm^{-1}) και εγκάρσιο φωνόνιο (TO, περίπου στα 65cm^{-1}) [Bat 2000]. Η απουσία σκέδασης $1^{\text{ης}}$ τάξης (σκέδαση από ένα φωνόνιο) οφείλεται στον κεντροσυμμετρικό χαρακτήρα της δομής του PbS (δομή τύπου-NaCl) για την οποία δεν προβλέπεται συνολικά στον κρύσταλλο καθαρή (μη μηδενική) διπολική ροπή. Παρ' όλα αυτά η ύπαρξη προσμίξεων ή νανοδομών (οι χαμηλές διαστάσεις ευνοούν την ύπαρξη μη μηδενικής διπολικής ροπής) αίρουν αυτόν τον περιορισμό έτσι ώστε να παρατηρείται σκέδαση $1^{\text{ης}}$ τάξης από το κέντρο της ζώνης Brillouin σε αυτές τις περιπτώσεις. Επιπρόσθετα, σε κάθε κρύσταλλο είναι δυνατή η σκέδαση Raman από τον συνδυασμό 2 φωνονίων που αντιστοιχούν σε απομακρυσμένα από το κέντρο της ζώνης Brillouin σημεία, αλλά αντίθετης κατεύθυνσης (σκέδαση Raman $2^{\text{ης}}$ τάξης). Έτσι, για το PbS σύμφωνα με τους κανόνες συνδυασμού προκύπτουν οι εξής συμμετρίες για τα $2^{\text{ης}}$ τάξης φωνόνια: $T_{1u} \times T_{1u} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$. Στα φάσματα Raman του PbS [Bat 2000] έχουν παρατηρηθεί τα φωνόνια TO, LO και 2LO ($2^{\text{ης}}$ τάξης) καθώς και δευτερεύουσες διεγέρσεις, όπως επιφανειακοί ή εξιτονικοί-φωνονιακοί συλλογικοί τρόποι ταλάντωσης εμφανίζονται στα φάσματα συντονισμού Raman (διέγερση στη χαμηλότερη εξιτονική κατάσταση του PbS). Οι συχνότητες των φωνονίων αυτών διαφέρουν ανάλογα με τη κρυσταλλικότητα και σε σχέση με το συμπαγές κρυσταλλικό υλικό. Ο λόγος των εντάσεων της θεμελιώδους προς τις ανώτερες αρμονικές αλλάζει με το μήκος κύματος της πηγής διέγερσης.

Το μη ενεργό κατά Raman ακουστικό φωνόνιο T_{1u} [Hay 1978] είναι τριπλά εκφυλισμένο και οι τανυστές που περιγράφουν τις ταλαντώσεις του είναι οι ακόλουθοι [Sir 2005]:

$$R(x): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \quad R(y): \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad R(z): \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

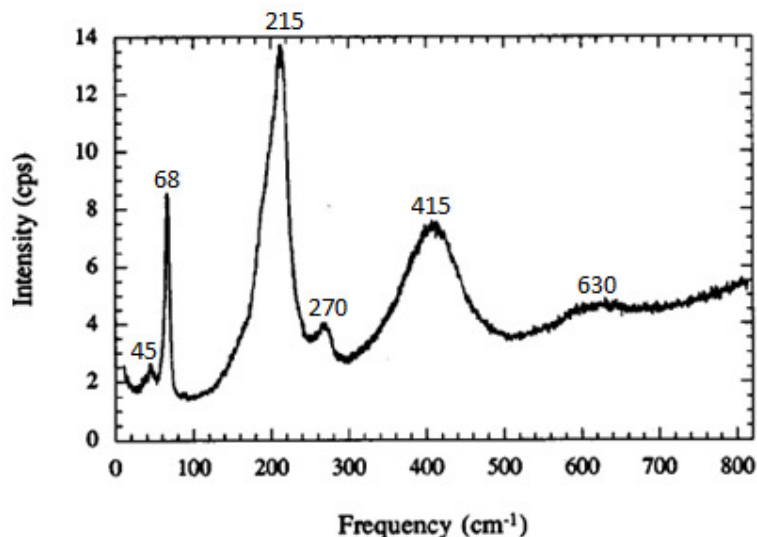
Στο Σχήμα 2.20 απεικονίζονται τα φάσματα Raman ορυκτού κρυστάλλου **PbS** με διέγερση στα 632.8nm σε διάφορες θερμοκρασίες. Στη θερμοκρασία δωματίου (298°K), στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι δικές μας μετρήσεις, το φάσμα περιέχει χαρακτηριστικές κορυφές στα 154, 204 και 454 cm^{-1} . Ουσιαστικά οι 2 ισχυρές κορυφές, περίπου στα 200 cm^{-1} και στα 450 cm^{-1} , οφείλονται στην διαμήκη οπτική διέγερση 1^{ης} και 2^{ης} τάξης αντίστοιχα (1-LO, 2-LO).



Σχήμα 2.20: Φάσμα Raman ορυκτού δείγματος PbS (από την περιοχή Greede, Colorado) για θερμοκρασίες από 80 έως 373°K με διέγερση στα 632,8nm [Smi 2002].

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό φάσμα Raman νανοσωματιδίων PbS διαμέτρου 3nm φαίνεται και στο Σχήμα 2.21. Όπως όλα τα τυπικά φάσματα που περιέχουν PbS έτσι και εδώ εμφανίζεται μια έντονη κορυφή στα 215 cm^{-1} που είναι σχετικά διευρυμένη προς την αριστερή πλευρά (στα 190 cm^{-1}) και άλλη μια αρμονική στα 415 cm^{-1} της οποίας η ένταση εξαρτάται από το μήκος κύματος διέγερσης. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα το μήκος κύματος του laser που χρησιμοποιήθηκε ήταν 584nm. Για την τιμή αυτή εντοπίζεται και μια ακόμη διευρυμένη κορυφή στην 2^η αρμονική κοντά στα 630 cm^{-1} . Η στενή κορυφή σκέδασης στα 68 cm^{-1} και η ασθενής κορυφή στα 45 cm^{-1} οφείλονται σε ακουστικά φωνόνια. Τα ακουστικά φωνόνια 1^{ης} τάξης τα οποία εμφανίζονται σε τόσο υψηλές συχνότητες φανερώνουν ότι η σκέδαση συμβαίνει από σημεία της ζώνης Brillouin μακριά από το κέντρο της. Η παρατήρηση αυτών των φωνονίων γίνεται δυνατή ως συνέπεια του εκφυλισμού της ζώνης Brillouin στην περίπτωση νανοκρυστάλλων (μείωση της έκτασης-αναδίπλωση της ζώνης Brillouin). Στα 270 cm^{-1} εμφανίζεται άλλη μια κορυφή χαμηλής εντάσεως που αποδίδεται σε σκέδαση Raman συνδυασμού δύο φωνονίων. Το φάσμα έχει ληφθεί σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, 4.2°K, που

αποτελεί και έναν ακόμη λόγο (μαζί με το διαφορετικό μέγεθος νανοκρυστάλλων) που παρουσιάζει διαφορές σε σχέση με το προηγούμενο.



Σχήμα 2.21: Φάσμα συντονισμού Raman νανοκρυστάλλου PbS μεγέθους 3nm σε θερμοκρασία 4.2°K με διέγερση στα 584nm. Την ανεπαίσθητη κλίση της καμπύλης προκαλεί το luminescence background [Kra 1997].

Η κρυσταλλική δομή του CdS είναι συνήθως εξαγωνική τύπου wurtzite και ανήκει στην ομάδα χώρου $P6_3mc$ (C_{6v}^4). Ωστόσο, υπάρχει περίπτωση το CdS να έχει κυβική δομή zincblende η οποία όμως ουσιαστικά είναι ίδια με την κρυσταλλική δομή που προκύπτει ύστερα από αναδίπλωση της δομής wurtzite [Zah 1991]. Η θεωρία ομάδων προβλέπει ότι στο κέντρο της ζώνης Brillouin θα εμφανίζονται 9 τρόποι ταλάντωσης οι οποίοι αναλυτικά είναι οι εξής: 1 A_1 και 1 E_1 (διπλά εκφυλισμένοι) που είναι ενεργοί κατά Raman και κατά IR, 2 E_2 διπλά εκφυλισμένοι ενεργοί στο Raman και 2 B_1 σιωπηλοί τρόποι ταλάντωσης, δηλαδή ανενεργοί στο Raman και στο IR [Tel 1966]. Ο κάθε τρόπος ταλάντωσης εμφανίζεται σε συγκεκριμένη τιμή συχνότητας και αυτή η αντιστοίχιση παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα [Zah 1991]:

Πίνακας: Τύποι και συχνότητες φωνονίων που παρατηρούνται στα φάσματα Raman του CdS.

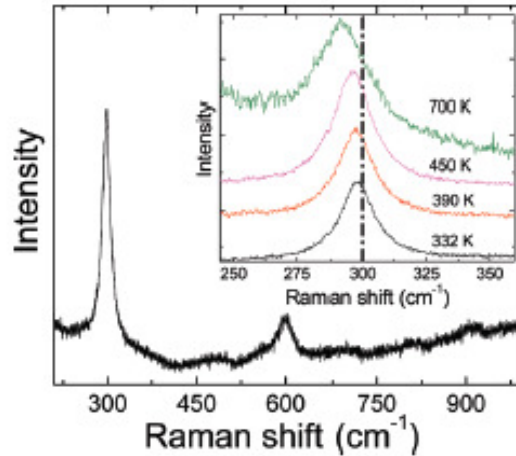
Τύπος φωνονίων	Συχνότητες
E_2	43 cm^{-1}
$A_1(\text{TO})$	234 cm^{-1}
E_2	256 cm^{-1}
$E_1(\text{TO})$	243 cm^{-1}
$A_1(\text{LO})$	305 cm^{-1}
$E_1(\text{LO})$	307 cm^{-1}

Αντίστοιχα οι συνιστώσες του τανυστή Raman είναι οι εξής [Str 2001]:

$$A1(z): \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \quad E1(x): \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$E1(\gamma): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix} \quad E2: \begin{bmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{και} \quad \begin{bmatrix} 0 & -f & 0 \\ -f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

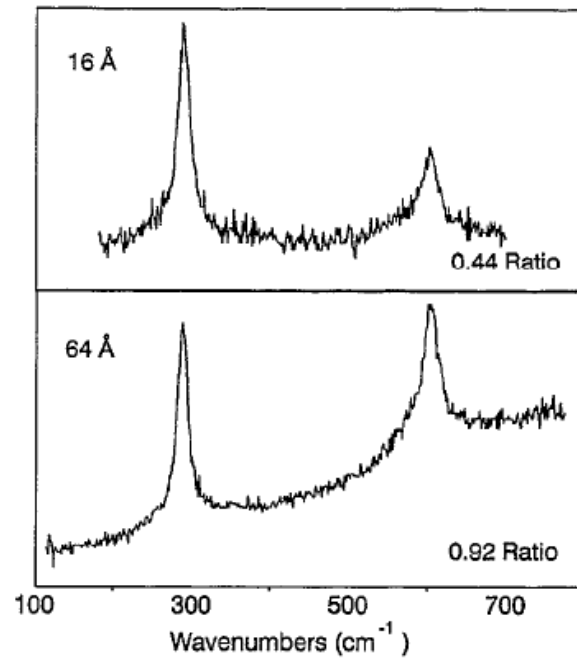
Για τα νανοσωματίδια **CdS** το σήμα Raman που λαμβάνεται σε θερμοκρασία δωματίου έχει την μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 2.22.



Σχήμα 2.22: Φάσμα Raman σε θερμοκρασία δωματίου για νανοσωματίδια CdS. Στο ένθετο διάγραμμα απεικονίζονται τα 1-LO φάσματα για διαφορετικές τοπικές θερμοκρασίες δείγματος που επιτυγχάνονται με διαφορετική ισχύ laser [Sah 2010].

Η διέγερση στην συγκεκριμένη περίπτωση έγινε με laser στερεάς κατάστασης που εκπέμπει στα 532nm. Το φάσμα του CdS παρουσιάζει μια κορυφή υψηλής έντασης στα 297cm^{-1} η οποία ορίζεται ως η διαμήκης οπτική κορυφή $1^{\text{ης}}$ τάξης (1-LO, Longitudinal Optical) και μια χαμηλότερης έντασης στα 594cm^{-1} , η διαμήκης οπτική $2^{\text{ης}}$ τάξης (2-LO). Στο ένθετο του διαγράμματος παρουσιάζονται οι 1-LO τρόποι ταλάντωσης φωνονίων σε νανοσωματίδια CdS που έχουν διεγερθεί με διαφορετική ισχύ laser. Όσο η ισχύς αυξάνεται, συνεπώς μεγαλώνει και η θερμοκρασία που αναπτύσσεται τοπικά στο δείγμα, τόσο η κορυφή 1-LO διευρύνεται και μετατοπίζεται προς χαμηλότερες συχνότητες.

Ομοίως, στο Σχήμα 2.23 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman για 2 δείγματα CdS με νανοκρυστάλλους ακτίνας 1.6nm (16\AA) και 6.4nm (64\AA). Όπως αναμενόταν, εντοπίζεται μια συχνότητα δόνησης στα 305cm^{-1} και η αρμονική της ($2^{\text{ης}}$ τάξης) κοντά στα 600cm^{-1} για καταγραφή φάσματος σε θερμοκρασία δωματίου. Οι λόγοι (ratio) που φαίνονται στο σχήμα είναι η τιμή της έντασης του κύριου τρόπου δόνησης προς την ένταση της πρώτης αρμονικής. Παρατηρούμε πως όσο αυξάνεται το μέγεθος του νανοκρυστάλλου τόσο αυξάνεται και η τιμή του λόγου των κορυφών. Οι τιμές στις οποίες εντοπίζονται οι κορυφές έντασης των φωνονίων είναι λίγο διαφορετικές σε σχέση με το προηγούμενο παράδειγμα εξαιτίας του διαφορετικού μεγέθους των νανοσωματιδίων.



Σχήμα 2.23: Φάσματα συντονισμού Raman CdS σε θερμοκρασία δωματίου για 2 διαφορετικά μεγέθη νανοκρυστάλλων, ακτίνων 16Å και 64Å [Shi 1993].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Παρασκευή και διατάξεις

3.1 Παρασκευή υμενίων τιτανίας διαφόρων τύπων

microscopic glass - P25 τύπος υμενίου

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται σε αυτού του τύπου υμένια είναι είτε απλό γυαλί μικροσκοπίου είτε TEC25 αγώγιμο διαφανές γυαλί (Pilkington) ενώ το πρωτεύον υλικό της επίστρωσης είναι η σκόνη Degussa P25. Η επίστρωση έγινε ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στην βιβλιογραφία [Naz 1993]. Συγκεκριμένα 3g σκόνης διαλύθηκαν σε 10% υδατικό διάλυμα αποσταγμένης ακετυλακετόνης (acetylacetone) μέσα σε ένα πορσελάνινο γουδί, προσθέτοντας απιονισμένο νερό με ρυθμό σταγόνας. Έπειτα το μείγμα ομογενοποιήθηκε με την βοήθεια ενός μη ιοντικού επιφανειοδραστικού, Triton X100. Η πάστα εναποτέθηκε στα προκαθορισμένα υμένια με μία παραλλαγή της μεθόδου «doctor blade» καλύπτοντας μέρος του υποστρώματος με ταινία «scotch» και απλώνοντας τη πάστα με μια γυάλινη ράβδο στο κενό παράθυρο. Εν συνεχεία τα επιστρωμένα φιλμ προθερμάνθηκαν στους 120 °C για 30 λεπτά (με ρυθμό θέρμανσης 5 °C ανά λεπτό) και μετά ψήθηκαν στους 550 °C για άλλα 60 λεπτά.

Super multi-layer υμένιο τιτανίας (πολλαπλών στρωμάτων)

Τα υμένια TiO₂ πολλαπλών στρωμάτων, όπως άλλωστε προδίδει και το όνομά τους, αποτελούνται από διάφορες επιστρώσεις οι οποίες τοποθετούνται σταδιακά πάνω στο υπόστρωμα όπως περιγράφεται στην βιβλιογραφία [Fil 1999]. Το πρώτο στρώμα κατασκευάστηκε από σκόνη ναοκρυσταλλικού διοξειδίου του τιτανίου (Degussa P25) διαλυμένη σε απιονισμένο νερό. Η πάστα που δημιουργήθηκε εναποτέθηκε σε διαφανές αγώγιμο γυαλί ενισχυμένο με αντιανακλαστική επίστρωση χρησιμοποιώντας την μέθοδο doctor-blade. Τα υμένια τοποθετήθηκαν στον φούρνο σε θερμοκρασία 120°C για 30 λεπτά. Έπειτα ένα δεύτερο στρώμα αποτελούμενο από το μείγμα TiO₂ P25 σκόνης και μιας πάστας σκέδασης (σε αναλογία βάρους 1/4 αντίστοιχα) τοποθετήθηκε με την μέθοδο doctor-blade με σκοπό να βελτιστοποιήσει την προσκόλληση των δύο στρωμάτων. Τα φιλμ θερμάνθηκαν και πάλι στους 120 °C για 30 λεπτά και στους 550 °C για 60 λεπτά. Στο τρίτο βήμα πραγματοποιήθηκε η επεξεργασία των 2 στρωματικών επιστρώσεων με υδατικό διάλυμα τετραχλωριούχου τιτανίου TiCl₄ για 30 λεπτά στους 70 °C μέχρι να σχηματιστεί ένα λεπτό συμπαγές στρώμα. Στη συνέχεια τα υμένια καθαρίστηκαν σχολαστικά με απιονισμένο νερό και αιθανόλη και αφέθηκαν να στεγνώσουν στον αέρα. Στο τελικό στάδιο ψήθηκαν στους 550 °C για 60 λεπτά.

NRT διαφανές υμένιο

Τα NRT υμένια κατασκευάστηκαν από διαφανές αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα το οποίο είχε καθαριστεί λεπτομερώς και μια ευρέως χρησιμοποιούμενη πάστα της εταιρίας Dyesol (TiO₂ paste DSL 18NR-T). Η πάστα εναποτέθηκε στο υπόστρωμα με την ίδια παραλλαγή της τεχνικής «doctor blade» που εφαρμόστηκε και για τα υπόλοιπα υμένια. Τα φιλμ προθερμάνθηκαν στους 120 °C για 30 λεπτά και έπειτα ψήθηκαν στους 325 °C για 5 λεπτά, στους 375 °C για 5 λεπτά, 450 °C για 15 λεπτά και τέλος στους 525 °C για 30 λεπτά.

3.2 Παρασκευή και εναπόθεση διαλυμάτων

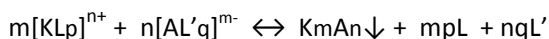
Τα ιοντικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για της ευαισθητοποίηση των υμενίων TiO_2 με κβαντικές τελείες PbS και CdS παρασκευάστηκαν από τα ακόλουθα χημικά συστατικά: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (E. Merck), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt), Na_2S hydrated (Fluka) και NH_4F (Merck 95%). Συγκεκριμένα χρειάστηκε η παρασκευή των παρακάτω διαλυμάτων:

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ συγκέντρωσης 0.02M και Na_2S συγκέντρωσης 0.02M με διαλύτη την μεθανόλη και στα 2 διαλύματα.
- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ συγκέντρωσης 0.05M με διαλύτη την αιθανόλη και Na_2S συγκέντρωσης 0.05M με διαλύτη την μεθανόλη.

Όλα τα διαλύματα ήταν απαραίτητο να αναδευτούν για μία νύχτα προκειμένου να εξασφαλιστεί η πλήρης διάλυση των συστατικών τους. Επιπλέον, λίγο πριν την έναρξη της διαδικασίας εναπόθεσης των CdS QDs γινόταν η παρασκευή υδατικού διαλύματος NH_4F συγκέντρωσης 1M. Ο τρόπος με τον οποίο χρησιμοποιήθηκαν τα διαλύματα περιγράφεται αναλυτικά στην συνέχεια.

