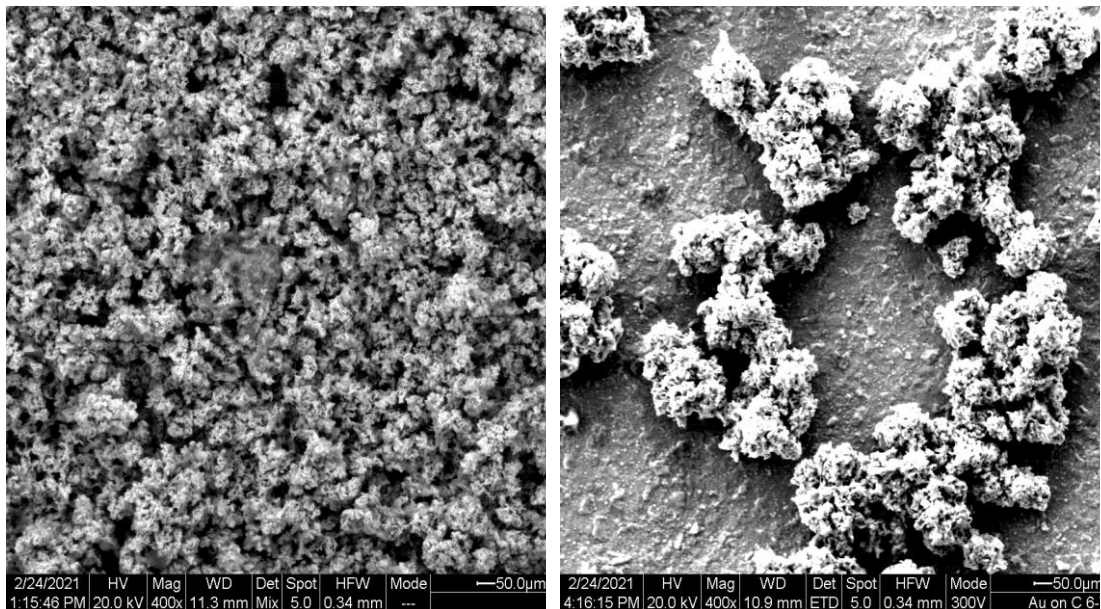




**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.) “ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ”**

**ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ
ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΟΚΕΝΙΩΝ**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΔΡΑΚΟΠΟΥΛΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΣΧΟΛΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Ε.Μ.Π.**

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΚΟΛΛΙΑ
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ**

ΑΘΗΝΑ 2021



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

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.) “ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ”**

ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΟΚΕΝΙΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΔΡΑΚΟΠΟΥΛΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

Διπλωματούχος Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή
Κ. ΚΟΛΛΙΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Κ. ΔΕΡΒΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ
Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2021

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα ερευνητική μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών». Η πειραματική διαδικασία διεξήχθη στα Εργαστήρια Οργανικής Χημείας και Γενικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου. Η μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη της κυρίας Κωνσταντίνας Κόλλια, Καθηγήτριας ΕΜΠ, την οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για τη στήριξη και την υπομονή της και για την ανάθεση της έρευνας ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ.κ. Κωνσταντίνο Δέρβο, Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του ΕΜΠ και Κωνσταντίνο Κορδάτο, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών για την συμμετοχή τους στην Εξεταστική Επιτροπή της μεταπτυχιακής εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά την κυρία Κάρμεν Μυλωνάκου – Κουφουδάκη, Υποψήφια Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών για την υπομονή, την πολύτιμη βοήθεια και τις συμβουλές της κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και την κυρία Ζαμπία Κατσανεβάκη, ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών για τη βοήθεια και τη στήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Μαρία–Μυρτώ Δαρδαβίλα, Μεταδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών και την κυρία Χριστίνα Μιζήθρα, Υποψήφια Διδάκτορα ΕΜΠ για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Ευχαριστώ θερμά τους κ.κ. Νικόλαο Παναγιώτου, Πέτρο Σχοινά και Παναγιώτη Παπανδρέοπουλο, ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών, για τη βοήθεια στον χαρακτηρισμό των δοκιμίων με τις τεχνικές περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) και και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Μαρία–Άννα Γάτου, Υποψήφια Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών για την πολύτιμη βοήθειά της στο χαρακτηρισμό των δειγμάτων με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων X (XRD).

Τέλος, εκφράζω τη βαθύτατη αγάπη και εκτίμηση στην οικογένειά μου και τους φίλους μου για την ενθάρρυνση και τη στήριξή τους στην εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής ερευνητικής εργασίας είναι η ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων με βάση το χαλκογενές του σεληνιούχου καδμίου (CdSe) παρουσία οργανικών ενώσεων, όπως επίσης ο χαρακτηρισμός των ημιαγωγικών επιστρωμάτων, η μελέτη των φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους και η αξιολόγησή τους.

Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων έχει προσελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω του μεγάλου εύρους των εφαρμογών. Σε αυτή τη μεταπτυχιακή εργασία, μελετάται η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της καθοδικής ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Τα λεπτά υμένια απόθεθηκαν πάνω σε υποστρώματα τιτανίου. Τα δυναμικά απόθεσης βασίστηκαν σε γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης. Τα δυναμικά απόθεσης, τα οποία επιλέχθηκαν για το ανόργανο σύστημα CdSe και το υβριδικό σύστημα της φερροκεναλδεΐδης (FcCHO) – σεληνιούχου καδμίου, ήταν -550 mV , -650 mV και -750 mV . Τα δυναμικά απόθεσης, τα οποία επιλέχθηκαν για το υβριδικό σύστημα του φερροκενίου (Fc) και του σεληνιούχου καδμίου, ήταν -450 mV , -550 mV , και -650 mV σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/AgCl/KCl/K₂SO₄). Το ηλεκτρολυτικό λουτρό αποτελείται από $0,2\text{ M CdSO}_4$ και $0,002\text{ M H}_2\text{SeO}_3$. Η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού διατηρήθηκε σταθερή στους $85\text{ }^\circ\text{C}$. Το pH ρυθμίστηκε στο 2,2 και η ταχύτητα ανάδευσης στους 500 rpm.

Αρχικά, αναπτύχθηκαν ανόργανα λεπτά υμένια σεληνιούχου καδμίου, CdSe, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα αναφοράς. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκαν οι οργανικές ενώσεις του φερροκενίου και της φερροκεναλδεΐδης για την ανάπτυξη υβριδικών ημιαγωγικών λεπτών υμενίων. Η προσθήκη των οργανικών ενώσεων είχε ως σκοπό τη βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης. Τα τρία συστήματα συγκρίθηκαν και αξιολογήθηκαν με σκοπό την εύρεση του συστήματος που παρουσιάζει τη βέλτιστη φωτοηλεκτροχημική απόδοση.

Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X (XRD), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), της ανάλυσης της ενεργειακής διασποράς (SEM/EDAX) και προσδιορίστηκε η φωτοηλεκτροχημική απόδοση μέσω της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας (PEC).

Στο θεωρητικό μέρος, παρουσιάστηκαν οι βασικές αρχές της χημείας των ημιαγωγών. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην καθοδική ηλεκτρολυτική απόθεση καθώς είναι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Ακόμα, αναλύθηκαν οι βασικές αρχές και η οργανολογία των φυσικών μεθόδων χαρακτηρισμού των αποθεμάτων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία. Επίσης, αναλύθηκαν εκτενέστατα οι φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες, καθώς ο ρόλος τους στην αξιολόγηση των ημιαγωγικών συστημάτων είναι σημαντικός.

Στο πειραματικό μέρος, παρουσιάζονται η πειραματική διαδικασία, οι πειραματικές συνθήκες καθώς και η προετοιμασία των δοκιμίων. Στα αποτελέσματα, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα, ο χαρακτηρισμός των αποθεμάτων, τα διαγράμματα, οι συγκριτικοί πίνακες, ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων και η προοπτική περαιτέρω έρευνας.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις των υβριδικών ημιαγωγοί βελτιώθηκαν σε σύγκριση με τις φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις των ανόργανων ημιαγωγών. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των υβριδικών ημιαγωγών συστημάτων, οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις των υβριδικών ημιαγωγών παρουσία φερροκενίου ήταν καλύτερες σε σχέση με τους υβριδικούς ημιαγωγούς παρουσία φερροκεναλδεΰδης.

Abstract

The purpose of this master's thesis is the development of hybrid semiconductive systems based on the chalcogenide of cadmium selenide (CdSe) in the presence of organic compounds, the characterization of the semiconductor coatings, the study of photoelectrochemical properties and their evaluation.

Thin film technology has attracted intense research interest due to the wide range of applications. In this master's thesis, the development of thin films by the method of the cathodic electrolytic deposition was researched. Thin films were deposited on titanium substrates. The selection of the deposition potentials (plateau) was based on linear scanning cyclic voltammetry graphs. The deposition potentials for the inorganic semiconductor (CdSe) and the hybrid semiconductor system (CdSe – ferrocene aldehyde, FcCHO) were -550 mV, -650 mV and -750 mV. Deposition potentials selected for the hybrid semiconductor system of cadmium selenide and ferrocene were -450 mV, -550 mV and -650 mV related to the reference electrode (Ag/AgCl/KCl/K₂SO₄). The electrolytic bath consisted of 0,2 M CdSO₄ and 0,002 M H₂SeO₃. The temperature of the electrolytic bath was kept constant at 85 °C during the experimental process. The pH was adjusted at 2,2 and the cathode's rotation velocity at 500 rpm.

Initially, inorganic thin films of cadmium selenide were developed that were used as reference samples. Subsequently, the organic compounds of ferrocene aldehyde and ferrocene were used for the development of hybrid semiconductor thin films. The purpose of the addition of the organic compounds is the improvement of the photoelectrochemical performance. The three semiconductor systems were compared and evaluated in order to find the one with the optimal photovoltaic performance.

The samples were characterized by X – ray diffraction (XRD), the Scanning Electron Microscopy (SEM), the Energy Dispersion Analysis (SEM/EDAX) and the calculation of the photoelectrochemical performance by photoelectrochemical cell (PEC).

In the theoretical part, the basic principles of the semiconductor chemistry were presented. The method of the cathodic electrolytic deposition was emphasized, as it is the method used during the experimental process. In addition, the basic principles and the instrumentation of the physical characterization methods of the deposits that were in the experimental procedure. Furthermore, the photoelectrochemical properties were extensively analyzed as their role in evaluation of the semiconductor system is important.

In the experimental part, the experimental process, the experimental conditions as well as the preparation of the substrates were presented. The results showed that the photoelectrochemical performances of the hybrid semiconductors were improved compared to the photoelectrochemical performances of the inorganic semiconductors. Comparing the results of hybrid semiconductor systems, the photoelectrochemical performances of hybrid semiconductors in the presence of ferrocene were better than the photoelectrochemical performances of hybrid semiconductors in the presence of ferrocene aldehyde.

Keywords: thin film technology, cathodic electrolytic deposition, hybrid semiconductor, inorganic semiconductor, metallocenes, ferrocene aldehyde, ferrocene.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

1.1 Γενικά.....	1
1.2 Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων.....	1
1.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	3
1.4 Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών.....	5
1.4.1 Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών στους Ημιαγωγούς.....	6
1.5 Ενεργειακό διάκενο.....	7
1.6 Στατιστική συνάρτηση κατανομής Fermi – Dirac.....	10
1.7 Διάκριση ημιαγωγών.....	13
1.7.1 Ενδογενείς ημιαγωγοί.....	13
1.7.2 Εξωγενείς ημιαγωγοί ή ημιαγωγοί πρόσμιξης.....	16
1.8 Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς πρόσμιξης.....	21
1.9 Διάχυση φορέων.....	23
1.10 Επαφή (Δίοδος) $p - n$	24
1.11 Δίοδος Schottky.....	30
1.12 Επαφή μετάλλου – ημιαγωγού.....	31
1.13 Υβριδικοί ημιαγωγοί.....	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

2.1 Γενικά.....	35
2.2 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο.....	36
2.3 Απορρόφηση της ακτινοβολίας στα φωτοβολταϊκά στοιχεία.....	37
2.4 Φωτόρρευμα.....	39
2.5 Ηλεκτρικά στοιχεία των φωτοβολταϊκών στοιχείων.....	40
2.6 Αξιολόγηση ημιαγωγών για φωτοβολταϊκές διατάξεις.....	43
2.7 Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία.....	44
2.8 Σύγκριση φωτοηλεκτροχημικών και φωτοβολταϊκών στοιχείων.....	45
2.9 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι ελεγχόμενου δυναμικού.....	46
2.91 Κυκλική βολταμμετρία.....	47
2.9.1.1 Οργανολογία.....	48
2.9.1.2 Αρχή της κυκλικής βολταμμετρίας.....	49

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

3.1 Γενικά.....	51
3.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση στοιχείου.....	55
3.3 Ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων.....	55
3.4 Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών.....	59
3.5 Ανόργανο τμήμα υβριδικού ημιαγωγού.....	60
3.5.1 Κάδμιο.....	60
3.5.2 Σελήνιο.....	60

3.5.3 Χαλκογενή του καδμίου.....	61
3.5.3.1 Μηχανισμός ηλεκτρολυτικής αναγωγής του σεληνιούχου καδμίου.....	62
3.6 Οργανικό τμήμα υβριδικού ημιαγωγού.....	66
3.6.1 Ανακάλυψη του φερροκενίου.....	66
3.6.2 Σύνθεση μεταλλοκενίων.....	70
3.6.3 Δεσμοί στα μεταλλοκενία.....	71
3.6.4 Ιδιότητες των μεταλλοκενίων.....	73
3.6.5 Φερροκένιο.....	73
3.6.6 Φερροκεναλδεύδη.....	74

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Γενικά.....	75
4.2 Προετοιμασία των δοκιμίων.....	75
4.3 Διαδικασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης.....	76
4.3.1 Πειραματική διάταξη.....	78
4.3.1.1 Υπόστρωμα.....	78
4.3.1.2 Ηλεκτρόδια.....	80
4.3.1.2.1 Ηλεκτρόδια εργασίας (Working Electrode WE).....	80
4.3.1.2.2 Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode RE).....	81
4.3.1.2.3 Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter Electrode CE).....	83
4.3.1.3 Ηλεκτρολυτική κυψελίδα.....	84
4.3.1.4 Ηλεκτρολυτικό λουτρό.....	84
4.3.1.4.1 Προετοιμασία των ηλεκτρολυτικών λουτρών.....	85
4.3.1.5 Ποτενσιοστάτης.....	88
4.3.1.6 Καταγραφικό.....	89

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

5.1 Γενικά.....	90
5.2 Περίθλαση Ακτίνων X (X – Ray Diffraction XRD).....	90
5.2.1 Οργανολογία.....	92
5.2.2 Παράγοντες επίδρασης στην ορθή εφαρμογή της μεθόδου.....	93
5.2.3 Σύγκριση μεθόδων XRD με XRF.....	95
5.2.4 Εφαρμογές του XRD.....	96
5.3 Μικροσκόπιο Σάρωσης Ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscopy SEM)..	97
5.3.1 Οργανολογία.....	98
5.3.2 Φαινόμενα Αλληλεπίδρασης δέσμης – δείγματος.....	102
5.3.3 Προετοιμασία δείγματος.....	108
5.3.4 Εφαρμογές του Μικροσκοπίου Σάρωσης Ηλεκτρονίων.....	108
5.4 Φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης UV – VIS – NIR (Diffuse Reflectance Spectroscopy UV – VIS – NIR).....	109
5.4.1 Οργανολογία.....	112
5.4.2 Εφαρμογές της διάχυτης ανάκλασης.....	114
5.5 Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα PEC (Photoelectrochemical Cell) – Εκτίμηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης.....	115

5.5.1 Οργανολογία.....	116
------------------------	-----

ΙΙΙ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Γενικά.....	120
6.2 Γράφημα κυκλικής βολταμπερομετρίας (Καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – καθοδικού δυναμικού).....	121
6.3 Ηλεκτρολυτική απόθεση ανόργανου ημιαγωγού CdSe.....	124
6.4 Ηλεκτρολυτική απόθεση ημιαγωγού CdSe παρουσία φερροκεναλδεύδης FCHO (υβριδικός ημιαγωγός CdSe – FCHO).....	139
6.5 Ηλεκτρολυτική απόθεση ημιαγωγού CdSe παρουσία φερροκενίου (υβριδικός ημιαγωγός CdSe – Fe).....	158

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα.....	170
7.2 Συμπεράσματα.....	177
7.3 Προοπτική μελλοντικής έρευνας.....	179

Βιβλιογραφία.....	180
--------------------------	------------

Παράρτημα.....	186
-----------------------	------------

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1: Ημιαγωγοί

1.1 Γενικά

Οι **ημιαγωγοί (Πίνακας 1.1)** αποτελούν μια βασική κατηγορία υλικών χαμηλού κόστους, αξιοπιστίας και αποδοτικότητας ισχύος με ξεχωριστές ιδιότητες. Εξαιτίας των ιδιοτήτων, οι ημιαγωγοί χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως η φωτοβολταϊκή τεχνολογία, οι ηλεκτρονικές διατάξεις, οι αισθητήρες, οι οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, τα λέιζερ, το τρανζίστορ, οι δίοδοι και τα ολοκληρωμένα κυκλώματα. Λόγω του μεγάλου εύρους των εφαρμογών, οι ημιαγωγοί έχουν προσελκύσει το έντονο ενδιαφέρον ερευνητών στη μελέτη των υλικών, στο σχεδιασμό των υλικών, στο σχεδιασμό νέων διατάξεων με βάση τα ημιαγωγιμα υλικά και στη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς.

Πίνακας 1.1: Οι ημιαγωγοί στον περιοδικό πίνακα^[1]

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Rb	Hs	Mt	Ds	Uub							

Λανθανίδες	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ακτινίδες	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Rk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

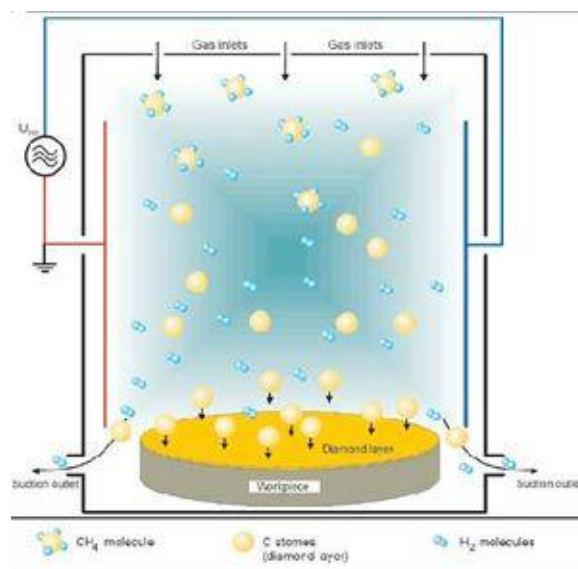
1.2 Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων (Thin – Film technology)

Η ανάγκη για εύρεση καινοτόμων, προηγμένων και «έξυπνων» υλικών με ξεχωριστές ιδιότητες και συμπεριφορά οδήγησε στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων. Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών στη μελέτη διαφόρων υλικών (νανοσωλήνες, πολυμερή κ.ά.) με ξεχωριστές δομές που θα χρησιμοποιηθούν ως προϊόντα απόθεσης. Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων διαδραματίζει πρωταρχικό ρόλο σε αρκετούς τομείς της Επιστήμης και Τεχνολογίας των Υλικών. Τα λεπτά υμένια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλους τομείς όπως η μικροηλεκτρονική, οι αισθητήρες, η οπτοηλεκτρονική, οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, η επιφανειακή κατεργασία, η προστασία των υλικών, τα χημικά ενεργά υλικά (καταλυτικές επικαλύψεις) και η φωτοβολταϊκή τεχνολογία. Ως **λεπτό υμένιο** ορίζεται η ανάπτυξη και η δημιουργία ενός στρώματος στερεών υλικών πολύ μικρού πάχους (~0,1 – 300 μm) πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα. Τα υμένια παρασκευάζονται με απόθεση και χρησιμοποιούνται για να τροποποιήσουν τη λειτουργικότητα ενός στερεού υλικού και του υποστρώματος. Τα στρώματα μπορούν να προστατεύσουν την

επιφάνεια από τη φθορά, τη διάβρωση και να βελτιώσουν τη χημική αντοχή. Οι αποθέσεις ημιαγωγών πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα μπορούν να μεταβάλλουν τις ιδιότητες του νέου υλικού, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, οι μηχανικές ιδιότητες, οι οπτικές ιδιότητες και οι θερμικές ιδιότητες των υλικών. Ο συνδυασμός των υλικών ενδέχεται να βελτιώσει περαιτέρω τις ιδιότητες.^[2]

Τα λεπτά υμένια είναι στρώματα μικρού πάχους. Παρασκευάζονται με τη συμπύκνωση ατόμων, μορίων ή ιόντων ενός υλικού εναπόθεσης. Χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές εναπόθεσης. Οι κυριότερες τεχνικές παρασκευής λεπτών υμενίων είναι:

- Η τεχνική εξαέρωσης υπό κενό
- Η τεχνική εξαέρωσης πλάσματος
- Η τεχνική χημικής απόθεσης υπό ατμούς
- Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση



Εικόνα 1.1: Η τεχνική της παρασκευής λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης^[3].

Τα λεπτά υμένια παρουσιάζουν τα παρακάτω βασικά χαρακτηριστικά. Θα πρέπει:

- Να είναι χημικώς καθαρά ή η χημική σύσταση να ελέγχεται απόλυτα
- Η χημική σύσταση να μην αλλοιώνεται στο περιβάλλον
- Να μην αποκολλώνται εύκολα από το υπόστρωμα
- Να έχουν ομοιόμορφο πάχος
- Να μην παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος αταξιών στο κρυσταλλικό πλέγμα.

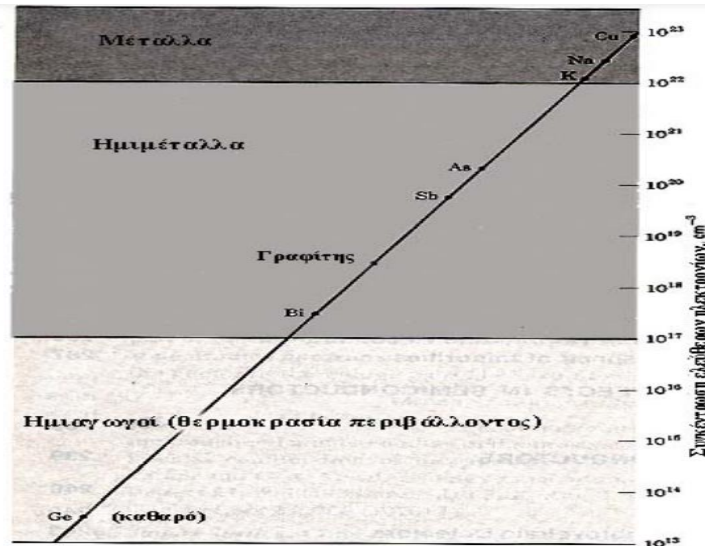
Η παρασκευή των λεπτών υμενίων πραγματοποιείται με διάφορες τεχνικές εναπόθεσης. Όλες αυτές οι τεχνικές εναπόθεσης εκκινούν με ένα στάδιο τυχαίας πυρηνοποίησης. Ακολουθεί η πυρηνοποίηση και η ανάπτυξη των κρυστάλλων. Οι διαδικασίες της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης των κρυστάλλων εξαρτώνται από τις παραμέτρους της εναπόθεσης (θερμοκρασία, χημική σύσταση του υποστρώματος, pH, σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού κ.ά.). Μπορεί να μεταβληθεί η πυρηνοποίηση με βομβαρδισμό ιόντων ή ηλεκτρονίων. Επίσης, οι παράμετροι της εναπόθεσης ενδέχεται να επηρεάσουν σημαντικά τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες

του αναπτυσσόμενου υμενίου (η σύνθεση, το πάχος, η κρυσταλλική δομή, η μορφή, η μικροδομή του υμενίου).⁽²⁾

Η δομή των υμενίων επιλύει σημαντικά προβλήματα. Πρωταρχικό ρόλο διαδραματίζει η επιλογή του υλικού απόθεσης. Απαιτείται ένα υλικό χαμηλού κόστους. Οι ημιαγωγοί είναι υλικά χαμηλού κόστους και μελετώνται εκτενώς στην παρασκευή λεπτών υμενίων. Τα ημιαγωγιμα υλικά παρουσιάζουν χρήσιμες και μοναδικές ιδιότητες. Οι ημιαγωγοί 12^{ης} και 16^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν προσελκύσει έντονα το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών εξαιτίας του μεγάλου εύρους ενεργειακών διακένων. Οι ημιαγωγοί χρησιμοποιούνται σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, διόδους laser, αισθητήρες, φωτοπολλαπλασιαστές, φωτοηλεκτροχημικές διατάξεις, ετεροεπαφές.^[2]

1.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Οι ημιαγωγοί αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία στερεών σωμάτων. Είναι στερεά ιοντικής και ομοιοπολικής κατασκευής με αταξίες στα κρυσταλλικά τους πλέγματα και στερεά μοριακής κατασκευής (άμορφοι, οργανικοί, πολυμερείς ημιαγωγοί) και κατάλληλης μοριακής δομής. Εμφανίζουν ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές τεχνικές εφαρμογές. Ο ηλεκτρικός χαρακτήρας ενός υλικού (αγωγός, ημιαγωγός, υπεραγωγός) εκφράζεται από την **ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα**, σ , την ευκολία ενός υλικού να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Οφείλεται στην ευκολία μετακίνησης φορτισμένων φορέων (ηλεκτρόνια, οπές) προς μια ορισμένη κατεύθυνση με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου. Οι φορείς αγωγιμότητας, οι οποίοι έχουν λαμβάνουν μέρος στη μετακίνηση, έχουν αποδεσμευτεί από τα άτομα που ανήκουν. Οι ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται από τον μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων (ηλεκτρόνια αγωγιμότητας) σε αντίθεση με τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ηλεκτρονίων και τους μονωτές που διαθέτουν ελάχιστα ηλεκτρόνια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών να είναι χαμηλότερη από την αγωγιμότητα των μετάλλων και υψηλότερη από την ηλεκτρική αγωγιμότητα των μονωτών. Καθοριστικός παράγοντας για τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων (ηλεκτρόνια) και η κινητικότητα τους. Η κινητικότητα των ελεύθερων ηλεκτρικών φορέων των μετάλλων είναι μεγαλύτερη από την κινητικότητα των ημιαγωγών στην ίδια θερμοκρασία. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα στην αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Παρακάτω παρατίθενται ένα συγκριτικό διάγραμμα όπου αναπαρίσταται η διαφορά στην συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων μεταξύ των ημιαγωγών και των μετάλλων.^[5-8]



Διάγραμμα 1.1: Συγκέντρωση φορέων αγωγιμότητας για μέταλλα, ημιμέταλλα και ημιαγωγούς^[9]

Η *ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα* σ ορίζεται ως το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{(Εξίσωση 1.1)}$$

όπου ρ : ειδική αντίσταση

Η μονάδα μέτρησης της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι $\frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}$.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι το βασικό κριτήριο στην κατάταξη επιλογής των στερεών υλικών:

- **Μονωτές:** Κεραμικά υλικά ή πολυμερή με χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα η οποία κυμαίνεται από $10^{-10} - 10^{-20} \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}$.
- **Ημιαγωγοί:** Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγίμων υλικών κυμαίνεται μεταξύ των τιμών $10^{-6} - 10^{-4} \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}$. Στα ημιαγωγίμα υλικά συμπεριλαμβάνονται το πυρίτιο, το γερμάνιο, το σεληνιούχο κάδμιο και άλλα υλικά.
- **Αγωγοί:** Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα μέταλλα και τα κράματα με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και οι τιμές ηλεκτρική αγωγιμότητας κυμαίνονται από $10^5 - 10^8 \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}$. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο χαλκός Cu και ο άργυρος Ag.
- **Υπεραγωγοί:** Κάτω από μια ορισμένη θερμοκρασία, οι υπεραγωγοί παρουσιάζουν μηδενική ηλεκτρική αντίσταση. Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υπεραγωγών είναι πολύ υψηλή (μεγαλύτερη από $10^{28} \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}$).

Οι ημιαγωγοί τείνουν να αυξάνουν την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα όταν αυξάνεται η θερμοκρασία σε αντίθεση με τα μέταλλα όπου δεν συμβαίνει το ίδιο.^[5-8]

1.4 Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών

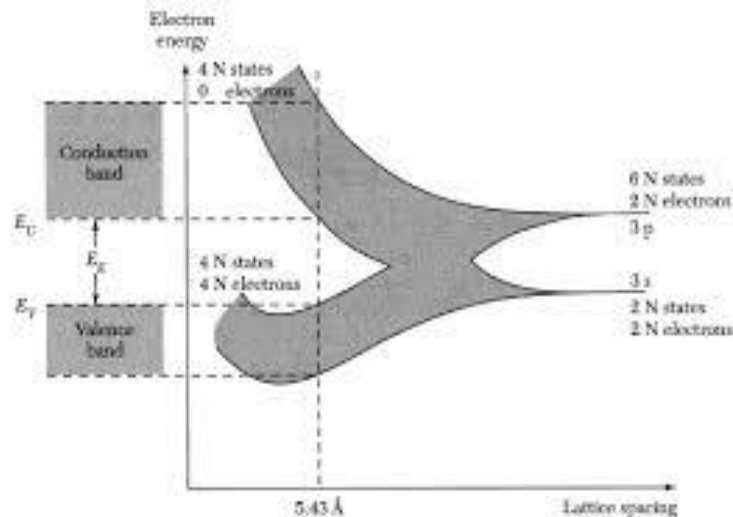
Η *θεωρία των ενεργειακών ζωνών* είναι μια κβαντομηχανική θεωρία, η οποία ερμηνεύει με ικανοποιητικό τρόπο ποιοτικά και ποσοτικά τον μεταλλικό δεσμό. Σύμφωνα με τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών, η αλληλεπίδραση δυο όμοιων ατόμων ενός χημικού στοιχείου (π.χ. λιθίου Li: $1s^2 2s^1$) προς σχηματισμό ενός μορίου προκύπτουν δυο μοριακά τροχιακά. Το ένα μοριακό τροχιακό είναι δεσμικό (σ_{2s}) και ένα αντιδεσμικό τροχιακό (σ_{2s}^*). Το δεσμικό τροχιακό έχει μικρότερη ενέργεια σε σχέση με το αντιδεσμικό τροχιακό. Με αυτόν τον τρόπο, τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων του χημικού αυτού στοιχείου τοποθετούνται με τη μορφή ζεύγους και ανήκουν στο μόριο και όχι στο άτομο.