Η ευαισθητοποίηση των υμενίων έγινε με μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης κβαντικών τελειών σε λεπτά υμένια: την διαδοχική διαδικασία προσρόφησης και αντίδρασης ιοντικών στρωμάτων (successive ionic layer adsorption and reaction-SILAR). Η διαδικασία αυτή ανήκει στην κατηγορία τεχνικών χημικής εναπόθεσης υγρής φάσης εφόσον για τον σχηματισμό των QDs αξιοποιούνται τα διαλύματα των ιόντων τους. Η μέθοδος SILAR εφαρμόστηκε πρώτη φορά από τον Nicolau στα μέσα της δεκαετίας του '80. Βασίζεται σε μια ετερογενή αντίδραση μεταξύ των απορροφούμενων ιόντων και των διαλυμένων ιόντων και πραγματοποιείται στην στερεά-υγρή διεπιφάνειά τους. Το υπόστρωμα έρχεται σε επαφή με κάθε ένα από τα διαλύματα των ιόντων ξεχωριστά ούτως ώστε να συμβούν σταδιακά τα βήματα της αντίδρασης και της απορρόφησης. Στο πρώτο στάδιο τα κατιόντα προσροφώνται από το υπόστρωμα TiO_2 κατά την εμβάπτιση του υμενίου στο διάλυμα που τα περιέχει. Στο επόμενο στάδιο όλα τα πλεονάζοντα ιόντα τα οποία δεν έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού απομακρύνονται ξεπλένοντας το υμένιο με υπερκάρθαρο νερό ή αλκοολούχο διάλυμα (π.χ. αιθανόλη, μεθανόλη). Έπειτα ακολουθεί το στάδιο της αντίδρασης κατά το οποίο το φιλμ βυθίζεται στο δοχείο με το διάλυμα των ανιόντων. Τότε τα ανιόντα εισχωρούν και διαχέονται στους πόρους του TiO_2 και αντιδρούν με τα ήδη προσροφημένα κατιόντα σχηματίζοντας τελικά τις κβαντικές τελείες πάνω στο ημιαγωγικό υπόστρωμα τιτανίας. Στο τελευταίο στάδιο γίνεται πάλι έκπλυση του υμενίου με την οποία παρασύρονται όλα τα ιόντα που δεν έχουν προσροφηθεί επιτυχώς. Επαναλαμβάνοντας τα βήματα της εναπόθεσης το λείο λεπτό υμένιο αναπτύσσεται στρωματικά και το πάχος του διαμορφώνεται αναλόγως του αριθμού επαναλήψεων του κύκλου SILAR. [Kan 1996]

Έστω ότι έχουμε ως αντιδρώντα το κατιόν $[\text{Klp}]^{n+}$ και το ανιόν $[\text{AL}'\text{q}]^{m-}$ ενώ το τελικό προϊόν είναι η στερεά σύνθεσή τους KmAn . Οι δείκτες p και q συμβολίζουν το σθένος του κατιόντος και του ανιόντος αντίστοιχα. Η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής [Kan 2001]:



Προϋπόθεση για τον σχηματισμό της κβαντικής τελείας K_mA_n είναι ο μικρός συντελεστής διαλυτότητας της στις παρούσες συνθήκες έτσι ώστε να εναποτίθεται στην επιφάνεια του υμενίου με υψηλή συγκέντρωση. Από την άλλη, τα υποπροϊόντα της αντίδρασης είναι αναγκαίο να

- Ουσιαστικά δεν υπάρχει κανένας περιορισμός για το υλικό, τις διαστάσεις και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του υποστρώματος.

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετώνται δύο είδη κβαντικών τελειών: PbS και CdS. Για την ευαισθητοποίηση των υμενίων με PbS QDs χρειάστηκαν 5.5 κύκλοι SILAR ενώ για τις CdS QDs ήταν απαραίτητη η ολοκλήρωση 9 κύκλων [HJ Lee 2009, C]. Πιο αναλυτικά:

Περιγραφή της μεθόδου SILAR που εφαρμόστηκε για PbS

Προετοιμάσαμε 4 διαφορετικά ποτήρια ζέσεως και ακολουθήσαμε την παρακάτω κυκλική διαδικασία (βήματα 1→2→3→4) 5 φορές για την in-situ εναπόθεση των κβαντικών τελειών PdS σε υμένα TiO_2 :

1. Εμβάπτιση σε διάλυμα $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ συγκέντρωσης 0.02M σε μεθανόλη (1 λεπτό)
2. Εμβάπτιση σε καθαρή μεθανόλη για ξέπλυμα άλατος $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1 λεπτό)
3. Εμβάπτιση σε διάλυμα Na_2S συγκέντρωσης 0.02M σε μεθανόλη (1 λεπτό)
4. Εμβάπτιση σε καθαρή μεθανόλη για ξέπλυμα άλατος Na_2S (1 λεπτό)

Ενδιάμεσα των βημάτων 2->3 και 4->1, τα υμένα ξηραίνονται στον αέρα για 1 λεπτό.

Μετά την ολοκλήρωση του 5^{ου} κύκλου πραγματοποιούμε για μία ακόμη φορά τα βήματα 1, 2 και στεγνώνουμε το υμένιο στον αέρα για 1 λεπτό.

Εφαρμόζοντας την παραπάνω διαδικασία το υμένιο απέκτησε σκούρο γκρι χρώμα, ένδειξη πως εναποτέθηκαν οι κβαντικές τελείες PbS με επιτυχία [HJ Lee 2009, C].

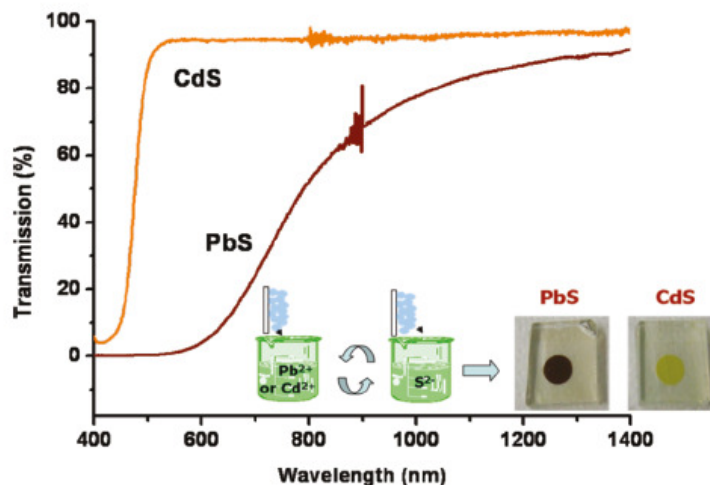
Περιγραφή της μεθόδου SILAR που εφαρμόστηκε για CdS

Αρχικά το υμένιο TiO_2 βυθίστηκε σε υδατικό διάλυμα NH_4F περιεκτικότητας 1M για 3 λεπτά. Στην συνέχεια, για την εναπόθεση των κβαντικών τελειών CdS προετοιμάσαμε 4 διαφορετικά ποτήρια ζέσεως και επαναλάβαμε 9 φορές τα παρακάτω βήματα(1→2→3→4):

1. Εμβάπτιση σε διάλυμα $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ συγκέντρωσης 0.05M σε αιθανόλη (1 λεπτό)
2. Εμβάπτιση σε καθαρή αιθανόλη για ξέπλυμα άλατος $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (1 λεπτό)
3. Εμβάπτιση σε διάλυμα Na_2S συγκέντρωσης 0.05M σε μεθανόλη (1 λεπτό)
4. Εμβάπτιση σε καθαρή μεθανόλη για ξέπλυμα άλατος Na_2S (1 λεπτό)

Ενδιάμεσα των βημάτων 2->3 και 4->1, τα υμένια ξηραίνονται στον αέρα για 1 λεπτό.

Μετά την ολοκλήρωση των 9 κύκλων το υμένιο τιτανίας αποκτά κίτρινο χρώμα το οποίο οφείλεται στην επιτυχημένη προσρόφηση των CdS QDs [HJ Lee 2009, C].



Σχήμα 3.3: Οπτικό φάσμα διαπερατότητας T% σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (σε nm) που προσπίπτει στο υμένιο. Απεικονίζονται επίσης τα χρώματα που αποκτούν τα υμένια CdS (κίτρινο) και PbS (σκούρο γκρι) [HJ Lee 2009, C].

3.3 Φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανακλαστικότητας και διαπερατότητας

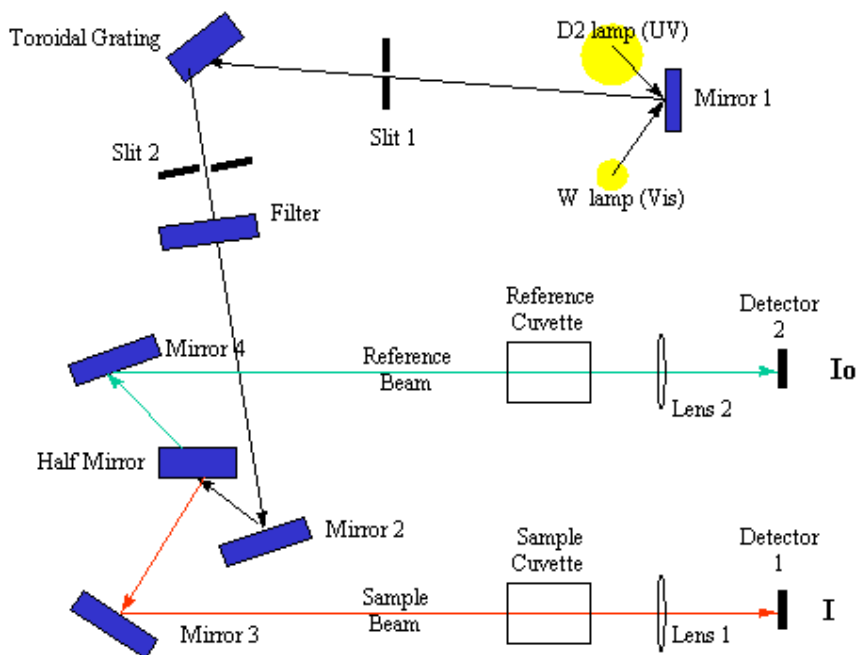
Τρόπος Λειτουργίας Διάταξης

Σε αυτή την εργασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με το φασματοφωτόμετρο Hitachi U-3010 UV-Visible Diffuse reflectance spectrophotometer (Εικόνα Ε1). Στην εικόνα Ε2 απεικονίζεται η τυπική διάταξη ενός φασματογράφου UV-vis. Μία δέσμη φωτός εκπέμπεται από μια λάμπα δευτερίου που εκπέμπει στο ορατό (400 ως 800 nm) ή από μια λάμπα βολφραμίου που εκπέμπει υπεριώδες φως (200 ως 400 nm) ανάλογα με τις συνθήκες του πειράματος. Για τις δικές μας μετρήσεις η ακτινοβολία γινόταν και με τις 2 πηγές διαδοχικά προκειμένου να εξεταστεί η οπτική συμπεριφορά των δειγμάτων για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο κομμάτι του φάσματος. Ύστερα από την ανάκλασή της πάνω σε μια κατοπτρική επιφάνεια (Mirror 1), η αρχική δέσμη διέρχεται από μια λεπτή σχισμή (Slit 1) με διαστάσεις συγκρίσιμες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και προσπίπτει στο φράγμα περίθλασης (Diffraction Grating) στο οποίο πραγματοποιείται ο διασκεδασμός του φωτός προς όλες τις κατευθύνσεις. Το φράγμα έχει την δυνατότητα να περιστρέφεται και για αυτό ρυθμίζοντας κατάλληλα τον προσανατολισμό του φράγματος εξασφαλίζουμε ότι από την επόμενη σχισμή (Slit 2) θα διέρχεται ένα μόνο μήκος κύματος. Έπειτα, το φίλτρο που μεσολαβεί στην πορεία της φωτεινής δέσμης αφαιρεί τους ανεπιθύμητους υψηλότερους όρους περίθλασης. Η μονοχρωματική δέσμη, αφού ανακλαστεί σε ένα κάτοπτρο (Mirror 2), διαχωρίζεται στη συνέχεια σε δύο συνιστώσες ίσης έντασης μετά τη διέλευση από μία ημικατοπτρική επιφάνεια (Half Mirror). Η μία δέσμη (Sample Beam) διέρχεται από μια κυψελίδα

μικρών διαστάσεων που περιέχει το μελετούμενο υλικό σε μορφή διαλύματος (Sample Cuvette). Η άλλη συνιστώσα που αποτελεί τη δέσμη αναφοράς (Reference Beam), περνά από μια ίδια κυψελίδα που περιέχει μόνο το διαλύτη.



Εικόνα E1: Φασματόμετρο Hitachi U-3010 UV-Visible Diffuse reflectance spectrophotometer του εργαστηρίου Raman του Ινστιτούτου φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».



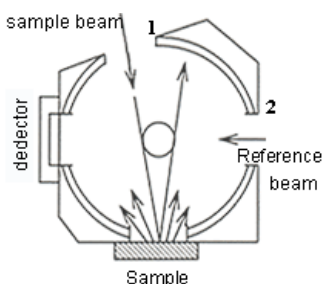
Εικόνα E2: Απεικόνιση λειτουργίας UV-vis φασματογράφου.

Μετρώντας τις τιμές έντασης των δύο δεσμών I_0 και I σε διαφορετικά μήκη κύματος, μπορούν να υπολογιστούν τα μεγέθη της ποσοστιαίας διαπερατότητας T και της απορροφητικότητας A που προκύπτουν από το νόμο των Lambert – Beer, όπως έχει αναφερθεί στο 2^ο κεφάλαιο.

Φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας UV-vis υμενίου

Στην περίπτωση ενός στερεού υμενίου με μεγάλη τραχύτητα δεν είναι δυνατή η λήψη οπτικών φασμάτων UV-vis με την προηγούμενη μέθοδο. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν διάχυτη ανακλαστικότητα εάν είναι αδιαφανή και διάχυτη διαπερατότητα εάν είναι διαφανή. Σε περίπτωση που είναι μερικώς αδιαφανή παρουσιάζουν και τις δύο συνιστώσες.

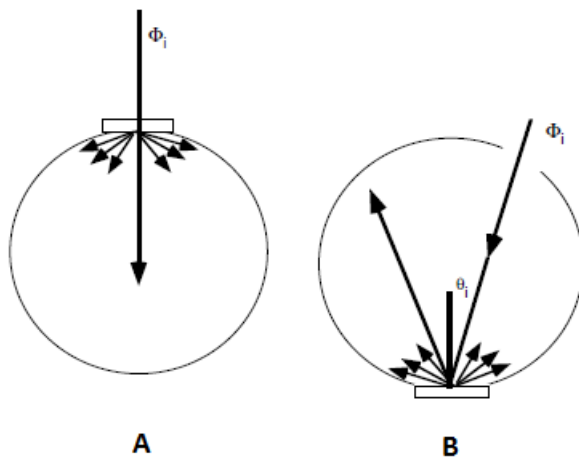
Η λύση στο πρόβλημα της διάχυτης ανακλαστικότητας ή διαπερατότητας δίνεται από την προσθήκη στο φασματοόμετρο μίας σφαιρικής πλήρως ανακλαστικής επιφάνειας, της σφαίρας ολοκλήρωσης (integrating sphere), την λειτουργία της οποίας περιγράψαμε αναλυτικά σε περασμένο κεφάλαιο. Η σφαίρα ολοκλήρωσης φέρει επίστρωση από θειικό βάριο $BaSO_4$. Η σφαίρα που χρησιμοποιήθηκε έχει διάμετρο 60 mm και ποσοστό επιφάνειας παραθύρων $f=7.8\%$ όταν όλα τα παράθυρα (τρία στον αριθμό) είναι ανοικτά.



Εικόνα E3: Σφαίρα ολοκλήρωσης.

Μέσα στη σφαίρα ολοκλήρωσης το δείγμα - κυψελίδα τοποθετείται είτε στην είσοδο της σφαίρας (για πειράματα διαπερατότητας) είτε αντιδιαμετρικά από το “παράθυρο” που εισέρχεται η ακτινοβολία (για πειράματα ανακλαστικότητας). Αφού η ακτινοβολία ανακλαστεί από τη κυψελίδα διάσπαρτα προς κάθε κατεύθυνση, μετά από συνεχόμενες ανακλάσεις και στη σφαίρα ολοκλήρωσης όλες οι δέσμες θα οδηγηθούν στον ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής υπολογίζει τη συνολική ένταση της ανακλώμενης από την κυψελίδα - δείγμα ακτινοβολίας. Στην Εικόνα E3 φαίνεται η σφαίρα ολοκλήρωσης, στην οποία από το “παράθυρο 1” εισέρχεται η δέσμη ακτινοβολίας – δείγμα, ενώ από το “παράθυρο 2” εισέρχεται η δέσμη αναφοράς. Και οι δύο δέσμες καταλήγουν στον ανιχνευτή.

Ανάλογα με το είδος της μέτρησης (διάχυτη ανακλαστικότητα ή διαπερατότητα) το δείγμα τοποθετείται σε διαφορετικό παράθυρο της σφαίρας ολοκλήρωσης όπως φαίνεται στην Εικόνα E4.



Εικόνα E4: Σφαίρα ολοκλήρωσης Α) τοποθέτηση δισκίου στην θύρα εισόδου της αρχικής δέσμης για μέτρηση της διάχυτης και ευθύγραμμης διαπερατότητας (diffuse and specular transmittance) Β) Τοποθέτηση δισκίου υπό κλίση για μέτρηση της διάχυτης και της κατοπτρικής ανακλαστικότητας (diffuse and specular reflectance).

3.4 Φασματόμετρο micro-Raman

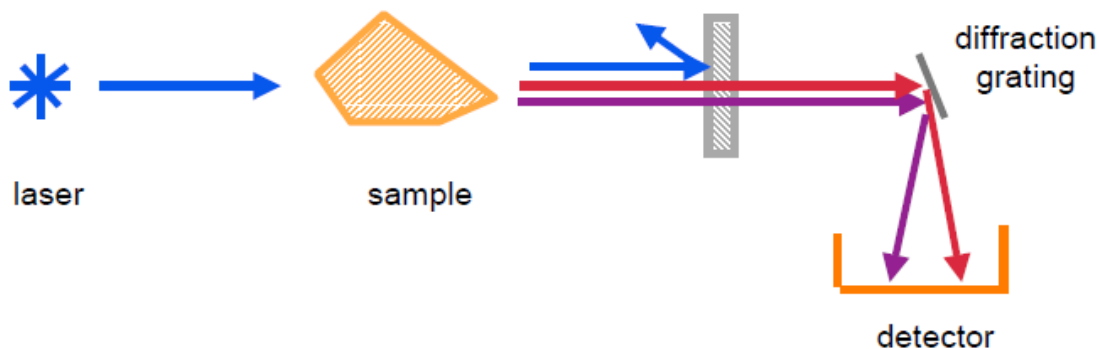
Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia-Reflex σε διάταξη οπισθοσκέδασης (Εικόνα E5). Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε laser ιόντων Ar^+ που εκπέμπει σε μήκος κύματος 514.5 nm (ορατό) για την μελέτη των υμενίων CdS QDs, ενώ οι μετρήσεις για τα υμένια PbS QDs έγιναν χρησιμοποιώντας μια ένα laser διόδου που εκπέμπει στα 785 nm (εγγύς υπέρυθρο). Το φασματόμετρο διαθέτει δύο φράγματα περίθλασης, το ένα με 1800 και το άλλο με 1200 χαραγές/mm, που χρησιμοποιούνται για διέγερση στο ορατό και στο υπέρυθρο, αντίστοιχα. Η αποκοπή της σκέδασης Rayleigh γίνεται με κατάλληλα διηλεκτρικά φίλτρα για το κάθε μήκος κύματος με όριο αποκοπής περίπου στα $+100\text{ cm}^{-1}$. Το σήμα Raman λαμβάνεται από έναν ανιχνευτή CCD, υψηλής ευαισθησίας και προβάλλεται σε οθόνη υπολογιστή. Η εστίαση της δέσμης laser στην επιφάνεια του δείγματος γίνεται με φακούς μικροσκοπίου $\times 5$, $\times 20$ και $\times 50$ της εταιρίας Leica DMLM. Για τις περισσότερες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ο φακός $\times 50$ (NA = 0.75) εστιακής απόστασης 0.37 mm που εστιάζει τη δέσμη σε επιφάνεια διαμέτρου $\sim 1.0\ \mu\text{m}$.



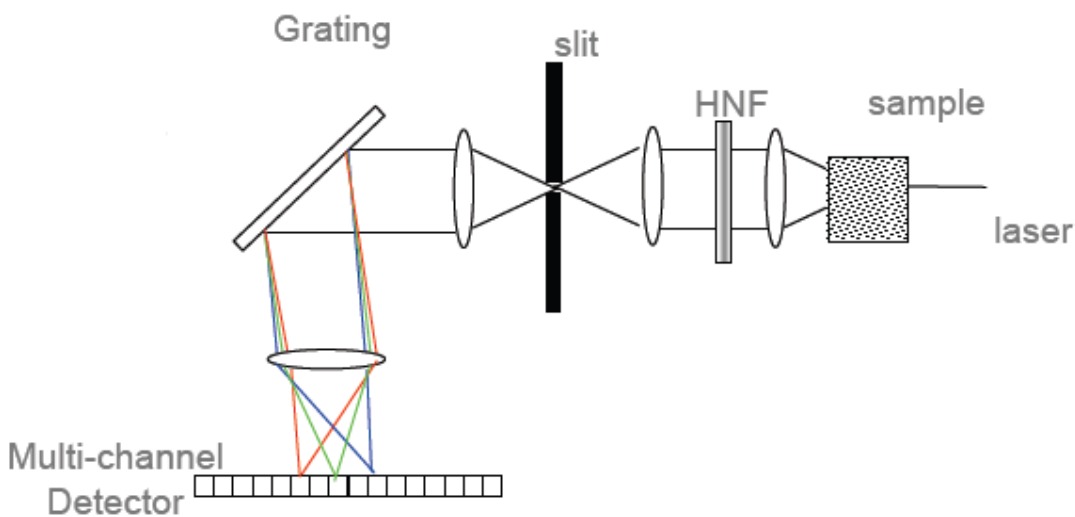
Εικόνα E5: Φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia- Reflex του εργαστηρίου Raman του Ινστιτούτου φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

Η ισχύς της δέσμης laser ρυθμίζεται με ουδέτερα φίλτρα διαφορετικής οπτικής πυκνότητας που διαθέτει το σύστημα και εισάγεται ως παράμετρος της μέτρησης η ισχύς του laser που θέλουμε να εφαρμοστεί με τυπικές τιμές από 1-0.006 mW. Επίσης έχουμε την δυνατότητα να ορίζουμε την χρονική διάρκεια καταγραφής μιας μέτρησης καθώς και τον αριθμό επανάληψης μετρήσεων πάνω στο ίδιο σημείο.