Στην περίπτωση ένωσης τριών ατόμων προς σχηματισμό ενός μορίου, προκύπτουν τρία μοριακά τροχιακά. Το πρώτο μοριακό τροχιακό διαθέτει ελάχιστη ενέργεια. Στο πρώτο μοριακό τροχιακό, τοποθετούνται δυο ηλεκτρόνια υπό μορφή ζεύγους. Το δεύτερο μοριακό τροχιακό διαθέτει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Το μοριακό αυτό τροχιακό διαθέτει ενδιάμεση ενέργεια και σαφώς υψηλότερη ενέργεια από το πρώτο. Το τρίτο μοριακό τροχιακό διαθέτει υψηλότερη ενέργεια από τα προηγούμενα αλλά παραμένει κενό⁽¹⁰⁾.

Στον μεταλλικό δεσμό, ο αριθμός των ατόμων που αλληλοεπιδρούν είναι πολύ μεγάλος (10^{23} που είναι ίσος με τον αριθμό του Avogadro), όπως επίσης και της ίδιας τάξης αναμένεται να είναι ο αριθμός των μοριακών τροχιακών. Σε τόσο μεγάλο πλήθος μοριακών τροχιακών, η διαφορά της ενέργεια πρέπει να είναι ελάχιστη (κυμαίνεται στα 10^{-22} eV). Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί εύκολα να θεωρηθεί ότι σχηματίζεται μια ζώνη ενέργειας, η οποία είναι συνεχής. Αυτό έχει ως συνέπεια την ελεύθερη μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη μια ενεργειακή στάθμη σε μια άλλη. Η μετάβαση των ηλεκτρονίων δεν απαιτεί την ανταλλαγή μεγάλων ποσών ενέργειας.

Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των μοριακών τροχιακών σε ένα μεταλλικό κρύσταλλο, δημιουργείται από τα μοριακά τροχιακά μια ζώνη ενέργειας με επικαλύψεις τροχιακών του ίδιου είδους με γειτονικά άτομα από τα τροχιακά (δεσμικά, αντιδεσμικά). Οι ενεργειακές ζώνες μπορεί να είναι κενές, πλήρεις ή ημιπληρωμένες ηλεκτρονίων.

Χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα το μαγνήσιο (Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$), τα μοριακά τροχιακά των δυο πρώτων στοιβάδων βρίσκονται κοντά στον πυρήνα των ατόμων και δεν συμμετέχουν σε ικανοποιητικό βαθμό στη δημιουργία των ενεργειακών ζωνών. Για αυτόν το λόγο, οι ενεργειακές ζώνες είναι πολύ στενές αφήνοντας ενεργειακά διάκενα μεταξύ τους. Το ενεργειακό αυτό διάκενο (E_g) ονομάζεται *απαγορευμένη ζώνη*. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα τροχιακά, τα τροχιακά $3s$, $3p$ δημιουργούν διευρυμένες ενεργειακές ζώνες. Η ενεργειακή ζώνη $3s$ είναι η στάθμη που φέρει τα ηλεκτρόνια σθένους και ονομάζεται *ζώνη σθένους* (με ενέργεια της κορυφής της ζώνης σθένους ίση με E_v). Η ζώνη $3p$ είναι κενή ηλεκτρονίων και μπορεί να χαρακτηριστεί ως η *ζώνη αγωγιμότητας* (με ενέργεια του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας ίση με E_c).^[10] Παρακάτω παρατίθεται διάγραμμα για το τρόπο διαμόρφωσης των ενεργειακών ζωνών στο κρύσταλλο πλέγματος του αδάμαντα (**Σχήμα 1.1**).



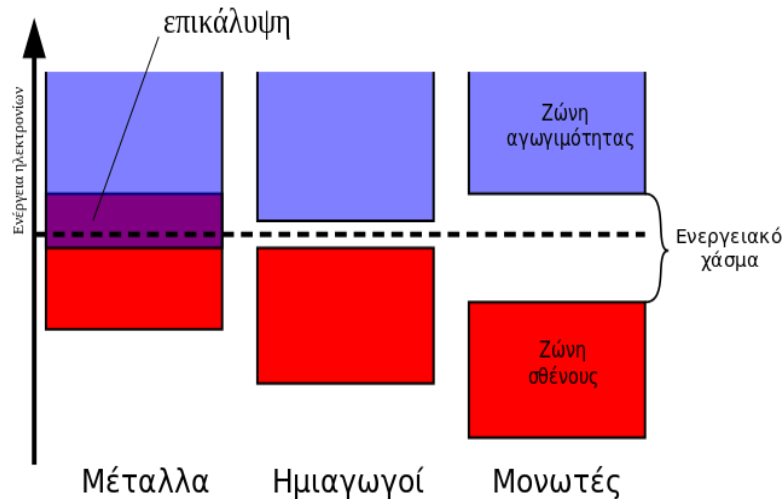
Σχήμα 1.1: Η διαμόρφωση των ενεργειακών ζωνών στο κρύσταλλο πλέγματος αδάμαντα.

1.4.1 Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών στους Ημιαγωγούς

Στους ημιαγωγούς, η ζώνη σθένους είναι πλήρης και η απόσταση μεταξύ των δυο ενεργειακών ζωνών είναι μικρή. Τα ηλεκτρόνια είναι δεσμευμένα και η μετάβαση στη ζώνη αγωγιμότητας είναι δύσκολη διότι απαιτείται ένα σημαντικό ποσό ενέργειας προκειμένου να πραγματοποιηθεί. Με αυτόν το τρόπο, δύναται να ελευθερωθούν κενές θέσεις. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Με αυτόν τον τρόπο, ένα υλικό μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονωτής σε χαμηλές θερμοκρασίες και ως αγωγός σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται *ενδογενείς*. Στην κατηγορία αυτή ανήκει το πυρίτιο και το γερμάνιο.

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, η αγωγιμότητα οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και στην κίνηση των οπών στη ζώνη σθένους. Λόγω της θερμικής δόνηση τα ηλεκτρόνια γειτονικών ατόμων μπορούν να μετατοπιστούν και να συμπληρώσουν τις κενές θέσεις. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι η προσθήκη προσμίξεων μπορεί να μεταβάλλει την ηλεκτρική αγωγιμότητα.^[10]

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ενεργειακό διάκενο (χάσμα). Στην περίπτωση διευρυμένης απαγορευμένης ζώνης, το υλικό είναι μονωτής και δεν μπορεί να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Στην περίπτωση περιορισμένης απαγορευμένης ζώνης, το υλικό συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός. Οι τιμές του ενεργειακού διακένου κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,2 – 2,5 eV σε θερμοκρασία 0K. Οι τιμές του ενεργειακού διακένου στους μονωτές κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 2,5 – 10 eV ενώ στα μέταλλα το ενεργειακό διάκενο είναι μηδενικό.^[10] Παρακάτω παρατίθεται σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών για μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές.

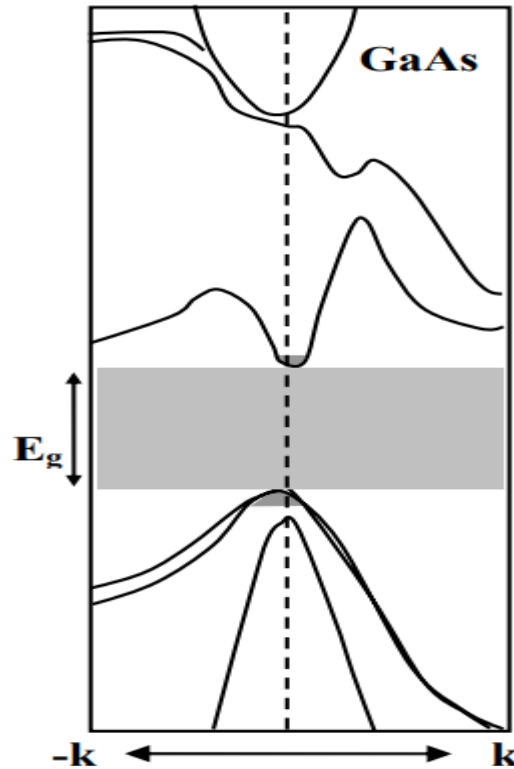


Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών για μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές.

1.5 Ενεργειακό Διάκενο (Energy Band Gap)

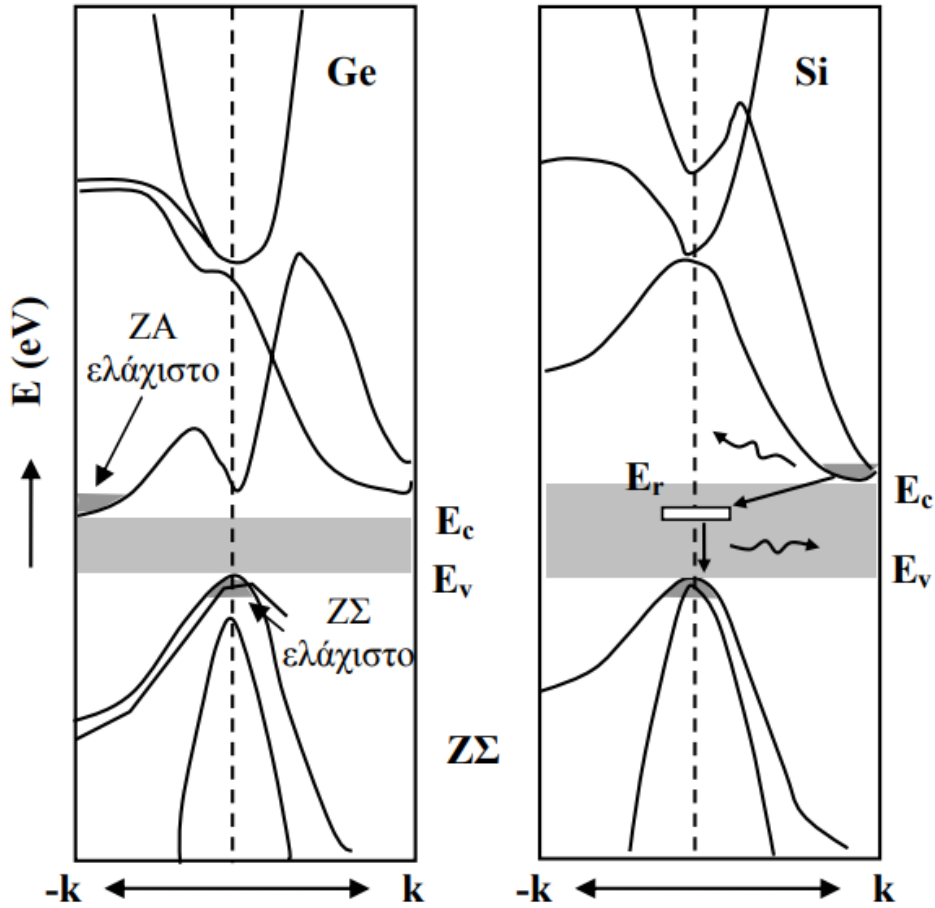
Σημαντική παράμετρος που απεικονίζεται σε ένα ενεργειακό διάγραμμα (Ενέργεια E – κυματαριθμός k) αποτελεί το ενεργειακό διάκενο. Το κυματικό άνυσμα k περιγράφει την κίνηση ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου και ονομάζεται **κυματαριθμός k** . Δεν περιορίζεται σε διακριτές τιμές αλλά έχει άμεση εξάρτηση από την ενέργεια. Όταν ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας E_c (χαμηλότερη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας) και η κορυφή της ζώνης σθένους E_v (υψηλότερη στάθμη της ζώνης σθένους) εμφανίζονται στην ίδια τιμή του κυματικού ανύσματος k , τότε το ενεργειακό διάκενο ονομάζεται **άμεσο** και ο ημιαγωγός ονομάζεται **ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού διακένου**. Σε περίπτωση εμφάνισης διαφορετικής τιμής του κυματικού ανύσματος k , τότε το διάκενο ονομάζεται **έμμεσο** και ο ημιαγωγός ονομάζεται **ημιαγωγός έμμεσου ενεργειακού διακένου**.^[11-13]

Το είδος του ενεργειακού διακένου (άμεσο ή έμμεσο) είναι σημαντικός παράγοντας στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία. Στο άμεσο ενεργειακό διάκενο, μπορεί να απορροφηθεί ένα φωτόνιο και να απελευθερωθεί ένα ηλεκτρόνιο. Οπότε οι μεταβιβάσεις είναι γρηγορότερες σε σχέση με το έμμεσο ενεργειακό διάκενο. Ημιαγωγοί με άμεσο ενεργειακό διάκενο πραγματοποιείται μέσω ακτινοβολίας φωτονίων. Τα φωτόνια διαθέτουν κατάλληλη ενέργεια προκειμένου να διεγερθούν τα ηλεκτρόνια. Η επανασύνδεση των φορέων μειοψηφίας γίνεται ταχύτατα. Αυτό συμβαίνει διότι περιβάλλονται από μεγάλο πλήθος φορέων πλειοψηφίας. Το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe) είναι ημιαγωγός με άμεσο ενεργειακό διάκενο. Η πλειοψηφία των διατάξεων φωτοεκπομπής (LED, δίοδοι laser) χρησιμοποιούν ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού διακένου. Παρακάτω παρατίθεται το ενεργειακό διάγραμμα του αρσενιούχου γαλλίου. Το ενεργειακό διάκενο του αρσενιούχου γαλλίου είναι άμεσο (**Διάγραμμα 1.2**).



Διάγραμμα 1.2: Ενεργειακό διάγραμμα του αρσενιούχου γαλλίου (GaAs) με το άμεσο ενεργειακό διάκενο.^[11]

Στο έμμεσο ενεργειακό διάκενο, ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο βρίσκεται στη χαμηλότερη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας, είναι αδύνατον να επανασυνδεθεί άμεσα με μια οπή στην υψηλότερη στάθμη της ζώνης σθένους επειδή θα μεταβληθεί η ορμή. Αυτή η μεταβολή της ορμής δεν μπορεί να ευνοηθεί από τον νόμο διατήρησης της ορμής. Στους ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού διακένου, τα ηλεκτρόνια και οι οπές δεν επανασυνδέονται άμεσα. Γι' αυτόν τον λόγο, οι επανασυνδέσεις πραγματοποιούνται μέσω ενός κέντρου επανασύνδεσης. Τα κέντρα επανασύνδεσης βρίσκονται εντός της ζώνης απογύμνωσης. Μπορούν να δημιουργηθούν από πλεγματικές ατέλειες. Πρώτα, το ηλεκτρόνιο θα απωλέσει μέρος της ενέργειας και θα δεσμευθεί από το κέντρο επανασύνδεσης. Ταυτόχρονα θα υπάρξει μεταβολή της ορμής. Το ηλεκτρόνιο θα μεταβεί στη ζώνη σθένους όπου θα επανασυνδεθεί με μια οπή. Οι μεταβολές της ενέργειας και ορμής, κατά τη διάρκεια δέσμευσης του ηλεκτρονίου από το κέντρο επανασύνδεσης, μεταβιβάζονται σε πλεγματικές ταλαντώσεις. Στους ημιαγωγούς εμμέσου διακένου, η πιθανότητα εκπομπής φωτονίων είναι μικρή. Υπάρχει συμμετοχή ενός άλλου σωματιδίου, το φωνόνιο, με σκοπό τη διατήρηση της ορμής, αφού ο κυματικός αριθμός k και η ενεργός μάζα μεταβάλλεται. Τα ενεργειακά διαγράμματα του πυριτίου και του γερμανίου παρατίθενται παρακάτω (**Διάγραμμα 1.3**). Όπως παρατηρείται, τα ενεργειακά χάσματα του πυριτίου και του γερμανίου είναι έμμεσα.



Διάγραμμα 1.3: Ενεργειακά διαγράμματα του πυριτίου και του γερμάνιου με το έμμεσο ενεργειακό διάκενο^[11]

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με τις τιμές του ενεργειακού διακένου (E_g) για διάφορα υλικά που εμφανίζουν ημιαγώγιμο χαρακτήρα.

Πίνακας 1.2: Τιμές ενεργειακού διακένου για διάφορα ημιαγώγιμα υλικά^[12]

Χημικό στοιχείο	Ενεργειακό Διάκενο E_g (eV)
Βόριο (B)	1,1
Πυρίτιο (Si)	1,15
Γερμάνιο (Ge)	0,65
Φώσφορος (P)	1,5
Αρσενικό (As)	1,2
Θείο (S)	2,5
Σελήνιο (Se)	1,7
Τελλούριο (Te)	0,36
Ιώδιο (I)	1,25

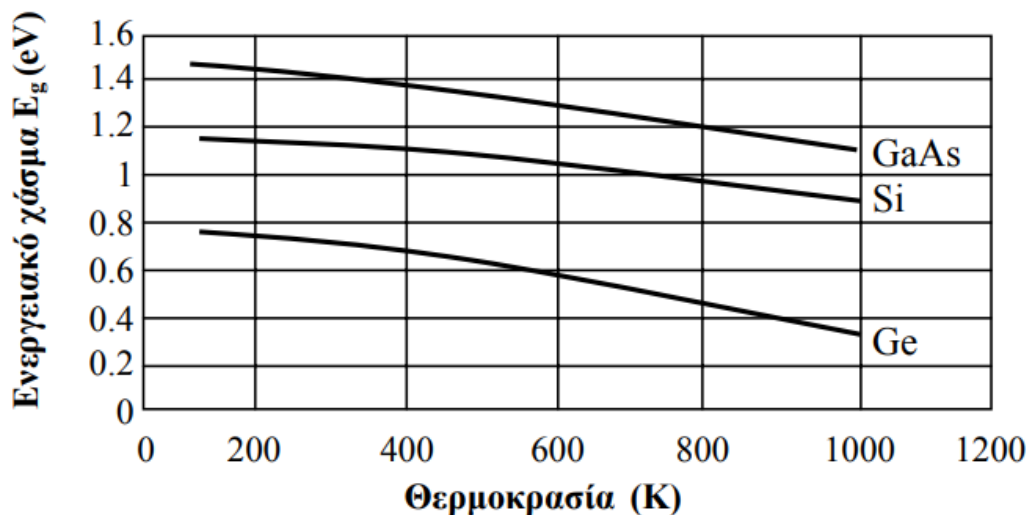
➤ Εξάρτηση του ενεργειακού διακένου από τη θερμοκρασία

Το ενεργειακό διάκενο εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Το ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της θερμικής ενέργειας όπου αυξάνεται με το πλάτος των ατομικών ταλαντώσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της απόστασης μεταξύ των ατόμων. Η αύξηση των διατομικών αποστάσεων μπορεί να οδηγήσει στην ελάττωση του δυναμικού των ηλεκτρονίων του κρυσταλλικού στερεού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στη μείωση του ενεργειακού διακένου. Η τοποθέτηση ενός κρυστάλλου σε σύστημα εφελκυσμού μπορεί να διαμορφώσει τις διατομικές αποστάσεις.^[11-13] Η εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος ενός ημιαγωγού από τη θερμοκρασία δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{(\alpha T^2)}{T+\beta} \quad \text{(Εξίσωση 1.2)}$$

όπου α, β : παράμετροι.

Παρακάτω παρατίθεται διάγραμμα που απεικονίζει την εξάρτηση του ενεργειακού διακένου ενός ημιαγωγού από τη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 1.4: Εξάρτηση του ενεργειακού διακένου από τη θερμοκρασία^[12]

1.6 Στατιστική συνάρτηση κατανομής Fermi – Dirac

Η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων όπου δύναται να υπάρξουν τα ηλεκτρόνια
- Η συνάρτηση κατανομής των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Σε αυτή την περίπτωση, η συνάρτηση κατανομής Maxwell – Boltzmann δεν ισχύει για δυο βασικούς λόγους:

1. Η απαγορευτική αρχή του Pauli. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, η συνάρτηση κατανομής Maxwell – Boltzmann προβλέπει ότι όλα τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τις χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις, ενώ η απαγορευτική αρχή επιτρέπει μόνο ένα ηλεκτρόνιο σε κάθε ενεργειακή κατάσταση. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν όλες τις χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες που μπορούν να διατεθούν. Οι ενεργειακές αυτές στάθμες δεν επαρκούν για όλα τα ηλεκτρόνια. Υπάρχει μια οριακή τιμή ενέργειας E_F όπου πάνω από την οριακή τιμή της ενέργειας Fermi, οι καταστάσεις είναι κενές.
2. Η εξίσωση κατανομής Maxwell – Boltzmann δεν ισχύει εξαιτίας της παραδοχής ότι τα σωματίδια μπορούν να διακριθούν. Δεν μπορούν να διακριθούν τα σωματίδια μεταξύ τους. Οι επικαλυπτόμενες κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σε ένα σύστημα όπως το μέταλλο καθιστούν τα ηλεκτρόνια μη διακρίσιμα ⁽¹⁴⁾.

Η συνάρτηση της στατιστικής κατανομής συμφωνεί και απορρέει από την απαγορευτική αρχή. Η παραδοχή της μη διακρισιμότητας των σωματιδίων είναι σε ισχύ. Η κατανομή αυτή ονομάζεται **κατανομή Fermi – Dirac** και καθορίζει την πιθανότητα κατάληψης της στάθμης ενέργειας E από ηλεκτρόνια και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad \text{(Εξίσωση 1.3)}$$

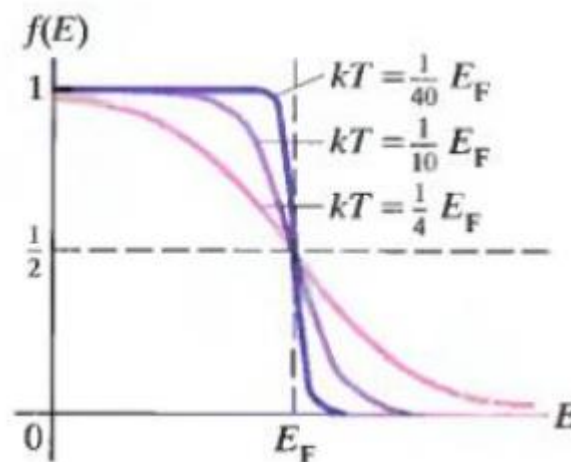
όπου $F(E)$: η συνάρτηση Fermi – Dirac

T : απόλυτη θερμοκρασία (K)

k : σταθερά Boltzmann

E : Ενέργεια.

Η μεταβλητή E_F ονομάζεται **στάθμη Fermi ή ενέργεια Fermi** και οι παρακάτω καμπύλες αποδίδουν γραφικά τη συνάρτηση κατανομής Fermi – Dirac (**Διάγραμμα 1.5**).



Διάγραμμα 1.5: Γραφική απεικόνιση της συνάρτησης κατανομής Fermi – Dirac για διαφορετικές θερμοκρασίες ⁽¹⁴⁾

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- $E = E_F$: ο εκθέτης μηδενίζεται και η συνάρτηση Fermi $F(E) = 1/2$.
- $E < E_F$: ο εκθέτης γίνεται αρνητικός και η συνάρτηση Fermi $F(E) > 1/2$. Η καμπύλη προσεγγίζει την τιμή 1 πολύ γρήγορα.
- $E > E_F$: ο εκθέτης γίνεται θετικός και η συνάρτηση Fermi $F(E) < 1/2$. Η καμπύλη προσεγγίζει την τιμή μηδέν πολύ γρήγορα.
- Το σχήμα εξαρτάται από τον λόγο $\frac{E_F}{kT}$. Για μικρές θερμοκρασίες, ο λόγος $\frac{E_F}{kT}$ γίνεται πολύ μεγάλος. Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες, οι αλλαγές γίνονται λιγότερο απότομα. Για $T = 0$, όλες οι ενεργειακές καταστάσεις ($E < E_F$) είναι πλήρεις από ηλεκτρόνια, ενώ για ενεργειακές καταστάσεις ($E > E_F$), οι ενεργειακές στάθμες είναι κενές.^[14]

Το πλήθος των ηλεκτρονίων σε μια δεδομένη περιοχή ενέργειας $E+dE$ δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$d_{ne} = \rho_E * d_E \quad (\text{Εξίσωση 1.4})$$

όπου

ρ_E : η συνάρτηση η οποία εκφράζει το πλήθος των ενεργειακών καταστάσεων μέσα στην περιοχή ενέργειας $E+dE$.

Η συνάρτηση ρ_E μπορεί να εκφραστεί από την παρακάτω σχέση:

$$\rho_E = f(E) * N(E) \Rightarrow \rho_E = f(E) * N(E) * d_E \quad (\text{Εξίσωση 1.5})$$

όπου

$f(E)$: το πλήθος των ενεργειακών καταστάσεων μέσα στην περιοχή $E+dE$

$N(E)$: η πιθανότητα κατάληψης των ενεργειακών σταθμών.

Η συνάρτηση $N(E)$ δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$N_C(E) = \frac{4\pi(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E-E_C}}{h^3} \quad \text{όταν } E \geq E_C \quad (\text{Εξίσωση 1.6})$$

$$N_V(E) = \frac{4\pi(2m_p^*)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E_V-E}}{h^3} \quad \text{όταν } E \leq E_V \quad (\text{Εξίσωση 1.7})$$

όπου

m_n^* : η ενεργός μάζα ηλεκτρονίου

m_p^* : η ενεργός μάζα οπής

h : η σταθερά του Planck

E_V : η ενέργεια στη ζώνη σθένους

E_C : η ενέργεια στη ζώνη αγωγιμότητας

$N_C(E)$: η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας

$N_V(E)$: η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων στη ζώνη σθένους.^[14]

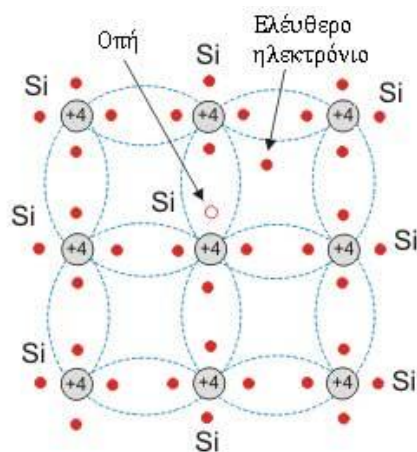
1.7 Διάκριση Ημιαγωγών

Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τους ενδογενείς ημιαγωγούς και τους εξωγενείς ημιαγωγούς. Όλοι οι ημιαγωγοί θεωρούνται ενδογενείς εκτός αν υπάρχει πιθανότητα ύπαρξης κάποιας πρόσμιξης που θα έχει άμεση επίδραση στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού (συνήθως άτομα των χημικών στοιχείων της 3^{ης} και 5^{ης} ομάδας του Περιοδικού Πίνακα).

1.7.1 Ενδογενείς Ημιαγωγοί

Θεωρώντας έναν κρύσταλλο από καθαρό ημιαγωγό πυριτίου Si. Όπως είναι γνωστό, κάθε άτομο διαθέτει τέσσερα εξωτερικά ηλεκτρόνια. Το κάθε ηλεκτρόνιο συμμετέχει σε κάποιο ομοιοπολικό δεσμό μαζί με ένα άλλο ηλεκτρόνιο κάποιου γειτονικού ατόμου. Το κάθε άτομο συνδέεται με τέσσερις δεσμούς με τέσσερα γειτονικά άτομα. Αυτό συνεπάγεται στην ύπαρξη ενός ισχυρού κρυσταλλικού πλέγματος.

Στην κατάσταση ισχυρού πλέγματος, όλα τα ηλεκτρόνια δεσμεύονται. Αυτό έχει ως συνέπεια τον μηδενισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Σε περίπτωση πρόσπτωσης αυξημένης ποσότητας ενέργειας σε κάποιο από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια ενός ατόμου, αυτό συνεπάγεται με τη διάσπαση («σπάσιμο») ενός ομοιοπολικού δεσμού και την απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου, το οποίο ονομάζεται *ελεύθερο ηλεκτρόνιο*. Το γεγονός αυτό δίνει την εντύπωση ότι η κενή θέση μετατοπίστηκε προς το ηλεκτρόνιο. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί στην ύπαρξη ενός ξεχωριστού σωματιδίου με φορτίο αντίθετο από το φορτίο του ηλεκτρονίου. Το σωματίδιο αυτό ονομάζεται *οπή*. Είναι σωματίδιο με δική του ξεχωριστή υπόσταση (**Σχήμα 1.3**).^[15-17]



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση ενός ενδογενούς ημιαγωγού (πυρίτιο Si)^[18]

Στον κρύσταλλο ενός ενδογενούς ημιαγωγού, συνυπάρχουν δυο ειδών ελεύθερα σωματίδια με αντίθετο φορτίο. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να μετακινηθούν με την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές συμβάλλουν στην αγωγιμότητα του κρυστάλλου. Επειδή αυτοί οι φορείς αγωγιμότητας δημιουργήθηκαν μόνοι τους στον ίδιο κρύσταλλο, ο ημιαγωγός αυτός καλείται *ενδογενής*. Από τη διαδικασία της γένεσης των φορέων της αγωγιμότητας, η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των οπών θα είναι ίσες:

$$n = p = n_i \quad (\text{Εξίσωση 1.8})$$

Η συγκέντρωση των φορέων αγωγιμότητας στον ενδογενή ημιαγωγό ονομάζεται *ενδογενή συγκέντρωση* n_i . Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με τιμές της ενδογενούς συγκέντρωσης για τους ενδογενείς ημιαγωγούς του πυριτίου, του γερμανίου και του αρσενιούχου γαλίου σε μια σταθερή θερμοκρασία (300K).

Πίνακας 1.3: Ενδογενή συγκέντρωση ημιαγωγών στους 300K^[11]

Χημικό στοιχείο	Ενδογενή συγκέντρωση (στους 300 K)
Πυρίτιο (Si)	$1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
Γερμάνιο (Ge)	$2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
Αρσενιούχο γάλιο (GaAs)	$2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$

❖ Ενέργεια Fermi και συγκέντρωση των φορέων σε έναν ενδογενή ημιαγωγό

Η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων (τα ηλεκτρόνια που διαθέτουν ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια Fermi) σε μια δεδομένη περιοχή ενέργειας dE υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} \rho(E) dE = \int_{E_C}^{\infty} N_C * f(E) dE \quad (\text{Εξίσωση 1.9})$$

Σε περίπτωση $E \geq E_C$ τότε θα ισχύει $E - E_F \gg kT$ οπότε χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση:

$$\frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \cong e^{-(E-E_F)/kT} \quad (\text{Εξίσωση 1.10})$$

Οπότε το πλήθος των ηλεκτρονίων εντός της ζώνης αγωγιμότητας υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} \frac{4\pi(2m_n^*)}{h^3} (E - E_C)^{1/2} * e^{-(E-E_F)/kT} dE \quad (\text{Εξίσωση 1.11})$$

Επιλύοντας την παραπάνω εξίσωση (1.11), λαμβάνεται το παρακάτω αποτέλεσμα

$$n_e = N_C e^{-(E-E_F)/kT} \quad (\text{Εξίσωση 1.12})$$

όπου

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{Εξίσωση 1.13})$$

N_C : η ενεργός πυκνότητα των ενεργειακών σταθμών της ζώνης αγωγιμότητας

n_e : το πλήθος των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας.