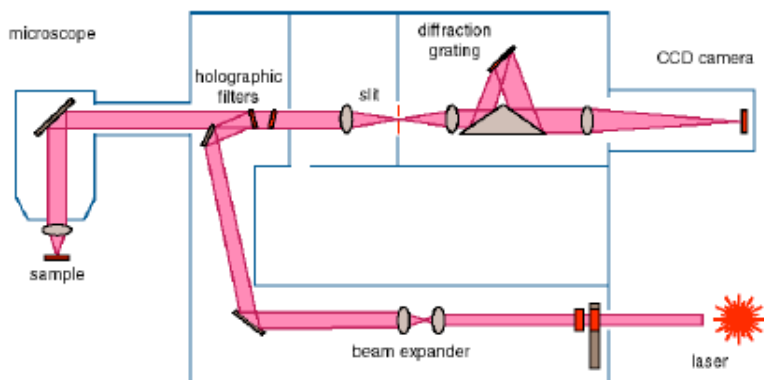
Στις Εικόνες E6 και E7 που ακολουθούν φαίνεται μια απλοποιημένη αναπαράσταση της πορείας που ακολουθεί η δέσμη laser από της πηγή έως τον ανιχνευτή. Τα 4 βασικά μέρη του συστήματος είναι η δέσμη laser που προσπίπτει πάνω στο δείγμα, το φίλτρο αποκοπής της συνιστώσας Rayleigh, το φράγμα περίθλασης όπου πραγματοποιείται η ανάλυση της δέσμης και ο ανιχνευτής που είναι συνήθως μια διάταξη συζευγμένου φορτίου (CCD Charge-Coupled Device). Το CCD απελευθερώνει ηλεκτρικά φορτία σε ευθεία αναλογία με τα φωτόνια που προσπίπτουν πάνω του και τα μετατρέπει σε ψηφιακό σήμα.



Εικόνα E6: Σύντομο διάγραμμα ροής της ακτινοβολίας σε ένα σύστημα micro-Raman.



Εικόνα E7: Τα βασικά τμήματα που απαρτίζουν την διάταξη micro-Raman.



Εικόνα Ε8: Σχηματική αναπαράσταση της εστίασης της δέσμης του laser στο δείγμα και της ανάλυσης της στο φασματόμετρο micro-Raman.

Πιο αναλυτικά, στην Εικόνα Ε8 παρουσιάζεται σχηματικά η εστίαση της δέσμης laser στο δείγμα και η ανάλυσή της στο φασματόμετρο Renishaw Invia Reflex. Από την αναπαράσταση στην παραπάνω εικόνα Ε8 παρατηρούμε ότι η δέσμη οδηγείται με κάτοπτρα (αλλάζουν αυτόματα με την αλλαγή του laser) στο φίλτρο αποκοπής, το οποίο ανακλά πλήρως τη δέσμη και την οδηγεί μέσω ενός φακού μικροσκοπίου στο δείγμα. Το οπισθοσκεδαζόμενο φως συλλέγεται από τον φακό και οδηγείται εκ νέου στο φίλτρο αποκοπής από το οποίο διέρχεται μόνο η συνιστώσα μη ελαστικής σκέδασης Raman. Στη συνέχεια το φως εστιάζεται με ένα φακό στην είσοδο (slit) του τμήματος του φασματομέτρου όπου και γίνεται η ανάλυση του φωτός (φασματογράφος). Στην πορεία της δέσμης παρεμβάλλεται φακός ο οποίος ρυθμίζει τη δέσμη ώστε μετά την ανάκλασή της σε ένα πρισματικό καθρέπτη να προσπίπτει παράλληλα στο φράγμα περίθλασης όπου και αναλύεται σε διάφορα μήκη κύματος. Στη συνέχεια η αναλυμένη δέσμη ανακλάται εκ νέου στην άλλη πλευρά του κατοπτρικού πρίσματος και εστιάζεται με έναν τελευταίο φακό στον ανιχνευτή (CCD). Το μήκος εστίασης του φακού αυτού είναι 250 mm (focal length του φασματομέτρου). Το μέγεθος της σχισμής εισόδου και η πυκνότητα του φράγματος καθορίζουν τη διακριτική ικανότητα του οργάνου. Τυπική τιμή της σχισμής εισόδου για κανονική λειτουργία (normal) είναι 65 μm και για βέλτιστη συνεστιακότητα (confocal), 20 μm. Η φασματική διακριτική ικανότητα για τις μετρήσεις στο ορατό είναι 1.8 cm⁻¹ ενώ στο υπέρυθρο λίγο μεγαλύτερη.

Το μέγεθος (διάμετρος) του σημείου εστίασης του laser (spot) πάνω στο δείγμα καθορίζεται από την τιμή του μήκους κύματος λ του laser και του αριθμητικού ανοίγματος N.A (Numerical Aperture) του φακού του μικροσκοπίου και δίνεται από την σχέση:

$$d_l = \frac{1.22 \cdot \lambda}{N.A.} \quad (39).$$

Τα φάσματα αποκτήθηκαν είτε με συνεχείς σαρώσεις στην περιοχή από τα 100 μέχρι τα 3500 cm⁻¹ (extended) είτε με σταθερή έκθεση του CCD σε συγκεκριμένο φασματικό εύρος περίπου 800 cm⁻¹ (static). Ως αναφορά για μελέτη των μεταβολών των διαφόρων συχνοτήτων, χρησιμοποιήθηκε το φάσμα του κρυσταλλικού πυριτίου (Si). Σε ορισμένες περιπτώσεις έγινε αφαίρεση του υποβάθρου λόγω φωτοφωταύγειας στο φάσμα Raman, με πολυωνυμική προσαρμογή των φασμάτων. Η

λειτουργία αυτή υποστηρίζεται από το λογισμικό της Renishaw. Η ανάλυση των κορυφών του φάσματος Raman έγινε με το ίδιο πρόγραμμα, εφαρμόζοντας ρουτίνα γραμμικής προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων και προσαρμόζοντας το προφίλ των φασματικών γραμμών με μικτή συνάρτηση Lorentz/Gauss. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζουμε τη θέση, το εύρος, την ένταση και την ολοκληρωμένη ένταση των φασματικών γραμμών Raman.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : Πειραματικά αποτελέσματα

4.1 Σύγκριση Ευαισθητοποίησης Υμενίων Τιτανίας με QDs-PbS και QDs-CdS εφαρμόζοντας βέλτιστο αριθμό κύκλων SILAR

Οι μετρήσεις με μεθόδους φασματοσκοπίας που διεξήχθησαν στα διάφορα ευαισθητοποιημένα υμένια τιτανίας παρουσιάζονται αναλυτικά στις σελίδες που ακολουθούν. Όλα τα υμένια στα οποία θα αναφερθούμε στην ενότητα 4.1 είναι παρασκευασμένα με χρήση της διαδικασίας SILAR η οποία εφαρμόστηκε για τις PbS QDs 5.5 φορές και για τις CdS QDs 9 φορές. Αυτός είναι και ο προτεινόμενος αριθμός κύκλων SILAR που έπρεπε να ολοκληρωθούν ούτως ώστε να σχηματιστεί επαρκής ποσότητα νανοκρυστάλλων πάνω στην τιτανία ώστε να βελτιωθεί η απόδοση των αντίστοιχων φωτοευαισθητοποιημένων κυψελίδων [HJ Lee 2009, C]. Επιπλέον, για λόγους βελτιστοποίησης των πειραματικών αποτελεσμάτων, τα ιοντικά διαλύματα που περιείχαν τις κβαντικές τελείες παρασκευάζονταν εκ νέου και χρησιμοποιούνταν για την κατασκευή ενός μόνο ευαισθητοποιημένου υμενίου.

4.1.1 Οπτικός χαρακτηρισμός με DRT σε διάφορα υποστρώματα TiO₂.

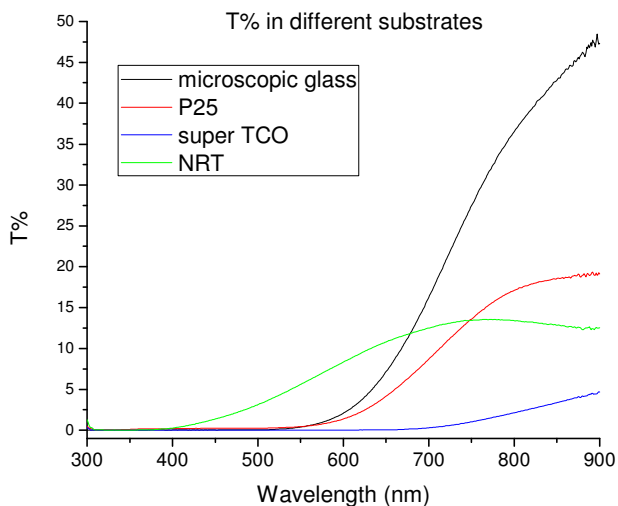
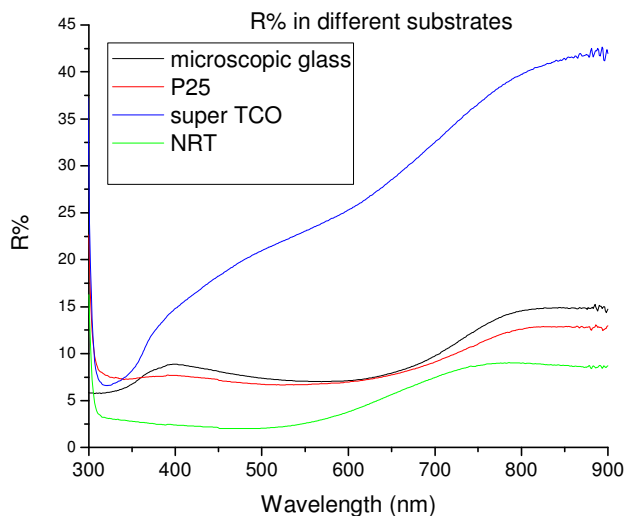
Όπως ήδη γνωρίζουμε οι κρυσταλλικοί ημιαγωγοί κβαντικών τελειών παρουσιάζουν μεγαλύτερη τιμή του ενεργειακού τους χάσματος σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή που έχει ο ίδιος ημιαγωγός σε μορφή συμπαγούς μονοκρυστάλλου ή πολυκρυσταλλιτών μεγάλων διαστάσεων (bulk material). Συνεπώς, ο οπτικός χαρακτηρισμός των ευαισθητοποιημένων υμενίων ήταν απαραίτητος προκειμένου να ανιχνευτούν τα πιθανά φαινόμενα κβάντωσης μεγέθους. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπική μέθοδος διάχυτης ανακλαστικότητας και διαπερατότητας (DRT, Diffuse- Reflectance-Transmittance) η οποία δίνει την δυνατότητα υπολογισμού του ποσοστού της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που ανακλάται (R, reflectance) καθώς και του ποσοστού της ακτινοβολίας που διαπερνά (T, transmittance) ένα δείγμα. Οι τιμές των δύο μετρήσιμων ποσοτήτων μπορούν να συνδυαστούν ούτως ώστε να υπολογιστεί έμμεσα και το ποσοστό της ακτινοβολίας το οποίο απορροφάται από το ευαισθητοποιημένο υμένιο σύμφωνα με την σχέση: $Abs=100-R-T$.

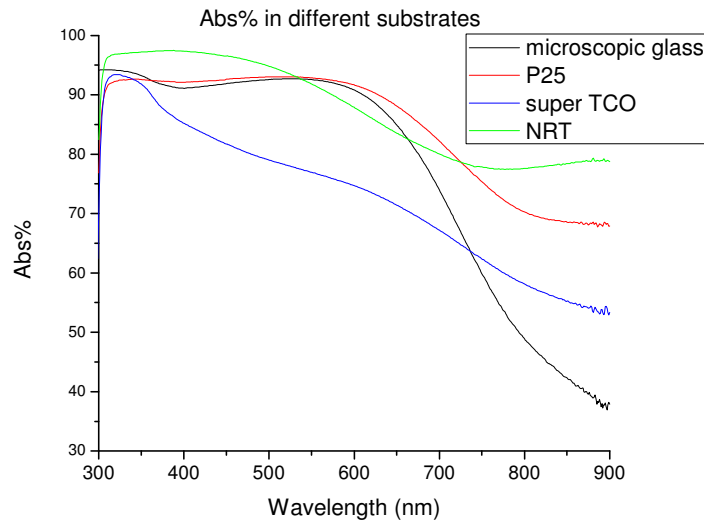
Αρχικά η φασματοσκοπία DRT εφαρμόστηκε με στόχο να μελετηθούν 4 διαφορετικά υμένια τιτανίας τα οποία είναι ευαισθητοποιημένα με QDs ακολουθώντας την μέθοδο SILAR. Τα υμένια διαφέρουν μεταξύ τους όσον αφορά τον τρόπο παρασκευής, το πάχος της επίστρωσης, την μορφολογία και το ποσοστό της δομής ανατάση που περιέχεται στο TiO₂. Τα χαρακτηριστικά των 4 υμενίων που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 1:

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Χαρακτηριστικά υμενίων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.

TiO ₂ films (symbol)	Name	Type	Film thickness (μm)	Anatase percentage %
F ₀	Microscopic glass	Semi-transparent	15	74.2
F ₁	Super TCO	Semi-transparent	15	74.2
F ₂	P25	Opaque multi-layer	22	~75%
F ₃	NRT	Transparent	4	100

Το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού PbS είναι πολύ στενό και έχει τιμή περίπου 0.4eV. Επομένως το υλικό απορροφά το μέρος του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας που εκτείνεται από τα 3000nm και κάτω. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα R,T και Abs τα οποία καταγράφηκαν για τα 4 ευαισθητοποιημένα υμένια. Από τις καμπύλες διαπερατότητας T που προέκυψαν για τα διάφορα TiO₂/ PbS εντοπίστηκε το σημείο κάτω από το οποίο σταθεροποιείται η απορρόφηση για καθένα από τα δείγματα ακολουθώντας μια προσεγγιστική διαδικασία: φέρνοντας 2 εφαπτόμενες επάνω στην κάθε καμπύλη διαπερατότητας, μία διερχόμενη από το σημείο ανόδου της καμπύλης και μια από το σημείο που η τιμή της διαπερατότητας είναι σχεδόν μηδενική. Το σημείο τομής των 2 εφαπτόμενων δίνει κατά προσέγγιση την οριακή τιμή του μήκους κύματος κάτω από την οποία ξεκινά το υλικό να απορροφά το φως. Στην τιμή αυτή αναφερόμαστε με το όνομα «κατώφλι απορρόφησης». Κανονικά, θα ήταν περισσότερο σωστό ο υπολογισμός της συγκεκριμένης τιμής να γίνει από την εκάστοτε καμπύλη απορρόφησης. Δυστυχώς όμως, αυτό δεν ήταν δυνατόν στην συγκεκριμένη περίπτωση εξαιτίας της μορφής των καμπυλών που δεν δείχνει ξεκάθαρα τα σημεία από τα οποία πρέπει να διέλθουν οι εφαπτόμενες.





Σχήμα 4.1: Τα φάσματα ανακλαστικότητας R%, διαπερατότητας T% και απορρόφησης Abs% συναρτήσει του μήκους κύματος για τέσσερα διαφορετικά υποστρώματα ευαισθητοποιημένα με PbS QDs. Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στο φάσμα για το γυαλί μικροσκοπίου, το κόκκινο στο P25, το μπλε στο super TCO και το πράσινο στο NRT.

Στον Πίνακα 2 συνοψίζονται οι τιμές των ενεργειακών χάσμάτων για κάθε υμένιο TiO₂/PbS υπολογισμένες από το μήκος κύματος στο κατώφλι απορρόφησης. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε ότι έχουμε καταγράψει μετρήσεις έως τα 900nm παρόλο που οι προδιαγραφές της σφαίρας είναι για μετρήσεις μέχρι τα 800 nm.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Οι τιμές των ενεργειακών χάσμάτων καθενός από τα 4 υποστρώματα που ευαισθητοποιήθηκαν με PbS QDs.

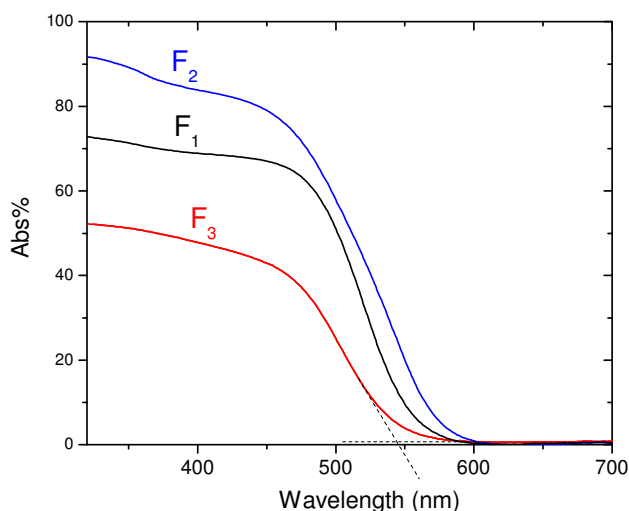
	Microscopic glass	P25	Super TCO	NRT
E_g (eV)	1.61	1.59	1.58	1.68

Οι τιμές των ενεργειακών χάσμάτων των ευαισθητοποιημένων υμενίων είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτή του συμπαγούς υλικού και έτσι επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός κβαντικών τελειών πάνω στην επίστρωση τιτανίας κάθε δείγματος. Επιπλέον, κάνοντας σύγκριση μεταξύ των διαφόρων υποστρωμάτων, τα υμένια P25, TCO και γυαλί μικροσκοπίου έχουν την ίδια τιμή ενεργειακού χάσματος που κυμαίνεται από 1.58 έως 1.61eV. Το NRT εμφανίζει μια μεγαλύτερη μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος σε μεγαλύτερες ενέργειες κάτι που συνάδει με το σχηματισμό PbS QDs μικρότερου μεγέθους.

Όσον αφορά τον ημιαγωγό CdS, το ενεργειακό του χάσμα είναι αρκετά μεγάλο και έχει τιμή 2.4 eV. Στο παρακάτω Σχήμα 4.2 δίνονται οι επί τοις εκατό % καμπύλες απορρόφησης που προέκυψαν από την φασματοσκοπία DRT για 3 υποστρώματα TiO₂ που ευαισθητοποιήθηκαν με CdS QDs. Σε μία καμπύλη είναι σχεδιασμένες και οι εφαπτόμενες από τις οποίες υπολογίζεται το κατώφλι απορρόφησης στο υμένιο F₃ (είναι οι διακεκομμένες γραμμές). Από τα σημεία τομής των εφαπτόμενων, οι οποίες για λόγους ευκρίνειας δεν σχεδιάστηκαν για όλα τα υποστρώματα, προκύπτει ο εξής Πίνακας 3 ενεργειακών χάσμάτων:

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Οι τιμές των ενεργειακών χάσμάτων καθενός από τα 3 υποστρώματα που ευαισθητοποιήθηκαν με CdS QDs.

	F ₁ (Super TCO)	F ₂ (P25)	F ₃ (NRT)
E _g (eV)	2.15	2.22	2.30

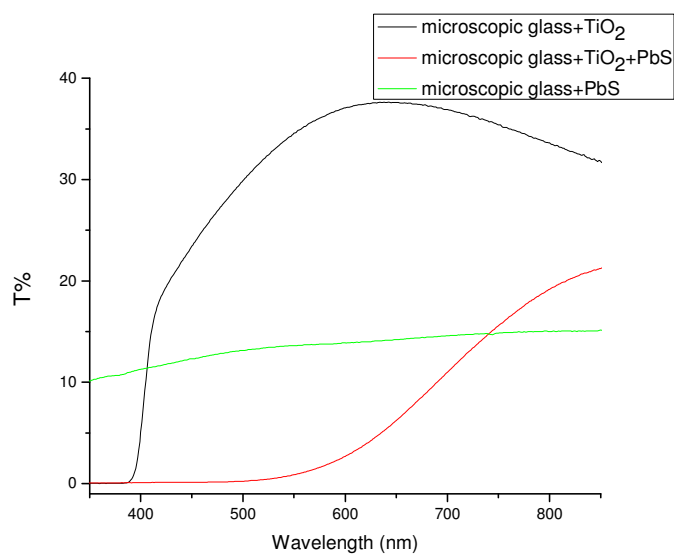
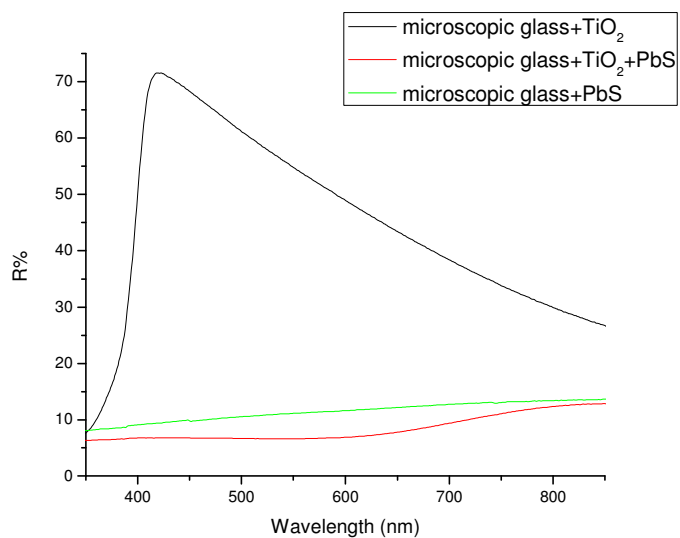


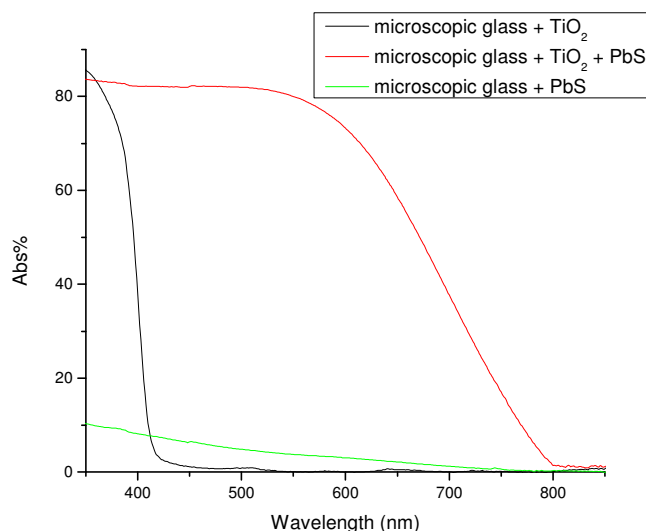
Σχήμα 4.2: Τα φάσματα απορρόφησης Abs% τριών ευαισθητοποιημένων υμενίων με CdS QDs συναρτήσει του μήκους κύματος. Με μαύρο χρώμα απεικονίζεται το φάσμα του υποστρώματος super TCO, με μπλε του P25 και με κόκκινο του NRT.

Παρατηρούμε ότι οι τιμές των ενεργειακών χάσμάτων E_g των κβαντικών τελειών είναι πολύ κοντά στην τιμή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού CdS το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι κβαντικές τελείες είναι μεγάλου μεγέθους. Έτσι το NRT εμφανίζει μια μεγαλύτερη μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος σε μεγάλες ενέργειες που δείχνει μικρότερο μέγεθος QDs ενώ το TCO μικρότερο ενεργειακό χάσμα άρα και μεγαλύτερο μέγεθος QDs. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα χαρακτηριστικά του υμενίου της τιτανίας (μορφολογία, μέγεθος νανοσωματιδίων, πολυμορφισμός) έχουν μικρή επίδραση στα μεγέθη των QDs κάτι που παρατηρήθηκε και με το PbS. Επίσης παρατηρούμε ότι το ενεργειακό χάσμα των κβαντικών τελειών του CdS έχει χαμηλότερη τιμή από το ενεργειακό χάσμα του συμπαγούς υλικού. Η διαφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται σε ενδοχασματικές καταστάσεις λόγω ατελειών στην δομή του νανοκρυστάλλου CdS.

Επιπλέον με σκοπό να ποσοτικοποιηθεί κατά κάποιο τρόπο η συμβολή του TiO₂ στο φάσμα απορρόφησης των ευαισθητοποιημένων υμενίων PbS έγιναν μετρήσεις σε 3 διαφορετικά δείγματα. Αρχικά καταγράφηκαν τα %φάσματα R, T και Abs του μη εμβαπτισμένου υμενίου τιτανίας της μορφής TiO₂/γυαλί μικροσκοπίου. Εν συνεχεία έγιναν οι ίδιες μετρήσεις για ευαισθητοποιημένα υμένια PbS/TiO₂/γυαλί μικροσκοπίου και PbS/γυαλί μικροσκοπίου στα οποία η ευαισθητοποίηση πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή 5.5 κύκλων της μεθόδου SILAR. Τα αποτελέσματα (Σχήμα 4.3) δείχνουν ότι η επίστρωση τιτανίας επιφέρει μείωση της διαπερατότητας και της ανακλαστικότητα

των υμενίων και κατά συνέπεια αυξάνεται το ποσοστό της απορροφούμενης ακτινοβολίας που είναι άλλωστε και το ζητούμενο. Το γεγονός αυτό είναι κάτι που αναμενόταν, εφόσον η πορώδης μορφολογία του TiO_2 επιτρέπει την εισχώρηση και πρόσδεση των QDs σε συνολική επιφάνεια που στην πραγματικότητα είναι πολύ μεγαλύτερη από την γεωμετρική της έκταση. Οπότε είναι φυσιολογικό να συγκρατείται μεγαλύτερη ποσότητα κβαντικών τελειών πάνω στην επίστρωση τιτανίας σε σχέση με το απλό γυαλί του οποίου η επιφάνεια είναι λεία.

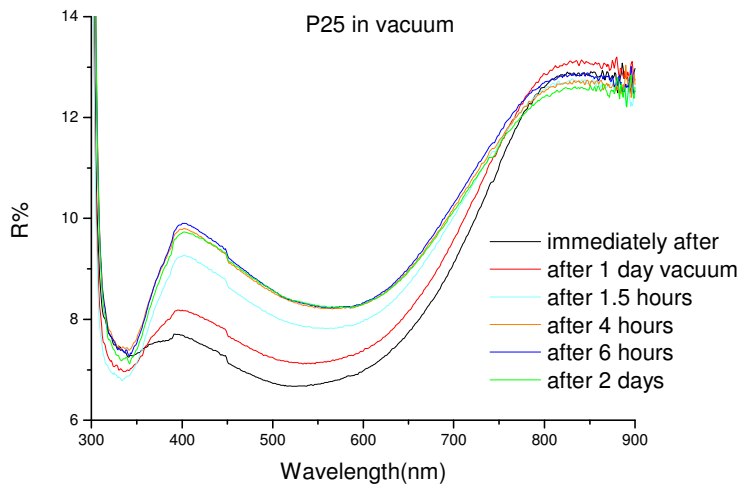
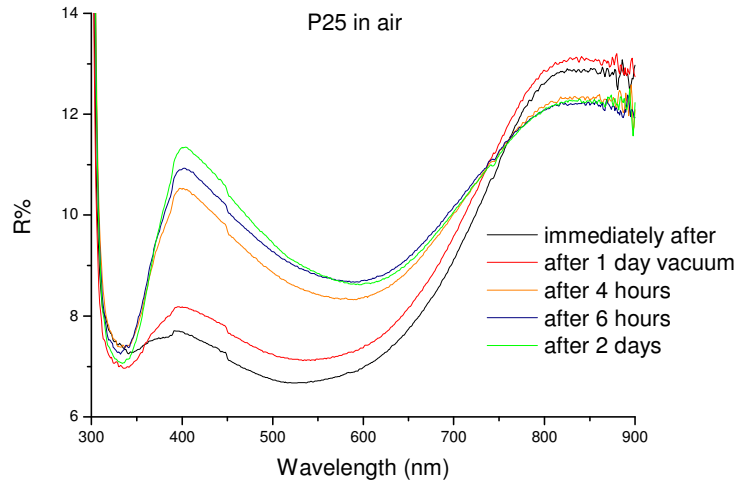




Σχήμα 4.3: Τα φάσματα R%, T% και Abs% συναρτήσεως του μήκους κύματος για τρία διαφορετικά δείγματα. Με μαύρο χρώμα απεικονίζονται τα φάσματα για ένα μη ευαισθητοποιημένο υμένιο της μορφής γυαλί μικροσκοπίου/ TiO₂, με κόκκινο τα φάσματα του αντίστοιχου ευαισθητοποιημένου με PbS QDs υμενίου και με πράσινο τα φάσματα ενός ευαισθητοποιημένου με PbS υμενίου που δεν διαθέτει επίστρωση τιτανίας.

4.1.2 Αστάθεια υμενίων λόγω οξείδωσης

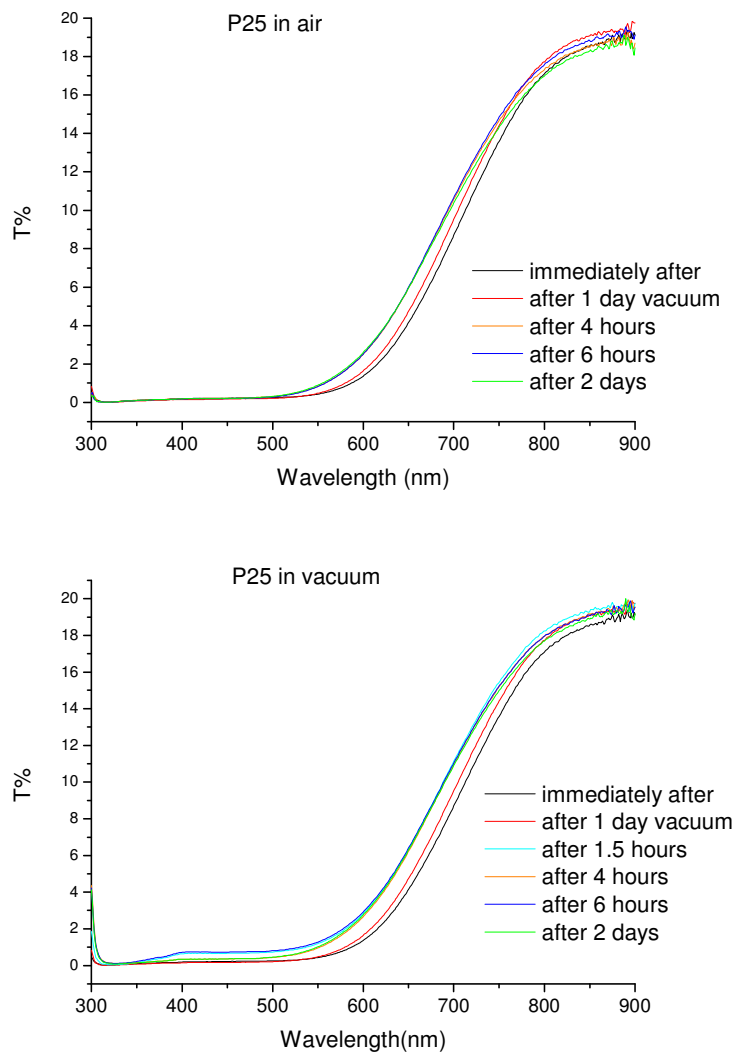
Κατά την διάρκεια διεξαγωγής των μετρήσεων των διαφόρων δειγμάτων που ευαισθητοποιήθηκαν με QDs, εντοπίστηκε αστάθεια στις οπτικές ιδιότητες με την πάροδο του χρόνου όταν τα ευαισθητοποιημένα υμένια έμεναν εκτεθειμένα στον αέρα της ατμόσφαιρας. Σε αρκετές περιπτώσεις μάλιστα, τα φάσματα παρουσίαζαν έντονες διαφοροποιήσεις ακόμη και μερικές ώρες μετά την ευαισθητοποίηση των υμενίων σε σχέση με την αρχική τους μορφή. Έτσι κρίθηκε απαραίτητη η αναλυτική παρακολούθηση τους όταν μένουν εκτεθειμένα στον αέρα και όταν διατηρούνται σε συνθήκες κενού. Τα αποτελέσματα που πήραμε από την φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας και διαπερατότητας έδειξαν ότι υπάρχει έντονο πρόβλημα οξείδωσης όταν τα υμένια TiO₂/Pbs μένουν εκτεθειμένα στην υγρασία και το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Το πρόβλημα εμφανίζεται σε πολύ μικρότερο βαθμό στην περίπτωση των δειγμάτων TiO₂/CdS. Για όλους τους παραπάνω λόγους αποφασίστηκε όλα τα υμένια να φυλάσσονται σε ξηραντήρα μέχρι να ολοκληρώνονται οι μετρήσεις τους στις διάφορες διατάξεις ούτως ώστε να περιορίζονται τέτοιου είδους φαινόμενα και να διατηρούν όσο το δυνατόν καλύτερα τις ιδιότητες τους. Τα διαγράμματα παρακολούθησης των μεγεθών R% και T% για ένα υμένιο της μορφής P25/TiO₂/PbS σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ακτινοβολήσεως για διάφορους χρόνους έκθεσής του στην ατμόσφαιρα (in air) και φύλαξης σε ξηραντήρα υπό κενό συγκεντρώθηκαν και παρουσιάζονται σε σύγκριση μεταξύ τους στο Σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4: Τα φάσματα R% συναρτήσει του μήκους κύματος για το υμένιο PbS/TiO₂/P25 για διατήρηση στον ατμοσφαιρικό αέρα (in air) και για διατήρηση εντός ξηραντήρα υπό κενό (in vacuum). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για τα χρονικά διαστήματα που αναγράφονται στο πλαίσιο κάθε διαγράμματος.

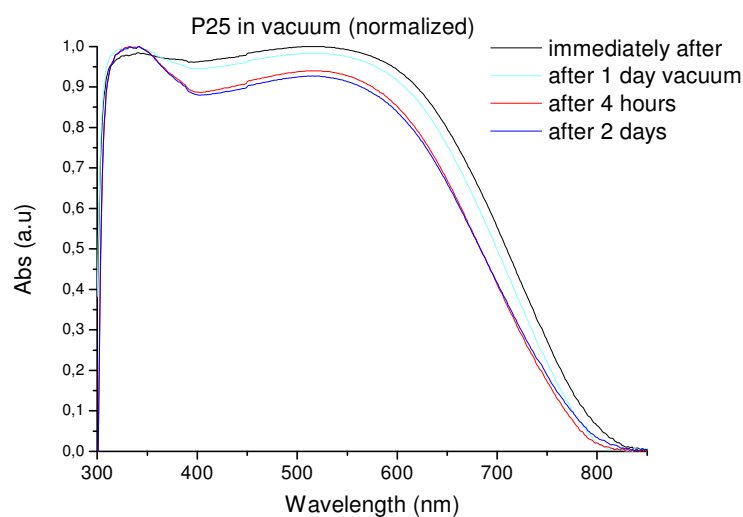
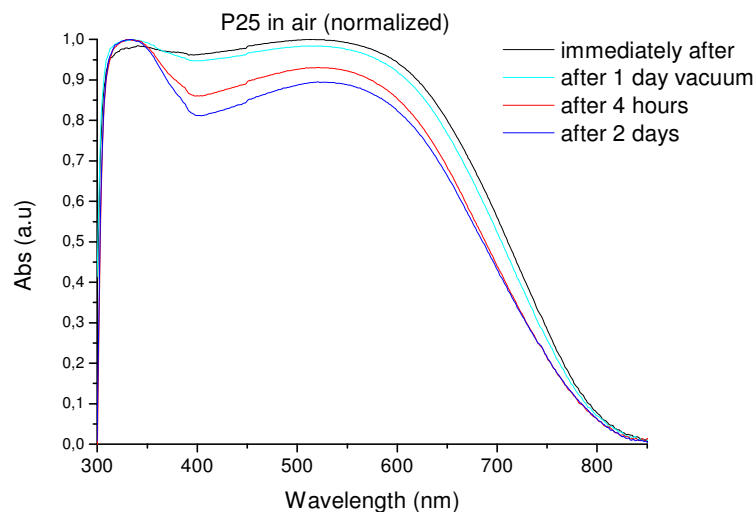
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.4, το φαινόμενο της οξειδωσης επιφέρει άνοδο στην απόλυτη τιμή της ανακλαστικότητας από περίπου 7 σε 12% μετά από 2 μέρες, ενώ αποθήκευση σε ξηραντήρα υπό κενό, η αντίστοιχη αύξηση είναι λίγο μικρότερη. Ωστόσο στην περίπτωση της αποθήκευσης στο ξηραντήρα τα αποτελέσματα θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι λίγο «παραπλανητικά» και το ποσοστό της «πραγματικής» ανόδου είναι ενδεχομένως μικρότερο, αφού το υμένιο δεν ήταν συνεχώς απόλυτα προστατευμένο και ερχόταν σε επαφή με τον αέρα για όσο χρόνο διαρκούσε η κάθε μέτρησή του. Πρέπει να σημειώσουμε ότι τα δύο δείγματα φυλάχθηκαν για μία ημέρα στον ξηραντήρα πριν μελετηθούν και αυτό προκάλεσε μια αμελητέα άνοδο της αρχικής τους ανακλαστικότητας σε ποσοστό 1%. Από την άλλη, οι καμπύλες διαπερατότητας (Σχήμα 4.5) παρέμειναν σχεδόν αμετάβλητες και στις δύο περιπτώσεις συντήρησης των υμενίων. Αυτό πιστεύουμε ότι οφείλεται στο ότι η ανακλαστικότητα είναι η κύρια διαδικασία που επηρεάζεται από τον σχηματισμό ενός οξειδίου, καθόσον σε ένα πολυστρωματικό φιλμ γίνεται σε κάθε

ενδοεπιφάνεια ανεξάρτητα από το πάχος του κάθε στρώματος. Αντίθετα η διαπερατότητα επηρεάζεται κυρίως από το πάχος του συνολικού φιλμ και έμμεσα από την αλλαγή στην ανακλαστικότητα.



Σχήμα 4.5: Τα φάσματα T% συναρτήσει του μήκους κύματος του υμενίου PbS/TiO₂/P25 για διατήρηση στον ατμοσφαιρικό αέρα (in air) και για διατήρηση εντός ξηραντήρα υπό κενό (in vacuum). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για τα χρονικά διαστήματα που αναγράφονται στο πλαίσιο κάθε διαγράμματος.

Στην συνέχεια παρατίθενται οι κανονικοποιημένες ως προς την ένταση καμπύλες απορρόφησης του P25/TiO₂/PbS σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που τα διεγείρει, ύστερα από συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα για διατήρηση στο περιβάλλον και στον ξηραντήρα (Σχήμα 4.6).



Σχήμα 4.6: Τα κανονικοποιημένα (normalized) φάσματα Abs% συναρτήσεως του μήκους κύματος του υμενίου PbS/TiO₂/P25 για διατήρηση στον ατμοσφαιρικό αέρα (in air) και για διατήρηση εντός ξηραντήρα υπό κενό (in vacuum). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για τα χρονικά διαστήματα που αναγράφονται στο πλαίσιο κάθε διαγράμματος.

Οι συνολικές μετατοπίσεις-πτώσεις που πραγματοποιούνται στις καμπύλες απορρόφησης είναι πολύ μικρές και στις δύο περιπτώσεις συντήρησης. Φαίνεται πως τα πειραματικά αποτελέσματα για την διατήρηση στον ξηραντήρα δεν είναι τόσο έγκυρα αφού ο χρόνος έκθεσης του δείγματος στον ατμοσφαιρικό αέρα για όσο χρόνο διαρκούσε η μέτρησή του στο φασματόμετρο ήταν αρκετός για να καταστρέψει το υμένιο. Για την ακρίβεια, λαμβάνοντας υπόψιν τα φάσματα απορρόφησης μετά από παρατεταμένη έκθεση των δειγμάτων στο περιβάλλον, η δραματική καταστροφή του υμενίου λόγω οξειδωσίας συμβαίνει μέσα σε λίγα λεπτά και συνεχίζεται σε μικρότερο βαθμό για λίγες ώρες ενώ από εκεί και πέρα δεν συμβαίνουν αξιοσημείωτες περαιτέρω αλλοιώσεις του υλικού και αλλαγές στα φάσματα. Οπότε προκειμένου να εξεταστεί σχολαστικά η εξέλιξη των φασμάτων

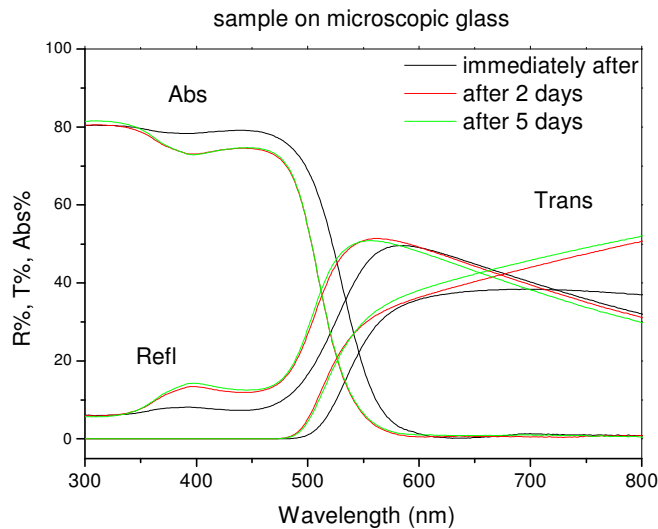
απορρόφησης σε συνθήκες κενού με την πάροδο του χρόνου θα επρεπε το δείγμα να βρίσκεται εντός ξηραντήρα καθόλη την διάρκεια των μετρήσεων του. Το φαινόμενο της οξειδωσης όταν το υμένιο παραμένει εκτεθειμένο στο περιβάλλον επιβεβαιώνεται με την εξής παρατήρηση: ενώ αρχικά το κατώφλι απορρόφησης είχε τιμή $\lambda=804\text{nm}$ και το ενεργειακό χάσμα $E_g=1.54\text{eV}$, ύστερα από μερικά λεπτά έκθεσης στον αέρα δηλαδή για όσο διήρκεσε η διαδικασία της πρώτης μέτρησης (immediately after), της φύλαξης στο δοχείο κενού και της επαναληπτικής μέτρησης την επόμενη ημέρα (1day vacuum), οι τιμές αυτές άλλαξαν ανεπαίσθητα και έγιναν $\lambda=800\text{nm}$ και $E_g= 1.55\text{eV}$ αντίστοιχα. Έπειτα από έκθεση στον αέρα για διάστημα 4 ωρών οι τιμές μεταβλήθηκαν ακόμη περισσότερο και έγιναν $\lambda=787\text{nm}$ και $E_g=1.58\text{eV}$ ενώ ύστερα από 2 μέρες έκθεσης οι τιμές είχαν πλέον σταθεροποιηθεί σε $\lambda=785$ και $E_g=1.58\text{eV}$. Η συνολική μετατόπιση του μήκους κύματος απορρόφησης προς το μπλε, που παρατηρήθηκε μετά την πάροδο των 2 ημερών, είναι γύρω στα 20nm και οφείλεται στην μείωση του μεγέθους των κβαντικών τελειών η οποία κατά πάσα πιθανότητα συνδέεται με τον σχηματισμό οξειδίου στην επιφάνεια του υμενίου. Έχει εξακριβωθεί άλλωστε ότι τα υμένια με PbS QDs όταν εκτίθενται στον αέρα σχηματίζουν στην επιφάνειά τους χημικές ενώσεις οξυγόνου PbO , Pb(OH)_2 , PbSO_4 κ.α [Pla 2002].