Το πλήθος των ενεργειακών καταστάσεων κάτω από την ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους E_V υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$N(E) = \gamma (E_V - E)^{1/2} \quad (\text{Εξίσωση 1.14})$$

Αφού η συνάρτηση Fermi $F(E)$ για ένα ηλεκτρόνιο είναι $F(E)$ τότε η συνάρτηση Fermi για μια οπή είναι $1 - F(E)$. Η οπή είναι μια κενή ενεργειακή κατάσταση στη ζώνη σθένους.

$$1 - F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{E-E_F}{kT}}}{1 + e^{-\frac{E-E_F}{kT}}} \approx e^{(E_F-E)/kT} \quad (\text{Εξίσωση 1.15})$$

Η παραπάνω σχέση (1.15) θα ισχύσει εφόσον θεωρηθεί ότι για $E \leq E_V$ ισχύει $E_F - E \gg kT$.

Τελικά προκύπτει η παρακάτω σχέση που υπολογίζει την συγκέντρωση των οπών n_h

$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} \gamma(E_V - E)^{1/2} * e^{(E_F-E)/kT} dE \quad (\text{Εξίσωση 1.16})$$

Επιλύοντας το παραπάνω ολοκλήρωμα (1.16), λαμβάνεται το παρακάτω αποτέλεσμα.

$$n_h = N_V e^{-(E_F-E_V)/kT} \quad (\text{Εξίσωση 1.17})$$

Η ενεργός πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων στη ζώνη σθένους N_V προκύπτει από την παραπάνω σχέση:

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{Εξίσωση 1.18})$$

όπου

N_V : η ενεργός πυκνότητα των ενεργειακών σταθμών της ζώνης σθένους

n_h : το πλήθος των οπών της ζώνης σθένους.

Με τη βοήθεια των παραπάνω σχέσεων (**Εξισώσεις 1.12 και 1.17**), μπορούν να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών στους ενδογενείς ημιαγωγούς και στους εξωγενείς ημιαγωγούς. Είναι γνωστό ότι στους ενδογενείς ημιαγωγούς ισχύει η ισότητα $n_h = n_e$.

Σε ένα ενδογενή ημιαγωγό, δημιουργούνται ισάριθμα ηλεκτρόνια και οπές στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας. Σε περίπτωση ισχύς της προηγούμενης ισότητας ($n_h = n_e$) τότε προκύπτει:

$$N_C e^{-(E-E_F)/kT} = N_V e^{-(E_F-E_V)/kT} \quad (\text{Εξίσωση 1.19})$$

Λογαριθμίζοντας τα δυο μέρη της Εξίσωσης 1.19, λαμβάνεται η παρακάτω σχέση

$$\ln \left(\frac{N_C}{N_V} \right) = \frac{-(E_F-E_V) + (E_C-E_F)}{kT} = \frac{E_C+E_V-2E_F}{kT} \quad (\text{Εξίσωση 1.20})$$

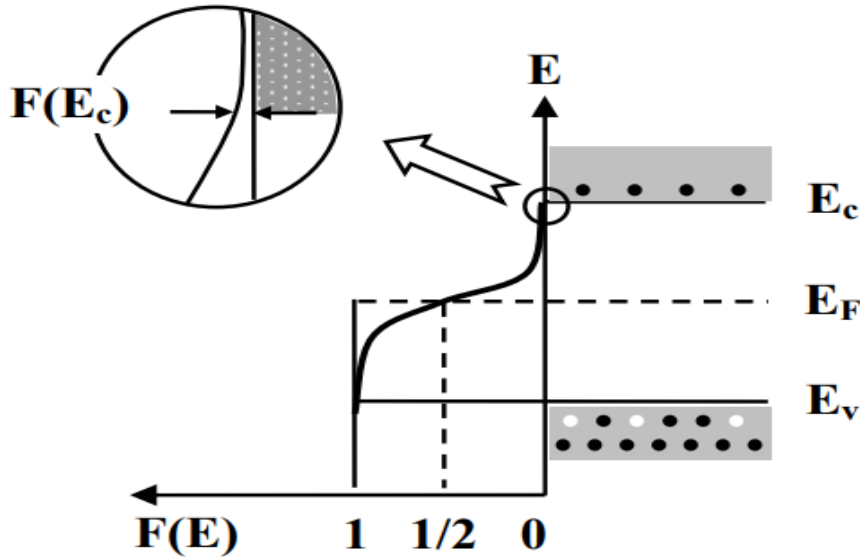
Επιλύοντας ως προς την ενέργεια Fermi, λαμβάνεται η παρακάτω σχέση

$$E_F = \frac{E_C+E_V}{2} - \frac{3kT}{4} \ln \left(\frac{N_C}{N_V} \right) \quad (\text{Εξίσωση 1.21})$$

Με αντικατάσταση των ενεργών πυκνοτήτων των ενεργειακών σταθμών της ζώνης αγωγιμότητας (N_C) και της ζώνης σθένους (N_V), τότε προκύπτει η παρακάτω σχέση.

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} - \frac{3kT}{4} \ln \left(\frac{m_n^*}{m_p^*} \right) \quad (\text{Εξίσωση 1.22})$$

Η παραπάνω σχέση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στους ενδογενείς ημιαγωγούς, η στάθμη Fermi βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού χάσματος E_g (Διάγραμμα 1.6).^[11, 15-17]

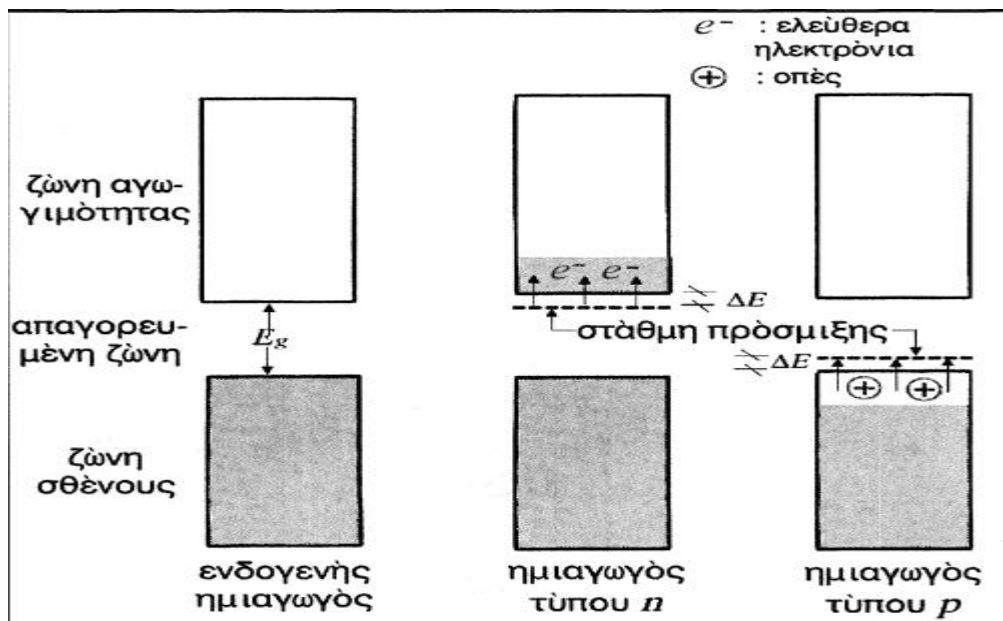


Διάγραμμα 1.6: Γραφική απεικόνιση της συνάρτησης ενεργειακής κατανομής Fermi σε ενδογενή ημιαγωγό^[11]

1.7.2 Εξωγενείς ημιαγωγοί ή Ημιαγωγοί πρόσμιξης

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς, οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών είναι ίσες. Όμως, οι εφαρμογές των ενδογενών ημιαγωγών είναι περιορισμένες επειδή η μεταβολή της αντίστασης είναι έντονη σε συνάρτηση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας ή υπό την επίδραση του φωτός. Η προσθήκη μικρής ποσότητας ενός χημικού στοιχείου είτε της 3^{ης} είτε της 5^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα φανερώνει ότι ο ημιαγωγός αποκτά προσμίξεις. Καταλαμβάνουν θέσεις ατόμων του ημιαγωγού και σχηματίζουν δεσμούς με γειτονικά άτομα. Η προσθήκη των νέων χημικών στοιχείων ονομάζεται **εμπλουτισμός (doping)** και ο ημιαγωγός ονομάζεται **εμπλουτισμένος ημιαγωγός**. Σε πολλές βιβλιογραφικές πηγές, αναφέρεται ως **νόθευση**. Ο ημιαγωγός αυτός σταματάει να ονομάζεται ενδογενής και καλείται **εξωγενής**.

Η εισαγωγή προσμίξεων ή ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός τέλειου κρυστάλλου μπορεί να οδηγήσει στην εισαγωγή μιας επιπρόσθετης ενεργειακής στάθμης. Η ενεργειακή αυτή στάθμη ονομάζεται **στάθμη πρόσμιξης (Σχήμα 1.4)**.^[19] Η στάθμη πρόσμιξης βρίσκεται εντός της απαγορευμένης ζώνης και πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Με αυτόν τον τρόπο, τα ηλεκτρόνια από τη στάθμη πρόσμιξης μπορούν εύκολα να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστούν ελεύθερα ηλεκτρόνια, απορροφώντας μόνο μικρά ποσά ενέργειας.^[16]



Σχήμα 1.4: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών ενδογενών ημιαγωγών και ημιαγωγών πρόσμιξης^[16]

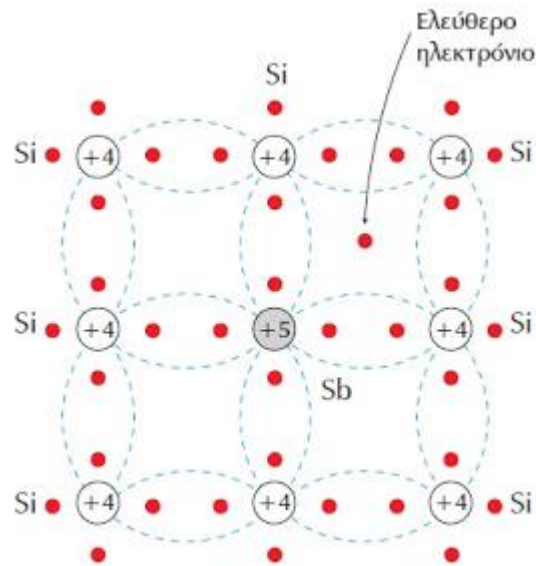
Οι συγκεντρώσεις οπών και των ελεύθερων ηλεκτρονίων καθορίζονται από τον εξωγενή παράγοντα. Το είδος των προσμίξεων, που θα χρησιμοποιηθεί, θα καθορίσει τον τύπο του ημιαγωγού. Διακρίνονται οι παρακάτω δυο περιπτώσεις.

- Αν η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των οπών, τότε ο ημιαγωγός ονομάζεται **ημιαγωγός τύπου n** ($n > p$).
- Αν η συγκέντρωση των οπών είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων, τότε ο ημιαγωγός ονομάζεται **ημιαγωγός τύπου p** ($n < p$).^[11,15-17]

ο Ημιαγωγοί τύπου n

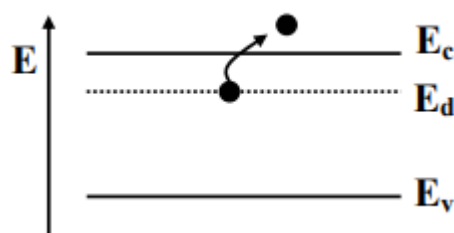
Οι ημιαγωγοί τύπου n δημιουργούνται σε έναν ενδογενή ημιαγωγό όταν εισαχθούν άτομα πρόσμιξης μεγαλύτερου σθένους (της 5^{ης} ομάδας του Περιοδικού Πίνακα). Συνήθως χρησιμοποιούνται το θείο S, το αντιμόνιο Sb και ο φώσφορος P ως προσμίξεις. Τα χημικά αυτά στοιχεία περιέχουν πέντε εξωτερικά ηλεκτρόνια. Αν τα άτομα αυτών των χημικών στοιχείων σε ένα καθαρό κρύσταλλο ενδογενούς ημιαγωγού, τότε θα προκύψει ένας ημιαγωγός με διαφορετική κρυσταλλική δομή από τον αρχικό. Τα άτομα της πρόσμιξης εντάσσονται στο κρυσταλλικό πλέγμα και θα υποκαταστήσουν τα άτομα του ενδογενούς ημιαγωγού. Συγκεκριμένα, τα τέσσερα ηλεκτρόνια μπορούν να συμμετέχουν σε δεσμούς με ηλεκτρόνια, ενώ το πέμπτο ηλεκτρόνιο δεν δεσμεύεται και μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί από το άτομο της πρόσμιξης και να καταστεί ελεύθερο ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας. Ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές μπορούν να δημιουργηθούν με την ενδογενή διαδικασία. Ωστόσο, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια πλειοψηφούν έναντι των οπών. Λόγω του αρνητικού φορτίου τους, ο ημιαγωγός ονομάζεται **ημιαγωγός τύπου n** και το στοιχείο πρόσμιξης που προσδίδει στον κρύσταλλο ελεύθερα ηλεκτρόνια ονομάζεται **δότης (donor)** και η ενέργεια ονομάζεται **στάθμη δότη (E_d)**. Η αύξηση των δοτών σε έναν ημιαγωγό έχει ως

αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων και συνεπώς της αγωγιμότητας (Σχήμα 1.5).^[11,15-17]



Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση ενός ημιαγωγού πρόσμιξης τύπου n^[20]

Ενεργειακά, κάθε άτομο πρόσμιξης παρουσιάζει παρόμοια ενεργειακή δομή με το καθαρό πυρίτιο. Η μόνη διαφορά εμφανίζεται στο πέμπτο εξωτερικό ηλεκτρόνιο. Το πέμπτο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει μια δική του πρόσθετη ενεργειακή δομή. Κατά την πρόσμιξη, ενώ οι ενεργειακές στάθμες των τεσσάρων ηλεκτρονίων τόσο του πυριτίου όσο και του φωσφόρου υβριδίζονται και δημιουργούνται οι στάθμες αγωγιμότητας και σθένους, οι ενεργειακές στάθμες των πέμπτων ηλεκτρονίων των ατόμων πρόσμιξης δεν υβριδίζονται. Αυτό συμβαίνει διότι οι ενεργειακές στάθμες, οι οποίες είναι κατειλημμένες με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, απέχουν πολύ μεταξύ τους. Κατά τον ιονισμό, ο δότης δίνει ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας (Διάγραμμα 1.7).



Διάγραμμα 1.7: Ενεργειακό διάγραμμα δοτών^[11]

➤ **Ενέργεια Fermi και η συγκέντρωση των φορέων σε έναν ημιαγωγό πρόσμιξης τύπου n**

Σε έναν ημιαγωγό πρόσμιξης τύπου n, η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων θα είναι:

$$n = n_i + N_D \cong N_D \text{ διότι } n_i \ll N_D \quad (\text{Εξίσωση 1.23})$$

Οπότε ισχύει

$$N_D = N_C e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad (\text{Εξίσωση 1.24})$$

Λογαριθμίζοντας και επιλύοντας ως προς την ενέργεια Fermi E_F την παραπάνω σχέση προκύπτει η παρακάτω σχέση:

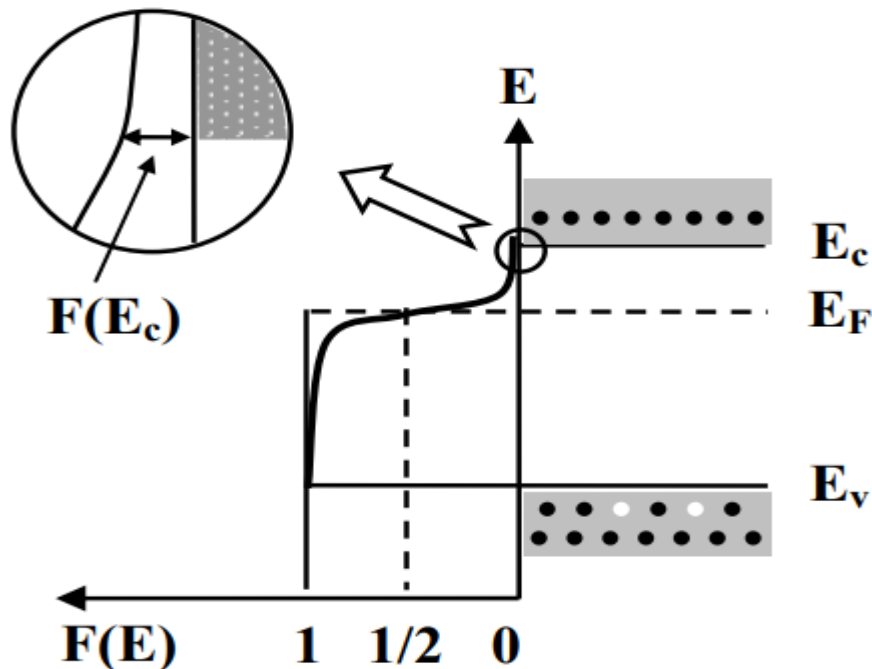
$$E_F = E_C - kT \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (\text{Εξίσωση 1.25})$$

όπου

N_D : η συγκέντρωση των ατόμων – δοτών ανά μονάδα όγκου

N_C : η ενεργός πυκνότητα των ενεργειακών σταθμών της ζώνης αγωγιμότητας.

Στους ημιαγωγούς πρόσμιξης τύπου n , η στάθμη Fermi προκύπτει λίγο χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας εντός της απαγορευμένης ζώνης (ενεργειακό διάκενο) (Διάγραμμα 1.8).

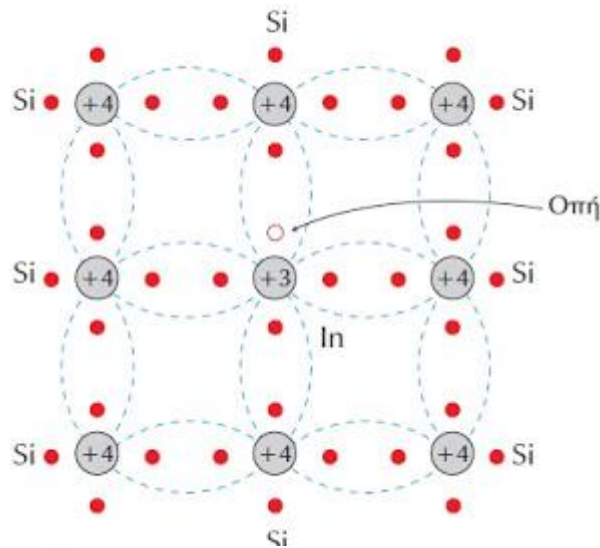


Διάγραμμα 1.8: Γραφική απεικόνιση της συνάρτησης ενεργειακής κατανομής Fermi σε έναν ημιαγωγό πρόσμιξης τύπου n ^[11]

ο Ημιαγωγοί τύπου p

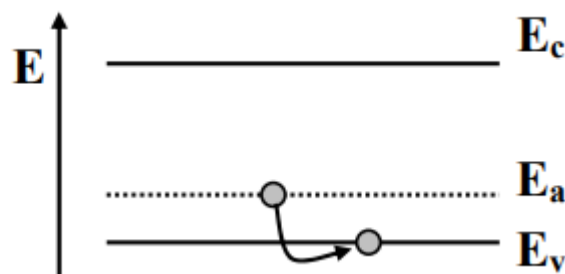
Οι ημιαγωγοί τύπου p δημιουργούνται με την εισαγωγή ατόμων πρόσμιξης μικρότερου σθένους ($3^{\text{η}}$ ομάδα του περιοδικού πίνακα ή ομάδα στοιχείων που βρίσκονται αριστερότερα στο περιοδικό σύστημα) σε έναν ενδογενή ημιαγωγό. Τα χημικά στοιχεία της ομάδας αυτής διαθέτουν τρία εξωτερικά ηλεκτρόνια. Η πρόσμιξη αυτή θα έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας καινούργιας κρυσταλλικής δομής όπου για μικρή αναλογία πρόσμιξης, οι αποστάσεις των ατόμων αναμένονται να είναι πολύ μεγάλες. Τα τρία ηλεκτρόνια συμμετέχουν στους δεσμούς μαζί με τα ηλεκτρόνια από τα

γειτονικά άτομα. Όμως, η έλλειψη τέταρτου ηλεκτρονίου αποδεικνύεται σημαντική. Η έλλειψη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία οπής στην κενή θέση. Με αυτόν τον τρόπο, δημιουργούνται τόσες οπές όσα και τα άτομα πρόσμιξης. Υπάρχει η δυνατότητα απόσπασης ενός ηλεκτρονίου από ένα γειτονικό άτομο και τοποθέτησής του στη θέση της οπής (Σχήμα 1.6). Τα άτομα ονομάζονται *δέκτες (acceptors)*.



Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση ενός ημιαγωγού πρόσμιξης τύπου p^[20]

Ενεργειακά, η πρόσμιξη δέκτη μπορεί να προσθέσει μια κενή ενεργειακή στάθμη μέσα στο ενεργειακό διάκενο και κοντά στη ζώνη σθένους. Η στάθμη ονομάζεται *στάθμη δέκτη* (η ενέργεια δέκτη ισούται με E_a) και μπορεί να καταληφθεί από ηλεκτρόνιο. Το ηλεκτρόνιο αυτό προέρχεται από τη ζώνη σθένους δημιουργώντας ταυτόχρονα κενές ενεργειακές στάθμες στη ζώνη σθένους. Με αυτό τον τρόπο, τα ηλεκτρόνια σθένους μετακινούνται μέσα στις κενές ενεργειακές καταστάσεις της ζώνης σθένους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη αγωγιμότητας. Η αγωγιμότητα οφείλεται στις οπές. Κατά τον ιονισμό, ο δέκτης δίνει μια οπή στη ζώνη σθένους. Λόγω του θετικού φορτίου των οπών, ο ημιαγωγός χαρακτηρίζεται ως ημιαγωγός τύπου p. Στους ημιαγωγούς τύπου p, οι οπές πλειοψηφούν ενώ τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ονομάζονται *φορείς μειοψηφίας* (Διάγραμμα 1.9).



Διάγραμμα 1.9: Ενεργειακό διάγραμμα του δέκτη (ημιαγωγός τύπου p)^[11]

➤ **Ενέργεια Fermi και η συγκέντρωση των φορέων σε έναν ημιαγωγό πρόσμιξης τύπου p**

Σε έναν ημιαγωγό τύπου p, η συγκέντρωση των οπών θα είναι:

$$p = n_i + N_A \cong N_A \text{ γιατί } n_i \ll N_A \quad (\text{Εξίσωση 1.26})$$

Οπότε ισχύει

$$N_A = N_V e^{-(E_F - E_V)/kT} \quad (\text{Εξίσωση 1.27})$$

Λογαριθμίζοντας και επιλύοντας τη σχέση ως προς την ενέργεια Fermi E_F την παραπάνω σχέση προκύπτει η παρακάτω σχέση:

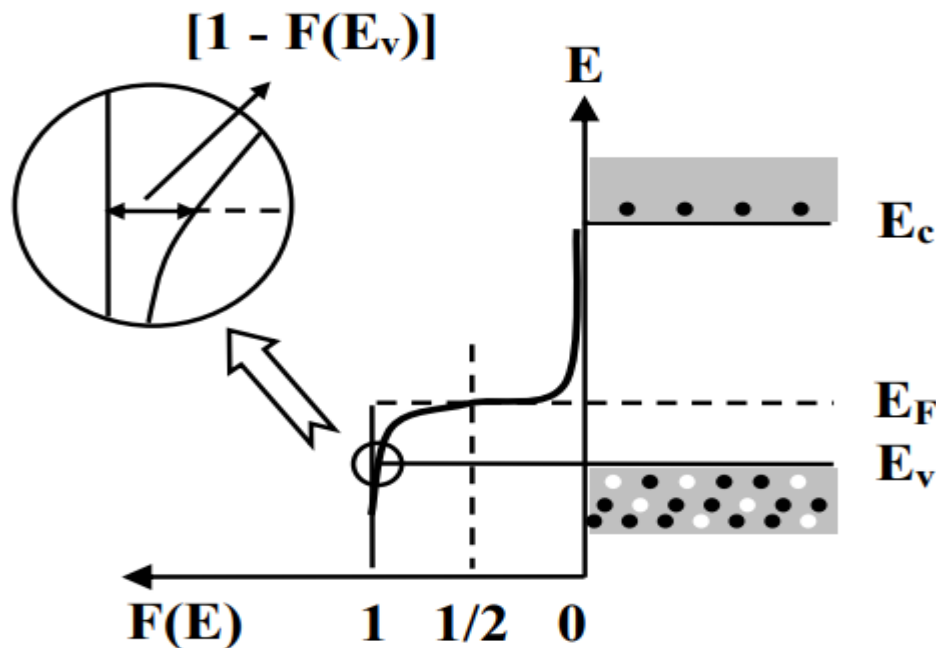
$$E_F = E_V - kT \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right) \quad (\text{Εξίσωση 1.28})$$

όπου

N_A : η συγκέντρωση των ατόμων – αποδεκτών ανά μονάδα όγκου

N_V : η ενεργός πυκνότητα των ενεργειακών σταθμών της ζώνης σθένους.^[11,15-17]

Στους ημιαγωγούς πρόσμιξης τύπου p, η στάθμη Fermi E_F προκύπτει λίγο υψηλότερα από τη ζώνη σθένους μέσα στην απαγορευμένη ζώνη (**Διάγραμμα 1.10**).



Διάγραμμα 1.10: Γραφική απεικόνιση της συνάρτησης ενεργειακής κατανομής Fermi σε έναν ημιαγωγό πρόσμιξης τύπου p^[11]

1.8 Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς πρόσμιξης

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται από τους ίσους πληθυσμούς των ηλεκτρονίων και των οπών. Αντιθέτως, οι εξωγενείς ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται από

τους διαφορετικούς πληθυσμούς ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και οπών. Οι φορείς πλειοψηφίας επικρατούν σημαντικά έναντι των φορέων μειοψηφίας. Η συμβολή των φορέων μειοψηφίας θεωρείται αμελητέα. Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών πρόσμιξης (σ_{sc}) υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma_{sc} = \sigma_e + \sigma_h \Rightarrow \sigma_{sc} = (n_e * e * \mu_e) + (n_h * e * \mu_h) \quad (\text{Εξίσωση 1.29})$$

όπου

σ_e, σ_h : η συμβολή των ηλεκτρονίων και των οπών

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

μ_e, μ_h : οι ευκινησίες των ηλεκτρονίων και των οπών.

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως στους εξωγενείς ημιαγωγούς, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα των φορέων μειοψηφίας θεωρείται αμελητέα. Στις χαμηλές θερμοκρασίες, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα των φορέων μειοψηφίας καθίσταται αμελητέα αφού δεν υπάρχει η απαραίτητη ενέργεια πλέγματος με σκοπό την έναρξη της ενδογενούς αγωγιμότητας. Στις υψηλές θερμοκρασίες, ο χαρακτήρας του εξωγενούς ημιαγωγού αλλοιώνεται και ο ημιαγωγός καθίσταται ως ενδογενής ημιαγωγός (εκφυλισμός). Σε αυτή την περίπτωση, η ενδογενής ημιαγωγιμότητα είναι σημαντική. Στους ημιαγωγούς πρόσμιξης τύπου n, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma_e = N_D^+ |e| \mu_e \quad (\text{Εξίσωση 1.30})$$

N_D^+ : η συγκέντρωση των ιονισμένων δοτών

μ_e : η ευκινησία των ηλεκτρονίων

e: το φορτίο.

Θέτοντας ως N_D τη συγκέντρωση των ατόμων – δοτών ανά μονάδα όγκου σε κάθε θερμοκρασία T , τότε ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$N_D^+ = N_D \exp\left(-\frac{E_g - E_d}{kT}\right) \quad (\text{Εξίσωση 1.31})$$

N_D : η συγκέντρωση των ατόμων – δοτών ανά μονάδα όγκου

E_d : η ενεργειακή στάθμη δοτών.

Στους ημιαγωγούς πρόσμιξης τύπου p, η ειδική αγωγιμότητα υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma_h = N_A^- * |e| * \mu_h \quad (\text{Εξίσωση 1.32})$$

N_A^- : η συγκέντρωση των ιονισμένων αποδεκτών

μ_h : ευκινησία των οπών

e: το φορτίο.

Θέτοντας ως N_A τη συγκέντρωση των ατόμων – αποδεκτών ανά μονάδα όγκου, τότε η συγκέντρωση των ιονισμένων αποδεκτών μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

$$N_A^- = N_A \exp\left(-\frac{E_A - E_g}{kT}\right) \quad (\text{Εξίσωση 1.33})$$

N_A : η συγκέντρωση των ατόμων – αποδεκτών ανά μονάδα όγκου

E_A : η ενεργειακή στάθμη των αποδεκτών

Στις υψηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται μια δραματική αύξηση των συγκεντρώσεων. Οι εκθετικοί όροι τείνουν προς τη μονάδα. Οι δότες εμφανίζονται πλήρως ιονισμένοι.^[21]

1.9 Διάχυση Φορέων

Η διάχυση των φορέων είναι αποτέλεσμα θερμικής κίνησης και λαμβάνει χώρα υπό την επίδραση συγκέντρωσης (Νόμος του Fick). Συμβάλλει στην ομοιογένεια της κατανομής των ηλεκτρονίων και των οπών στον ημιαγωγό. Αυτό οδηγεί στην εμφάνιση ενός ρεύματος διάχυσης των φορέων με πυκνότητες $J_{n/diff}$, $J_{p/diff}$.