Οι τιμές των ενεργειακών χασμάτων και των μηκών κύματος απορρόφησης που καταγράφηκαν μετά από τους διάφορους χρόνους εξέτασης όταν το δείγμα βρισκόταν εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα συγκεντρώνονται στον Πίνακα 4:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Οι τιμές των ενεργειακών χασμάτων και των μηκών κύματος του κατωφλίου απορρόφησης για το υμένιο $\text{PbS/TiO}_2/\text{P25}$ ύστερα από διάφορους χρόνους έκθεσης στον αέρα.

P25 air	λ (nm)	E_g (eV)
Immediately after	804	1.54
1 day vacuum	800	1.55
4 hours	787	1.58
2 days	785	1.58

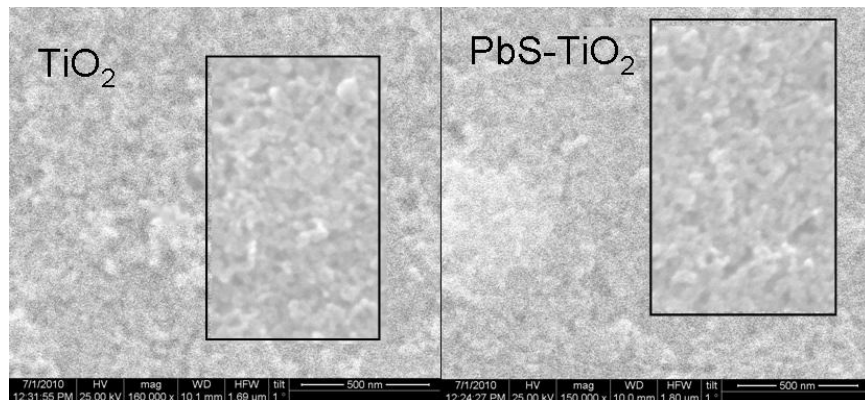
Στην συνέχεια παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά φάσματα υμενίων τιτανίας με QDs CdS που εναποτέθηκαν σε γυαλί μικροσκοπίου (Σχήμα 4.7). Το ισχυρό σήμα ανακλαστικότητας και διαπερατότητας στην κίτρινη περιοχή του ορατού φάσματος δικαιολογεί το χρώμα που έχουν τα ευαίσθητοποιημένα υμένια. Τα υμένια εξετάστηκαν απευθείας μετά την παρασκευή τους καθώς και ύστερα από 2 και 5 μέρες που παρέμειναν σε συνθήκες ατμόσφαιρας. Αρχικά το κατώφλι απορρόφησης υπολογίστηκε στα 564nm ($E_g=2.20\text{eV}$) ενώ μετά από 2 και 5 ημέρες αποθήκευσης μετατοπίστηκε στα 544nm ($E_g=2.28\text{eV}$) και 543nm ($E_g=2.29\text{eV}$) αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές είναι πολύ κοντά στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού CdS και φανερώνουν ότι το μέγεθος των σωματιδίων είναι πολύ μεγάλο ξεπερνώντας το όριο του διπλάσιου της κβαντικής ακτίνας Bohr που είναι τα 6nm. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι και σε αυτήν την περίπτωση, η αρχική τιμή του E_g είναι χαμηλότερη σε σχέση με την τιμή του ύστερα από μερικές μέρες αποθήκευσης. Αυτό αποδεικνύει πως το σύστημα δεν είναι απόλυτα σταθερό. Επιπλέον, αυτή η μετατόπιση της τιμής του μήκους κύματος απορρόφησης προς το μπλε αντιστοιχεί σε μείωση του μεγέθους των QDs, πιθανώς εξαιτίας της οξειδωσης των εξωτερικών στρωμάτων των κβαντικών τελειών.



Σχήμα 4.7: Συγκεντρωτικό διάγραμμα που περιλαμβάνει τις καμπύλες ανακλαστικότητας (Refl), διαπερατότητας (Trans) και απορρόφησης (Abs) συναρτήσει του μήκους κύματος για το υμένιο της μορφής CdS/TiO₂/γυαλί μικροσκοπίου. Με μαύρο χρώμα απεικονίζονται τα φάσματα που καταγράφηκαν αμέσως μετά την ευαισθητοποίηση ενώ με κόκκινο και πράσινο τα φάσματα που μετρήθηκαν ύστερα από 2 και 5 μέρες έκθεσης στον αέρα-οξυγόνο της ατμόσφαιρας αντίστοιχα.

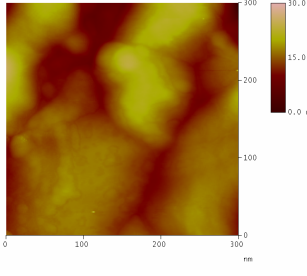
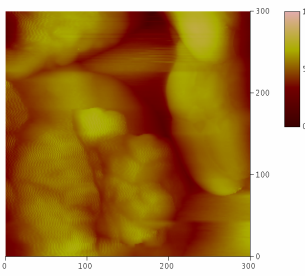
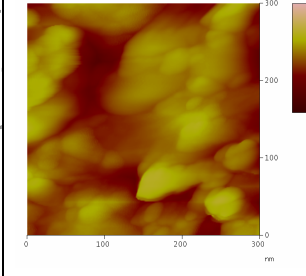
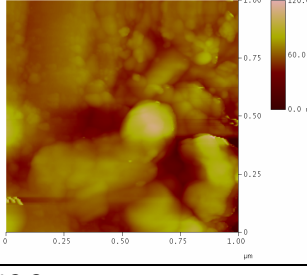
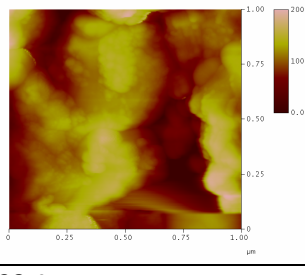
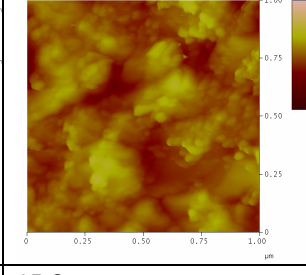
4.1.3 Μορφολογία υμενίων πριν και μετά την εναπόθεση κβαντικών τελειών

Στις εικόνες SEM (Scanning Electron Microscopy) που καταγράφηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για ένα υμένιο PbS/TiO₂ πριν και μετά την ευαισθητοποίησή του διακρίνεται ο σωματιδιακός χαρακτήρας της τιτανίας, ενώ δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν κβαντικές τελείες πάνω στο υμένιο, επειδή οι διαστάσεις των νανοσωματιδίων της τιτανίας έχουν μεγάλη διασπορά και τα QDs έχουν παραπλήσιο μέγεθος (Σχήμα 4.8).



Σχήμα 4.8: Εικόνες S.E.M. για ένα υμένιο τιτανίας, πριν και μετά την ευαισθητοποίηση με PbS QDs.

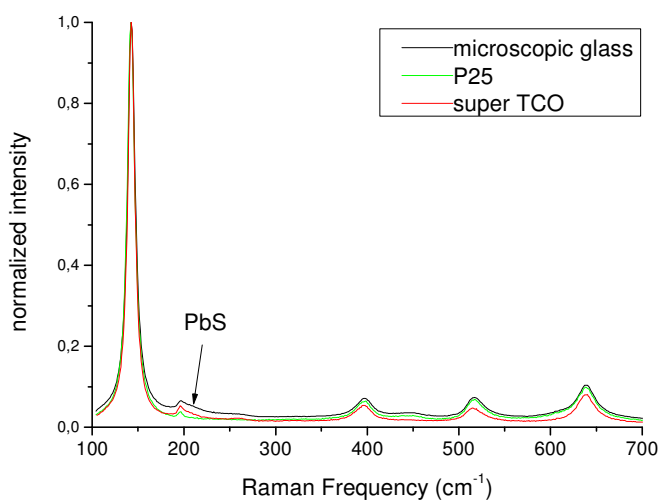
Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων για ένα υμένιο TiO_2 πριν την ευαισθητοποίηση του με CdS QDs και ύστερα από την πραγματοποίηση 2 και 9 κύκλων SILAR. Ένα λεπτό υμένιο sol gel προετοιμάστηκε και χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για την εναπόθεση των CdS QDs. Ο δομικός χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας Raman, ύστερα από ανόπτηση στους 450°C , επιβεβαίωσε την ύπαρξη νανοσωματιδίων ανατάση στο υμένιο TiO_2 ενώ οι εικόνες AFM έδειξαν ότι διαθέτει ομαλά επιφανειακά χαρακτηριστικά (οι τιμές αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα). Οι εικόνες AFM (Atomic Force Microscopy) διαστάσεων $300 \times 300\text{nm}$ και $1 \times 1\mu\text{m}$ των ευαισθητοποιημένων υμενίων καταγράφηκαν και εξετάστηκαν αναλυτικά (Σχήμα 4.9). Μετά την εναπόθεση των CdS QDs η επιφανειακή τραχύτητα της επιφάνειας του υμενίου αυξήθηκε και μάλιστα η τιμή της ήταν πολύ μεγαλύτερη μετά τους 2 κύκλους SILAR σε σχέση με την τραχύτητα που μετρήθηκε μετά την ολοκλήρωση των 9 κύκλων (βλέπε παρακάτω). Αυτό προφανώς συμβαίνει εξαιτίας του σχηματισμού ολόένα και μεγαλύτερων νανοσωματιδίων CdS τα οποία καλύπτουν ολοκληρωτικά και ομοιογενώς το υπόστρωμα της τιτανίας. Δυστυχώς ούτε στην περίπτωση αυτή ήταν δυνατό να εντοπιστούν οι κβαντικές τελείες και να διευκρινιστεί το μέγεθος τους.

	TiO_2 Substrate	CdS/TiO_2/2SIL	CdS/TiO_2/9SIL
AFM 300x300 nm			
Rms (nm)	3.3	10.6	8.5
Ra (nm)	2.4	8.4	6.9
Geometric Roughness	3.4%	106%	28.6%
AFM 1x1 μm			
Rms (nm)	12.3	38.4	15.9
Ra (nm)	8.7	30.6	12.7
Geometric Roughness	12.4%	38%	23.6%

Σχήμα 4.9: Εικόνες AFM διαστάσεων $300 \times 300\text{nm}$ και $1 \times 1\mu\text{m}$ για ένα υμένιο τιτανίας (TiO_2 Substrate) και για δύο ευαισθητοποιημένα υμένια CdS/ TiO_2 με 2 και 9 κύκλους SILAR αντίστοιχα.

4.1.4 Δομικός χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία Raman σε διάφορα υποστρώματα

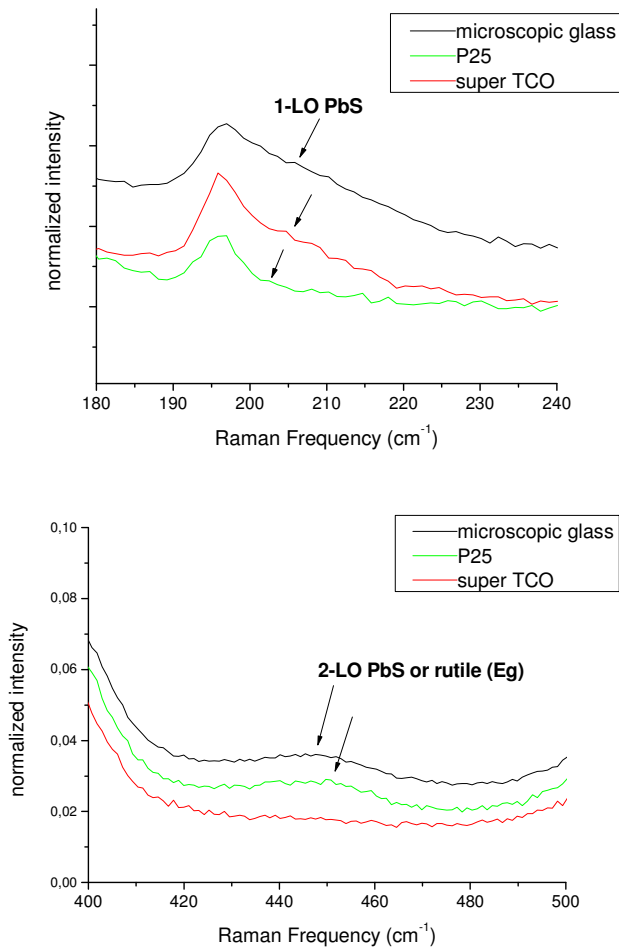
Η εφαρμογή της φασματοσκοπίας συντονισμού Raman στη μελέτη των ευαισθητοποιημένων υμενίων έχει ως στόχο να εξακριβώσει το σχηματισμό κβαντικών τελειών στην επιφάνεια διοξειδίου του τιτανίου. Τα φάσματα Raman PbS QDs που καταγράφηκαν με διέγερση στο NIR (785nm) για 3 διαφορετικά υποστρώματα τιτανίας συγκεντρώθηκαν και παρουσιάζονται από κοινού στο Σχήμα 4.10. Πρέπει να σημειώσουμε ότι τα φάσματα ελήφθησαν με χαμηλή πυκνότητα ισχύος του laser που εξασφάλιζε ότι δεν εμφανίζονταν φαινόμενα μεταβολής των φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών λόγω τοπικής θέρμανσης του δείγματος. Τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί στην μονάδα μέγιστης έντασης σήματος προκειμένου να μην παίζουν ρόλο οι διαφορετικές παράμετροι κάθε μέτρησης (εστίαση δέσμης, χρόνος ακτινοβολήσης) οι οποίες επηρεάζουν και διαμορφώνουν την τιμή της έντασης του σήματος. Αυτή η κανονικοποίηση έγινε διαιρώντας όλες τις τιμές έντασης κάθε υμενίου με την τιμή της μέγιστης κορυφής έντασης που οφείλεται στο TiO_2 και εμφανίζεται σε συχνότητα $141-143\text{cm}^{-1}$. Ακολουθώντας την διαδικασία αυτή η μέγιστη κορυφή έντασης της τιτανίας λαμβάνει την τιμή 1 και ταυτίζεται σε όλα τα φάσματα των εξεταζόμενων δειγμάτων, ενώ οι υπόλοιπες τιμές έντασης διαμορφώνονται ανάλογα χωρίς να αλλοιώνονται τα φασματικά χαρακτηριστικά.



Σχήμα 4.10: Τα κανονικοποιημένα φάσματα συντονισμού Raman για τρία ευαισθητοποιημένα με PbS QDs υμένα συναρτήσει της συχνότητας διέγερσης. Η καμπύλη με μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στο υπόστρωμα από γυαλί μικροσκοπίου, με πράσινο χρώμα στο P25 και με κόκκινο χρώμα στο super TCO.

Παρόλο που το PbS κρυσταλλώνεται σε δομή ορυκτού άλατος εμποδίζοντας την σκέδαση Raman πρώτης τάξεως από τα φωνόνια στο κέντρο της ζώνης Brillouin, υπό συνθήκες συντονισμού Raman είναι δυνατό να «φανερωθεί» τελικά η κορυφή του διαμήκους οπτικού τρόπου ταλάντωσης 1^{ης} τάξης (1LO) [Kon 2010, B]. Πράγματι από την εικόνα μεγέθυνσης των φασμάτων Raman (Σχήμα

4.11) στις περιοχές όπου αναμένεται να εντοπιστεί η κορυφή 1LO του PbS, μπορούμε να εκτιμήσουμε τις τιμές συχνότητων που βρήκαμε πειραματικά για καθένα από τα δείγματα. Από την άλλη, η τιμή της συχνότητας 2LO, η οποία αναμένεται κοντά στα 450cm^{-1} , δεν είναι δυνατό να διακριθεί με βεβαιότητα καθώς η κορυφή που εμφανίζεται στα φάσματα στην συγκεκριμένη συχνότητα προέρχεται από την πρόσθετη συνεισφορά της 2LO με την κορυφή του ρουτήλιου του TiO_2 [Ohs 1978].



Σχήμα 4.11: Μεγέθυνση των κανονικοποιημένων φασμάτων Raman τριών υμενίων ευαισθητοποιημένων με PbS QDs στις περιοχές που εντοπίζονται οι κορυφές 1LO και 2LO. Οι καμπύλες με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στο υπόστρωμα από γυαλί μικροσκοπίου, με πράσινο χρώμα στο P25 και με κόκκινο χρώμα στο super TCO.

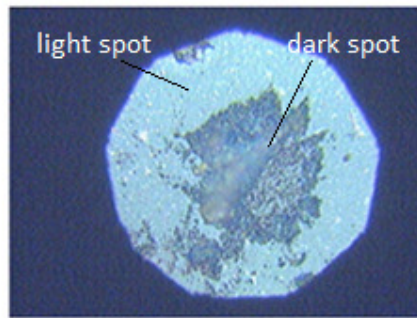
Από την ανάλυση των φασμάτων Raman βρέθηκαν οι τιμές των συχνότητων στις οποίες εμφανίζονται οι κορυφές έντασης λόγω της τιτανίας (δομής ανατάση και ρουτηλίου) και του PbS. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 5:

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Συγκεντρικός πίνακας συχνοτήτων (cm^{-1}) των κορυφών που εντοπίστηκαν στα φάσματα Raman τριών ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες PbS υμενίων διαφορετικού υποστρώματος.

Υπόστρωμα	PbS 1LO	2-phonon mode PbS	PbS 2LO (cm^{-1}) and rutile (Eg)	anatase (Eg)	anatase (Eg)	anatase (B1g)	anatase (A1g+B1g)	anatase (Eg)
Γυαλί μικροσκοπίου	205	260	447	142	198	397	517	638
P25	202	---	450	142	194	397	517	638
Super TCO	204	259	---	142	196	397	515	638

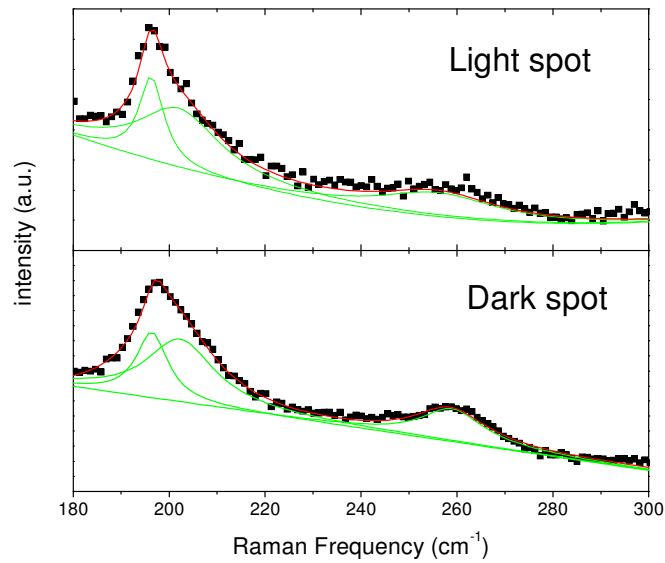
Οι τιμές συχνοτήτων του διαμήκους οπτικού τρόπου ταλάντωσης 1LO για τα τρία ξεχωριστά υποστρώματα TiO_2 εμφανίζουν μικρές αποκλίσεις σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή για τον ημιαγωγό PbS. Το ίδιο ισχύει και για τις συχνότητες ταλάντωσης 2LO με εξαίρεση το super TCO υπόστρωμα τιτανίας για το οποίο είναι αμφίβολη η παρουσία στο φάσμα της συγκεκριμένης κορυφής. Η ουσιαστική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων σημειώνεται στην ένταση του σήματος (κατόπιν της κανονικοποίησης) από την οποία συμπεραίνουμε ότι το πιο ισχυρό σήμα νανοκρυστάλλων PbS εκπέμπεται από το υπόστρωμα με απλό γυαλί μικροσκοπίου και ακολουθούν με φθίνουσα σειρά έντασης τα υποστρώματα super TCO και P25. Η παρατήρηση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είτε πάνω στο ευαισθητοποιημένο υμένιο από γυαλί μικροσκοπίου υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα QDs, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα, είτε αυξάνει το μέγεθος των νανοκρυστάλλων. Βέβαια, η διαφοροποίηση που παρατηρείται στις τιμές των εντάσεων μπορεί να είναι και τυχαία, καθώς παίζει σημαντικό ρόλο το σημείο που ακτινοβολήθηκε κατά την διάρκεια της μέτρησης. Εάν για παράδειγμα ακτινοβολείται ένα σημείο από περιοχή με έντονο σκούρο χρώμα στην οπτική μικροσκοπική απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος σημαίνει πως συγκεντρώνει μεγάλη ποσότητα κβαντικών τελειών και γι αυτό οι μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman γίνονται από «ουδέτερες» περιοχές που είναι κυρίαρχες στις εικόνες οπτικής μικροσκοπίας. Επιπλέον, οι κορυφές κοντά στα 260nm πιθανότατα προέρχονται από τις διαδικασίες αλληλεπίδρασης 2 φωνονίων [Kra 1997]. Τέλος οι κορυφές των φασμάτων που οφείλονται στο TiO_2 βρίσκονται ακριβώς στις ίδιες συχνότητες ανεξαρτήτως υποστρώματος και έχουν μια μικρή διαφορά στην απόλυτη έντασή τους πιθανόν εξαιτίας των διαφορετικών σημείων μέτρησης, όπως εξηγήσαμε παραπάνω.