Χρησιμοποιείται το ατομικό μοντέλο διάχυσης για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων του ρεύματος. Πρώτα, πρέπει να θεωρηθεί ότι το δείγμα είναι ένα ημιαγωγός με βαθμίδα συγκέντρωσης ώστε να ισχύει ο νόμος της διάχυσης του Fick. Υπό την επίδραση της βαθμίδος συγκέντρωσης $J_{n/diff}$, $J_{p/diff}$ στο σημείο $x=0$, μπορούν να υπολογιστούν οι πυκνότητες:

$$J_{n/diff} = q * u_{th} * l * \left(\frac{dn}{dx}\right) = q * D_n * \left(\frac{dn}{dx}\right) \quad (\text{Εξίσωση 1.34})$$

$$J_{p/diff} = q * u_{th} * l * \left(\frac{dp}{dx}\right) = q * D_p * \left(\frac{dp}{dx}\right) \quad (\text{Εξίσωση 1.35})$$

όπου

u_{th} : θερμική ταχύτητα των φορέων

$l = u_{th} * \tau_C$ όπου τ_C : μέσος ελεύθερος χρόνος

D_n , D_p : ο συντελεστής διάχυσης των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα

$\left(\frac{dp}{dx}\right)$: η βαθμίδα της συγκέντρωσης των οπών

$\left(\frac{dn}{dx}\right)$: η βαθμίδα της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων.

Σε ένα τρισδιάστατο πρόβλημα, οι εξισώσεις που περιγράφουν τον νόμο διάχυσης του Fick παίρνουν την παρακάτω μορφή:

$$J_{n/diff} = q * D_n * \nabla n \quad (\text{Εξίσωση 1.36})$$

$$J_{p/diff} = q * D_p * \nabla p \quad (\text{Εξίσωση 1.37})$$

∇p , ∇n : υποδηλώνουν την κλίση της συγκέντρωσης

Οι συντελεστές διάχυσης D_n , D_p συνδέονται με την ευκινησία μέσω της εξίσωσης Einstein. Θεωρώντας μονοδιάστατο πρόβλημα, ισχύει το θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας:

$$\frac{1}{2} * m_n * u_{th}^2 = \frac{1}{2} * k_B * T \quad (\text{Εξίσωση 1.38})$$

Με χρήση του θεωρήματος της ισοκατανομής της ενέργειας, με αντικατάσταση της μ_e από τη σχέση $\mu_e = \frac{q * \tau_C}{m_e}$ και με χρήση της εξίσωσης $l = u_{th} * \tau_C$, η πυκνότητα του ρεύματος διάχυσης λαμβάνεται η παρακάτω εξίσωση:

$$J_{n/diff} = q * D_n * \left(\frac{dn}{dx}\right) = q * \left[\frac{kT}{q} * \mu_n\right] * \frac{dn}{dx} \quad (\text{Εξίσωση 1.39})$$

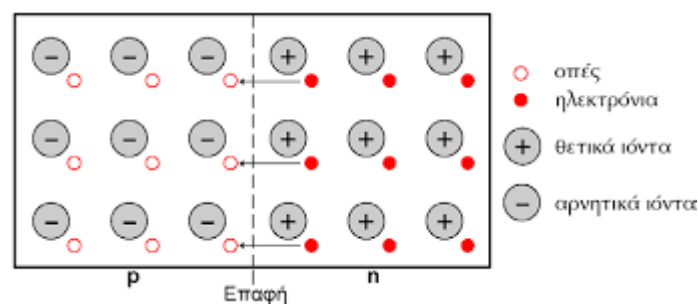
Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης δίνεται από την παρακάτω σχέση Nernst – Einstein.

$$D_n = \frac{kT}{q} * \mu_n \quad (\text{Εξίσωση 1.40})$$

Η παραπάνω σχέση ισχύει για τα ηλεκτρόνια και για τις οπές. Συνδέει τον συντελεστή διάχυσης με την ευκινησία. Οι παράμετροι αυτοί χαρακτηρίζουν τα φαινόμενα μεταφοράς λόγω διάχυσης και ολίσθησης.^[13]

1.10 Επαφή (δίοδος) $p - n$

Σε πολλές διατάξεις ημιαγωγών, η βασική αρχή λειτουργίας στηρίζεται στο γεγονός ότι η αγωγιμότητα ελέγχεται με τη συγκέντρωση των προσμίξεων. Η συγκέντρωση των προσμίξεων μπορεί να μεταβάλλεται σε ένα μεγάλο εύρος τιμών και ενδέχεται να μεταβάλλεται από περιοχή σε περιοχή πάνω στη διάταξη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η δίοδος $p - n$. Η μια περιοχή (αριστερά) της διόδου αποτελείται από τον ημιαγωγό ελαφριάς πρόσμιξης p με συγκεντρώσεις αποδεκτών N_A ενώ η δεύτερη περιοχή (δεξιά) αποτελείται από τον ημιαγωγό ελαφριάς πρόσμιξης n με συγκέντρωση δοτών N_D . Οι δυο περιοχές των ημιαγωγών $p - n$ ενώνονται, σχηματίζοντας μια κοινή οριακή ζώνη, η οποία ονομάζεται **ζώνη επαφής** (Σχήμα 1.7) ^[15,16,22].

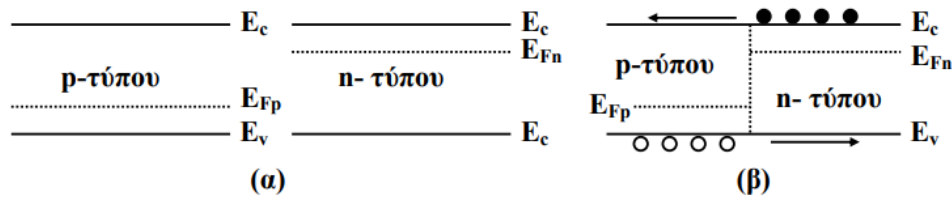


Σχήμα 1.7: Επαφή $p - n$ ^[24]

Οι προσμίξεις πρέπει να είναι ελαφρές έτσι ώστε η πυκνότητα των ηλεκτρονίων – οπών στην περιοχή του ημιαγωγού πρόσμιξης τύπου n / τύπου p να είναι περίπου ίση με την πυκνότητα δοτών/αποδεκτών. Επίσης, η κατανομή των προσμίξεων πρέπει να είναι ομοιόμορφη. Σε περιπτώσεις ισχυρής πρόσμιξης, η περιοχή ελαφριάς πρόσμιξης παρουσιάζει μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Μια δίοδος $p - n$ προκύπτει με τους παρακάτω τρόπους:

- **Με ομοένωση (homojunction):** Εισαγωγή στον ίδιο τον κρύσταλλο ενός ενδογενούς ημιαγωγού (π.χ. πυρίτιο Si) διαφορετικών προσμίξεων (δοτών και αποδεκτών) σε δυο γειτονικές περιοχές.
- **Με ετεροένωση (heterojunction):** η περιοχή n της διάταξης είναι από διαφορετικό ημιαγωγό σε σχέση με την περιοχή p (π.χ. $p - \text{Cu}_2\text{S} / n - \text{CdS}$).^[12]

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως και απεικονίζεται στο προηγούμενο διάγραμμα, οι δυο περιοχές των ημιαγωγών ελαφρών προσμίξεων τύπου n και τύπου p καταλήγουν σε μια κοινή οριακή ζώνη επαφής, ευθυγραμμίζοντας τις ενεργειακές ζώνες, λαμβάνεται το παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 1.11):



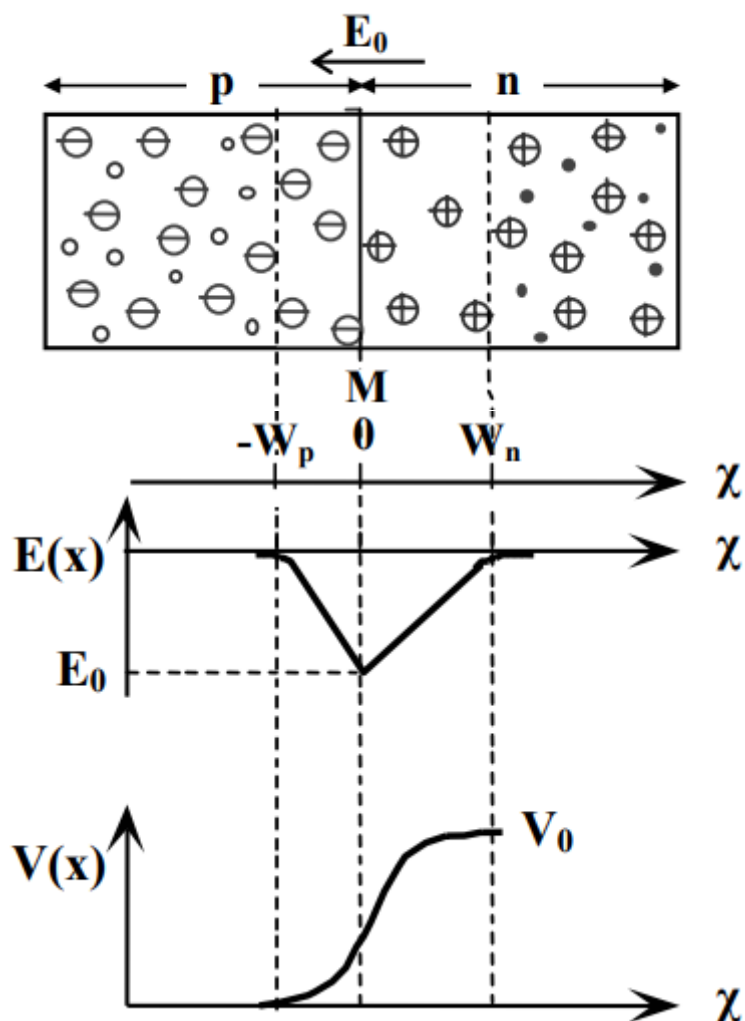
Διάγραμμα 1.11: Ενεργειακό διάγραμμα α) πριν την επαφή, β) μετά την επαφή των ημιαγωγών πρόσμιξης τύπου n και p ^[11]

Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω ενεργειακά διαγράμματα, οι ενέργειες Fermi των ημιαγωγών πρόσμιξης τύπου n E_{Fn} και τύπου p E_{Fp} δεν ευθυγραμμίζονται. Αυτό έχει ως συνέπεια το ενεργειακό διάγραμμα να μην ισορροπεί όταν οι ημιαγωγοί ενωθούν. Για αυτόν τον λόγο, απαιτείται μετακίνηση φορέων προτού επέλθει η θερμική ισορροπία. Επίσης, η απουσία ηλεκτρικού πεδίου είναι ορατή. ^[15,16]

▪ Ανοιχτό κύκλωμα

Δίχως εφαρμογή εξωτερικής πόλωσης, οι οπές διαχέονται από την περιοχή του ημιαγωγού τύπου p προς την περιοχή του ημιαγωγού τύπου n και πραγματοποιείται επανασύνδεση με τους φορείς πλειοψηφίας, τα ηλεκτρόνια. Η περιοχή του ημιαγωγού τύπου n απογυμνώνεται από φορείς πλειοψηφίας κοντά στην επαφή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πλεονάσματος θετικού φορτίου. Αντίστοιχα, τα ηλεκτρόνια διαχέονται από την περιοχή του ημιαγωγού τύπου n προς την περιοχή του ημιαγωγού τύπου p και πραγματοποιείται επανασύνδεση με τους φορείς πλειοψηφίας, τις οπές. Κοντά στην επαφή, η περιοχή του ημιαγωγού τύπου p απογυμνώνεται από φορείς πλειοψηφίας. Με αυτόν τον τρόπο, δημιουργείται πλεόνασμα αρνητικού φορτίου. Δημιουργείται μια εκατέρωθεν της περιοχής της ζώνης επαφής, μια περιοχή απογύμνωσης από ελεύθερους φορείς. Η ζώνη αυτή ονομάζεται **ζώνη εξάντλησης ή απογύμνωσης (Σχήμα 1.8)**. Η ζώνη απογύμνωσης ή εξάντληση έχει εύρος $W_D = W_p + W_n$.

Λόγω του διαχωρισμού των φορέων, υπάρχει ανάπτυξη ενός εσωτερικού δυναμικού E_0 στη ζώνη εξάντλησης. Το δυναμικό E_0 σαρώνει τις οπές/ηλεκτρόνια προς τις αντίθετες κατευθύνσεις από τις κατευθύνσεις διάχυσης. Γίνεται εύκολα αντιληπτό, ότι όσοι περισσότεροι φορείς διαχέονται, το εσωτερικό πεδίο E_0 τείνει να αυξάνεται μέχρι να επέλθει η ισορροπία του συστήματος.



Σχήμα 1.8: Επαφή $p - n$ ανοιχτού κυκλώματος και οι χαρακτηριστικές ιδιότητες της επαφής $p - n$ ^[11]. Στο σχήμα απεικονίζεται η περιοχή απογύμνωσης ή εξάντλησης (η περιοχή με τις διακεκομμένες γραμμές $[-W_p - W_n]$)

Από το παραπάνω σχήμα (Σχήμα 1.8), απεικονίζεται η μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει του μήκους της επαφής $p - n$. Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί ότι στη ζώνη απογύμνωσης, το δυναμικό V_0 μεγιστοποιείται σε μια τιμή, ενώ στην περιοχή p , το δυναμικό V_0 μηδενίζεται. Το δυναμικό V_0 ονομάζεται *ενσωματωμένο δυναμικό*. Δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$V_0 = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad (\text{Εξίσωση 1.41})$$

όπου

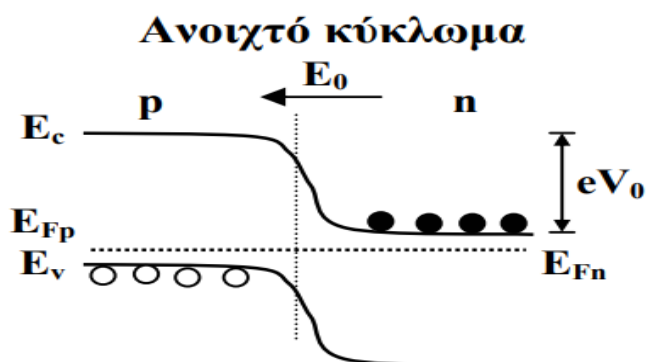
$n_i^2 = np$: η ενδογενής συγκέντρωση των φορέων από τον νόμο δράσης των μαζών

k : η σταθερά Boltzmann $1,3807 \times 10^{23}$ J/K

T : η απόλυτη θερμοκρασία

e : το φορτίο

Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος προκύπτει το ακόλουθο ενεργειακό διάγραμμα.



Διάγραμμα 1.12: Ενεργειακό διάγραμμα επαφής $p - n$ ανοικτού κυκλώματος^[11]

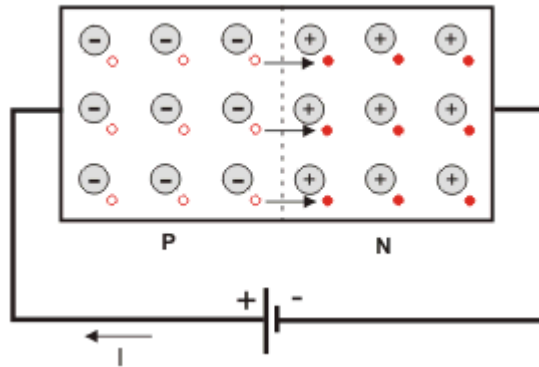
Σύμφωνα με το παραπάνω ενεργειακό διάγραμμα, η ενεργειακές στάθμη Fermi (E_{Fp} , E_{Fn}) στις περιοχές των ημιαγωγών p και n πρέπει να είναι ομοιόμορφη κατά μήκος των δυο περιοχών. Αυτό συμβαίνει κυρίως σε συνθήκες ισορροπίας του συστήματος. Στην περιοχή του ημιαγωγού τύπου n μακριά από την επαφή M , οι ενεργειακές στάθμες $E_c - E_{Fn}$ είναι ίδιες. Το ίδιο ισχύει στην περιοχή p όπου $E_{Fp} - E_v$ είναι ίδιες. Προκειμένου οι ενεργειακές στάθμες $E_{Fn} - E_{Fp}$ και $E_c - E_v$ να είναι ίδιες, απαιτείται κάμψη της $E_c - E_v$ κοντά στην επαφή M .

Όταν οι ημιαγωγοί τύπου πρόσμιξης p και n ενώνονται προς σχηματισμό της κρυσταλλικής επαφής $p - n$, τα ηλεκτρόνια διαχέονται από την περιοχή του ημιαγωγού τύπου p προς την περιοχή του ημιαγωγού τύπου n , εξαντλώντας την περιοχή n κοντά στην επαφή. Όσο προσεγγίζεται η επαφή M , η E_c απομακρύνεται από την E_{Fn} . Το ίδιο ισχύει στην περιοχή p όπου απομακρύνεται E_v από την E_{Fp} .

Επιπλέον, παρατηρείται μεταβολή της ηλεκτροστατικής δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων από μηδέν στην περιοχή p σε $-eV_0$ στην περιοχή n . Παρατηρείται μια ελάττωση της συνολική ενέργειας κατά eV_0 . Τα ηλεκτρόνια της περιοχής n στην ενεργειακή στάθμη αγωγιμότητας E_c θα πρέπει να ξεπεράσουν ένα φράγμα δυναμικού eV_0 με σκοπό τη μετακίνηση τους προς την ενεργειακή στάθμη αγωγιμότητας E_c της περιοχής p . Το ίδιο φράγμα δυναμικού παρεμποδίζει τη διάχυση των οπών από την περιοχή p στην περιοχή n .^[15,16,23]

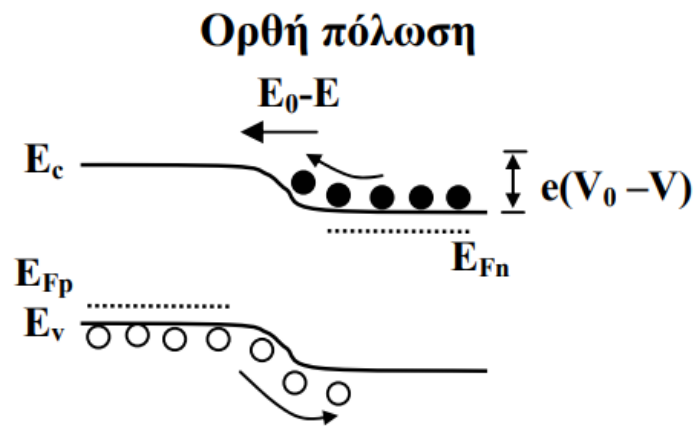
▪ Ορθή πόλωση

Η εφαρμογή τάσης V (ορθής φοράς) με τον θετικό πόλο στον ημιαγωγό πρόσμιξης τύπου p και τον αρνητικό πόλο στον ημιαγωγό πρόσμιξης τύπου n έχει σαν συνέπεια τη δημιουργία πτώση τάσης στη ζώνη εξάντλησης. Το ενσωματωμένο δυναμικό θα μειωθεί κατά $V - V_0$ με συνέπεια τη μείωση του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα είτε τον περιορισμό είτε τον μηδενισμό του εύρους της ζώνης εξάντλησης (**Σχήμα 1.9**). Αυτό σημαίνει ότι ο αριθμός των φορέων που διαχέονται αυξάνεται. Το αντίθετο συμβαίνει στην ανάστροφη πόλωση $V + V_0$.



Σχήμα 1.9: Επαφή $p - n$ με εφαρμογή τάσης ορθής φοράς

Σε συνθήκες εφαρμογής ορθής πόλωσης, προκύπτει το παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα.



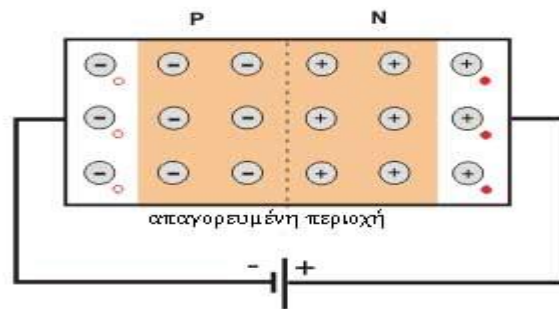
Διάγραμμα 1.13: Ενεργειακό διάγραμμα επαφής $p - n$ σε συνθήκες ορθής πόλωσης^[11]

Λαμβάνοντας υπόψη το παραπάνω ενεργειακό διάγραμμα (**Διάγραμμα 1.13**), σε συνθήκες ορθής πόλωσης, παρατηρείται μια μείωση της τάσης κατά μήκος της περιοχής εξάντλησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του φράγματος δυναμικού από eV_0 σε $e(V_0 - V)$. Η ελάττωση του φράγματος δυναμικού θα επιφέρει τη δυνατότητα στα ηλεκτρόνια να ξεπεράσουν το φράγμα και να διαχυθούν προς την περιοχή του ημιαγωγού τύπου p . Τα ηλεκτρόνια, τα οποία διαχέονται από την περιοχή του ημιαγωγού τύπου n στην περιοχή του ημιαγωγού τύπου p , αντικαθίστανται με ηλεκτρόνια που προέρχονται από τον αρνητικό πόλο της πηγής. Ο θετικός πόλος αποσπά ηλεκτρόνια από την περιοχή του ημιαγωγού τύπου p της επαφής, δημιουργώντας καινούργιες οπές.

▪ Ανάστροφη πόλωση

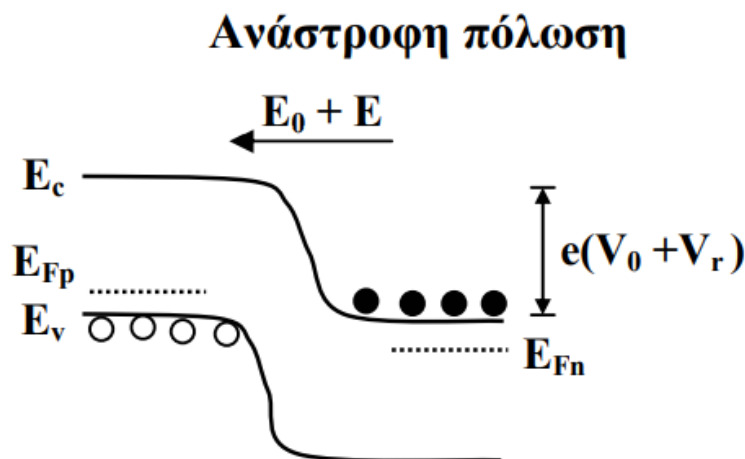
Στην ανάδρομη πόλωση, η περιοχή του ημιαγωγού τύπου p συνδέεται με τον αρνητικό πόλο και η περιοχή του ημιαγωγού τύπου n συνδέεται με το θετικό πόλο. Οι οπές της περιοχής του ημιαγωγού τύπου p έλκονται από τον αρνητικό πόλο, ενώ τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας της περιοχής n έλκονται από τον θετικό πόλο. Οι δυο φορείς αγωγιμότητας απομακρύνονται από την περιοχή της επαφής. Με αυτόν τον τρόπο,

υπάρχει μια σημαντική διεύρυνση της ζώνης εξάντλησης και η επαφή συμπεριφέρεται ως μονωτής απαγορεύοντας πρακτικά τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος (**Σχήμα 1.10**).



Σχήμα 1.10: Επαφή $p - n$ σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης

Σε συνθήκες εφαρμογής ανάστροφης πόλωσης, προκύπτει το παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα (**Διάγραμμα 1.14**).

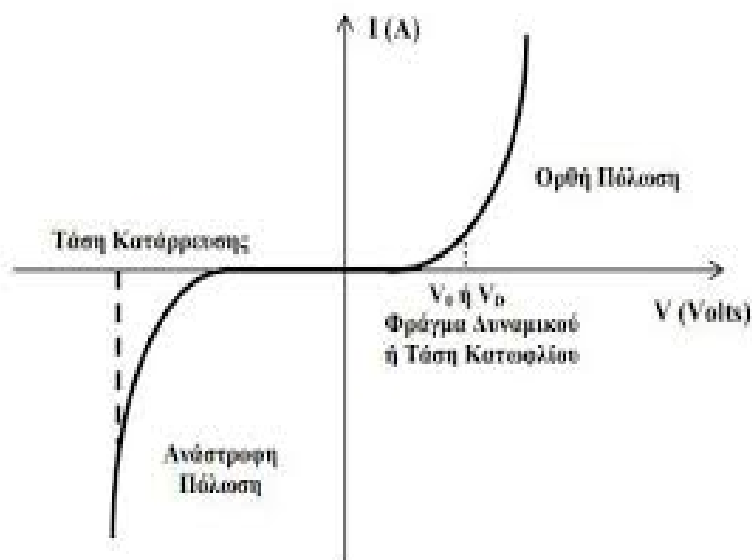


Διάγραμμα 1.14: Ενεργειακό διάγραμμα επαφής $p - n$ σε συνθήκες ανάδρομης πόλωσης^[11]

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα στην ανάδρομη πόλωση, η περιοχή εξάντλησης δέχεται μια πτώση τάσης, η οποία προστίθεται στο ενσωματωμένο δυναμικό V_0 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα της αύξηση του φράγματος δυναμικού από eV_0 σε $e(V_0 + V_r)$. Υπό συνθήκες ανάδρομης πόλωσης, η διάταξη της επαφής $p - n$ παρουσιάζει ηλεκτρική αντίσταση κατά πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε σύγκριση με την επαφή $p - n$ σε συνθήκες ορθής πόλωσης.

Σημαντική ιδιότητα της επαφής $p - n$ είναι η λειτουργία τους ως ανορθωτές (rectifiers). Επιτρέπουν τη διέλευση του ρεύματος κατά συγκεκριμένη διεύθυνση. Η εφαρμογή ορθής τάσης μπορεί να οδηγήσει στην απότομη αύξηση της τάσης. Αυτό θα έχει ως συνέπεια την απότομη αύξηση του ρεύματος, Αντιθέτως, η εφαρμογή ανάδρομης πόλωσης μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση μικρών ή μηδενικών τιμών ρεύματος που διαρρέει τη δίοδο. Καθώς αυξάνεται η ανάστροφη τάση, το ρεύμα παραμένει πολύ μικρό μέχρι μια κρίσιμη τιμή τάσης, όπου το ρεύμα ξαφνικά θα αυξηθεί. Η ξαφνική

αύξηση του ρεύματος μπορεί να προκαλέσει τη διάσπαση της επαφής (**Διάγραμμα 1.15**). Η τάση, η οποία εφαρμόζεται στην ορθή πόλωση, είναι συνήθως μικρότερη από 1V, ενώ στην ανάδρομη πόλωση, η τάση μπορεί να κυμαίνεται από μερικά Volt μέχρι αρκετές χιλιάδες Volts. Εξαρτάται από τη συγκέντρωση των προσμίξεων και άλλες παραμέτρους της διάταξης ^[23].



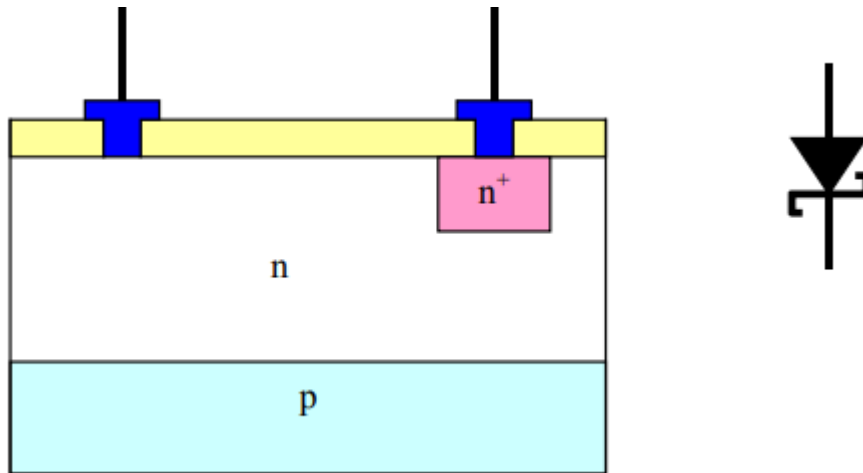
Διάγραμμα 1.15: Χαρακτηριστικό διάγραμμα ρεύματος – τάσης ($I-V$) σε μια τυπική επαφή $p-n$ πυριτίου ^[23]

Η ανακάλυψη της επαφής $p-n$ εξυπηρετεί έναν σημαντικό ρόλο στις σύγχρονες ηλεκτρονικές εφαρμογές και στην κατανόηση άλλων ημιαγωγικών διατάξεων. Χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην ανόρθωση, ως ηλεκτρονικός διακόπτης, ως βάση των φωτοβολταϊκών διατάξεων και σε άλλες λειτουργίες ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Είναι το βασικό δομικό στοιχείο του διπολικού τρανζίστορ και του θυρίστορ, καθώς επίσης και του JFET και MOSFET. Κάτω από κατάλληλες συνθήκες πόλωσης ή έκθεσης στο φως, η επαφή $p-n$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως μικροκυματική διάταξη ή ως φωτονική διάταξη. ^[23]

1.11 Δίοδος Schottky

Η **δίοδος Schottky** (**Σχήμα 1.11**) αποτελεί εξέλιξη μιας κατηγορίας διόδων. Ήταν από τις πρώτες διατάξεις κρυσταλλοδίοδων που χρησιμοποιήθηκαν για φώραση στα πρώτα ραδιόφωνα.

Η αρχή λειτουργίας των διόδων Schottky βασίζεται στη συμπεριφορά της επαφής ενός μετάλλου με ένα ημιαγωγό. Στη περίπτωση της διόδου Schottky, δεν υπάρχουν φορείς μειοψηφίας. Αυτή αποτελεί τη βασική διαφορά σε σχέση με τις υπόλοιπες διόδους. Εξαιτίας αυτής της διαφοράς, δεν μπορούν να αποθηκευτούν οι φορείς μειονότητας. Με άλλα λόγια, οι χρόνοι αποθήκευσης μπορούν να θεωρηθούν αμελητέοι.



Σχήμα 1.11 : Δίοδος Schottky και το συμβολισμός της διόδου^[15]

Η επαφή Al –Si είναι μια ωμική επαφή, ενώ στο δεύτερο ακροδέκτη στον οποίο παρεμβάλλεται ένα ημιαγωγός υψηλής πρόσμιξης τύπου n . Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να επιτευχθεί η ομαλή μετάβαση από το μέταλλο στον ημιαγωγό. Εξαιτίας του γεγονότος, συνιστά μια καθαρή ωμική επαφή. Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται μια δίοδος Schottky.