Εξαιτίας της επικάλυψης κορυφών της τιτανίας και του PbS στην περιοχή $195\text{-}205\text{ cm}^{-1}$ χρειάστηκε να γίνει μια λεπτομερής προσαρμογή (fitting) μέσω του προγράμματος DataLab προκειμένου να βρεθούν οι επιμέρους καμπύλες που απαρτίζουν την κορυφή που σημειώνεται στο σημείο αυτό. Για την μελέτη της περιοχής γύρω από τα 200 cm^{-1} χρησιμοποιήθηκαν οι μετρήσεις από δείγμα TiO_2 ευαισθητοποιημένου με PbS σε απλό γυαλί μικροσκοπίου (Σχήμα 4.12). Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκαν 2 περιοχές επάνω στην επιφάνεια του δείγματος, μία σκούρου κόκκινου χρώματος (dark spot) στην οποία όπως προαναφέρθηκε υπάρχει μεγαλύτερη συγκέντρωση QDs και μία περιοχή η οποία έχει το ανοιχτό χρώμα που κυριαρχεί στην επιφάνεια του δείγματος (light spot).



Εικόνα μικροσκοπίου: Στις περιοχές με έντονο κόκκινο χρώμα υπάρχει μεγάλη εναπόθεση PbS.

Σχήμα 4.12: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου για το δείγμα PbS/TiO₂/microscopic glass.



Σχήμα 4.13: Ανάλυση (fitting) κορυφών Raman ενός υμενίου PbS/TiO₂/γυαλί μικροσκοπίου για εύρος συχνοτήτων διέγερσης από 180-300 cm⁻¹. Τα φάσματα Raman που αναλύονται έχουν καταγραφεί από 2 διαφορετικές περιοχές (dark spot, light spot) του ίδιου δείγματος. Με μαύρες κουκίδες απεικονίζονται τα φάσματα Raman που καταγράφηκαν πειραματικά, με πράσινο χρώμα απεικονίζονται οι κορυφές που προέκυψαν από την ανάλυση fitting και με κόκκινο χρώμα το αποτέλεσμα της συμβολής των κορυφών που προέκυψαν από την ανάλυση.

Στο Σχήμα 4.13 απεικονίζονται τα φάσματα Raman των 2 περιοχών με κουκίδες μαύρου χρώματος. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζονται οι καμπύλες θεωρητικής προσαρμογής οι οποίες προσεγγίζουν πολύ καλά τα πειραματικά φάσματα και προκύπτουν από την υπέρθεση τριών συνιστωσών Lorentz/Gauss (πράσινες καμπύλες). Στους Πίνακες 6 και 7 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των 3 κορυφών στις οποίες αναλύθηκαν τα φάσματα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 6: Χαρακτηριστικά που προέκυψαν από την προσαρμογή (fitting) των κορυφών Raman μιας ανοιχτόχρωμης περιοχής ενός υμενίου της μορφής PbS/TiO₂/γυαλί μικροσκοπίου για εύρος συχνοτήτων διέγερσης από 180-300 cm⁻¹.

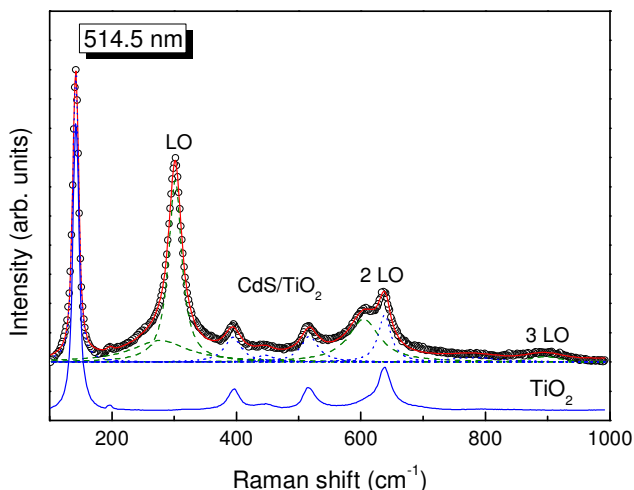
Light spot	TiO ₂	PbS (LO)	PbS (2 phonon mode)
Θέση (cm ⁻¹)	196	201	256
Ένταση (a.u)	0.0142	0.0097	0.0042
FWHM (cm ⁻¹)	6.33	21.1	30.3

ΠΙΝΑΚΑΣ 7: Χαρακτηριστικά που προέκυψαν από την προσαρμογή (fitting) των κορυφών Raman μιας σκουρόχρωμης περιοχής ενός υμενίου της μορφής PbS/TiO₂/γυαλί μικροσκοπίου για εύρος συχνοτήτων διέγερσης από 180-300 cm⁻¹.

Dark spot	TiO ₂	PbS(LO)	PbS (2 phonon mode)
Θέση (cm ⁻¹)	196	202	259
Ένταση (a.u)	0.0218	0.0240	0.0112
FWHM (cm ⁻¹)	8	17.3	16.4

Όπως αναμενόταν η κορυφή εξαιτίας του ανατάση καθώς και η κορυφή του διαμήκους οπτικού τρόπου ταλάντωσης 1^{ns} τάξης του PbS εντοπίζονται στις ίδιες θέσεις (συχνότητες) και για τα δύο εξεταζόμενα σημεία. Φυσικά, στην περίπτωση της σκούρας περιοχής η ένταση του σήματος στη συχνότητα 1LO είναι 2.5 φορές μεγαλύτερη εφόσον υπάρχει μεγαλύτερη συγκέντρωση νανοκρυστάλλων PbS, ενώ ταυτόχρονα η κορυφή γίνεται πιο οξεία και ευδιάκριτη με μικρότερο FWHM. Η μικρή διαφορά στη τιμή της έντασης της κορυφής του TiO₂ στα 196cm⁻¹ είναι στα περιθώρια του σφάλματος της προσαρμογής. Με άλλα λόγια επειδή στην σκουρόχρωμη περιοχή η ένταση της συνολικής κορυφής που εμφανίζεται στο φάσμα κοντά στα 200cm⁻¹ είναι υψηλότερη εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης PbS, είναι λογικό κατά την ανάλυση της να φαίνεται ότι και οι δυο κορυφές που συμβάλλουν στον σχηματισμό της έχουν υψηλή τιμή έντασης. Στα φάσματα που καταγράφηκαν εμφανίζεται και μια ασθενής κορυφή στα 256cm⁻¹ και 259cm⁻¹ για την ανοιχτόχρωμη και την σκούρα περιοχή αντίστοιχα, οι οποίες πιθανότατα προκύπτουν από διαδικασίες σκέδασης 2 φωνονίων. Για την ακρίβεια τα αποτελέσματα φασματοσκοπικής μελέτης Raman του PbS σε χαμηλές θερμοκρασίες στο άρθρο [Kra 1997] έδειξαν μια κορυφή στα 270cm⁻¹ της οποίας η ύπαρξη σύμφωνα με τους συγγραφείς αποδίδεται σε σκέδαση 2 φωνονίων. Επομένως, η κορυφή που εντοπίζεται κοντά στα 260cm⁻¹ στα δικά μας φάσματα, τα οποία λαμβάνονται σε θερμοκρασία δωματίου, ίσως είναι η αντίστοιχη κορυφή ελαφρώς μετατοπισμένη προς τις μικρότερες συχνότητες λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας σε σχέση με το φάσμα της βιβλιογραφίας. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο περισσότερο διαστέλλεται η κρυσταλλική δομή του PbS με αποτέλεσμα η σταθερά ελαστικότητας k των δεσμών του να μειώνεται με συνέπεια την μείωση της αντίστοιχης συχνότητας. Η εν λόγω κορυφή έχει μεγαλύτερη ένταση και είναι πιο ευδιάκριτη με μικρότερο εύρος στα φάσματα από την περιοχή υψηλής συγκέντρωσης PbS (dark spot).

Με την μέθοδο φασματοσκοπίας συντονισμού Raman (laser διέγερσης 514.5nm) εξετάστηκε και το ευαισθητοποιημένο υμένιο P25 με CdS QDs. Για την καταγραφή του φάσματος χρησιμοποιήθηκε μια κυψελίδα κενού μέσα στην οποία βρισκόταν το δείγμα ούτως ώστε να αποφευχθεί η αλλοίωση των αποτελεσμάτων λόγω της επίδρασης της ακτινοβολίας παρουσία οξυγόνου καθώς είχε παρατηρηθεί ότι κατά την λήψη φασμάτων σε περιβάλλον αέρα υπήρχε μία σταδιακή πτώση της έντασης του σήματος που εκπεμπούταν από την ίδια περιοχή επιφάνειας του υμενίου. Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζονται τα φάσματα του ηλεκτροδίου τιτανίας (με μπλε χρώμα) και του ευαισθητοποιημένου υμενίου (με μαύρο χρώμα) καθώς και οι κορυφές που εντοπίστηκαν μέσω της προσαρμογής fitting (με πράσινο και κόκκινο χρώμα). Από την απεικόνιση αυτή γίνεται αμέσως αντιληπτό ποιες κορυφές αντιστοιχούν στο TiO_2 και ποιες στις κβαντικές τελείες CdS. Τα δύο πιο χαρακτηριστικά ενεργά κατά Raman φωνόνια του ευαισθητοποιημένου υμενίου εντοπίζονται στο φωνόνιο E_g χαμηλής συχνότητας του ανατάση στα 142cm^{-1} και στο φωνόνιο 1LO του διαμήκους οπτικού τρόπου ταλάντωσης του CdS στα 300cm^{-1} . Η φασματική ανάλυση αποκαλύπτει μια διεύρυνση της κορυφής 1LO του CdS προς την πλευρά των χαμηλών συχνοτήτων η οποία προσαρμόζεται καλά με την υπέρθεση 2 επιμέρους κορυφών, μιας στα 301cm^{-1} με FWHM 25cm^{-1} που αποτελεί την συχνότητα 1LO και μιας επιπλέον ευρείας ασθενούς κορυφής στα 277cm^{-1} με FWHM περίπου 109cm^{-1} .



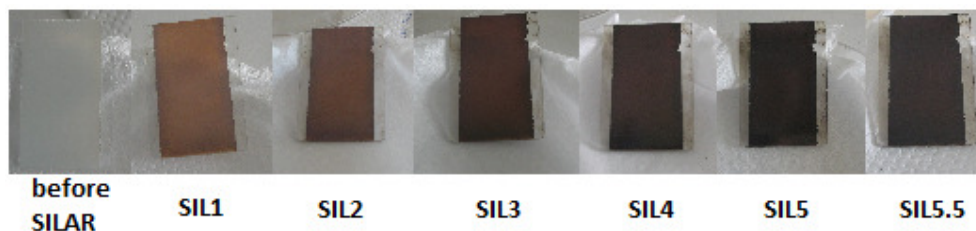
Σχήμα 4.14: Κανονικοποιημένα φάσματα συντονισμού Raman για ένα μη ευαισθητοποιημένο (μπλε καμπύλη) και ένα ευαισθητοποιημένο με CdS QDs υμένιο τιτανίας P25 (μαύρη καμπύλη). Στο σχήμα φαίνονται επίσης οι κορυφές της ανάλυσης fitting του φάσματος Raman του ευαισθητοποιημένου υμενίου (πράσινες καμπύλες) καθώς και το αποτέλεσμα της συμβολής τους (κόκκινες καμπύλες).

Επιπλέον η διέγερση συντονισμού επιτρέπει την παρατήρηση της πρώτης (2LO) και δεύτερης (3LO) αρμονικής του CdS LO φωνονίου στις συχνότητες 604cm^{-1} και 900cm^{-1} αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως η συχνότητα της 1LO κορυφής ταιριάζει με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού CdS (301cm^{-1}) με μόνη διαφορά το φασματικό εύρος το οποίο είναι κατά πολύ μικρότερο στην περίπτωση της κρυσταλλικής συμπαγούς (bulk) μορφής του ημιαγωγού και έχει τιμή 12cm^{-1} . Συνεπώς, η διεύρυνση της κορυφής 1LO στην περίπτωση των CdS QDs σε συνδυασμό με την ασυμμετρία που εμφανίζει προς της αριστερή πλευρά επιβεβαιώνει της παρουσία μιας

ευρείας κατανομής μεγέθους νανοκρυστάλλων CdS και την απουσία ισχυρών φαινομένων φωνονιακού περιορισμού.

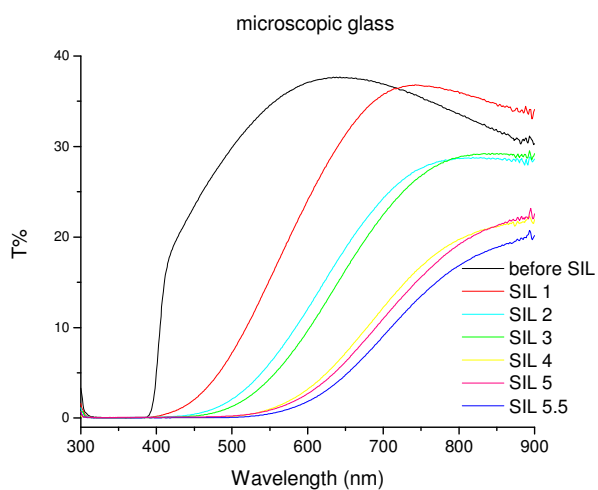
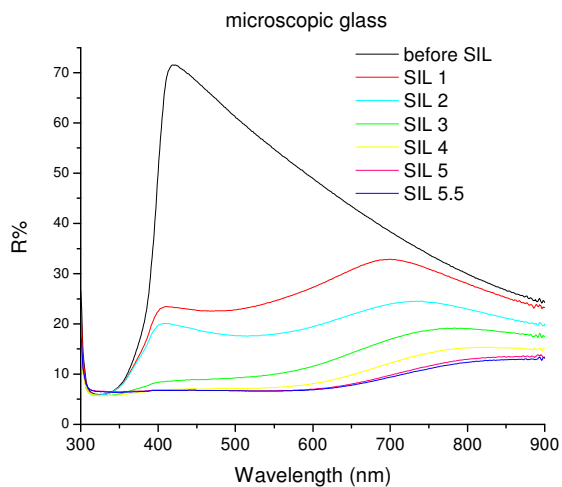
4.2 Έλεγχος του μεγέθους των QDs ρυθμίζοντας τους κύκλους SILAR

Κατά την πειραματική διαδικασία έχουμε την δυνατότητα να ρυθμίζουμε το μέγεθος των σχηματιζόμενων κβαντικών τελειών πάνω στο υπόστρωμα τιτανίας αλλάζοντας απλώς τον αριθμό των κύκλων SILAR που εφαρμόζουμε. Ο έλεγχος γίνεται διακόπτοντας την διαδικασία SILAR σε διάφορα στάδια και καταγράφοντας τα φάσματα R, T και Abs με φασματοσκοπία DRT. Με τον τρόπο αυτό έχουμε την δυνατότητα να παρακολουθούμε την εξέλιξη του μεγέθους των QDs σε σχέση με τις επαναλήψεις των κύκλων SILAR. Στο Σχήμα 4.15 φαίνονται οι εικόνες ενός υμενίου PbS/TiO₂/γυαλί μικροσκοπίου σε διάφορα στάδια της διαδικασίας SILAR.

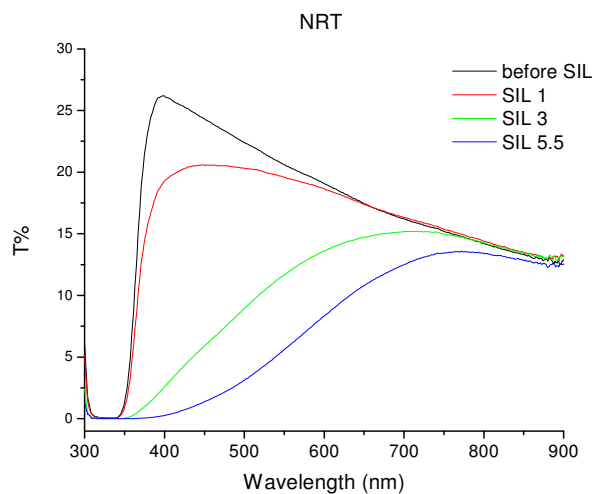
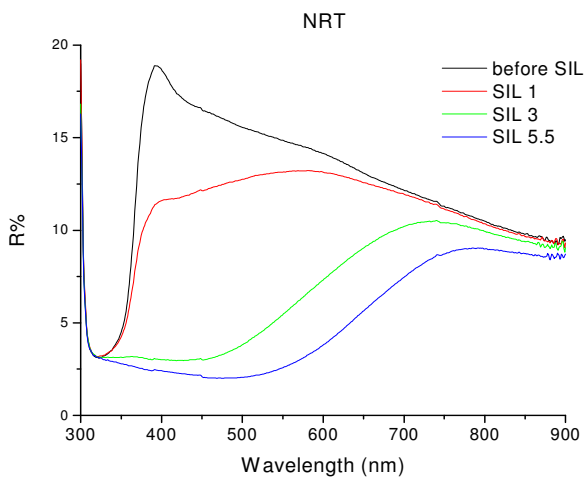
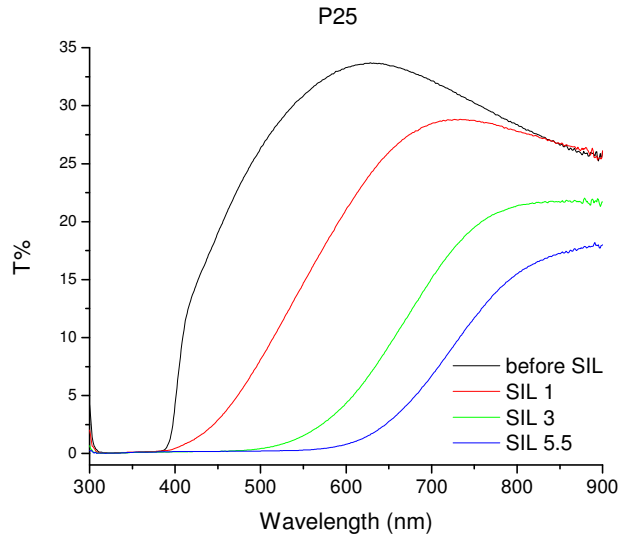
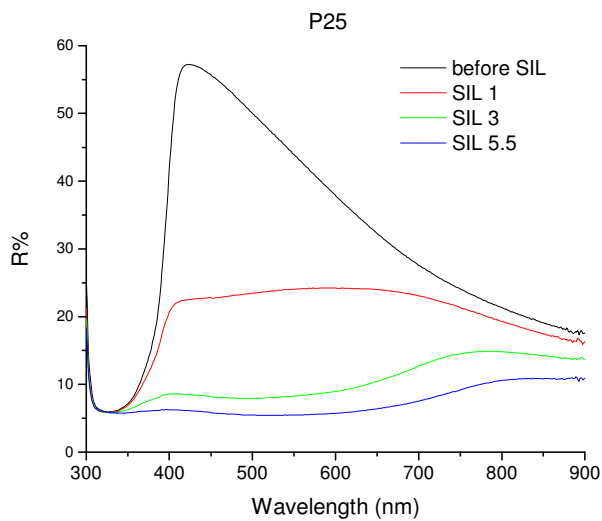


Σχήμα 4.15: Διαδοχική φωτογράφιση ενός υμενίου της μορφής PbS/TiO₂/γυαλί μικροσκοπίου ύστερα από την ολοκλήρωση κάθε κύκλου ευαισθητοποίησης SILAR.

Στα Σχήματα 4.16 και 4.17 συγκεντρώνονται ανά ζεύγη τα φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας και διαπερατότητας 3 διαφορετικών υμενίων TiO₂ σε απλό γυαλί μικροσκοπίου, και σε αγώγιμο γυαλί, P25 και NRT αντίστοιχα. Η μελέτη για το γυαλί μικροσκοπίου/PbS έχει πραγματοποιηθεί για κάθε κύκλο SILAR ενώ στα υπόλοιπα δείγματα λαμβάνονται φάσματα μετά από 1, 3 και 5.5 κύκλους. Επίσης έχουν προστεθεί και τα φάσματα των υμενίων πριν ξεκινήσει η διαδικασία ευαισθητοποίησης (before SILAR). Παράλληλα για το υμένιο με το γυαλί μικροσκοπίου καταγράφηκαν και φωτογραφίες που δείχνουν την αλλαγή στο χρώμα του υποστρώματος μετά από κάθε εμβάπτιση SILAR.

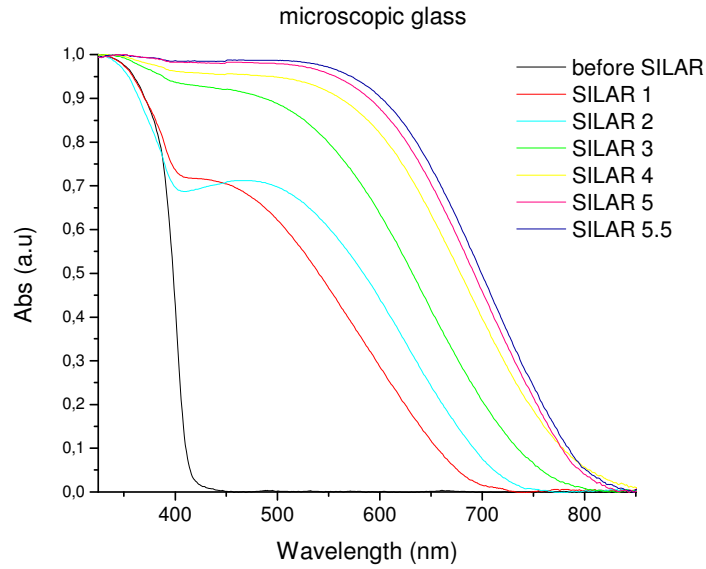


Σχήμα 4.16: Εξέλιξη των φασμάτων ανακλαστικότητας R% και διαπερατότητας T% συναρτήσει του μήκους κύματος διέγερσης ύστερα από την ολοκλήρωση κάθε κύκλου SILAR αλλά και πριν από την ευαισθητοποίηση με PbS ενός υμενίου τιτανίας σε απλό γυαλί μικροσκοπίου. Η χρωματική αντιστοίχιση των καμπυλών αναγράφεται στο πλαίσιο κάθε διαγράμματος.