Η δίοδος Schottky εμφανίζει μικρή τάση κατωφλίου και μεγαλύτερο ανάστροφο ρεύμα σε σχέση με μια κοινή δίοδο Si. Ο συνδυασμός της διόδου Schottky με τρανζίστορ μπορεί να εξασφαλίσει μεγάλες ταχύτητες λειτουργίας σε ηλεκτρονικά κυκλώματα. Η αποκλειστική χρήση των διόδων σε ολόκληρη οικογένεια ολοκληρωμένων κυκλωμάτων μπορεί να καθορίσει ταχύτερη απόκριση σε πολύ υψηλές συχνότητες.^[15]

1.12 Επαφή μετάλλου – ημιαγωγού

Η επαφή μετάλλου – ημιαγωγού (Σχήμα 1.12) μελετήθηκε πριν το 1900. Το 1938, οι επιστήμονες Mott και Schottky μελέτησαν την συμπεριφορά της επαφής $p - n$. Οι πρώτες δίοδοι κατασκευάστηκαν με πίεση ακίδας μετάλλου πάνω σε χημικώς καθαρή επιφάνεια ημιαγωγού. Σήμερα, χρησιμοποιούνται βελτιωμένες τεχνικές σε ολοκληρωμένα κυκλώματα μεγάλης ταχύτητας.



Σχήμα 1.12: Επαφή μετάλλου ημιαγωγού^[15]

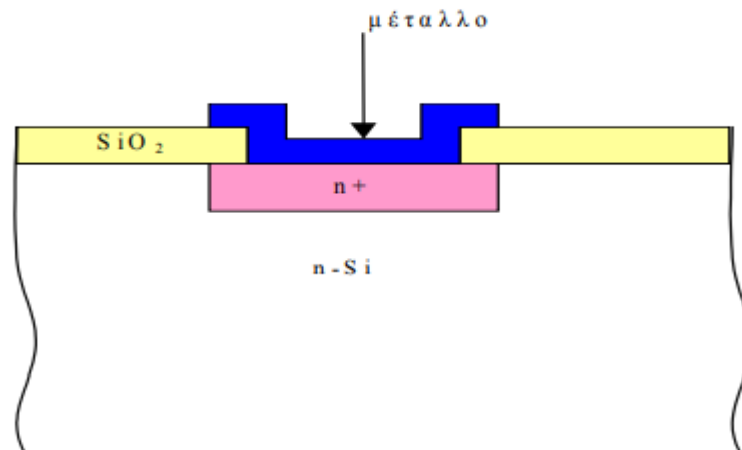
Από το παραπάνω σχήμα, παρατηρείται ότι υπάρχει δημιουργία μιας περιοχής απογύμνωσης ως αποτέλεσμα της διάχυσης των φορέων. Η περιοχή απογύμνωσης μπορεί να επεκταθεί εσωτερικά του ημιαγωγού πρόσμιξης τύπου n . Στην περιοχή αυτή υπάρχει η δημιουργία ενός φορτίου όπου αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό πεδίο το οποίο εμφανίζει απόλυτο μέγιστο στην περιοχή της επαφής. Δημιουργείται ένα φράγμα δυναμικού, το οποίο οφείλεται στο ηλεκτρικό πεδίο.

$$V_{\phi} = -\frac{q_e N_D W_n^2}{2\epsilon} \quad (\text{Εξίσωση 1.42})$$

Το φράγμα δυναμικού εμποδίζει την περαιτέρω διάχυση των ελεύθερων ηλεκτρονίων προς το μέταλλο. Με αυτόν τον τρόπο, το σύστημα ισορροπεί. Με εφαρμογή ορθής τάσης πόλωσης, το φράγμα δυναμικού ελαττώνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη ραγδαία αύξηση του ρεύματος διάχυσης ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό πρόσμιξης τύπου n προς το μέταλλο. Τα ρεύματα διάχυσης οπών και επανασύνδεσης είναι πολύ μικρά. Με επιβολή τάσης ανάστροφης πόλωσης, το φράγμα δυναμικού αυξάνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον ταχύτατο μηδενισμό του ρεύματος. Η επαφή του μετάλλου έχει παρόμοια συμπεριφορά με την επαφή $p - n$ και το ρεύμα, το οποίο διαρρέει μέσα στην επαφή δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$I_D = I_0 \left(e^{\frac{q_e V}{kT}} - 1 \right) \quad (\text{Εξίσωση 1.43})$$

Από την παρακάτω εξίσωση μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το ρεύμα ακολουθεί εκθετική μεταβολή συναρτήσει της τάσης. Το ίδιο ισχύει στις επαφές $p - n$. Η χαρακτηριστική καμπύλη προσεγγίζει τη θεωρητική καμπύλη ειδικά στην περίπτωση της μικρής τάσης ορθής πόλωσης. Σε περιπτώσεις μεγαλύτερων τάσεων, παρατηρούνται αποκλίσεις, οι οποίες οφείλονται στις αντιστάσεις του ημιαγωγού. Οι μεγάλες τάσεις ανάστροφης πόλωσης μπορεί να οδηγήσει στην κατάρρευση της επαφής ενώ για μικρές τάσεις ανάστροφης πόλωσης, το ρεύμα δεν δύναται να σταθεροποιηθεί κοντά στην τιμή του ρεύματος κόρου. Παρατηρείται μια συνεχόμενη αύξηση του ρεύματος. Η επαφή μέταλλου – ημιαγωγού ονομάζεται **μη ωμική επαφή** εξαιτίας της συμπεριφοράς που επιδεικνύει. Για αυτόν τον λόγο, πρέπει να κατασκευαστεί μια ωμική επαφή (**Σχήμα 1.13**).^[15]



Σχήμα 1.13: Ωμική επαφή^[15]

Τοποθετείται ένα στρώμα ημιαγωγού με υψηλή πρόσμιξη τύπου n ανάμεσα στο μέταλλο και στον ημιαγωγό. Το στρώμα, το οποίο θα δημιουργηθεί, θα λειτουργήσει ως ωμική επαφή. Η ωμική επαφή θα εξισώσει τις στάθμες Fermi στο μέταλλο και στον ημιαγωγό και θα ελαχιστοποιήσει την περιοχή μετάβασης. Με αυτόν τον τρόπο, δημιουργείται ένα πολύ λεπτό φράγμα δυναμικού. Με τη βοήθεια του φαινομένου της σήραγγας, μπορούν να μεταφερθούν τα ηλεκτρόνια από το ένα υλικό στο άλλο.

1.13 Υβριδικοί ημιαγωγοί (Hybrid Semiconductors)

Οι υβριδικοί ημιαγωγοί αποτελούν μια καινούργια τεχνολογία παρασκευής σύνθετων υλικών. Παρουσιάζουν σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των ποικίλων εφαρμογών στον επιστημονικό και τεχνολογικό τομέα όπως φωτοβολταϊκά κελιά, φωτοαγωγοί και οπτοηλεκτρονική (αισθητήρες, φωτοανιχνευτές, OLED, FET). Βασίζονται στον συνδυασμό ανόργανων και οργανικών ενώσεων σε μια νέα ενιαία δομή με βελτιωμένες ιδιότητες. Οι εφαρμογές των ανόργανων ημιαγωγών εκμεταλλεύονται τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά (ενεργειακό διάκενο, τον χαρακτήρα τους ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων και την ικανότητα των ημιαγωγών να μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε άλλες ωφέλιμες μορφές ενέργειας). Για αυτόν τον λόγο, οι εφαρμογές τους παρουσιάζουν μια ιδιαιτερότητα. Οι οργανικοί ενώσεις μπορούν να λειτουργήσουν ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων. Σημαντικό ρόλο στον χαρακτήρα της οργανικής ένωσης διαδραματίζουν οι λειτουργικές ομάδες, οι οποίες ενσωματώνονται στο μόριο της. Οπότε επιλέγοντας κατάλληλες οργανικές ενώσεις, μπορεί να επιτευχθεί μια κατάλληλη και στοχευμένη τροποποίηση των χαρακτηριστικών των ανόργανων ημιαγωγών (π.χ. τροποποίηση του γραφενίου με την επιφανειοδραστική οργανική ένωση CTAB).

Η ενσωμάτωση οργανικής ένωσης σε έναν ανόργανο ημιαγωγό μέσω φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων μπορεί να επιφέρει τον συνδυασμό, τη διαφοροποίηση και τη βελτίωση των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων της κάθε ένωσης μεμονωμένα. Τα τελικά προϊόντα θα επιδείξουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά και λειτουργικότητα. Αυτό οφείλεται στην συνεργιστική δράση των ιδιοτήτων του ανόργανου ημιαγωγού και της οργανικής ένωσης. Ο έλεγχος των ιδιοτήτων των υβριδικών ημιαγωγών μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω ενσωμάτωσης των οργανικών ενώσεων με διάφορες λειτουργικές ομάδες όπως αιθυλενοδιαμίνη, αμινοξέα, φουλερένια κ.ά.^[25,26]

Οι ανόργανοι ημιαγωγοί αποτελούν τη βάση των υβριδικών συστημάτων και αποτίθενται ηλεκτροχημικά. Η ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων μπορεί να επιτευχθεί με τους παρακάτω τρόπους:

1) Εναπόθεση πολλαπλών στρωμάτων (spin coating technique)

Η μέθοδος της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων περιλαμβάνει την απόθεση ενός λεπτού στρώματος κατάλληλα επιλεγμένης οργανικής ένωσης στην επιφάνεια λεπτού υμενίου ενός ανόργανου ημιαγωγού αφού έχει προηγουμένως πραγματοποιηθεί η ηλεκτροχημική απόθεση, με την τεχνική του spin coating.

Η μέθοδος της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων αποτελεί μία συνήθη τεχνική. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στους τομείς της βιομηχανίας και της τεχνολογίας. Η ταχύτητα και η ευκολία παρασκευής ομοιόμορφων υμενίων με πάχος από μερικά nm έως μερικά μm καθώς και επιφανειακή έκταση ($\text{mm}^2 - \text{m}^2$) μπορεί να ποικίλει αρκετά αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής.

Η μέθοδος συνήθως περιλαμβάνει την ομοιογενή απόθεση του υμενίου μέσω ενστάλαξης διαλύματος της επιθυμητής οργανικής ουσίας σε κατάλληλο πτητικό

διαλύτη, καθώς το υπόστρωμα περιστρέφεται. Η μέθοδος της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- Ενστάλλαξη του διαλύματος υπό χαμηλή (ή μηδενική) ταχύτητα περιστροφής, η οποία σταδιακά αυξάνεται. Η ανάπτυξη της φυγόκεντρου δύναμης και επιφανειακή τάση μπορεί να ωθήσει το διάλυμα στην ομοιόμορφη ανακατανομή στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- Κατά τη διάρκεια της περιστροφής σε υψηλή ταχύτητα, πλήρη εξάτμιση του διαλύτη, αφήνοντας μόνο τα μόρια της ουσίας στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- Σταθεροποίηση του συστήματος σε θερμοκρασία 60 – 80 °C για 24 ώρες.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας δομής δύο στρωμάτων (double-layer). Υπάρχει η δυνατότητα να ακολουθήσει δεύτερη ηλεκτροχημική απόθεση ενός ανόργανου ημιαγωγού, καταλήγοντας σε δομή τριών στρωμάτων (three – layer, “sandwich”) (Εικόνα 1.2).^[27,28]

Παρακάτω παρατίθεται εικόνα που απεικονίζει τα διάφορα στάδια του spin coating.



Εικόνα 1.2: Η μέθοδος της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων (spin coating)^[29]

2) Ηλεκτροχημική συναπόθεση (Electrochemical Codeposition)

Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής συναπόθεσης οδηγεί στην ανάπτυξη ενός υβριδικού συστήματος. Όλα τα απαραίτητα χημικά είδη προστίθενται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Εκτός από τον ανόργανο ημιαγωγό, μπορεί να περιέχει ευδιάλυτες ή μερικώς οργανικές ενώσεις. Πρόκειται για μια ταυτόχρονη ηλεκτροχημική απόθεση των χημικών ενώσεων που περιέχονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Διακρίνεται για τη μεγάλη ευελιξία της καθώς οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος επηρεάζονται από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και τις επιβαλλόμενες πειραματικές συνθήκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο ήλιος είναι αστέρας του ηλιακού συστήματος και το φωτεινότερο σώμα του ουρανού. Η σημασία του ήλιου στην εξέλιξη, την ύπαρξη και την διατήρηση της ζωής στη Γη είναι εξαιρετικά σημαντική. Αποτελεί τη βασική πηγή ενέργειας για την ανάπτυξη και τη λειτουργία των φυσικών συστημάτων. Ρυθμίζει την επιφανειακή θερμοκρασία της Γης σε ανεκτά για την ζωή επίπεδα. Ο ήλιος λειτουργεί ως μια τέλεια φυσική πηγή ηλεκτρομαγνητικής πηγής (μελάν σώμα). Η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μπορεί να μειωθεί σημαντικά μέσω των μηχανισμών ανάκλασης, απορρόφησης και σκέδασης της ατμόσφαιρας. Αποτελεί μια εναλλακτική μορφή ενέργειας καθώς δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση (εξόρυξη, άντληση και καύση). Η ηλιακή ενέργεια, η αιολική ενέργεια, η υδραυλική ενέργεια, η βιομάζα, η γεωθερμική ενέργεια, η ωσμωτική ενέργεια και η ενέργεια από τη θάλασσα αποτελούν τις εναλλακτικές/ανανεώσιμες μορφές ενέργειας (Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας). Η χρήση των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας σκοπεύουν στη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος και την ελαχιστοποίηση της χρήσης του πετρελαίου και των παραγώγων του.

Έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες με σκοπό την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας. Από τις διάφορες τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας που βασίζονται στις εναλλακτικές πηγές ενέργειας, η πιο αποδοτική αναδεικνύεται εκείνη που βασίζεται στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω φωτοβολταϊκών στοιχείων. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως:

- Μηδενική ρύπανση της ατμόσφαιρας
- Μηδαμινό κόστος συντήρησης και λειτουργίας
- Μεγάλη διάρκεια ζωής των ηλιακών συστημάτων
- Αθόρυβη λειτουργία
- Χαμηλό μεταφορικό κόστος
- Δυνατότητα ενσωμάτωσης του σε κτίρια και οχήματα
- Δυνατότητα επέκτασης του συστήματος^[30-35]

Αρχικά, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν μόνο σε αυτόνομα συστήματα. Εξαιτίας του υψηλού κόστους, δεν έβρισκαν ιδιαίτερη αποδοχή στην αγορά παρόλο που η απόδοσή τους βελτιωνόταν. Οι κατασκευαστές των φωτοβολταϊκών αντιμετώπισαν τεράστιες τεχνικές και οικονομικές δυσκολίες ειδικά στην παραγωγική διαδικασία των ημιαγωγικών υλικών. Το κόστος του εξοπλισμού και της ενέργειας που καταναλώνεται κατά την παραγωγική διαδικασία είναι υπέρογκο καθώς πρόκειται για ενεργοβόρα διαδικασία. Απαραίτητη προϋπόθεση της αποδοτικής αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας αποτελεί η μείωση του κόστους παραγωγής που εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από την αύξηση της απόδοσης των συστημάτων παραγωγής. Γι' αυτόν τον λόγο, η χρήση της συμβατικής τεχνολογίας (φωτοβολταϊκά πυριτίου) πρέπει να αντικατασταθεί από τη χρήση νέων τεχνολογιών (ανάπτυξη λεπτών υμενίων). Επιτεύχθηκε σημαντική μείωση του κόστους με την ανάπτυξη λεπτών υμενίων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση κατανάλωσης πρώτων υλών^[30-35].

Τα φωτοβολταϊκά αποτελούνται από ημιαγώγιμα υλικά όπου παρουσιάζουν την ικανότητα παραγωγής μικρών ποσοτήτων ηλεκτρικής ενέργειας όταν εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία (φωτοβολταϊκό φαινόμενο). Το ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας, το οποίο παράγεται από το φωτοβολταϊκό σύστημα, επηρεάζεται από την ικανότητα του ημιαγώγιμου υλικού να μετατρέψει την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια. Πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει διάφορα ημιαγώγιμα υλικά με απώτερο σκοπό την εύρεση του υλικού με τον βέλτιστο συντελεστή απόδοσης (φωτοηλεκτροχημική μετατροπή). Τα ημιαγώγιμα υλικά μπορεί να είναι μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά, άμορφα. Επίσης, ερευνήθηκαν στοιχειακοί ημιαγωγοί (Si, Ge), σύνθετοι ημιαγωγοί (GaAs, CdSe, CdTe, ZnSe, ZnTe, CdS) και ημιαγώγιμα κράματα (CuInSe₂, CuInS₂, CuGaSe₂, Cu(In,Ga)Se, Cu(In,Ga)S₂, Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}) και οργανικές ενώσεις (φερροκένιο, φερροκεναλδεύδη, γραφένιο). Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι όλα τα προαναφερόμενα ημιαγώγιμα υλικά μπορεί να εμφανίζουν το φωτοβολταϊκό φαινόμενο άλλα ορισμένα υλικά πληρούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις για την ευρεία χρήση τους σε ηλιακές κυψέλες υψηλών αποδόσεων. Το ιδανικό υλικό για χρήση στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία πρέπει να:

- Είναι ημιαγωγός με άμεσο ενεργειακό χάσμα (κυμαίνεται κοντά στα 1,5 eV)
- Έχει υψηλό συντελεστή απορρόφησης στο ηλιακό φάσμα
- Έχει υψηλή κβαντική απόδοση
- Έχει μεγάλο μήκος διάχυσης
- Έχει χαμηλή ταχύτητα επανασύνδεσης
- Μπορεί να δίνει καλή επαφή Schottky (heterojunction – homojunction)
- Είναι υπό τη μορφή υμενίου^[30-35]

Η βέλτιστη απόδοση, η οποία έχει επιτευχθεί, είναι του μονοκρυσταλλικού πυριτίου και του GaAs και κυμαίνεται κοντά στο 25%. Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται μια δραστηκή αύξηση (35%) στην παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας μέσω φωτοβολταϊκών στοιχείων. Η αύξηση αυτή οφείλεται στις νέες τεχνολογίες που μείωσαν. Εκτός από τη λειτουργία τους σε αυτόνομα συστήματα, τα φωτοβολταϊκά συστήματα μπορούν να λειτουργήσουν διασυνδεδεμένα στο δίκτυο ηλεκτροδότησης^[30-35].

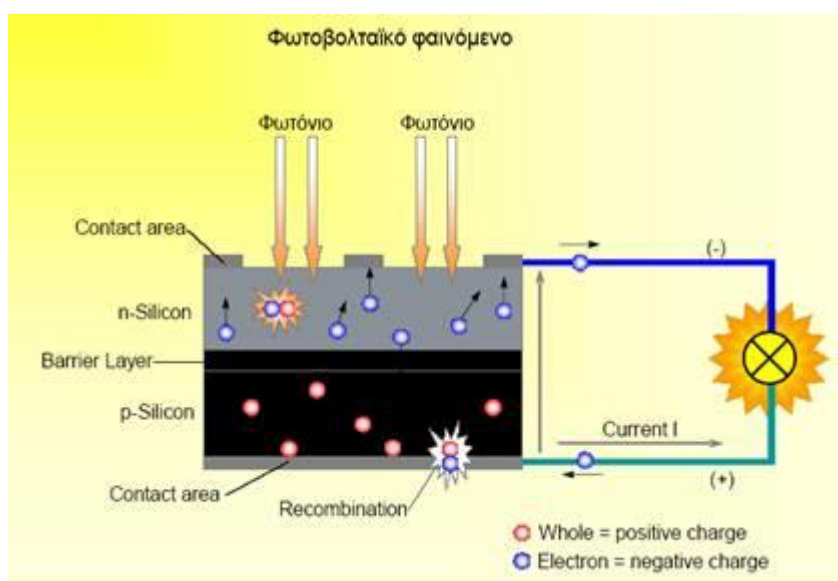
2.2 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Τα ηλιακά στοιχεία χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια. Κατασκευάζονται από ημιαγώγιμα υλικά (πυριτίου Si, γερμανίου Ge, CdTe, CdSe, GaAs, CuInSe₂ κ.ά.). Αποτελούνται από μια δίοδο ημιαγωγού η οποία τοποθετείται κοντά στην επιφάνεια τους. Η δίοδος αυτή παρέχεται από την επαφή ενός ημιαγωγού τύπου *p* και ενός ημιαγωγού τύπου *n*. Μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί δίοδος, η οποία παρέχεται από την επαφή ενός ημιαγωγού και ενός μετάλλου (δίοδος Schottky)^[9,36].

Η βασική αρχή λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού συστήματος είναι η δημιουργία ενός ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού. Εκτείνεται σε όλο πλάτος του φωτοβολταϊκού στοιχείου που προσπίπτει η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Κατανέμεται σε μικρό βάθος από την επιφάνεια και τοποθετείται στην μπροστινή πλευρά του φωτοβολταϊκού στοιχείου (σε αυτή τη πλευρά βρίσκονται τα ελεύθερα

ηλεκτρόνια). Κάθε φωτόνιο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προσπίπτει με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο E_g μπορεί να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ζεύγους ελευθέρων φορέων (ενός ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας και μια οπής στη ζώνη σθένους). Η ύπαρξη του ηλεκτροστατικού είναι αναγκαία και πηγάζει από την απαίτηση για διαχωρισμό των αρνητικών και θετικών φορέων και τη συγκέντρωσή τους πάνω στις δυο όψεις του φωτοβολταϊκού στοιχείου (φωτιζόμενη η μπροστινή και η πίσω)^[9,36].

Σε μια διόδο $p-n$, οι αρνητικοί φορείς φορτίου (ελεύθερα ηλεκτρόνια e^-) εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n (μπροστινή πλευρά του φωτοβολταϊκού στοιχείου) και οι θετικοί φορείς φορτίου (οπές h^+) εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p (όπισθεν πλευρά του φωτοβολταϊκού στοιχείου). Οι υπόλοιποι φορείς επανασυνδέονται και εξαφανίζονται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση φορέων φορτίου στις αντικρινές περιοχές και τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες του φωτοβολταϊκού στοιχείου κατά το χρονικό διάστημα της οπτικής διέγερσης. Η διαφορά του δυναμικού οφείλεται στην ορθή πόλωση της διόδου. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **φωτοβολταϊκό φαινόμενο (Σχήμα 2.1)**. Η αποδοτική λειτουργία των φωτοβολταϊκών και φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων βασίζεται στην εξ' ολοκλήρου αξιοποίηση και πρακτική εφαρμογή του φαινομένου. Παρακάτω παρατίθεται εικόνα που απεικονίζει το φωτοβολταϊκό φαινόμενο^[9,36].



Σχήμα 2.1: Απεικόνιση του φωτοβολταϊκού φαινομένου^[37]

2.3 Απορρόφηση της ακτινοβολίας στα φωτοβολταϊκά στοιχεία

Στα φωτοβολταϊκά στοιχεία, δεν δύναται να απορροφηθεί η συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία. Μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας αντανακλάται στην επιφάνεια του φωτοβολταϊκού στοιχείου και διαχέεται στο περιβάλλον. Η ηλιακή ακτινοβολία διεισδύει στον ημιαγωγό αλλά δεν μπορούν να απορροφηθούν τα φωτόνια με μικρότερη ενέργεια από το ενεργειακό διάκενο E_g . Στην περίπτωση αυτή, ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται ως διαφανές σώμα. Η ηλιακή ακτινοβολία διαπερνάει άθικτη τον ημιαγωγό και κατευθύνεται στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο. Το μεταλλικό ηλεκτρόδιο

καλύπτει την πίσω όψη και θερμαίνεται. Ο ημιαγωγός απορροφάει μόνο τα φωτόνια με ενέργεια ισοδύναμη ή μεγαλύτερη με του ενεργειακού διακένου. Τα φωτόνια αυτά συμβάλλουν στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Το υπόλοιπο μέρος της ακτινοβολίας μεταφέρεται ως κινητική ενέργεια στο απελευθερωμένο από το χημικό δεσμό ηλεκτρόνιο. Η ακτινοβολία αυτή μετατρέπεται σε θέρμανση. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά αρνητικά στην απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων^[36,9,38].

Υπάρχει άμεση σύνδεση μεταξύ της κινητικής ενέργειας E ενός φωτονίου με την συχνότητα ν και το μήκος κύματος λ μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$E = h \cdot \nu = (h \cdot c) / \lambda \quad \text{(Εξίσωση 2.1)}$$

όπου h : η σταθερά δράσης του Max Planck η οποία ισούται με $6,26 \times 10^{-34}$ J·s
 c : η ταχύτητα του φωτός η οποία ισούται με 3×10^8 m/s

Το μέγιστο μήκος κύματος ακτινοβολίας λ_g που χρησιμοποιείται από ένα ημιαγωγό, μπορεί να υπολογιστεί συναρτήσει του ενεργειακού χάσματος.

$$\lambda_g = 1,283/E_g \quad \text{(Εξίσωση 2.2)}$$

όπου

λ_g : το μέγιστο μήκος κύματος, το οποίο εκφράζεται σε μm
 E_g : το ενεργειακό διάκενο και εκφράζεται σε eV.

Στην περίπτωση διείσδυσης μονοχρωματικής ακτινοβολίας, η οποία αποτελείται από όμοια φωτόνια με κινητική ενέργεια ($h\nu$) και ένταση που ισούται με H μονάδες ισχύος ανα μονάδα χρόνου και επιφάνειας, τότε η ροή των φωτονίων Φ ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\Phi = H/(h \cdot \nu) = (H \cdot \lambda)/(h \cdot c) \quad \text{(Εξίσωση 2.3)}$$

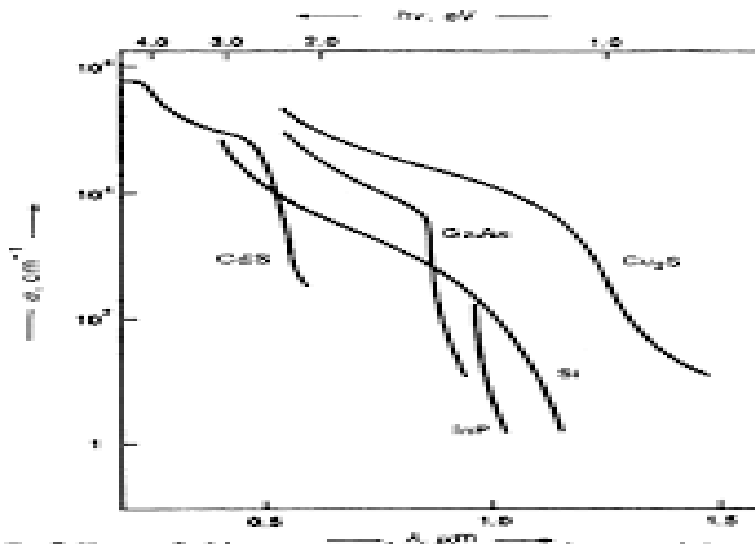
Μπορεί εύκολα να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι σε περίπτωση σταθερής έντασης, η ροή των φωτονίων Φ είναι αντιστρόφως ανάλογη της κινητικής ενέργειας των φωτονίων. Η ενέργεια αυξάνεται γραμμικά με το μήκος κύματος^[36,9,38].

Σύμφωνα με τον νόμο του Beer, ο ρυθμός της απορρόφησης των φωτονίων και η δημιουργία των φορέων από την προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχεται ο ημιαγωγός είναι μεγαλύτερος κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού και εξασθενεί με την αύξηση της απόστασης από τον ημιαγωγό. Ο νόμος του Beer περιγράφεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$-d\Phi/dx = \alpha \cdot \Phi \cdot e^{-\alpha x} \quad \text{(Εξίσωση 2.4)}$$

όπου α : ο συντελεστής απορρόφησης.

Παρακάτω παρατίθεται διάγραμμα στο οποίο απεικονίζει τη μεταβολή του συντελεστής απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος και της κινητικής ενέργειας των φωτονίων της ακτινοβολίας ($h\nu$) για τους κυριότερους ημιαγωγούς.



Διάγραμμα 2.1: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του συντελεστή απορρόφησης συναρτήσει της κινητικής ενέργεια των φωτονίων και του μήκους κύματος^[38]

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα (**Διάγραμμα 2.1**), μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Όταν το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερο από το μέγιστο μήκος κύματος (λ_g) του ημιαγωγού ($\lambda > \lambda_g$), τότε ο συντελεστής απορρόφησης μηδενίζεται διότι σε αυτά τα μήκη κύματος δεν μπορούν να απορροφηθούν τα φωτόνια.
- Αντιθέτως, υπάρχει αύξηση του συντελεστή απορρόφησης ειδικά στα μικρά μήκη κύματος ($\lambda < \lambda_g$). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι η απορρόφηση των φωτονίων πραγματοποιείται κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού^[36,9,38].