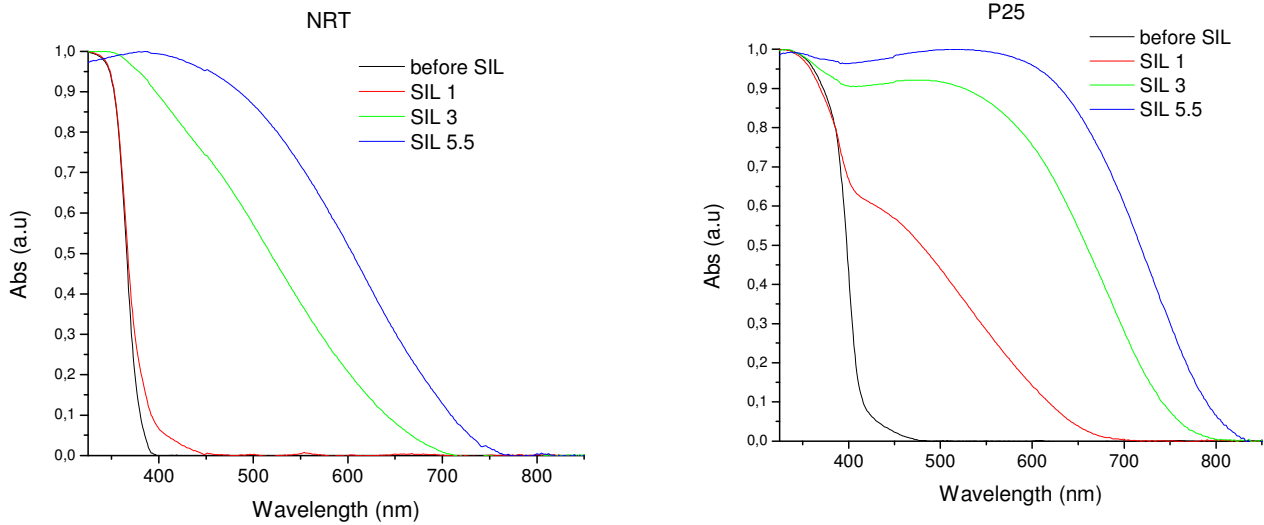


Σχήμα 4.17: Εξέλιξη των φασμάτων ανακλαστικότητας R% και διαπερατότητας T% συναρτήσει του μήκους κύματος διέγερσης ύστερα από την ολοκλήρωση 1, 3 και 5.5 κύκλων SILAR αλλά και πριν από την ευαισθητοποίηση με PbS για δύο υμένια τιτανίας με υποστρώματα NRT και P25. Η χρωματική αντιστοίχιση των καμπυλών αναγράφεται στο πλαίσιο κάθε διαγράμματος.

Από τις πειραματικές μετρήσεις της φασματοσκοπίας DRT εξάγονται και οι κανονικοποιημένες καμπύλες απορρόφησης κάθε δείγματος οι οποίες παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.18 και 4.19. Εξετάζοντας τις καμπύλες αυτές και φέροντας τις εφαπτόμενες στα κατάλληλα σημεία με τον τρόπο που περιγράψαμε σε προηγούμενη παράγραφο, υπολογίζονται οι τιμές του κατωφλίου απορρόφησης και του ενεργειακού χάσματος ύστερα από κάθε εμβάπτιση.



Σχήμα 4.18: Εξέλιξη των κανονικοποιημένων φασμάτων απορρόφησης Abs% συναρτήσει του μήκους κύματος διέγερσης ύστερα από την ολοκλήρωση κάθε κύκλου SILAR αλλά και πριν από την ευαισθητοποίηση με PbS ενός υμενίου τιτανίας σε απλό γυαλί μικροσκοπίου. Η χρωματική αντιστοίχιση των καμπυλών αναγράφεται στο πλαίσιο κάθε διαγράμματος.



Σχήμα 4.19: Εξέλιξη των κανονικοποιημένων φασμάτων απορρόφησης Abs% συναρτήσει του μήκους κύματος διέγερσης ύστερα από την ολοκλήρωση 1, 3 και 5.5 κύκλων SILAR αλλά και πριν από την ευαισθητοποίηση με PbS για δύο υμένια τιτανίας με υποστρώματα NRT και P25. Η χρωματική αντιστοίχιση των καμπυλών αναγράφεται στο πλαίσιο κάθε διαγράμματος.

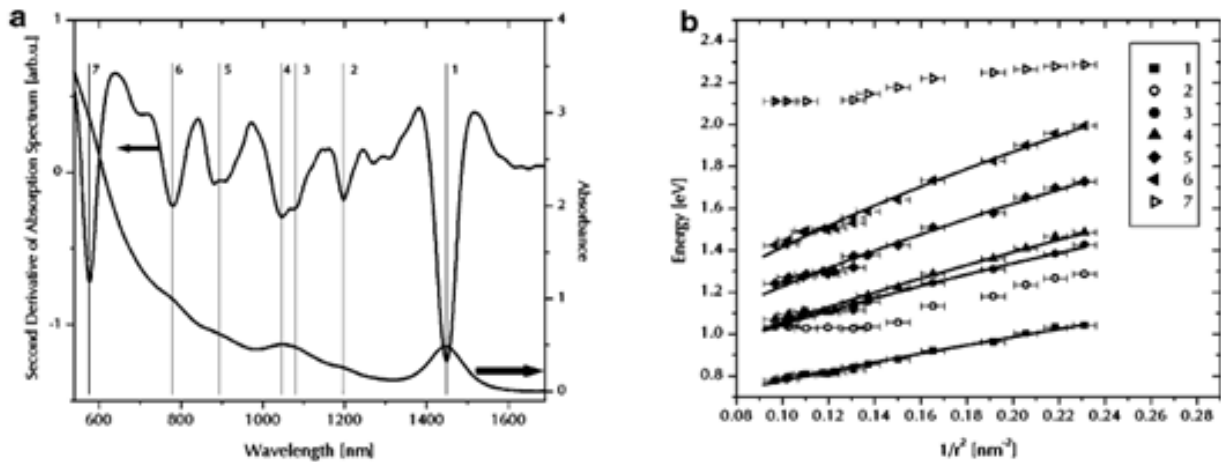
Στον Πίνακα 8 που ακολουθεί συνοψίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων:

ΠΙΝΑΚΑΣ 8: Οι τιμές των ενεργειακών χάσμάτων και των μηκών κύματος του κατωφλίου απορρόφησης ύστερα από κάθε κύκλο SILAR για τρία ευαισθητοποιημένα με PbS QDs υμένα διαφορετικού υποστρώματος.

SILAR	$\lambda_{microscopic}$ (nm)	λ_{P25} (nm)	λ_{NRT} (nm)	$Eg_{microscopic}$ (eV)	Eg_{P25} (eV)	Eg_{NRT} (eV)
0	410	415	380	3.02	2.99	3.26
1	681	658	401	1.82	1.88	3.09
2	711	---	---	1.74	---	---
3	748	756	663	1.66	1.64	1.87
4	791	---	---	1.57	---	---
5	795	---	---	1.56	---	---
5.5	799	799	733	1.55	1.55	1.69

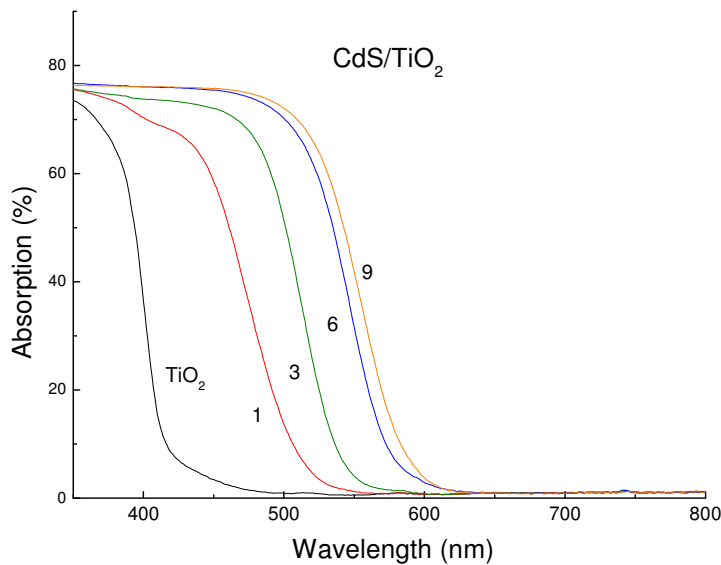
Βλέπουμε πως καθώς αυξάνεται ο αριθμός των εμβαπτίσεων αυξάνεται προοδευτικά και το μήκος κύματος από το οποίο ξεκινά η απορρόφηση της ακτινοβολίας ενώ ταυτόχρονα η τιμή του ενεργειακού χάσματος μειώνεται σταδιακά και συνεπώς αντιλαμβανόμαστε ότι το μέγεθος των QDs μεγαλώνει. Μετά την ολοκλήρωση της μεθόδου SILAR και τα 3 δείγματα έχουν φάσμα απορρόφησης που εκτείνεται στην περιοχή NIR. Συγκριτικά μεταξύ τους, τα υποστρώματα που εξασφαλίζουν την μεγαλύτερη απορρόφηση ακτινοβολίας και επομένως μεγαλύτερο μέγεθος QDs, για τον ίδιο αριθμό κύκλων SILAR, είναι το γυαλί μικροσκοπίου και το P25 (που έτσι κι αλλιώς είναι συγγενή υμένα ως προς τον τρόπο παρασκευής τους) που μετά την ολοκλήρωση 5.5 κύκλων SILAR το ενεργειακό χάσμα των ευαισθητοποιημένων υμενίων είναι 1.55eV. Με πολύ μικρή διαφορά ακολουθεί το NRT το οποίου το ενεργειακό χάσμα γίνεται ίσο με 1.69 eV. Οι τιμές αυτές για τα ενεργειακά χάσματα είναι πολύ υψηλές σε σχέση με την τιμή Eg του ημιαγωγού PbS που είναι περίπου 0.4 eV γεγονός που επιβεβαιώνει τον σχηματισμό QDs. Η ευδιάκριτη διακύμανση της απορροφητικότητας των υμενίων PbS/TiO₂ αντανακλά την μεγάλη εξιτονική ακτίνα Bohr (18nm) του PbS που αφήνει περιθώριο για ρύθμιση των κβαντικών ιδιοτήτων του υλικού σε μεγάλο εύρος μεγέθους των νανοκρυστάλλων [Pla 2002]. Παρά το γεγονός ότι η διευρυμένη φασματική απορρόφηση του PbS/TiO₂ αναμένεται να περιλαμβάνει υπολογίσιμες συνεισφορές από όλο το ηλεκτρονικό φάσμα των υποκείμενων νανοκρυστάλλων, η ισχυρή της εξάρτηση από τις επιστρώσεις SILAR επιβεβαιώνει την απευθείας ανάπτυξη των PbS QDs πάνω στο TiO₂ ενώ η οπτική τους απόκριση αντιστοιχεί σε ένα εκτενές εύρος μεγέθους κβαντικών τελειών που μπορεί να ρυθμιστεί εύστοχα με την τεχνική SILAR.

Στο Σχήμα 4.20 παρατίθενται ένα φάσμα απορρόφησης και ένα διάγραμμα απορρόφησης τα οποία συσχετίζουν τις κορυφές του φάσματος απορρόφησης κolloειδών νανοκρυστάλλων PbS με το μέγεθος που έχει η αντίστοιχη κβαντική τελεία [Cad 2006]. Στο φάσμα (Σχήμα 4.20 a) φαίνεται η καμπύλη απορρόφησης του PbS καθώς και η καμπύλη της δεύτερης παραγώγου της, ενώ στο διάγραμμα παρουσιάζεται η εξάρτηση που εμφανίζουν οι ενεργειακές μεταβάσεις με το μέγεθος ($1/r^2$) όπου r η ακτίνα της κβαντικής τελείας.



Σχήμα 4.20: Φασματοσκοπία απορρόφησης κολλοειδών νανοκρυστάλλων PbS. (a) Ανάλυση της δεύτερης παραγώγου της καμπύλης απορρόφησης και (b) Γράφημα των 7 ενεργειακών μεταβάσεων που εντοπίστηκαν συναρτήσει του λόγου $1/r^2$ όπου r είναι η ακτίνα της κβαντικής τελείας [Cad 2006].

Ωστόσο, στην περίπτωση μας είναι αδύνατο να αξιοποιηθούν τα αποτελέσματα των παραπάνω διαγραμμάτων για να υπολογιστεί το μέγεθος των κβαντικών τελειών που σχηματίζονται πάνω στα υμένα TiO_2 . Ο λόγος είναι η μεγάλη διασπορά μεγέθους των QDs που σχηματίζονται ύστερα από κάθε κύκλο SILAR. Μετά τον κύκλο 5.5 σταματάμε να κάνουμε εμβαπτίσεις διότι το μέγεθος των κβαντικών τελειών αυξάνεται πολύ με αρνητικά αποτελέσματα στις εφαρμογές των ηλιακών κυψελίδων. Συγκεκριμένα, η αύξηση του μεγέθους των κβαντικών τελειών PbS συνοδεύεται από περίσσεια θείου που διευκολύνει την οξείδωση [Tan 2010].



Σχήμα 4.21: Η εξέλιξη των φασμάτων απορρόφησης Abs% συναρτήσει του μήκους κύματος διέγερσης ύστερα από την ολοκλήρωση 1, 3, 6 και 9 κύκλων SILAR αλλά και πριν από την ευαισθητοποίηση με CdS για ένα υμένιο τιτανίας με υπόστρωμα P25.

Αντίστοιχα στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζεται η εξέλιξη του φάσματος απορρόφησης του CdS/TiO₂/P25 όπως προέκυψε ύστερα από την καταγραφή των φασμάτων R και T για διαδοχικούς κύκλους SILAR. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και το φάσμα απορρόφησης πριν την ευαισθητοποίηση το οποίο επεκτείνεται σταδιακά προς το ορατό έπειτα από κάθε εμβάπτιση SILAR, ταυτοποιώντας τον σχηματισμό CdS νανοκρυστάλλων με βαθμιαία αυξανόμενο μέγεθος. Οι ευδιάκριτες εξιτονικές κορυφές που συνήθως παρατηρούνται στα κολλοειδή CdS QDs με περιορισμένη κατανομή μεγέθους, δεν μπορούν να εντοπιστούν όταν η εναπόθεση των QDs γίνεται με SILAR υποδηλώνοντας διευρυμένη διασπορά μεγεθών. Η κορυφή απορρόφησης του CdS/TiO₂ φτάνει τα 585nm μετά την ολοκλήρωση του 9^{ου} κύκλου, τιμή που είναι αρκετά κοντά σε αυτή που αναμένεται για τον ημιαγωγό CdS, του οποίου το ενεργειακό χάσμα όπως έχουμε αναφέρει είναι 2.4 eV. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στον σχηματισμό νανοκρυστάλλων με μέγεθος που υπερβαίνει τα 6nm και πάνω από το οποίο ουσιαστικά σταματάνε τα φαινόμενα κβάντωσης μεγέθους για το CdS [Kou 2010, B]. Ωστόσο, μια σημαντική αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων CdS μπορεί να βγει ως συμπέρασμα από την σταδιακή μετατόπιση της κορυφής απορρόφησης προς το υπέρυθρο ύστερα από κάθε εμβάπτιση SILAR. Η συμπεριφορά αυτή είναι ενδεικτική των αδύναμων φαινομένων κβάντωσης μεγέθους για τους νανοκρυστάλλους CdS με διαμέτρους λίγο μικρότερες από 6nm.

Συμπεράσματα

Σ' αυτή την εργασία μελετήθηκαν οι κβαντικές τελείες σουλφιδίων PbS και CdS ως ευαισθητοποιητές σε μεσοπορώδη υποστρώματα TiO_2 χρησιμοποιώντας την μέθοδο SILAR. Από την μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας διάχυτης ανακλαστικότητας-διαπερατότητας επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός των κβαντικών τελειών στο υπόστρωμα και η τροποποίηση των οπτικών ιδιοτήτων των ευαισθητοποιημένων υμενίων. Όσον αφορά τις κβαντικές τελείες PbS, τα υποστρώματα τιτανίας που εξασφαλίζουν την μεγαλύτερη απορρόφηση ακτινοβολίας είναι τα υμένα μεγάλου πάχους. Αντιθέτως, τα λεπτότερα υμένα εμφανίζουν μικρότερο μήκος κύματος του κατωφλίου απορρόφησης γεγονός που συνάδει με τον σχηματισμό κβαντικών τελειών PbS μικρότερου μεγέθους σε σχέση με τα υπόλοιπα υποστρώματα. Επίσης οι τιμές των ενεργειακών χάσμάτων απορρόφησης των ευαισθητοποιημένων υμενίων είναι αρκετά μεγάλες σε σχέση με την τιμή E_g του ημιαγωγού PbS και έτσι επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός PbS QDs. Στην περίπτωση των ευαισθητοποιημένων υμενίων CdS βρέθηκε ξανά ότι τα λεπτά υμένα τιτανίας έχουν μικρότερο μήκος κύματος στο κατώφλι απορρόφησης σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υποστρώματα. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα χαρακτηριστικά του υμενίου της τιτανίας (μορφολογία, μέγεθος νανοσωματιδίων, πολυμορφισμός) έχουν μια μικρή επίδραση στα μεγέθη των QDs κάτι που παρατηρήθηκε και στα υμένα PbS. Επίσης παρατηρούμε ότι αντίθετα με τη θεωρία, το ενεργειακό χάσμα των κβαντικών τελειών του CdS έχει λίγο χαμηλότερη τιμή από το ενεργειακό χάσμα του συμπαγούς κρυσταλλικού υλικού. Αυτό σημαίνει πως τα QDs που σχηματίζονται έχουν μεγάλο μέγεθος, ενώ η παραπάνω διαφορά πιθανόν να οφείλεται σε ενδοχασματικές καταστάσεις λόγω ατελειών στην δομή του νανοκρυστάλλου CdS. Επιπλέον, από τη σύγκριση ευαισθητοποιημένων υμενίων αναφοράς (υάλινων πλακιδίων) και υμενίων τιτανίας με PbS συμπεραίνουμε ότι η πορώδης μορφολογία της τιτανίας εξασφαλίζει υψηλότερο ποσοστό απορρόφησης ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει την εισχώρηση και πρόσδεση των QDs σε συνολική επιφάνεια που στην πραγματικότητα είναι πολύ μεγαλύτερη από την γεωμετρική της έκταση.

Εν συνεχεία εξετάστηκε η επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα στην σταθερότητα των υμενίων PbS/ TiO_2 και CdS/ TiO_2 . Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας διάχυτης ανακλαστικότητας και διαπερατότητας έδειξαν ότι παρουσιάζονται φαινόμενα επιφανειακής οξειδωσης, τα οποία είναι εντονότερα για τα PbS QDs, με αποτέλεσμα τα ευαισθητοποιημένα υμένα να αλλοιώνονται όταν μένουν εκτεθειμένα στην υγρασία και το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Για την ακρίβεια, λαμβάνοντας υπόψιν τα φάσματα απορρόφησης μετά από παρατεταμένη έκθεση των δειγμάτων στο περιβάλλον, η δραματική καταστροφή του υμενίου λόγω οξειδωσης συμβαίνει μέσα σε λίγα λεπτά και συνεχίζεται σε μικρότερο βαθμό για λίγες ώρες ενώ από εκεί και πέρα δεν συμβαίνουν αξιοσημείωτες περαιτέρω αλλοιώσεις του υλικού και διαφοροποιήσεις στα φάσματα. Έτσι συστήνεται η φύλαξη όλων των υμενίων σε ξηραντήρα υπό συνθήκες κενού ενώ είναι απαραίτητη και η τοποθέτηση ενός προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια των υμενίων PbS/ TiO_2 ούτως ώστε να είναι δυνατή η χρήση τους σε ηλιακές κυψελίδες.

Προκειμένου να εντοπιστούν οι κβαντικές τελείες πάνω στα ευαισθητοποιημένα δείγματα πραγματοποιήθηκε η εξέτασή τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM) όπου παρατηρήθηκε ότι η επιφανειακή τραχύτητα της επιφάνειας του υμενίου αυξάνει προοδευτικά ύστερα από κάθε κύκλο διαδοχικής εναπόθεσης των CdS QDs. Αυτό συμβαίνει επειδή μετά από κάθε SILAR σχηματίζονται ολόένα και μεγαλύτερα CdS QDs τα οποία καλύπτουν ομοιογενώς την επιφάνεια του υμενίου. Δυστυχώς όμως δεν ήταν δυνατό να

προσδιοριστούν οι κβαντικές τελείες από την μικροσκοπία AFM και να διευκρινιστεί το μέγεθος τους.