2.4 Φωτόρρευμα

Ως **φωτόρρευμα** (J_ϕ) ορίζεται το ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο παράγεται από το φωτοβολταϊκό στοιχείο όταν στην επιφάνεια του προσπίπτει και διαρρέυσει κατάλληλη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Ακολουθεί η οπτική διέγερση του. Το φωτόρρευμα εξαρτάται από το πάχος του ημιαγωγού και του συντελεστές απορρόφησης και ανάκλασης. Η τιμή του φωτορρέυματος είναι ανάλογη προς τα φωτόνια που απορροφάει το στοιχείο. Η πυκνότητα του φωτορρέυματος υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$J_\phi = e \cdot g \cdot (L_n + L_p) \quad (\text{Εξίσωση 2.5})$$

όπου e : το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο

g : ο ρυθμός δημιουργίας ζεύγους ελευθέρων φορέων φορτίου

L_n : μέσα μήκη διάχυσης των ηλεκτρονίων e^-

L_p : μέσα μήκη διάχυσης των οπών h^+ ^[38,39]

Ένα αρκετά χρήσιμο μέγεθος το οποίο βοηθάει στον υπολογισμό του φωτορρέυματος είναι η **φασματική απόκριση**. Ορίζεται ως το πλήθος των φορέων φορτίου που συλλέγονται στα ηλεκτρόδια του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Με άλλα λόγια, το πλήθος των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται το στοιχείο ανά μονάδα επιφανείας και

χρόνου. Η φασματική απόκριση $S(\lambda)$ για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος λ υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση: ^(38,39)

$$S(\lambda) = I\phi(\lambda) / [e * \Phi(\lambda)] \quad (\text{Εξίσωση 2.6})$$

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

Επομένως, σε περίπτωση πολυχρωματικής ακτινοβολίας, το συνολικό φωτόρευμα του φωτοβολταϊκού στοιχείου υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$I\phi = e \int_0^{\lambda_g} S(\lambda) * \Phi(\lambda) d\lambda \quad (\text{Εξίσωση 2.7})$$

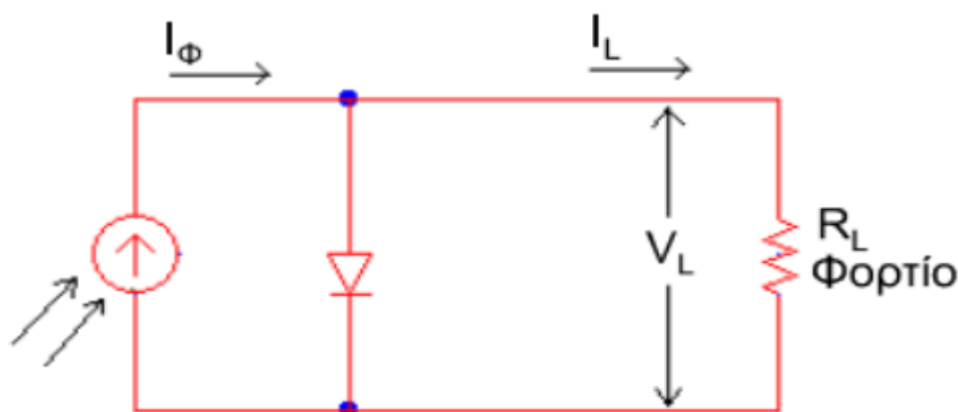
Η φασματική απόκριση έχει άμεση εξάρτηση από τον συντελεστή ανάκλασης στην επιφάνεια στην επιφάνεια του στοιχείου, τον συντελεστή απορρόφησης και το πάχος του ημιαγωγού. Όταν το ποσοστό της επιφάνειας του στοιχείου δεν θεωρείται αμελητέο τότε το φωτόρευμα μπορεί να γραφτεί:

$$I\phi = e \int_0^{\lambda_g} S(\lambda) [1 - R(\lambda)] \Phi(\lambda) d\lambda \quad (\text{Εξίσωση 2.8})$$

όπου: $R(\lambda)$ ο δείκτης ανάκλασης ^(38,39)

2.5 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών στοιχείων

Η περιγραφή κάθε φωτοβολταϊκής διάταξης όπως και η κατανόηση λειτουργίας της μπορεί να γίνει μέσα από ένα απλοποιημένο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα όπως παρατίθεται παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 2.2**). Μπορούν να υπολογιστούν όλα τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα αποτελείται από μια δίοδο πεπερασμένης αγωγιμότητας, η οποία ελέγχει τη πηγή ρεύματος ^[38,5,40].



Σχήμα 2.2: Απλοποιημένο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου⁽⁹⁾

Με εφαρμογή του νόμου ρευμάτων του Kirchhoff στο παραπάνω κύκλωμα, προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$I_{\Phi} = I_L + I_D \quad (\text{Εξίσωση 2.9})$$

όπου

I_{Φ} : το φωτόρευμα είναι ανάλογο προς τα φωτόνια που απορροφά

I_L : το ρεύμα που διαρρέει το εξωτερικό φορτίο

I_D : το ρεύμα το οποίο διαρρέει τον κλάδο της διόδου

Κλείνοντας το ηλεκτρικό κύκλωμα διαμέσου μιας εξωτερική αντίστασης R_L και με δεδομένο το ρεύμα που διαρρέει τον κλάδο της διόδου I_D , το ρεύμα θα πάρει μια μικρότερη τιμή I_L η οποία υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$I_L = I_{\Phi} - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV_L}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{Εξίσωση 2.10})$$

όπου

I_0 : το ανάστροφο ρεύμα κόρου της διόδου

e : το φορτίο του ηλεκτρονίου ($e = 1,602 \times 10^{-19}$ Coulomb)

k : η σταθερά του Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-23}$ Joules/Kelvin)

T : η απόλυτη θερμοκρασία σε μονάδες Kelvin

V_L : η τάση που δημιουργείται στα άκρα της διόδου από την προσπίπτουσα ακτινοβολία του φωτός ^[38,5,40].

- **ΡΕΥΜΑ ΒΡΑΧΥΚΥΚΛΩΣΗΣ I_{sc} (Short Circuit Intensity)**

Σε συνθήκες βραχυκύκλωσης ($R_L=0$) ανάμεσα στις δυο όψεις, η τάση είναι μηδενική και το φωτόρευμα I_{Φ} μεγιστοποιείται και ισούται με το ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} :

$$I_{\Phi} = I_{sc} \quad (\text{Εξίσωση 2.11})$$

- **ΤΑΣΗ ΑΝΟΙΚΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ V_{oc} (Open Circuit Voltage)**

Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ($R_L \rightarrow \infty$), η ανάπτυξη της τάσης μεταξύ των δύο όψεων του φωτοβολταϊκού στοιχείου, μπορεί να προκαλέσει ένα αντίθετο ρεύμα. Το ρεύμα αυτό θα αντισταθμίσει το φωτόρευμα και κατά συνέπεια θα αποκαταστήσει την ισορροπία, όπου λαμβάνει την μεταβλητή V_{oc} .

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{I_{\Phi}}{I_0} + 1 \right) \quad (\text{Εξίσωση 2.12})$$

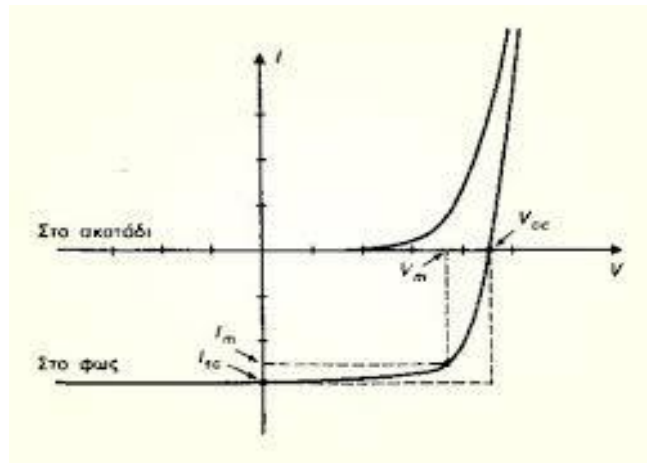
Ο συντελεστής πλήρωσης FF (Fill Factor) και ο συντελεστής απόδοσης η είναι δυο πολύ σημαντικές παράμετροι στην αξιολόγηση των φωτοβολταϊκών στοιχείων ^[5,9,38,40].

- **ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ FF (Fill Factor)**

Ο υπολογισμός της ηλεκτρικής ισχύος σε κάθε σημείο του στοιχείου πραγματοποιείται με τον τύπο ($P = I * V$) και μπορεί να παρασταθεί από το εμβαδόν του κάθε ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου. Η μεγιστοποίηση του εμβαδόν του εγγεγραμμένου ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου μπορεί να επιφέρει τη μεγιστοποίηση της ηλεκτρικής ισχύος του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Είναι προφανές η ύπαρξη κάποιας τιμή της αντίστασης για την οποία η ηλεκτρική ισχύς θα μεγιστοποιηθεί.

$$P_M = I_M * V_M \quad (\text{Εξίσωση 2.13})$$

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η χαρακτηριστική καμπύλη έντασης – τάσης σε συνθήκες φωτός και σκοταδιού όπου φαίνονται όλα τα κρίσιμα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών στοιχείων [5,9,38,40].



Διάγραμμα 2.2: Χαρακτηριστική καμπύλη έντασης – τάσης ($I - V$)^[41]

Ο *συντελεστής πλήρωσης FF* υπολογίζεται από τον λόγο της μέγιστης ισχύος ($P_M = I_M * V_M$) προς το γινόμενο του ρεύματος βραχυκύκλωσης I_{SC} και της τάσης του ανοιχτού κυκλώματος V_{OC} και υπολογίζεται με βάση την παρακάτω σχέση:

$$FF = \frac{P_M}{I_{SC} * V_{OC}} = \frac{I_M * V_M}{I_{SC} * V_{OC}} \quad (\text{Εξίσωση 2.14})$$

- **ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ**

Πολλοί σημαντικές μεταβλητές που συμβάλλουν στην αξιολόγηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι η τάση του ανοιχτού κυκλώματος, το ρεύμα βραχυκύκλωσης και ο συντελεστής πλήρωσης. Ως *συντελεστής απόδοσης n* ορίζεται ως λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύς που αποδίδεται προς την προσπίπτουσα φωτεινή ισχύ, ανά μονάδα επιφάνειας. Υπολογίζεται από την παρακάτω μαθηματική εξίσωση:

$$n = \frac{P_M}{H * A} = \frac{I_M * V_M}{H * A} = \frac{FF * I_{SC} * V_{OC}}{H * A} \quad (\text{Εξίσωση 2.15})$$

όπου

H : η ένταση της ακτινοβολίας

A : το εμβαδόν της επιφάνειας που προσπίπτει η ακτινοβολία.

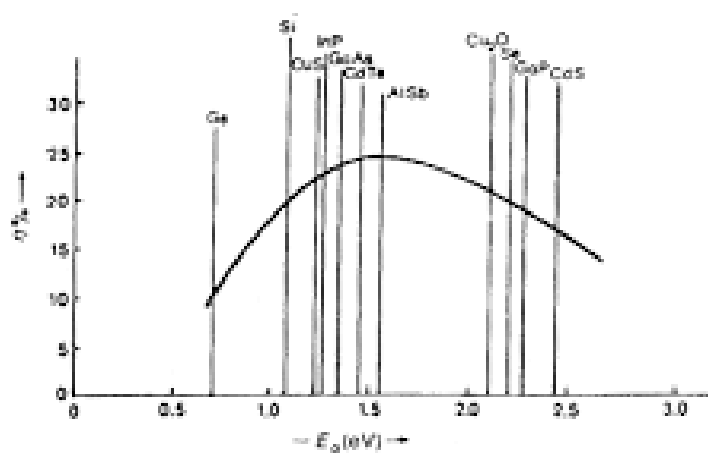
Ο συντελεστής απόδοσης επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία του στοιχείου, την σύσταση της ακτινοβολίας και το φορτίο του κυκλώματος. Η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της τάσης εξόδου, ενώ μπορεί να μην παρατηρηθεί κάποια μεταβολή όσον αφορά το ρεύμα. Η αύξηση της θερμοκρασίας

οδηγεί στη μείωση της αποδιδόμενης ισχύς. Πρέπει να τονιστεί ότι τα φωτοβολταϊκά στοιχεία παράγουν συνεχές ρεύμα και όχι παλμικό. Η ένταση του ρεύματος είναι ανάλογη της έντασης της φωτεινής ακτινοβολίας, ενώ δεν υπάρχει καμιά επίδραση στην τάση^[5,9,38,40].

2.6 Αξιολόγηση ημιαγωγών για φωτοβολταϊκές διατάξεις

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένα ημιαγωγικό υλικό δύναται να απορροφήσει μόνο τα φωτόνια με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη του ενεργειακού διακένου. Αξιοποιείται μέρος της ηλιακής ενέργειας, η οποία ισούται με το ενεργειακό διάκενο. Η υπόλοιπη ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα.

Ένα από τα σημαντικότερα κριτήρια για την αξιολόγηση της καταλληλότητας του ημιαγωγικού υλικού είναι το **ενεργειακό διάκενο E_g (Energy Gap)**. Τα ημιαγωγικά υλικά θα χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Παρακάτω παρατίθεται διάγραμμα με τις θεωρητικές αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια συναρτήσει των ενεργειακών διακένων για διάφορους ημιαγωγούς^[38,42].



Διάγραμμα 2.3: Γραφική αναπαράσταση του θεωρητικού συντελεστή απόδοσης των ηλιακών στοιχείων συναρτήσει του ενεργειακού διακένου για διάφορα ημιαγωγικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων^[38].

Από το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται ότι η μέγιστη απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια κυμαίνεται γύρω στο 25%. Επίσης, το ενεργειακό διάκενο που εμφανίζει το μέγιστο ποσοστό απόδοσης κυμαίνεται γύρω στο 1.5 eV. Το διάγραμμα επιβεβαιώνει τη θεωρία. Εξίσου σημαντικό ρόλο διαδραματίζει το είδος του ενεργειακού χάσματος. Το ενεργειακό χάσμα μπορεί να είναι είτε έμμεσο είτε άμεσο. Ημιαγωγοί, που διαθέτουν άμεσο ενεργειακό διάκενο, μπορούν να απορροφήσουν ευκολότερα τα φωτόνια και δεν απαιτείται μεγάλο πάχος στο φωτοβολταϊκό στοιχείο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εξοικονόμηση του ημιαγωγικού υλικού^[38,42].

Εξίσου σημαντικά κριτήρια για την αξιολόγηση των ημιαγωγικών υλικών είναι:

- Το κόστος παραγωγής
- Η σταθερότητα στην επίδραση των διάφορων περιβαλλοντικών παραγόντων

- Η τοξικότητα των διάφορων συστατικών

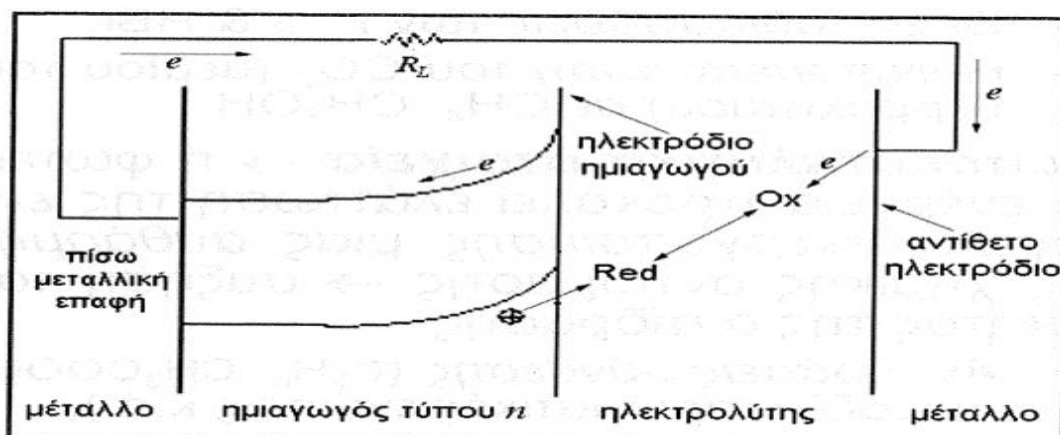
2.7 Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία (Photo – Electrochemical Cells)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία χρησιμοποιούνται στην εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας και στην μετατροπή της σε ηλεκτρική. Αποτελούνται από την επαφή ενός ημιαγωγού τύπου n και ενός ημιαγωγού τύπου p . Εκτός από τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, ερευνητές ανέπτυξαν τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία. Μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια ή χημική ενέργεια όπως και τα φωτοβολταϊκά στοιχεία. Η φωτοηλεκτροχημική μετατροπή λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη^[5,42].

Υπάρχουν τέσσερα είδη φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω:

- Φωτοηλεκτροσυνθετικά στοιχεία (αξιοποιείται ενέργεια ορισμένης φωτεινής ακτινοβολίας για τη διεξαγωγή μιας μη αυθόρμητης χημικής αντίδρασης)
- Φωτοκαταλυτικά στοιχεία (η φωτεινή ενέργεια ενδέχεται να προκαλέσει ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης. Οδηγεί στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης)
- Φωτοηλεκτρολυτικά στοιχεία (διακρίνονται σε ηλιακά φωτοβολταϊκά στοιχεία υγρής επαφής και σε φωτογαλβανικά στοιχεία)
- Φωτοβολταϊκά στοιχεία υγρής επαφής ή φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία (PEC).

Στην επιφάνεια του ημιαγωγού, προσπίπτει η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Τα φωτόνια κατάλληλης ενέργειας απορροφώνται από τον ημιαγωγό. Δημιουργούνται φωτοπαραγόμενα ζεύγη φορέων αγωγιμότητας (θετικοί φορείς φορτίου, οπές και αρνητικοί φορείς, ηλεκτρόνια). Τα ζεύγη των φορέων αγωγιμότητας αλληλοεπιδρούν με τα χημικά είδη της οξειδωτική (Ox) μορφής και της αναγωγικής μορφής (Red). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση τάσης (φωτοδυναμικό) και ρεύματος φωτισμού (φωτόρρευμα). Παρακάτω παρατίθεται εικόνα που απεικονίζει τον τρόπο λειτουργίας του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου^[5,42].



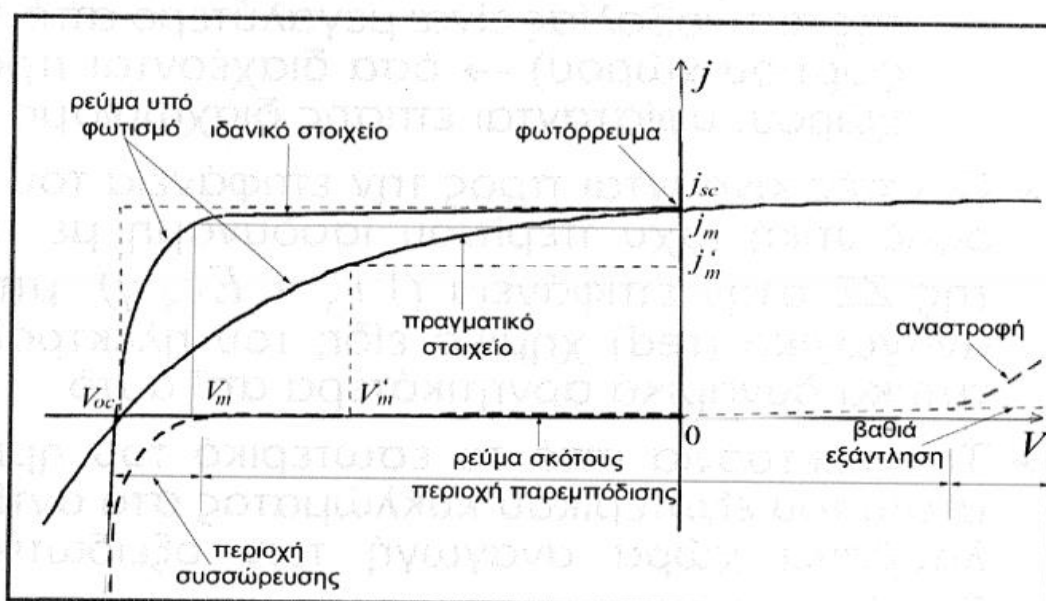
Σχήμα 2.3: Τρόπος λειτουργίας της φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου (PEC)⁽⁵⁾

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου σε συνθήκες σκότους είναι ανάλογες με τις

χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Η μορφή των χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος – τάση εξαρτάται από τις παρακάτω παραμέτρους:

- Την ενεργειακή κατανομή των φωτονίων
- Τον συντελεστή απορρόφησης της ακτινοβολίας
- Τα μήκη διάχυσης του ζεύγους των φορέων αγωγιμότητας πριν την επανασύνδεση
- Τον ρυθμό επανασυνδέσεων.

Παρακάτω παρατίθεται διάγραμμα με τις χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – εφαρμοζόμενης τάσης όπου απεικονίζονται όλες οι κρίσιμες παράμετροι των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων [5,42].



Διάγραμμα 2.4: Καμπύλη πυκνότητα ρεύματος – εφαρμοζόμενης τάσης φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου [5].

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, ο υπολογισμός του συντελεστή πλήρωσης FF και του συντελεστή απόδοσης η διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αξιολόγηση των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων.

Μπορεί εύκολα να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η μεγιστοποίηση του συντελεστή πλήρωσης FF , του ρεύματος βραχυκύκλωσης I_{sc} και της τάσης του ανοικτού κυκλώματος V_{oc} θα επιφέρει αύξηση του συντελεστή απόδοσης [5,42].

2.8 Σύγκριση φωτοηλεκτροχημικών και φωτοβολταϊκών στοιχείων

Τα φωτοηλεκτροχημικά και τα φωτοβολταϊκά στοιχεία παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες και διαφορές. Υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον στα φωτοηλεκτροχημικά και στα φωτοβολταϊκά στοιχεία. Η κυριότερη διαφορά είναι ότι στα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, περιλαμβάνεται η φάση του ηλεκτρολύτη. Μέσα στη φάση του ηλεκτρολύτη, υπάρχει μεταφορά κινούμενου φορτίου από τα ιόντα και στην διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Ενώ στην περίπτωση των φωτοβολταϊκών στοιχείων, το στοιχείο βρίσκεται σε στερεή κατάσταση όπου τα ζεύγη των φορέων φορτίου αγωγιμότητας μεταφέρουν το φορτίο δίχως να λαμβάνει χώρα κάποια χημική αλλαγή. Τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των φωτοβολταϊκών στοιχείων ^[9,42,43].

- Η επαφή δημιουργείται αυτόματα με την εμβάπτιση του ημιαγωγού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αποφυγή μεγάλου κόστους και την απαίτηση υψηλής τεχνολογίας για την ανάπτυξη επαφής $p - n$ ή επαφής Shottky.
- Καλύτερη η επαφή ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη. Διαχωρίζονται αποτελεσματικά οι φορείς φορτίου αγωγιμότητας.
- Χρησιμοποιούνται πολυκρυσταλλικοί ημιαγωγοί μέτριας καθαρότητας με καλές αποδόσεις φωτομετατροπής.
- Ύπαρξη δυνατότητας ευκολότερης τροποποίησης της επιφάνειας ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη. Οι τροποποιημένες επιφάνειες παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες.
- Ύπαρξη δυνατότητας αποθήκευσης ενέργειας με την προσθήκη ενός ειδικού ηλεκτροδίου ^[9,42,43].

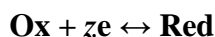
Εκτός από τα πλεονεκτήματα, τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα.

Τα ηλεκτρόδια ημιαγωγών διαβρώνονται κατά την επαφή τους με τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα.

Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αλλοιώνεται κατά τη λειτουργία του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου (φωτοδιάβρωση) ^[9,42,43].

2.9 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι ελεγχόμενου δυναμικού

Στην ενότητα αυτή, επιχειρείται μια σύντομη περιγραφή μιας εξαιρετικά σημαντικής μεθόδου μελέτης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η γενική μορφή των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είναι η παρακάτω:



Η κυκλική βολταμετρία ανήκει στις ηλεκτροχημικές μεθόδους ελεγχόμενου δυναμικού. Όπως είναι γνωστό, όλες οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε υδατικά διαλύματα, οργανικά διαλύματα, τηγμένα άλατα και οργανικά τήγματα διαφόρων ηλεκτρολυτών.

Βασική προϋπόθεση της εφαρμογής των ηλεκτροχημικών μεθόδων ελεγχόμενου δυναμικού είναι η έρευνα να αφορά αποκλειστικά στην ανταλλαγή των ηλεκτρονίων ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και στην ηλεκτροδραστική ουσία (τα κατιόντα ανάγονται και τα ανιόντα οξειδώνονται) η οποία φθάνει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας με

διάχυση ή ανάδευση. Η περίπτωση της μεταφοράς της ηλεκτροδραστικής ουσίας με ιοντική αγωγή αποκλείεται τελείως δεδομένου ότι η αγωγή του ρεύματος μέσα στο διάλυμα πραγματοποιείται από τα υπόλοιπα, όχι ηλεκτροδραστικά, ιόντα του φέροντος ηλεκτρολύτη τα οποία βρίσκονται πάντα σε περίσσεια σε σύγκριση με τη μικρή συγκέντρωση της διαλυμένης ηλεκτροδραστικής ουσίας. Άλλες ηλεκτροχημικές τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού είναι η πολαρογραφία, η χρονοαμπερομετρία, η μέθοδος περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου και η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης^[44-47].

2.9.1 Κυκλική Βολταμετρία (Cyclic Voltametry)

Η **βολταμπερομετρία ή βολταμμετρία** αποτελεί μια σύγχρονη ηλεκτροχημική μέθοδος κατά την οποία η ένταση του ρεύματος σε ένα ηλεκτρόδιο μπορεί να προσδιοριστεί ως μια συνάρτηση δυναμικού ή της διαφοράς δυναμικού που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο. Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές μελετούν τις οξειδοαναγωγικές (απώλεια ή πρόσληψη ηλεκτρονίων). Παρέχουν πληροφορίες για τη συγκέντρωση, την κινητική, τον μηχανισμό της αντίδρασης, την χημική κατάσταση και την συμπεριφορά ενός στοιχειώδους στοιχείου (ιόντα) στο διάλυμα. Αποτελεί μια διαγνωστική μέθοδος με την οποία μπορούν να διαπιστωθούν τα παρακάτω:

- Την αντιστρεπτότητα ή όχι μιας χημικής αντίδρασης
- Τον προσδιορισμό των χημικών σταθερών οξειδοαναγωγικών δράσεων
- Την μελέτη της προσρόφησης/εναπόθεσης ουσιών στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων
- Τον υπολογισμό των ανωτάτων κατειλημμένων (HOMO) και κατωτάτων μη κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (LUMO) οργανικών μορίων από τα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής
- Την ηλεκτροχημική συμπεριφορά ενός ηλεκτροενεργού συστατικού
- Την διεξαγωγή μιας χημικής αντίδρασης σε περισσότερα από ένα στάδια
- Την ενδεχόμενη παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων
- Αν στην αντίδραση εμφανίζονται φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμπόδισης
- Αν η χημική αντίδραση συνοδεύεται από ομογενείς χημικές αντιδράσεις

Με βάση όλα τα παραπάνω, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η μέθοδος της κυκλικής βολταμμετρίας μπορεί να θεωρηθεί ως η καταλληλότερη μέθοδος για τη μελέτη πολύπλοκων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Ο συνδυασμός της κυκλικής βολταμμετρίας με άλλες οπτικές μεθόδους δύναται να ανιχνεύσει ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης^[44,45].

Οι βασικές παράμετροι ενός ηλεκτροχημικού συστήματος είναι οι παρακάτω:

1) Το δυναμικό E (V)

Η μεταβλητή αυτή είναι η ελεγχόμενη. Η αύξηση του δυναμικού επιφέρει την αύξηση στην ηλεκτρική δύναμη που διατίθεται στην αντίδραση.

2) Η ένταση του ρεύματος I (A)

Χαρακτηρίζει τη ροή των ηλεκτρονίων σε ένα σύστημα. Διακρίνεται σε καθοδική και ανοδική ένταση του ρεύματος αναλόγως αν στο σύστημα λαμβάνει χώρα είτε αναγωγή είτε οξείδωση.

3) Το φορτίο Q (Coulomb)

4) Ο χρόνος t .

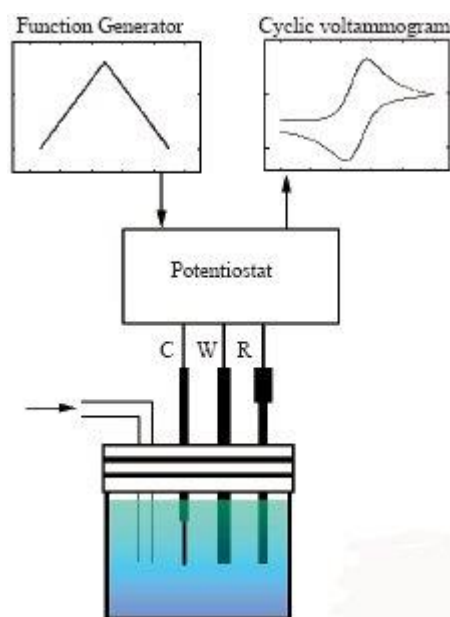
2.9.1.1 Οργανολογία

Στην κυκλική βολταμπερομετρία χρησιμοποιούνται:

- 1) Το ηλεκτρόδιο εργασίας (Working electrode WE)
- 2) Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference electrode RE)
- 3) Βοηθητικό ηλεκτρόδιο ή αντίθετο ηλεκτρόδιο (Counter electrode ή Auxiliary electrode)

Χρησιμοποιείται πλέγμα λευκόχρυσο ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο

- 4) Ηλεκτρολυτικό κελί
- 5) Ποτενσιοστάτης



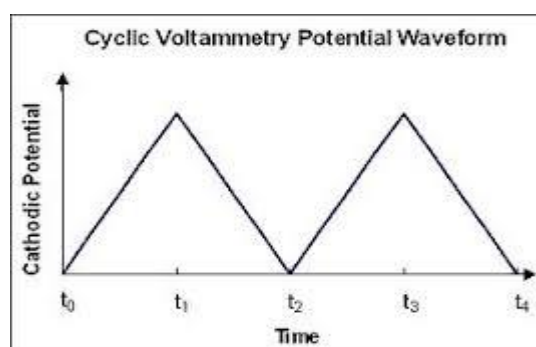
Εικόνα 2.1: Διάταξη κυκλικής βολταμμετρίας όπου χρησιμοποιούνται τρία ηλεκτρόδια (Εργασίας W, αναφοράς R, και βοηθητικό ηλεκτρόδιο C) ^[48]

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε σύστημα τριών ηλεκτροδίων. Τα τρία ηλεκτρόδια τοποθετούνται εντός του ηλεκτρολυτικού και συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη. Μεταξύ των ηλεκτροδίων, παρεμβάλλεται το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Ο ποτενσιοστάτης ελέγχει το δυναμικό και πραγματοποιεί μέτρηση της έντασης. Το ρεύμα στο κελί διέρχεται μεταξύ του αντίθετου ηλεκτροδίου και του ηλεκτροδίου εργασίας. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται από τον ποτενσιομετρικό κύκλωμα όπου εξισορροπεί το φαινόμενο του Faraday που πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Με αλλά λόγια, πραγματοποιείται μια μεταφορά ηλεκτρονίων αντίθετης φοράς (όπου όταν στο ηλεκτρόδιο αναφοράς πραγματοποιείται αναγωγή, στο αντίθετο

ηλεκτρόδιο πραγματοποιείται η οξείδωση). Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σύστημα δύο ηλεκτροδίων. Τα δυο αυτά ηλεκτρόδια εισέρχονται στο ηλεκτρολυτικό κελί^[44-47].

2.9.1.2 Αρχή της κυκλικής βολταμετρίας

Στην κυκλική βολταμετρομετρία ή κυκλική βολταμετρία, σε αντίθεση προς άλλες ηλεκτροχημικές μεθόδους όπως στη πολαρογραφία, ενδιαφέρουν τα προϊόντα ηλεκτρολύσεως επάνω ή πλησίον του ηλεκτροδίου. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται συχνά με σκοπό την κινητική μελέτη πολύπλοκων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Στην κυκλική βολταμετρία εφαρμόζεται μια κυκλική μεταβολή του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο και προσδιορίζεται το ρεύμα που ανταποκρίνεται σε αυτήν την μεταβολή. Η συνηθέστερη μεταβολή του δυναμικού ακολουθεί μια **τριγωνική μορφή (Διάγραμμα 2.5)**.



Διάγραμμα 2.5: Διάγραμμα τριγωνικής μεταβολής του δυναμικού του ηλεκτροδίου^[49]

Μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης (αντίθετο ηλεκτρόδιο), εφαρμόζεται μια τάση. Η γραμμική σάρωση γίνεται μεταξύ δυο σημείων δυναμικού. Η γραμμική σάρωση των δυναμικών είναι συνεχής και αλλάζει φορά τη στιγμή που το δυναμικό φτάσει στα οριακά αυτά σημεία. Με άλλα λόγια, η αρχική τιμή του δυναμικού αυξάνεται γραμμικά μέχρι μια τιμή του δυναμικού και κατόπιν επανέρχεται ομοίως γραμμικά στην αρχική της τιμή, όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα. Τα τμήματα $t_0 - t_1 - t_2$, $t_2 - t_3 - t_4$ αποτελούν τον πρώτο και τον δεύτερο κύκλο σάρωσης. Τα ανερχόμενα $t_0 - t_1$, $t_2 - t_3$ αποτελούν την καθοδική σάρωση όπου λαμβάνουν χώρα αναγωγικές αντιδράσεις. Ενώ τα κατερχόμενα $t_1 - t_2$, $t_3 - t_4$ αποτελούν την ανοδική σάρωση όπου διεξάγονται οι οξειδωτικές δράσεις. Η μεταβολή του αρχικού δυναμικού περιγράφεται από τις τιμές των δυναμικών στην αρχική θέση (E_i), στη θέση που μεγιστοποιείται η τιμή του δυναμικού (E_a) και στην τελική θέση (E_f). Επίσης, περιγράφεται από το ρυθμό σάρωσης. Ο ρυθμός σάρωσης των δυναμικών είναι η γραμμική μεταβολή (αύξηση ή μείωση) του δυναμικού συναρτήσει του χρόνου. Ορίζεται από τον ερευνητή πριν από την έναρξη της κυκλικής βολταμετρίας.

Το δυναμικό υπολογίζεται με τις παρακάτω εξισώσεις συναρτήσει του χρόνου: ⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾

Όταν λαμβάνει χώρα εμπρόσθια μεταβολή

$$E = E_i + vt \quad (\text{Εξίσωση 2.16})$$

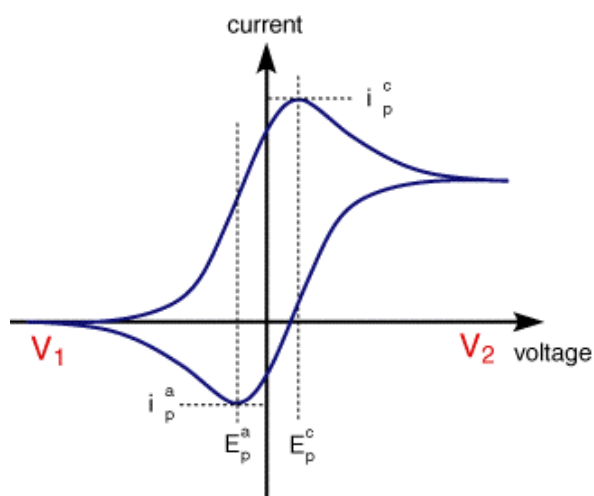
Όταν λαμβάνει χώρα αντίστροφη μεταβολή:

$$E = E_s - vt \quad (\text{Εξίσωση 2.17})$$

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό της κυκλικής βολταμετρίας. Ύστερα, καταγράφονται οι τιμές της εντάσεως του ρεύματος με αποτέλεσμα τη λήψη χαρακτηριστικών διαγραμμάτων έντασης ρεύματος – δυναμικό. Το διάγραμμα αυτό ονομάζεται **κυκλικό βολταμπερογράφημα ή κυκλικό βολταμογράφημα** (CV plot). Μπορεί να είναι είτε απλό (ένας κύκλος) είτε πολλαπλό (περισσότερους κύκλους). Ένα τυπικό γράφημα κυκλικής βολταμετρίας περιλαμβάνει τα τέσσερα παρακάτω σημαντικά μεγέθη:

- 1) Το καθοδικό μέγιστο ρεύμα (I_p^c),
- 2) Το ανοδικό μέγιστο ρεύμα (I_p^a),
- 3) Το καθοδικό μέγιστο δυναμικό (E_p^c)
- 4) Το ανοδικό μέγιστο δυναμικό (E_p^a).

Αν το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας είναι περισσότερο θετικό σε σχέση με το είδος μέσα στο διάλυμα, τότε τα είδη αυτά έχουν την δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο και να οξειδωθούν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός ανοδικού ρεύματος. Αντιστρόφως, αν το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας είναι περισσότερο αρνητικό, τα ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα ροής από το ηλεκτρόδιο με σκοπό την πρόκληση της αναγωγής αυτών των ειδών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός καθοδικού ρεύματος [44 – 47].



Διάγραμμα 2.6: Τυπικό κυκλικό βολταμογράφημα

Ένα κριτήριο για την αντιστρεπτότητα είναι, εάν το I_p^c είναι ίσο προς το I_p^a . Όμως, η αύξηση της ταχύτητας σαρώσεως μπορεί να οδηγήσει στην ανισότητα των τιμών των παραπάνω μεταβλητών I_p^c και I_p^a ($I_p^c \neq I_p^a$). Αυτό έχει ως συνέπεια το σύστημα να εμφανίζεται μη αντιστρεπτό. Ομοίως, ενδέχεται να επηρεαστεί η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Κατά συνέπεια, με τη βοήθεια ενός απλού CV διαγράμματος μπορεί να διαπιστωθεί η αντιστρεπτότητα για πολύ ειδικές πειραματικές συνθήκες.

Κατά τη διάρκεια της εμπρόσθιας μεταβολής του δυναμικού η οξειδωμένη μορφή ανάγεται, ενώ κατά την αντίστροφη μεταβολή η αναχθείσα μορφή κοντά στο ηλεκτρόδιο επαναοξειδώνεται [44 – 47].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

3.1 Γενικά

Η επιστήμη (παρασκευή, δομή, τεχνολογία) των ημιαγωγών έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών. Η μελέτη των ημιαγωγών ξεκίνησε τη δεκαετία του 1940 με την ανακάλυψη της πρώτης ημιαγωγίμης διάταξης (τρανζίστορ). Για την παρασκευή της ημιαγωγίμης διάταξης, χρησιμοποιήθηκε το γερμάνιο (Ge). Χρησιμοποιήθηκε σε τέτοιου είδους εφαρμογές έως τη δεκαετία του 1950 όπου αντικαταστάθηκε από το πυρίτιο (Si). Οι συνεχείς απαιτήσεις για βελτιωμένες ημιαγωγίμες ιδιότητες οδήγησε στη διερεύνηση νέων ημιαγωγίμων υλικών και στην ανακάλυψη νέων, καινοτόμων τεχνικών απόθεσης.

Ανακαλύφθηκαν και μελετήθηκαν πολλές νέες, καινοτόμες και διαφορετικές τεχνικές απόθεσης. Ερευνητές προσπάθησαν να κατηγοριοποιήσουν τις τεχνικές απόθεση με βάση των χαρακτηριστικών που θεωρούσαν σημαντικά. Οι τεχνικές απόθεσης, οι οποίες ανακαλύφθηκαν, ήταν:

- Χημική τροποποίηση επιφανειών
- Διεργασίες ψεκασμού (Spraying)
- Τεχνικές sol – gel
- Τεχνική εξαέρωση υπό κενό (PVD)
- Τεχνική εξαέρωσης πλάσματος
- Τεχνική χημικής απόθεσης από ατμούς (CVD)
- CVD με πλάσμα
- Μη ηλεκτρολυτική απόθεση
- Εξάχνωση (Evaporation)
- Τεχνική καθοδικής διασκόρπισης
- Επιταξία μοριακής δέσμης (MBE)
- Επιταξία ιοντικής δεσμής (IBE)
- Επιταξία μεταλλοοργανικών ατμών (MOVPE)
- Ιοντική απόθεση
- Ηλεκτρόλυση

Η **ηλεκτρόλυση** είναι μια βιομηχανικά διαδεδομένη μέθοδος απόθεσης με ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Είναι το χημικό φαινόμενο, το οποίο δημιουργείται όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη. Κατά την ηλεκτρόλυση ο ηλεκτρολύτης διασπάται. Η ηλεκτρόλυση λαμβάνει εντός ενός δοχείου, το οποίο ονομάζεται **ηλεκτρολυτικό κελί**. Στο δοχείο αυτό τοποθετείται το διάλυμα ή το τήγμα του ηλεκτρολύτη (ηλεκτρολυτικό λουτρό) και εμβαπτίζονται δύο ηλεκτρόδια (από μέταλλο ή γραφίτη) ή σύστημα τριών ηλεκτροδίων που ενώνονται με τους πόλους ηλεκτρικής πηγής (ποτενσιοστάτης). Στη μάζα των διαλυμάτων ή των τηγμάτων των ηλεκτρολυτών, υπάρχουν κατιόντα και ανιόντα τα οποία μπορούν να κινηθούν ελεύθερα. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο έλκει τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα, κατιόντα (θετικά) και το θετικό ηλεκτρόδιο τα ανιόντα (αρνητικά φορτισμένα ιόντα). Τα κατιόντα κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται **κάθοδος**. Στην

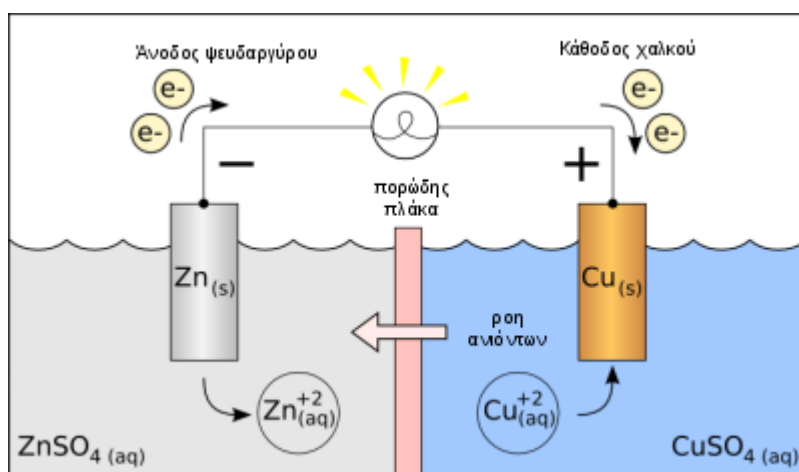
κάθοδο τα κατιόντα προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και εξουδετερώνεται το φορτίο τους. Από θετικά φορτισμένα ιόντα μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα και αποκτούν μηδενικό ηλεκτρικό φορτίο. Η μετατροπή αυτή ονομάζεται **αναγωγή**.



Αντίθετα, τα αρνητικά ανιόντα κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται **άνοδος**. Εκεί, αποβάλλουν τα επιπλέον ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται. Διεξάγεται μετατροπή των αρνητικών φορτισμένων ιόντων σε ουδέτερα άτομα χωρίς φορτίο. Η μετατροπή αυτή ονομάζεται **οξείδωση**.



Στην κάθοδο τα ιόντα ανάγονται (παίρνουν ηλεκτρόνια), ενώ στην άνοδο οξειδώνονται (δίνουν ηλεκτρόνια). Τα ουδέτερα άτομα που προκύπτουν είτε με ένωση μεταξύ τους είτε με αντίδραση με το νερό ή με τα ίδια τα ηλεκτρόδια. Οι αντιδράσεις της ηλεκτρολυτικής απόθεσης πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στην περιοχή γύρω από αυτά. Με αυτόν τον τρόπο, υπάρχει η δυνατότητα προσρόφησης διαφόρων ουσιών στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Στην περίπτωση ηλεκτρόλυσης αραιών οξέων στην επιφάνεια της καθόδου, σχηματίζονται προσροφημένα άτομα υδρογόνου, που ενώνονται και δίνουν υδρογόνο. Τα κατιόντα αποφορτίζονται στην κάθοδο, μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα και ακολουθεί η ένωση και ο σχηματισμός του αποθέματος. Παρακάτω παρατίθεται σχήμα που απεικονίζει τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρόλυσης

Το 1831, ο Michael Faraday διατύπωσε τους ακόλουθους δυο νόμους στα πλαίσια της ποσοτικής περιγραφής της ηλεκτρόλυσης:

1^{ος} νόμος της ηλεκτρόλυσης

Η μάζα μιας ουσίας, που αποτέθηκε στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου που διέρχεται από το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Το ηλεκτρικό

φορτίο q ισούται με το γινόμενο του διερχόμενου ηλεκτρικού ρεύματος και της χρονικής διάρκειας της ηλεκτρόλυσης.

$$m = k \cdot q \Rightarrow m = k \cdot I \cdot t \quad (\text{Εξίσωση 3.1})$$

όπου

m : η μάζα της ουσίας που αποτέθηκε

k : σταθερά αναλογίας

q : ηλεκτρικό φορτίο

I : το διερχόμενο ηλεκτρικό ρεύμα

t : η χρονική διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

2^{ος} νόμος της ηλεκτρόλυσης

Η μάζα της ουσίας, που αποτέθηκε στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια εξαιτίας της διέλευσης συγκεκριμένης ποσότητας ηλεκτρικού φορτίου, είναι ανάλογη του ισοδύναμου βάρους της ουσίας $\frac{M}{n \cdot F}$ (χημικό ισοδύναμο).

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot q = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t \quad (\text{Εξίσωση 3.2})$$

όπου

M : η ατομική μάζα του στοιχείου που αποτέθηκε

n : ο αριθμός των εναλλασσόμενων ηλεκτρονίων

F : η σταθερά Faraday ($F \approx 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol e}^-}$)

q : ηλεκτρικό φορτίο

I : το διερχόμενο ηλεκτρικό ρεύμα

t : η χρονική διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

Κατά την ηλεκτρόλυση, οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη δομή, τον προσανατολισμό και τις ιδιότητες των αποθεμάτων είναι:

- οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, δηλαδή η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης¹, η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού, το pH του λουτρού και ο τρόπος ανάδευσής του.
- η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, καθώς και η παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων.
- η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, δηλαδή η επιβολή συνεχούς ρεύματος (Direct Current), ή η επιβολή περιοδικά μεταβαλλόμενου ρεύματος σταθερής (Pulse Current) ή μεταβαλλόμενης φοράς (Pulse Reverse Current),
- η φύση του υποστρώματος πάνω στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η εναπόθεση.
- τέλος, στην περίπτωση της σύνθετης ηλεκτρολυτικής απόθεσης, χαρακτηριστικά όπως ο τύπος, το μέγεθος, η συγκέντρωση του ενισχυτικού μέσου μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και ο τρόπος που αιωρούνται, επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τη δομή του αποθέματος.^[50-52]

¹ Υπάρχει μια ελάχιστη τιμή δυναμικού εκκίνησης της ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Η τιμή του δυναμικού ορίζεται ως *τάση απόθεσης*. Εάν η τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού είναι μικρότερη από την τάση απόθεσης, τότε η διεργασία δεν μπορεί να εκκινήσει.

Η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής απόθεσης πλεονεκτεί έναντι των εναλλακτικών τεχνικών που έχουν αναφερθεί προηγουμένως και είναι τα παρακάτω:

- Ήπια και ενεργειακά συμφέρουσα διαδικασία
- Οικονομικά συμφέρουσα διαδικασία. Κατάλληλη διαδικασία για την παρασκευή πολυκρυσταλλικών και άμορφων ημιαγωγίων λεπτών υμενίων.
- Επιτρέπει την αξιοποίηση χημικών αντιδραστηρίων αφού η απόθεση πραγματοποιείται μόνο στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Δεν υπάρχει απώλεια υλικού.
- Δεν περιλαμβάνει τη χρήση τοξικών ή πτητικών ή οργανομεταλλικών ενώσεων. Είναι μια περιβαλλοντικά φιλική διαδικασία.
- Ύπαρξη δυνατότητας σχηματισμού τελειότερων επαφών ημιαγωγού – αποθέματος και υποστρώματος εργασίας σε σύγκριση με άλλες μεθόδους που απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες.
- Εύκολος και ακριβής έλεγχος των σημαντικών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης.

Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση μελετάται εκτενέστατα και αποτελεί εναλλακτική μέθοδος παρασκευής λεπτών υμενίων ημιαγωγίων συστημάτων, όπως:

- Στοιχειακών ημιαγωγών (Si, Ge, Se)
- Ημιαγωγικών δυαδικών ενώσεων (CdSe, CdTe)
- Ημιαγωγικών τριαδικών ενώσεων (CuInSe₂, CuInS₂)
- Ημιαγωγίων κραμάτων (Zn_xCd_{1-x}Se, CdSe_xTe_{1-x})
- Ηλιακών στοιχείων ετεροενώσεων
- Υβριδικών ημιαγωγών.^[53]

Η ηλεκτρολυτική απόθεση χρησιμοποιείται στις παρακάτω εφαρμογές:

- Παραγωγή μετάλλων
Τα περισσότερο δραστικά μέταλλα παράγονται αποκλειστικά με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης τήγματος των αλλογονιδίων και των υδροξειδίων τους. Έπειτα, απομονώθηκαν σε καθαρή κατάσταση (μέθοδος που πρότεινε ο Άγγλος Humphrey Davy).
- Παραγωγή αμετάλλων και χημικών ουσιών (H₂, O₂, O₃, Cl₂, NaOH, KOH, MnO₂, Cu₂O, AsH₃, S₂O₈, N₂O₅, NH₂OH, ClO₃⁻, ClO₂⁻, BrO₃⁻, MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, SnO₃²⁻).
- Μεταλλουργικές εργασίες όπως ο καθαρισμός μετάλλων, η επιμετάλλωση, η αντιδιαβρωτική προστασία.
- Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες όπου αντιστρέφονται οι χημικές δράσεις που πραγματοποιούνται κατά την εκφόρτιση με σκοπό τον επανασηματισμό των αρχικών ουσιών και την επαναχρησιμοποίησή τους.
- Σύνθεση οργανικών ουσιών
- Καθαρισμός, σύνθεση και διαχωρισμός από ηλεκτρολύτες
- Κατεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων
- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από το έδαφος.^[22,54,55]

3.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση στοιχείου

Η ηλεκτρολυτική απόθεση των ημιαγωγών μπορεί να περιγραφεί θερμοδυναμικά χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Nernst ως σημείο εκκίνησης. Με εμφύσηση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου σε ένα υδατικό διάλυμα ιόντων M^+ , ισχύει η παρακάτω εξίσωση:

$$E_M = E_M^O + \frac{RT}{mF} \cdot \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} \quad (\text{Εξίσωση 3.3})$$

όπου E_M : το δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου M

E_M^O : το κανονικό δυναμικό του στοιχείου M

a_M : η ενεργότητα του στοιχείου M στο απόθεμα

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

F : η σταθερά του Faraday ($F \approx 96500 \frac{C}{\text{mol } e^-}$)

R : η σταθερά των αερίων

T : η θερμοκρασία (K)

m : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται.

Σε δεδομένες συνθήκες, η ηλεκτρολυτική απόθεση λαμβάνει χώρα σε αρνητικότερα δυναμικά E από την τιμή του δυναμικού ισορροπίας E_M . Η διαφορά των δυναμικών αυτών ονομάζεται **πόλωση ή υπέρταση**. Τα δυναμικά E , E_M μπορούν να θεωρηθούν θερμοδυναμικά αντιστρεπτά και πρέπει να πληρούνται όλες οι παρακάτω προϋποθέσεις:

- Οι διεργασίες, οι οποίες έχουν άμεση σύνδεση με την ηλεκτρολυτική απόθεση του στοιχείου M, είναι ταχύτερες σε σύγκριση με άλλες ανταγωνιστικές δράσεις.
- Τα ενδιάμεσα προϊόντα των αντιδράσεων βρίσκονται σε συγκεντρώσεις ισορροπίας.
- Το στοιχείο M πρέπει να είναι καθαρό και αποτελεί καλή οργανωμένη φάση.
- Οι κρυσταλλίτες, οι οποίοι αποτίθενται, κατέχουν τη δομή ισορροπίας. Το μέγεθος τους δεν πρέπει να είναι πολύ μικρό.

Εξαιρετικά σπάνιο αποτελεί η εκπλήρωση όλων των παραπάνω προϋποθέσεων. Για αυτό τον λόγο, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα (Brenner, Kroger) με σκοπό την αποτελεσματικότερη πρόβλεψη της συνθήκης ισορροπίας (κατάσταση μηδενικού ρεύματος) για τις διεργασίες αυτές.

Σημαντικό ρόλο στην ηλεκτρολυτική απόθεση διαδραματίζουν οι παράμετροι της ηλεκτρόλυσης. Η φύση, η δομή και η μορφολογία των αποθεμάτων επηρεάζονται από το ρεύμα ανταλλαγής, τον ρυθμό μεταφοράς μάζας από τον ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα και ο ρυθμός ανάπτυξης του κρυστάλλου.^[56]

3.3 Ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω, η εκπλήρωση των παραπάνω προϋποθέσεων είναι αδύνατη. Για αυτό τον λόγο, έχουν αναπτυχθεί μοντέλα με σκοπό την αποτελεσματικότερη πρόβλεψη της συνθήκης ισορροπίας. Δυο από τα σημαντικότερα

μοντέλα, που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της διαδικασίας της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, αναπτύσσονται στη συνέχεια.

- **Μελέτη κατά Brenner**

Η ηλεκτρολυτική απόθεση ενός στοιχείου Μ από ηλεκτρολύτη πλούσιο σε ιόντα του στοιχείου M^+ λαμβάνει χώρα σε αρνητικότερα δυναμικά E από την τιμή του δυναμικού ισορροπίας E_M του στοιχείου Μ. Θα πρέπει να εφαρμοστεί μια τιμή δυναμικού στην κάθοδο ικανή ώστε να εκκινήσει η απόθεση (τάση απόθεσης). Στην περίπτωση της συναπόθεσης στοιχείων (Μ, Ν) σε κάποιο υπόστρωμα, ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να περιέχει τα ιόντα των δυο στοιχείων M^+ , N^+ και να ισχύει η παρακάτω συνθήκη:

$$E' = E_M + n_M = E_N + n_N \quad (\text{Εξίσωση 3.4})$$

όπου E' : το δυναμικό στην κάθοδο – υπόστρωμα

n_M : η υπέρταση του στοιχείου Μ

n_N : η υπέρταση του στοιχείου Ν

E_M : το δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου Μ

E_N : το δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου Ν

Με αντικατάσταση της εξίσωσης του Nernst στην προηγούμενη εξίσωση, λαμβάνεται η παρακάτω εξίσωση:

$$E_M^0 + \frac{RT}{mF} \cdot \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} + n_M = E_N^0 + \frac{RT}{mF} \cdot \ln \frac{a_N^{n+}}{a_N} + n_N \quad (\text{Εξίσωση 3.5})$$

όπου E_M^0 : το κανονικό δυναμικό του στοιχείου Μ

E_N^0 : το κανονικό δυναμικό του στοιχείου Ν

n_M : η υπέρταση του στοιχείου Μ

n_N : η υπέρταση του στοιχείου Ν

a_M : η ενεργότητα του στοιχείου Μ στο απόθεμα

a_M^{m+} : η ενεργότητα του στοιχείου Μ στον ηλεκτρολύτη

a_N : η ενεργότητα του στοιχείου Ν στο απόθεμα

a_N^{n+} : η ενεργότητα του στοιχείου Ν στον ηλεκτρολύτη

F : η σταθερά του Faraday ($F \approx 96500 \frac{C}{mol e^-}$)

R : η σταθερά των αερίων

T : η θερμοκρασία (K)

m : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται.

Σύμφωνα με το μοντέλο, πρέπει να εξασφαλιστεί ότι τα διαφορετικά ιόντα, τα οποία βρίσκονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αποφορτίζονται στην ίδια τιμή του εφαρμοζόμενου στην κάθοδο και στο υπόστρωμα. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό πρέπει να είναι αρνητικότερο από το κανονικό δυναμικό του στοιχείου που ανάγεται εντονότερα. Το αρνητικότερο εφαρμοζόμενο δυναμικό οδηγεί σε γρηγορότερη συναπόθεση των στοιχείων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος. Η συνολική πυκνότητα ρεύματος είναι άθροισμα όλων των επιμέρους πυκνοτήτων ρεύματος.

Σύμφωνα με το πρότυπο Brenner, η διαδικασία της συναπόθεσης εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Τα κανονικά δυναμικά των επιμέρους στοιχείων
 - Η τιμή της υπέρτασης
 - Οι τιμές της ενεργότητας των στοιχείων στη διεπιφάνεια υποστρώματος – ηλεκτρολύτη.
 - Ο ρυθμός διάχυσης των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό
 - Η σταθερότητα του υποστρώματος
 - Η υπέρταση του υδρογόνου στην κάθοδο.^[55,57]
- **Μελέτη κατά Kröger**

Το 1978, ο F.A. Kröger, ανέπτυξε ένα μοντέλο για την περιγραφή την μεταβολή των δυναμικών των στοιχείων που συμμετέχουν στην συναπόθεση. Σύμφωνα με αυτό, οι ρυθμοί απόθεσης των στοιχείων στη διεπιφάνεια υποστρώματος – ηλεκτρολύτη θεωρούνται ίσοι, ενώ δε λαμβάνεται υπόψη η αποφόρτιση των υδρογονοκατιόντων. Η συναπόθεση των επιμέρους στοιχείων M, N θα πραγματοποιηθεί στην κάθοδο της διάταξης με εφαρμογή στην κάθοδο ενός δυναμικού ισοδύναμου με το άθροισμα του δυναμικού πόλωσης και ενός παραμένου δυναμικού. Το παραμένον αυτό δυναμικό είναι γνωστό ως *οιονεί – παραμένον δυναμικό QPR* και ορίζεται ως το *δυναμικό απόθεσης*. Το δυναμικό απόθεσης είναι το δυναμικό εκείνο κατά το οποίο οι ενεργότητες των 41 ιόντων στον ηλεκτρολύτη ισούνται με τις ενεργότητες που εμφανίζονται στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη.

Το δυναμικό απόθεσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες:

- τα δυναμικά ισορροπίας των επιμέρους στοιχείων (E_M, E_N)
- την αλληλεπίδρασή τους στην κάθοδο κατά τη συναπόθεση
- τις ενεργότητες των ιόντων στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη
- τη σχετική ισχύ των ρευμάτων ανταλλαγής των στοιχείων στο απόθεμα.

Στη διεπιφάνεια αποθέματος/ηλεκτρολύτη, η αντίδραση, που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο και σε συνθήκες ισορροπίας, εκφράζεται μέσω της παρακάτω εξίσωσης:



όπου ΔG : η διαφορά στην ενέργεια Gibbs.

Η σταθερά ισορροπίας αντίδρασης είναι:

$$K = \frac{\alpha_{M^r} \cdot \alpha_{N^s}}{\alpha_{M^r} \alpha_{N^s}} \quad (\text{Εξίσωση 3.7})$$

Αν γίνει η παραδοχή ότι ο παρανομαστής της παραπάνω εξίσωσης είναι ίση με τη μονάδα, τότε λαμβάνεται η παρακάτω εξίσωση:

$$\alpha_{M^r} \alpha_{N^s} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{Εξίσωση 3.8})$$

Έπειτα, προκύπτουν δύο ακραίες περιπτώσεις που μπορούν να υπάρξουν και πρέπει να μελετηθούν κατά τη διεργασία της συναπόθεσης. Οι δυο ακραίες περιπτώσεις εξετάζονται παρακάτω.

➤ **Περίπτωση 1: Απόθεμα σύστασης ($\frac{M_r N_s}{M}$)**

$$\alpha_M^r \alpha_N^s = 1$$

$$\alpha_M = 1$$

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω εξισώσεις, προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$\alpha_N = \exp\left(-\frac{\Delta G}{sRT}\right) \quad \text{(Εξίσωση 3.9)}$$

➤ **Περίπτωση 2: Απόθεμα σύστασης ($\frac{M_r N_s}{N}$)**

$$\alpha_M^r \alpha_N^s = 1$$

$$\alpha_N = 1$$

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω εξισώσεις, προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$\alpha_M = \exp\left(-\frac{\Delta G}{rRT}\right) \quad \text{(Εξίσωση 3.10)}$$

Με χρήση της εξίσωσης του Nernst, μπορούν να υπολογιστούν τα δυναμικά ισορροπίας των στοιχείων M, N, σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{mF} \cdot \ln \frac{\alpha_M^{m+}}{\alpha_M} \quad \text{(Εξίσωση 3.11)}$$

$$E_N = E_N^0 + \frac{RT}{nF} * \ln \frac{\alpha_N^{n+}}{\alpha_N} \quad \text{(Εξίσωση 3.12)}$$

Ο υπολογισμός των μέγιστων μεταβολών QPR για κάθε στοιχείο αντίστοιχα γίνεται με συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων και με χρήση των παρακάτω σχέσεων:

$$\Delta E_M = -\frac{\Delta G}{rmF} \quad \text{(Εξίσωση 3.13)}$$

$$\Delta E_N = -\frac{\Delta G}{snF} \quad \text{(Εξίσωση 3.14)}$$

Εξαιτίας της αρνητικής τιμής της διαφοράς της ενέργειας Gibbs ΔG ($\Delta G < 0$), τα δυναμικά ισορροπίας θα μετατοπιστούν προς τις θετικότερες τιμές των δυναμικών. Με αυτόν τον τρόπο, ευνοείται το ευγενέστερο από τα δυο στοιχεία. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να γίνει η παραδοχή ότι το στοιχείο N είναι πιο ευγενές από το στοιχείο M. Με αυτήν παραδοχή, διευκολύνεται η αναγωγή του.

Με βάση το μοντέλο Kröger, η ένωση, που αποτίθεται στην κάθοδο και έχει συγκεκριμένη σύσταση, πρέπει να ισχύει η παρακάτω **Εξίσωση 3.15**. Συνεπώς, οι

ενεργότητες α_M^{m+} και α_N^{n+} στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη σχετίζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να μπορεί να προβλεφθεί ο βαθμός συνεισφοράς τους στο ρεύμα ανταλλαγής και το είδος των ιόντων που καθορίζει το δυναμικό της απόθεσης^[21,57,58].

$$E_M = E_N = E_{M/Ns} = QPR \quad (\text{Εξίσωση 3.15})$$

3.4 Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών

Η ηλεκτρολυτική απόθεση θεωρείται μια από τις σημαντικότερες μέθοδοι παρασκευής ημιαγωγών. Η μέθοδος μπορεί να επιλεγεί τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε εργαστηριακό επίπεδο. Είναι ήπια και ευκόλως εφαρμόσιμη διαδικασία ανάπτυξης και παρασκευής ημιαγωγών μεγάλης επιφάνειας με δυνατότητα εύκολης προσαρμογής της σε βιομηχανική κλίμακα. Είναι αναγκαία για τα φωτοβολταϊκά συστήματα. Διακρίνεται για την ευκολία, την ευελιξία και το μειωμένο κόστος.