Ο σχηματισμός κβαντικών τελειών στην επιφάνεια διοξειδίου του τιτανίου μέσω της μεθόδου SILAR εξακριβώθηκε και με την εφαρμογή φασματοσκοπίας συντονισμού Raman στα διάφορα ευαισθητοποιημένα δείγματα. Το υπόστρωμα από απλό γυαλί μικροσκοπίου εμφάνισε την υψηλότερη ένταση σήματος στην συχνότητα διαμήκους οπτικού τρόπου ταλάντωσης 1 LO του PbS σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα και από αυτό συμπεραίνουμε πως είτε διαθέτει μεγαλύτερη ποσότητα κβαντικών τελειών είτε σχηματίζονται νανοκρύσταλλοι μεγαλύτερου μεγέθους. Η κορυφή 2 LO δεν ήταν δυνατόν να εντοπιστεί ξεκάθαρα καθώς βρίσκεται σε επικάλυψη με ισχυρή κορυφή του ρουτηλίου της τιτανίας. Επειδή η συγκέντρωση των κβαντικών τελειών στα υμένια τιτανίας επηρεάζει γενικότερα τα φάσματα Raman, πραγματοποιήθηκε η μελέτη 2 σημείων, ενός σκούρου κόκκινου και ενός πιο ανοιχτόχρωμου, πάνω σε ένα ευαισθητοποιημένο με PbS υπόστρωμα από απλό γυαλί μικροσκοπίου. Όπως αναμενόταν το φάσμα της σκουρόχρωμης περιοχής εμφανίζει υψηλότερη ένταση της κορυφής 1 LO και συνεπώς το χρώμα της ακτινοβολούμενης περιοχής είναι ενδεικτικό της συγκέντρωσης των QDs. Όσον αφορά τα υμένια CdS/TiO₂ εντοπίστηκε ότι εμφανίζουν φωτοδιάβρωση η οποία επιδεινώνεται παρουσία οξυγόνου και έτσι κρίνεται απαραίτητη η τοποθέτησή τους σε κυψελίδα κενού κατά την διάρκεια καταγραφής του φάσματος Raman. Επιπλέον η διευρυμένη κορυφή 1LO των CdS QDs σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή του ημιαγωγού CdS καθώς και η ασυμμετρία που εμφανίζει επιβεβαιώνει την παρουσία μιας ευρείας κατανομής μεγέθους νανοκρυστάλλων CdS και την απουσία ισχυρών φαινομένων φωνονιακού περιορισμού.

Τέλος, βρέθηκε ότι το μέγεθος των κβαντικών τελειών μπορεί να ρυθμιστεί ικανοποιητικά αλλάζοντας τους κύκλους εναπόθεσης SILAR. Ωστόσο ύστερα από κάθε κύκλο SILAR, το μέγεθος των σχηματιζόμενων κβαντικών τελειών δεν λαμβάνει μια συγκεκριμένη τιμή αλλά παρουσιάζει μεγάλη διασπορά. Τα υμένια PbS/TiO₂ επιδεικνύουν έντονη διακύμανση στο ενεργειακό τους χάσμα, με εύρος που εκτείνεται από το ορατό έως το NIR, εξαιτίας των εμφανών φαινομένων κβάντωσης μεγέθους των PbS QDs λόγω της μεγάλης εξιτονικής ακτίνα Bohr του υλικού. Αντιθέτως, η οπτική απορροφητικότητα των υμενίων CdS/TiO₂ μπορεί να ρυθμιστεί για ένα περιορισμένο εύρος στο ορατό κομμάτι του φάσματος γεγονός που οφείλεται στην μικρή ακτίνα Bohr των CdS QDs η οποία εμποδίζει την πλήρη αξιοποίηση των φαινομένων κβάντωσης μεγέθους για την βέλτιστη συλλογή του φωτός.

Προοπτικές

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε αναλυτικά η φασματοσκοπική μελέτη των ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες PbS και CdS υμενίων τιτανίας. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ελέγχοντας τις παραμέτρους της εναπόθεσης με την τεχνική SILAR, μπορούμε να ρυθμίσουμε τόσο το μέγεθος όσο και τις ιδιότητες των κβαντικών τελειών. Παρ' όλα αυτά όμως τα υμένια PbS και CdS QDs εμφανίζουν προβλήματα όσον αφορά την χρήση τους ως φωτοηλεκτρόδια σε ηλιακές κυψελίδες επειδή παρουσιάζουν ασταθή συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα το PbS οξειδώνεται αυθόρμητα με την πάροδο του χρόνου όταν μένει εκτεθειμένο στο οξυγόνο και στην υγρασία της ατμόσφαιρας ενώ το CdS υφίσταται φωτοχημική διάβρωση. Για όλους αυτούς τους λόγους η μελλοντική ερευνητική δραστηριότητα στρέφεται στην τοποθέτηση προστατευτικών στρωμάτων πάνω από τα ευαισθητοποιημένα υμένια τα οποία θα προστατεύουν τις ηλιακές κυψελίδες από κάθε είδους διάβρωση και θα συντελούν στην βελτιστοποίηση της λειτουργίας τους. Σαν τέτοια στρώματα έχουν προταθεί η άμορφη τιτανία (amorphous-TiO₂) και ο θειούχος ψευδάργυρος (ZnS). Επιπλέον, γίνονται προσπάθειες παρασκευής του κατάλληλου ηλεκτρολύτη που θα συνδυάζεται ικανοποιητικά με τους περισσότερους νανοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς δίχως να τους καταστρέφει όταν η ηλιακή κυψελίδα ακτινοβολείται.

Η δυνατότητα που δίνουν οι ημιαγωγοί κβαντικών τελειών για ρύθμιση του ενεργειακού τους χάσματος, ανοίγει νέους ορίζοντες στην κατασκευή ευαισθητοποιητών πολλαπλών στρωμάτων ή υβριδικών υλικών που θα εξασφαλίζουν την μέγιστη δυνατή απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δομές (πυρήνα)φλοιού [(core)shell] με διάφορους συνδυασμούς ημιαγωγών και με καλύτερο το (CdSe)/CdS. Οι δομές αυτές παρασκευάζονται με μια παραλλαγή της τεχνικής SILAR και έχουν δώσει μέχρι τώρα τις καλύτερες αποδόσεις σε ηλιακές κυψελίδες. Τέτοιες δομές μπορούν να συνδυαστούν με διάφορα υποστρώματα τιτανίας συμπεριλαμβανομένων των νανοσωλήνων τιτανίας σε τιτάνιο που παρασκευάζονται με τεχνικές ηλεκτροχημικής ανοδείωσης. Τον τελευταίο χρόνο το εργαστήριο Φωτοοξειδοαναγωγικής Μετατροπής και Αποθήκευσης της Ηλιακής Ενέργειας έχει επιφέρει την ανάπτυξη τέτοιων νέων φωτοηλεκτροδίων με παράλληλη διάταξη νανοσωλήνων τιτανίας, ελεγχόμενη διάμετρο 50-150 nm και πάχος υμενίου 2-30 μm. Αυτά τα υμένια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοηλεκτρόδια σε ηλιακές κυψελίδες με πλεονεκτήματα σε σχέση με τα νανοκρυσταλλικά υμένια: α) την ρύθμιση του πορώδους, β) την μείωση της επανασύνδεσης φορέων λόγω της αποφυγής των ηλεκτρονιακών παγίδων που υπάρχουν στα όρια των νανοκρυσταλλικών κόκκων και γ) της κατευθυντικής διάχυσης των ηλεκτρονίων στη διεύθυνση των νανοσωλήνων.

Πηγές

- [And 2002] (P. A. Anderson, F. R. Keene, T. J. Meyer, J. A. Moss, G. F. Strouse, J. A. Treadway), *Dalton Trans.*, (2002) 3820.
- [Bak 2009] (David R. Baker, Prashant V. Kamat), *Photosensitization of TiO₂ Nanostructures with CdS Quantum Dots: Particulate versus Tubular Support Architectures*, *Adv. Funct. Mater.*, **19** (2009) 805-811.
- [Bar 2003] (A. V. Baranov, Yu. P. Rakovich, J. F. Donegan, T. S. Perova, R. A. Moore, D. V. Talapin, D. V. Talapin, Y. Masumoto, I. Nabiev), *Effect of ZnS shell thickness on the phonon spectra in CdSe quantum dots*, *Physical Review B*, **68** (2003) 165306.
- [Bat 2000] (Y. Batonneau, C. Bremard, J. Laureyns, J. C. Merlin), *Microscopic and imaging Raman scattering study of PbS and its photo-oxidation products*, *J. Raman Spectrosc.*, **31** (2000) 1113-1119.
- [Bec 1839] (E. Becquerel), *C. R. Acad. Sci.*, **9** (1839) 145.
- [Cad 2006] (Ludovico Cademartiri, Erica Montanari, Gianluca Calestani, Andrea Migliori, Antonietta Guagliardi, Geoffrey A. Ozin), *Size-Dependent Extinction Coefficients of PbS Quantum Dots*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 10337-10346.
- [Dab 1997] (B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi), *(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites*, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 9463-9475.
- [Fer 2003] (J. R. Ferraro, N. Nakamoto), *Introductory Raman Spectroscopy* (2003).
- [Fil 1999] (A. Fillinger, B. A. Parkinson), *The Adsorption Behavior of a Ruthenium-Based Sensitizing Dye to Nanocrystalline TiO₂ Coverage Effects on the External and Internal Sensitization Quantum Yields*, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 4559-4564.
- [Gra 2004] (Michael Grätzel), *Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **164** (2004) 3-14.
- [Gun 2008] (S. Günes, N. S. Sariciftci), *Hybrid solar cells*, *Inorganica Chimica Acta*, **361** (2008) 581-588.
- [Gur 1938] (R. W. Gurney, N. F. Mott), *Proc. R. Soc. Lond. A*, **164** (1938) 151.
- [Hay 1978] (W. Hayes, R. Loudon), *Scattering of Light by Crystals* (1978).
- [HJ Lee 2008] (Hyo Joong Lee, Jun-Ho Yum, H. C. Leventis, S. M. Zakeeruddin, S. A. Haque, P. Chen, Sang Il Seok, M. Gratzel, Md. K. Nazeeruddin), *CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Exceeding Efficiency 1% at Full-Sun Intensity*, *The Journal of Physical Chemistry*, **112** (2008) 11600-11608.
- [HJ Lee 2009, A] (HyoJoong Lee, Mingkui Wang, Peter Chen, Daniel R. Gamelin, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Grätzel, Md. K. Nazeeruddin), *Efficient CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Prepared by an Improved Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process*, *Nano Letters*, **9** (2009) 4221-4227.
- [HJ Lee 2009, B] (HyoJoong Lee, Henry C. Leventis, Soo-Jin Moon, Peter Chen, Seigo Ito, Saif A. Haque, Tomas Torres, Frank Nuesch, Thomas Geiger, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Grätzel, Md. Khaja Nazeeruddin), *PbS and CdS Quantum Dot-Sensitized Solid-State Solar Cells: "Old Concepts, New Results"*, *Adv. Funct. Mater.*, **19** (2009) 1-8.
- [HJ Lee 2009, C] (HyoJoong Lee, P. Chen, Soo-Jin Moon, F. Sauvage, K. Sivula, T. Bessho, D. R. Gamelin, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, Sang Il Seok, M. Gratzel, Md. K. Nazeeruddin), *Regenerative PbS and CdS Quantum Dot Sensitized Solar Cells with a Cobalt Complex as Hole Mediator*, *Langmuir*, **25** (2009) 7602-7608.

- [Hod 2008] (Gary Hodes), *Comparison of Dye- and Semiconductor-Sensitized Porous Nanocrystalline Liquid Junction Solar Cells*, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008), 17778–17787.
- [Iw. Mor 2009] (Iwan Moreels, Karel Lambert, Dries Smeets, David De Muyenck, Tom Nollet, José C. Martins, Frank Vanhaecke, André Vantomme, Christophe Delerue, Guy Allan, Zeger Hens), *Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots*, *ACS Nano*, **3** (2009) 3023–3030.
- [Jan 2010] (Wonho Jang, Daejin Kim, Jaehoon Kim, Byoung Koun Min, Jae-Duck Kim, Ki-pung Yoo), *Uniform Decoration of Linker-Free Quantum Dots onto Mesoporous TiO₂ Using Liquid Carbon Dioxide*, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 4350–4352.
- [Jen 2004] (Friederike Jentoft), *Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy*, *Modern Methods in Heterogeneous Catalysis*, December 2004.
- [Kal 1998] (K. Kalyanasundaram, M. Grätzel), *Coord. Chem. Rev.* **177** (1998) 347.
- [Kan 1996] (Tapio Kanninen, Seppo Lindroos, Jarkko Ihanus, Markku Leskela), *Growth of strongly orientated lead sulfide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique*, *J. Mater. Chem.*, **6** (1996) 161-164.
- [Kan 2001] (Tapio Kanninen), *Studies of Zinc and Lead Chalcogenide Thin Films Grown by SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Technique*, University of Helsinki, Faculty of Science Department of Chemistry, Laboratory of Inorganic chemistry Helsinki, Helsinki 2001.
- [Kel 2001] (C. A. Kelly, G. J. Meyer), *Coord. Chem. Rev.* **211** (2001) 295.
- [Kie 2007] (Thomas Kietzke), *Advances in Optoelectronics*, 2007 (2007) 40285 (15p).
- [Kon 2008] (A. Kongkanand, K. Tvrdy, K. Takechi, M. Kuno, P. V. Kamat), *Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe– TiO₂ Architecture*, *Journal of the American Chemistry Society*, **130** (2008) 4007-4015.
- [Kon 2010, A] (Athanasios G. Kontos), *Co-sensitization of nanostructured titania films by quantum dot chalcogenides and molecular dyes*, Institute of physical Chemistry, NCSR “Demokritos” Greece, 4th Micro and Nano 2010, Athens.
- [Kon 2010, B] (A. G. Kontos, V. Likodimos, E. Vassalou, I. Kapogianni, Y. S. Raptis, C. Raptis, P. Falaras), *Nanostructured titania films sensitized by quantum dot chalcogenides*, *Nanoscale Research Letters*, **6** (2011) 266.
- [Kra 1997] (Todd D. Krauss, Frank W. Wise), *Raman-scattering study of exciton-phonon coupling in PbS nanocrystals*, *Physical Review B*, **55** (1997) 9860-9865.
- [Lon 1977] (D. A. Long), *Raman Spectroscopy*, New York (1977).
- [Mik 2006] (Yuri L. Mikhlin, Alexander S. Romanchenko, Alexander A. Shagaev), *Scanning probe microscopy studies of PbS surfaces oxidized in air and etched in aqueous acid solutions*, *Applied Surface Science*, **252** (2006) 5645–5658.
- [Mor 2008] (I. Mora-Sero, S. Gimenez, T. Moehl, F. Fabregat-Santiago, T. Lana-Villareal, R. Gomez, J. Bisquert), *Factors determining the photovoltaic performance of a CdSe quantum dot sensitized solar cell: the role of the linker molecule and of the counter electrode*, *Nanotechnology*, **19** (2008) 424007 (7pp).
- [Mor 2009] (Iwan Moreels, Karel Lambert, Dries Smeets, David De Muyenck, Tom Nollet, José C. Martins, Frank Vanhaecke, André Vantomme, Christophe Delerue, Guy Allan, Zeger Hens), *Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots*, *ACS Nano*, **3** (2009) 3023–3030.
- [Nas 1998] (C. Nasr, S. Hotchandani, P. V. Kamat), *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4944.
- [Naz 1993] (M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel), *Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes*, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 6382.

- [Naz 2001] (M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel), *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 1613.
- [Noz 2010] (Arthur J. Nozik), *Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics and Solar Fuels*, *Nano Letters*, **10** (2010) 2735–2741.
- [Ohs 1978] (Toshiaki Ohsaka, Fujio Izumi, Yoshinori Fujiki), *Raman Spectrum of Anatase TiO₂*, *J. Raman Spectrosc.*, **7** (1978) 321-324.
- [Oma 1993] (M. Ali Omar), *Elementary Solid State Physics* (1993).
- [Pat 2004] (H. M. Pathan, C. D. Lokhande), *Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method*, *Bull. Mater. Sci.*, **27** (2004) 85-111.
- [Pet 2000] (L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha), *Electrochim. Acta* **45** (2000) 4543.
- [Pla 2002] (R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Grätzel), *Quantum Dot Sensitization of Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells*, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 7578-7580.
- [Pra 2008] (Prashant V. Kamat), *Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters*, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 18737-18753.
- [Reg 1991] (B. O' Regan, M. Grätzel), *A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, *Nature*, **353** (1991) 373.
- [Ril 1992] (D. R. Rillema, C. B. Blanton, R. J. Shaver, D. C. Jackman, M. Boldaji, S. Bundy, L. A. Worl, T. J. Meyer), *Inorg. Chem.* **31** (1992) 1600.
- [Sah 2010] (Satyaprakash Sahoo, A. K. Arora), *Laser-Power-Induced Multiphonon Resonant Raman Scattering in Laser-Heated CdS Nanocrystal*, *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 4199–4203.
- [Sha 2010] (Menny Shalom, Josep Albero, Zion Tachan, Eugenia Martínez-Ferrero, Arie Zaban, Emilio Palomares), *Quantum Dot-Dye Bilayer-Sensitized Solar Cells: Breaking the Limits Imposed by the Low Absorbance of Dye Monolayers*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** (2010) 1134–1138.
- [Shi 1993] (J.J. Shiang, S.H. Risbud, A.P. Alivisatos), *Resonance Raman studies of the ground and lowest electronic excited state in CdS nanocrystals*, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 8432-8442.
- [Sin 2009] (Prمود K. Singh, Kang Wook Kim, Hee-Woo Rhee), *Quantum Dot doped solid polymer electrolyte for device application*, *Electrochemistry Communications*, **11** (2009) 1247-1250.
- [Sir 2005] (L. Sirleto, M. A. Ferrara, L. Moretti, I. Rendina, A. Rossi, E. Santamato, B. Jalali), *Raman Emission in Porous Silicon at 1.5 Micron: a Possible Approach*, *Fibres and Optical Passive Components*, 2005. Proceedings of 2005 IEEE/LEOS Workshop, p. 103 – 108.
- [Smi 2002] (Gregory D. Smith, Steven Firth, Robin J. H. Clark), *First- and second-order Raman spectra of galena PbS*, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 4375-4380.
- [Smi 2010] (Andrew M. Smith, Shuming Nie), *Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties and Band Gap Engineering*, *Accounts of Chemical Research*, **43** (2010) 190-200.
- [Str 2001] (Michael A. Stroschio, Mitra Dutta), *Phonons In Nanostructures* (2001).
- [Syk 2010] (Milan Sykora, Alexey Y. Kuposov, John A. McGuire, Roland K. Schulze, Olexandr Tretiak, Jeffrey M. Pietryga, Victor I. Klimov), *Effect of Air Exposure on Surface Properties, Electronic Structure and Carrier Relaxation in PbSe Nanocrystals*, *ACS Nano*, **4** (2010) 2021-2034.
- [Tac 2007] (Yasuhiro Tachibana, Hitomi Y. Akiyama, Yasuhide Ohtsuka, Tsukasa Torimoto, Susumu Kuwabata), *CdS Quantum Dots Sensitized TiO₂ Sandwich Type Photoelectrochemical Solar Cells*, *Chem. Letters*, **36** (2007) 88-89.
- [Tan 2010] (Jiang Tang, Lukasz Brzozowski, D. Aaron R. Barkhouse, Xihua Wang, Ratan Debnath, Remigiusz Wolowiec, Elenita Palmiano, Larissa Levina, Andras G. Pattantyus-Abraham, Damir Jamakosmanovic, Edward H. Sargent), *Quantum Dot Photovoltaics in the Extreme Quantum Confinement Regime: The Surface-Chemical Origins of Exceptional Air- and Light-Stability*, *ACS Nano*, **4** (2010) 869–878.
- [Tel 1966] (B. Tell, T.C. Damen, S.P.S. Porto), *Raman Effect in Cadmium Sulfide*, *Physical Review*, **144** (1966) 771-774.

- [Tiv 2006] (L. V. Tivota, Thang Ba Hoang, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, J. L. Lensch, L. J. Lauhon), *Low-temperature photoluminescence imaging and time-resolved spectroscopy of single CdS nanowires*, *Applied Physics Letters*, **89** (2006) 053119.
- [Tri 2006] (Juliana C. Tristao, Fabiano Magalhaes, Paola Corio, Maria Terezinha C. Sansiviero), *Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO₂ semiconductor composite*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **181** (2006) 152–157.
- [Vog 1994] (R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller), *Quantum-Sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ Particles as Sensitizers for Various Nanoporous Wide-Bandgap Semiconductors*, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 3183-3188.
- [Wan 2006] (Qiang Wang, Daocheng Pan, Shichun Jiang, Xiangling Ji, Lijia An, Bingzheng Jiang), *A solvothermal route to size- and shape-controlled CdSe and CdTe nanocrystals*, *Journal of Crystal Growth*, **286** (2006) 83–90.
- [YL Lee 2009] (Yuh-Lang Lee, Yi-Siou Lo), *Highly Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Based on Co-Sensitization of CdS/CdSe*, *Adv. Funct. Mater.*, **19** (2009) 604-609.
- [You 2008] (M.Young), *Οπτική και Λέιζερ* (2008).
- [Zah 1991] (D.R.T. Zahn, CH. Maierhofer, A. Winter, M. ReckzUgel, R. Srama, A. Thomas, K. Horn, W. Richter), *The growth of cubic CdS on InP (110) studied in situ by Raman spectroscopy*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9** (1991) 2206-2211.
- [Zhu 2005] (Ke-Rong Zhu, Ming-Sheng Zhang, Qiang Chen, Zhen Yin), *Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO₂ nanocrystal*, *Physics Letters A*, **340** (2005) 220–227.