Με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, δημιουργούνται πρόσθετες επιστρώσεις πάνω σε υποστρώματα μετάλλων και κραμάτων. Η δημιουργία της πρόσθετης επίστρωσης σκοπεύει στη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής ικανότητας και στη ρύθμιση/βελτίωση των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων. Επιπλέον, ο συνδυασμός των υλικών των διαφόρων επιστρώσεων ενδέχεται να βελτιώσει τις ιδιότητες τους. Η ηλεκτρολυτική απόθεση χρησιμοποιείται για τη σύνθεση και την παραγωγή ποικίλων υλικών όπως ημιαγωγοί, υπεραγωγοί και σύνθετα υλικά με χρήσιμες και αξιοσημείωτες οπτικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές και καταλυτικές ιδιότητες.

Με την τεχνική της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, μπορούν να παρασκευαστούν ημιαγωγοί με ελάχιστη απώλεια υλικού καθώς και να παρασκευαστούν ετεροενώσεις διαφορετικού τύπου ημιαγωγών (ένα p – ημιαγωγός πάνω σε n – ημιαγωγό).

Οι ιδιότητες των ημιαγωγών μπορούν να καθοριστούν από τις παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης (θερμοκρασία, δυναμικό απόθεσης, τύπος επιβολή ρεύματος, ηλεκτρικό φορτίο, χρόνος απόθεσης) και αυτό μπορεί να αποτελέσει το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της μεθόδου.

Η τεχνική της ηλεκτρολυτικής απόθεσης μπορεί να εφαρμοστεί για την παρασκευή στοιχειακών ημιαγωγών (Se, Te, Si, Ge), ημιαγωγίων δυαδικών ενώσεων (CdS, CdTe, CdSe, InSe, InSb, InP, CuTe, HgTe, ZnSe, ZnTe, GaAs, GaP), ημιαγωγίων τριαδικών ενώσεων (CuInS₂, CuInSe₂, CuInTe₂, AgInSe₂, HgCdTe, CdGeAs₂, Al₂CO) και ημιαγωγίων κραμάτων (CdSe_xTe_(1-x), Hg_(1-x)Cd_xTe, Zn_(1-x)Cd_xSe).

Σημαντικό ρόλο στην επιλογή παρασκευής ημιαγωγών διαδραματίζει η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Για την παρασκευή στοιχειακών ημιαγωγών και ημιαγωγών της ομάδας 13^{ns} – 15^{ns} του περιοδικού πίνακα, χρησιμοποιείται η ηλεκτρόλυση από τήγματα και απρωτικούς διαλύτες. Για την παρασκευή ημιαγωγών της ομάδας 12^{ns} – 16^{ns} του περιοδικού πίνακα, χρησιμοποιείται η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής απόθεσης από υδατικά διαλύματα, είτε με ανοδική οξείδωση είτε με καθοδική απόθεση. Για την παρασκευή ημιαγωγών της ομάδας 14 – 14 του περιοδικού πίνακα και οξειδίων με ημιαγωγικές ιδιότητες, χρησιμοποιείται η ηλεκτρόλυση.^[5,42,59]

3.5 ΑΝΟΡΓΑΝΟ ΤΜΗΜΑ ΥΒΡΙΔΙΚΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ

3.5.1 Κάδμιο

Το κάδμιο ανακαλύφθηκε και απομονώθηκε από τους Karl Samuel Leberecht Hermann και Friedrich Stromeyer το 1817. Ανήκει στα χημικά στοιχεία μετάβασης (5^η περίοδος των στοιχείων μετάβασης *d*) της 12^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 48 και ατομική μάζα 112,41 με σημείο τήξης 320 °C. Η κύρια οξειδωτική κατάσταση του καδμίου είναι +2 και είναι η μοναδική οξειδωτική κατάσταση. Βρίσκεται σε οκτώ φυσικά ισότοπα ¹⁰⁶Cd, ¹⁰⁸Cd, ¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹²Cd, ¹¹³Cd, ¹¹⁴Cd, ¹¹⁶Cd. Πρόκειται για ένα σχετικά σπάνιο, μαλακό, ελαφρώς γαλάζιο και τοξικό μέταλλο. Λόγω της τοξικότητας του καδμίου, μελετάται η αντικατάσταση του από άλλο μέταλλο όπως ο ψευδάργυρος. Συναντάται ως θειούχο κάδμιο και απαντάται σε ορυκτά ψευδαργύρου. Λαμβάνεται με κλασματική απόσταξη ως πτητικό προϊόν του ψευδαργύρου στα πρώτα κλάσματα της απόσταξης. Ακολουθεί η χημική κατεργασία, η τελική αναγωγή όπου σχηματίζεται το οξείδιο του καδμίου. Η διαλυτότητα του καδμίου δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη μεταβολή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού εξαιτίας της ύπαρξης μιας μοναδικής οξειδωτικής κατάστασης. Το κάδμιο σχηματίζει διμεταλλικές ενώσεις με το σελήνιο και το τελλούριο και η αναλογία των ατόμων δεν ανταποκρίνεται στο σθένος. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε κράματα (επικαδμίωση μετάλλων) και στις μπαταρίες (ηλεκτρόδια καδμίου). Παρακάτω παρατίθεται η εικόνα του καδμίου.^[60-63]

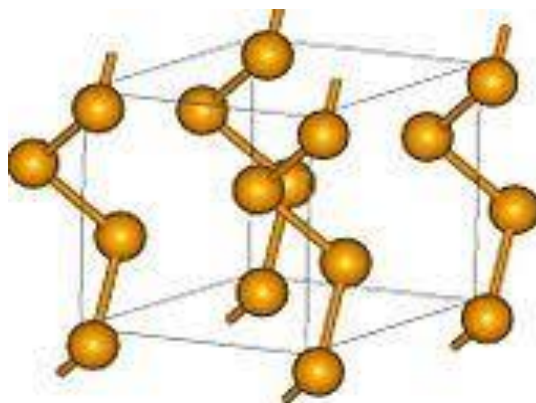


Εικόνα 3.1: Το κάδμιο^[64]

3.5.2 Σελήνιο (Se)

Το σελήνιο είναι ένα αμέταλλο στοιχείο με ατομικό αριθμό 34. Ανήκει στη 16^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, την ομάδα των χαλκογενών. Τα χαλκογενή στοιχεία (O, S, Se, Te) έχουν τη δυνατότητα να σχηματίζουν άμορφα ομοιογενή κράματα σε ευρείες περιοχές περιεκτικότητας των εμπλεκόμενων στοιχείων. Η συνεχής διαφοροποίηση της σύστασης του κράματος έχει ως αποτέλεσμα μια αντίστοιχη σταδιακή μεταβολή των οπτικών, ηλεκτρικών και δομικών ιδιοτήτων. Η ηλεκτρονιακή δομή του σεληνίου είναι (Ar) 3d¹⁰ 4s² 4p⁴. Το σελήνιο συναντάται ως πρόσμιξη σε μεταλλεύματα ορυκτών και μπορεί να αντικαταστήσει το θείο λόγω των παρόμοιων ατομικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων (ιοντικές καταστάσεις), παρόμοιων ενέργειων δεσμών (ηλεκτροαρνητικότητες).

Συναντάται σε πολλαπλές αλλοτροπικές μορφές^[66] σε διάφορες μοριακές μορφες με ποικίλες φυσικές ιδιότητες. Συναντάται σε άμορφες και κρυσταλλικές δομές. Δυο αλλοτροπικές δομές είναι του αμόρφου και του υαλώδους σεληνίου. Οι δομές αυτές είναι ασταθείς και έχουν την τάση μετατροπής σε πιο θερμοδυναμικά σταθερές μορφές (ημικρυσταλλικές). Οι υπόλοιπες δομές του σεληνίου είναι κρυσταλλικές. Οι δυο από αυτές τις δομές ανήκουν στο μονοκλινές σύστημα και άλλη ανήκει στο εξαγωνικό σύστημα. Το στοιχειακό σελήνιο δεν είναι τοξικό ενώ τα άλατά του είναι τοξικά (H_2Se). Μια από τις δομές του σεληνίου παρατίθεται παρακάτω (**Σχήμα 3.2**).



Σχήμα 3.2: Δομή σεληνίου^[67]

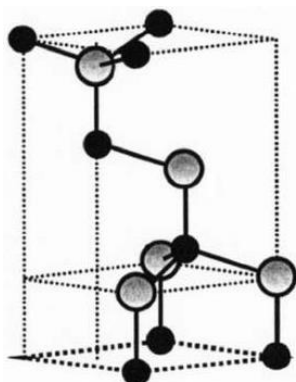
Συναντάται σε επτά φυσικά ισότοπα (^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{79}Se , ^{80}Se , ^{82}Se). Τα πέντε από τα ισότοπα του σεληνίου είναι σταθερά (^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se). Οι καταστάσεις οξειδωσης του σεληνίου είναι τρεις (-2, +4, +6). Το σελήνιο ανάγεται στην οξειδωτική κατάσταση (-2) (σεληνίδες Se^{2-}), οξειδώνεται στην οξειδωτική κατάσταση (+4) (σελενίτης SeO_3^{2-}) ή στην οξειδωτική κατάσταση (+6) (σελενιούχο SeO_4^{2-}). Η οξειδωτική κατάσταση (-2) (σεληνίδες Se^{2-}) είναι η κυρίαρχη κατάσταση και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό των ζώων και μερικών οργανισμών. Το σελήνιο χρησιμοποιείται ως ημιαγωγικό υλικό και χρησιμοποιείται στα φωτοκύτταρα και σε άλλες φωτοβολταϊκές διατάξεις. Ένα μεγάλο μειονέκτημα του σεληνίου αποτελεί η τάση σχηματισμού μια στερεής φάσης η οποία συμπεριφέρεται ως μονωτής. Σε περίπτωση της πλήρους καλύψεως από την στερεή φάση του σεληνίου, αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον μηδενισμό του ρεύματος.^[65,66]

3.5.3 Χαλκογενή του καδμίου (σεληνιούχο κάδμιο $CdSe$)

Τα ημιαγωγικά χαλκογενή του καδμίου σχηματίζονται από χημικά στοιχεία της 12^{ης} και 16^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα. Ο ημιαγωγός παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερα οπτικά χαρακτηριστικά όπως το ενεργειακό χάσμα, η φωτοηλεκτροχημική μετατροπή και η φύση του ημιαγωγού (δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων). Το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού του σεληνιούχου καδμίου ($CdSe$) είναι 1,7 eV. Το ενεργειακό διάκενο είναι πιο αποτελεσματικό στην απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και στην μετατροπή της σε ηλεκτρική ενέργεια. Λόγω του ημιαγωγού $CdSe$, ένα μεγάλο ποσοστό φωτονίων μπορεί να απορροφηθεί και να μετατραπεί σε ηλεκτρική.

Το σεληνιούχο κάδμιο $CdSe$ κρυσταλλώνεται στην εξαγωνική δομή του βουρτσιτή (*wurzite*). Είναι η σταθερότερη δομή του σεληνιούχου καδμίου. Τα χαρακτηριστικά

του πλέγματος στη δομή του βουρτσίτη είναι: $a=4,29\pm 0,01\text{\AA}$ και $c=7,00\pm 0,02\text{\AA}$. Επίσης, συναντάται με μια αλλοτροπική μετασταθή κυβική δομή σφαλερίτη (zinc blende) ($a=6,04\pm 0,03\text{\AA}$). Λόγω της αστάθειας στη δομή και του ασθενέστερου δεσμού που παρουσιάζει η κυβική δομή του σεληνιούχου καδμίου (σφαλερίτης), η δομή του σφαλερίτη μπορεί να μετατραπεί στην σταθερότερη εξαγωνική δομή (βουρτσίτης) με ανόπτηση.^[24,25,27] Η φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά και η αντοχή στη φωτοδιάβρωση δεν είναι η επιθυμητή. Παρακάτω παρατίθενται οι κρυσταλλικές δομές του σφαλερίτη (Σχήμα 3.3) και του βουρτσίτη (Σχήμα 3.4).^[26,68,69,70,71]



Σχήμα 3.3: Δομή σφαλερίτη (zinc blende)

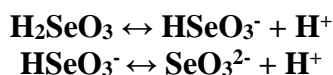


Σχήμα 3.4: Δομή βουρτσίτη (wurzite)

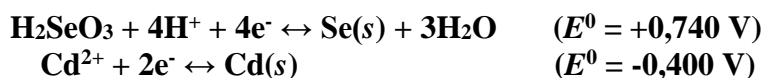
Εξαιτίας των προηγούμενων οπτικών ιδιοτήτων, το CdSe παρουσιάζει εξαιρετικά έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον, όπως και το CdTe. Ερευνήθηκαν πολλές ηλεκτροχημικές (ηλεκτρολυτική συναπόθεση, απόθεση χημικού λουτρού, χημική απόθεση) και μη ηλεκτροχημικές τεχνικές (vacuum evaporation, molecular beam epitaxy) που χρησιμοποίησαν το CdSe και το CdTe και για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων. Επίσης, το σεληνιούχο κάδμιο χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές και ειδικότερα στον τομέα της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και στα ηλεκτρονικά. Θεωρείται ως ένα πολλά υποσχόμενο ημιαγώγιμο υλικό για ηλιακά κελιά, ηλεκτρονικά υψηλής θερμοκρασίας, λέιζερ και φωτοεπαφές. Ερευνήθηκε εκτενώς σε φωτοηλεκτροχημικές εφαρμογές. Τα ημιαγώγιμα χαλκογενή του καδμίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενεργά ηλεκτρόδια σε σχετικά σταθερά φωτοηλεκτροχημικά κελιά (PEC) για ηλιακή ενεργειακή μετατροπή. Τα ηλεκτρόδια αυτά επέδειξαν εξαιρετική αποτελεσματικότητα. Λόγω της τοξικότητας του καδμίου, μελετάται η αντικατάσταση του από άλλο χημικό στοιχείο. Πιθανότερο στοιχείο αντικατάστασης είναι ο ψευδάργυρος.^[26,68,69,70,71]

3.5.3.1 Μηχανισμός ηλεκτρολυτικής αναγωγής του σεληνιούχου καδμίου

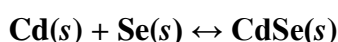
Η απόθεση του ημιαγωγού πραγματοποιείται σε όξινα διαλύματα. Το οξείδιο του σεληνίου SeO_2 δίστανται σε μόρια νερού H_2O και ιόντα υδρογόνου H^+ και σχηματίζονται τα χημικά είδη H_2SeO_3 , HSeO_3^- , SeO_3^{2-} . Τα χημικά αυτά είδη συμμετέχουν στις ισορροπίες:



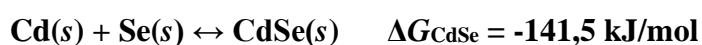
Μπορεί να θεωρηθεί ότι η αναγώγιμη μορφή του σεληνίου είναι τα μόρια του σεληνιώδους οξέος. Ο μηχανισμός του ηλεκτρολυτικού σχηματισμού του σεληνιούχου καδμίου μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω αντιδράσεις:



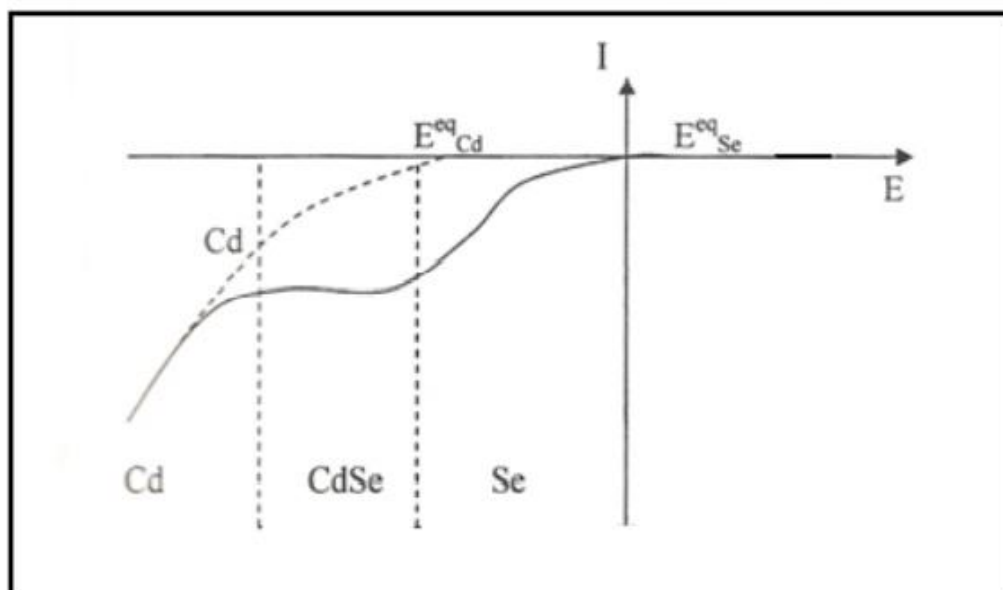
Ο τελικός ημιαγωγός (CdSe) σχηματίζεται με βάση την παρακάτω αντίδραση:



Η αναγωγή των ιόντων υδρογόνου δεν μπορεί να ευνοηθεί κινητικά. Οπότε μπορεί να αγνοηθεί. Λαμβάνει χώρα η αυθόρμητη, μη ηλεκτρολυτική δράση σχηματισμού της εξαγωνικής δομής του σεληνιούχου καδμίου CdSe.



Η ενέργεια, που απελευθερώνεται από την παραπάνω αντίδραση, καταναλώνεται από τις μη αυθόρμητες αντιδράσεις του σεληνίου και του καδμίου. Με αυτόν τρόπο, η συναπόθεση του σεληνιούχου καδμίου μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θετικότερα δυναμικά από τα αναμενόμενα. Ορίζεται ο ρυθμός σάρωσης δυναμικού και με βάση τα παραπάνω, προκύπτει το παρακάτω κυκλικό βολταμογράφημα (**Διάγραμμα 3.1**).



Διάγραμμα 3.1: Γράφημα κυκλικής βολταμετρίας

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, διακρίνονται τρεις περιοχές απόθεσης:

- 1) Πρώτη περιοχή απόθεσης (πριν το «πλατώ»)

Στην περιοχή αυτή, αποτίθεται μόνο κάδμιο.
- 2) Δεύτερη περιοχή απόθεσης (στο πλατώ)

Στην περιοχή αυτή, συναποτίθενται το σεληνιούχο κάδμιο CdSe.
- 3) Τρίτη περιοχή απόθεσης (μετά το «πλατώ»)

Στην περιοχή αυτή αποτίθεται μόνο το σελήνιο^[5].

- **Περιγραφή πρόσφατης ερευνητικής δουλειάς**

Η πειραματική διαδικασία, η οποία ακολουθήθηκε στην παρούσα ερευνητική μεταπτυχιακή εργασία, βασίστηκε στη πλούσια ερευνητική δραστηριότητα που έχει πραγματοποιηθεί στα Εργαστήρια Γενικής και Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ πάνω στον τομέα της ανάπτυξης και παρασκευής λεπτών υμενίων ημιαγωγών CdSe.

Οι Mizithra *et al.* (2012) χρησιμοποίησαν παλμικά ρεύματα προκειμένου να συναποθέσουν ηλεκτρολυτικά τον ημιαγωγό CdSe. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η σύνθεση, η κρυσταλλική δομή και η μορφολογία των επιφανειών μπορούν να διαμορφωθούν ανάλογα με το είδος και τις ρυθμίσεις των παραμέτρων του επιβαλλόμενου ρεύματος. Χρησιμοποιώντας παλμικό ρεύμα, τα λεπτά υμένια του ημιαγωγού CdSe παρουσίασαν βελτιωμένη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά ειδικά για $dc = 70\%$.^[68]

Οι Mizithra *et al.* (2011) χρησιμοποίησαν παράγωγο του φουλερενίου C₆₀ (N-methyl [60] fulleropyrrolidine). Πρώτα, εναποτέθηκε ηλεκτρολυτικά το ανόργανο τμήμα του ημιαγωγού CdSe. Ο ανόργανος ημιαγωγός δημιούργησε ένα στρώμα στο δοκίμιο. Στον οργανικό ημιαγωγό, προστέθηκε ο διαλύτης του τουλουολίου. Ύστερα με τη μέθοδο της περιστροφικής εναπόθεσης (spin coating), προστέθηκε σταγόνα – σταγόνα ο οργανικός ημιαγωγός. Με αυτόν τρόπο, δημιουργήθηκε στρώμα του οργανικού ημιαγωγού πάνω από το στρώμα του ανόργανου ημιαγωγού. Παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στις ιδιότητες του ημιαγωγού με την προσθήκη του οργανικού ημιαγωγού. Επίσης, το οργανικό παρείχε προστατευτική δράση στον ανόργανο ημιαγωγό από τη φωτοδιάβρωση.^[25]

Οι Hamilakis *et al.* (2015) χρησιμοποίησαν δυο οργανικά πρόσθετα χαμηλού κόστους, το χλωριούχο άλας της χολίνης και το ένυδρο άλας του γλουταμινικού αμινοξέος. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης. Εκτός από τα οργανικά πρόσθετα, αποτέθηκε και ο ανόργανος ημιαγωγός του σεληνιούχου καδμίου με σκοπό την σύγκριση των αποτελεσμάτων των τριών ημιαγωγών. Στην επιφάνεια των μεταλλικών δοκιμίων, συναποτέθηκαν οι υβριδικοί και οι ανόργανοι ημιαγωγοί και σχηματίστηκαν λεπτά υμένια. Τα λεπτά υμένια, που αποτέθηκαν με το χλωριούχο άλας της χολίνης, παρουσίασαν κατώτερες ημιαγωγικές ιδιότητες και χαμηλότερες φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις σε σχέση με τις ουσίες αναφοράς (ανόργανος ημιαγωγός). Τα λεπτά υμένια που αποτέθηκαν με το ένυδρο άλας του γλουταμινικού οξέος, επέδειξαν ανώτερες ημιαγωγικές ιδιότητες και καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόδοση. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι τα πρόσθετα μπορούν να δημιουργήσουν κρυσταλλικές ατέλειες. Οι ατέλειες αυτές μπορούν να επιδράσουν θετικά ή αρνητικά το τελικό αποτέλεσμα.^[70]

Οι Hamilakis *et al.* (2015) ανέπτυξαν ένα νέο υβριδικό σύστημα ημιαγωγών. Χρησιμοποίησαν τον ανόργανο ημιαγωγό CdSe και τις οργανικές ενώσεις του φερροκενίου και της φερροκεναλδεϋδης. Χρησιμοποίησαν την μέθοδο της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης για τον ανόργανο ημιαγωγό. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση στρώματος φερροκενίου και φερροκεναλδεϋδης μέσω της τεχνικής του spin coating. Δημιουργήθηκε ένα διπλό ανόργανο – οργανικό στρώμα (CdSe – Fc, CdSe – FcCHO). Τέλος, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης για τον

ανόργανο ημιαγωγό CdSe. Με αυτόν τον τρόπο, δημιουργήθηκε ένα τριπλό υβριδικό στρώμα (CdSe – Fc – CdSe, CdSe – FcCHO – CdSe). Πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός του ανόργανου ημιαγωγού και των δυο υβριδικών ημιαγωγίμων συστημάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα υβριδικά συστήματα τριών στρωμάτων επέδειξαν καλύτερη φωτοαπόκριση εξαιτίας της καθαρής εξαγωνικής δομής του εξωτερικού ανόργανου στρώματος CdSe.^[26]

Οι K. Milounakou – Koufoudaki *et al.* (2020) χρησιμοποίησαν φυσικές βαφές, της χλωροφύλλης και καροτένιου. Χρησιμοποιήθηκε ο ημιαγωγός CdSe και το ημιαγωγίμο κράμα $Zn_xCd_{1-x}Se$ όπου αποτέθηκαν ηλεκτρολυτικά σχηματίζοντας λεπτά υμένα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Υπολογίστηκε η φωτοηλεκτροχημική απόδοση των δυο ανόργανων ημιαγωγών, υπολογίστηκε το ενεργειακό διάκενο και μελετήθηκε η δομή και αναλύθηκε στοιχειακά το αποτιθέμενο στρώμα. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του spin coating με σκοπό την εναπόθεση των οργανικών ενώσεων (χλωροφύλλη, καρωτίνη), δημιουργώντας ένα δεύτερο στρώμα (CdSe – χλωροφύλλη, CdSe – καροτένιο, $Zn_xCd_{1-x}Se$ – χλωροφύλλη, $Zn_xCd_{1-x}Se$ – καροτένιο) στην επιφάνεια του υποστρώματος. Υπολογίστηκε η φωτοηλεκτροχημική απόδοση, υπολογίστηκε το ενεργειακό διάκενο, μελετήθηκε η δομή και αναλύθηκε στοιχειακά το εναποτιθέμενο στρώμα των τεσσάρων υβριδικών συστημάτων. Τέλος, ο ανόργανος ημιαγωγός CdSe συναποτέθηκε ηλεκτρολυτικά πάνω στην επιφάνεια του οργανικού ημιαγωγού δημιουργώντας ένα υβριδικό σύστημα τριών στρωμάτων (CdSe – χλωροφύλλη – CdSe, CdSe – καροτένιο – CdSe, $Zn_xCd_{1-x}Se$ – χλωροφύλλη – $Zn_xCd_{1-x}Se$, $Zn_xCd_{1-x}Se$ – καροτένιο – $Zn_xCd_{1-x}Se$). Υπολογίστηκε η φωτοηλεκτροχημική απόδοση, το ενεργειακό διάκενο, μελετήθηκε η δομή και αναλύθηκε στοιχειακά το αποτιθέμενο στρώμα των υβριδικών συστημάτων. Συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα των παραπάνω ανόργανων και υβριδικών αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα υβριδικά συστήματα με τα τρία στρώματα (sandwich) επιτυγχάνουν καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόδοση και ειδικότερα το υβριδικό σύστημα $Zn_xCd_{1-x}Se$ – καροτένιο – $Zn_xCd_{1-x}Se$ παρουσιάζει αύξηση της φωτοηλεκτροχημική απόδοσης κατά 300% και θεωρείται ως μια περιβαλλοντικά φιλική, οικονομική λύση, ενώ αποτελεί σημαντική εξέλιξη στην παραγωγή των υβριδικών συστημάτων.^[72]

Οι K. Milonakou – Koufoudaki *et al.* (2017) παρασκεύασαν ανόργανα λεπτά υμένα ημιαγωγών (CdSe), ανόργανα λεπτά υμένα ημιαγωγών (CdSe/oxalate, $Zn_xCd_{1-x}Se$ / oxalate) με χρήση του οξαλικού νατρίου (πρόσθετο). Επίσης, παρασκεύασαν υβριδικά ημιαγωγίμα υμένα. Πρώτα, πραγματοποιήθηκε η καθοδική συναπόθεση του ανόργανου ημιαγωγού CdSe, πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση του φερροκενίου με τη μέθοδο του spin coating και εναποτέθηκε ηλεκτρολυτικά ο ανόργανος ημιαγωγός $Zn_xCd_{1-x}Se$ (CdSe – Fc - $Zn_xCd_{1-x}Se$). Δημιουργήθηκε ένα υβριδικό σύστημα τριών στρωμάτων. Παρασκευάστηκε ένα ακόμα υβριδικό σύστημα με την ίδια διαδικασία. Η μόνη διαφορά είναι η προσθήκη ενός ακόμα στρώματος που αποτελείται από το πρόσθετο (οξαλικό νάτριο) σχηματίζοντας υβριδικό σύστημα τεσσάρων στρωμάτων (CdSe – Fc - $Zn_xCd_{1-x}Se$ /oxalate). Υπολογίστηκε η φωτοηλεκτροχημική απόδοση, το ενεργειακό διάκενο, μελετήθηκε η δομή και αναλύθηκε στοιχειακά το αποτιθέμενο στρώμα των ανόργανων και υβριδικών συστημάτων. Μελετήθηκαν οι ιδιότητες των ημιαγωγών συναρτήσει της συγκέντρωσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού με σκοπό την εύρεση του καλύτερου συστήματος στις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες. Τα

αποτελέσματα έδειξαν ότι τα υβριδικά συστήματα ($\text{CdSe} - \text{Fc} - \text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$) και τα ανόργανα λεπτά υμένια ($\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$) παρουσία οξαλικού νατρίου επέδειξαν καλύτερη φωτοαγωγιμότητα καθώς η κρυσταλλική δομή μεταβλήθηκε. Η μεταβαλλόμενη κρυσταλλική δομή βελτίωσε τη φωτοαπόκριση.^[69]

Οι Chountelesi *et al.* (2012) παρασκεύασαν υβριδικά λεπτά υμένια CdSe. Στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, προστέθηκε παράγωγο του φουλερικού άλατος ($\text{C}_{69}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$). Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα νέα υβριδικά προϊόντα επέδειξαν βελτιωμένη ημιαγωγική συμπεριφορά. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη φωτοδιέγερση του φουλερικού άλατος.^[28]

Το 2017, οι Yfanti – Katti *et al.* παρασκεύασαν υβριδικά λεπτά υμένια CdSe. Χρησιμοποίησαν την οργανική ένωση, φερροκένιο. Ο ανόργανος ημιαγωγός αποτέθηκε ηλεκτρολυτικά στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το φερροκένιο αποτέθηκε με την μέθοδο του spin coating δημιουργώντας ένα δεύτερο στρώμα πάνω στον ανόργανο ημιαγωγό. Ο ανόργανος ημιαγωγός αποτέθηκε παρουσία οξαλικού νατρίου σχηματίζονται μια δομή πολλαπλών στρωμάτων (τύπου sandwich). Το υβριδικό σύστημα επέδειξε αξιοσημείωτη φωτοηλεκτροχημική απόκριση εξαιτίας της συνεργιστικής δράσης των κρυσταλλικών δομών (εξαγωνική δομή βουρτσίτη) του CdSe και της ενσωμάτωσης του οξαλικού νατρίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του CdSe όπου διευκόλυνε την ανάπτυξη κρυσταλλικών ατελειών.^[71]

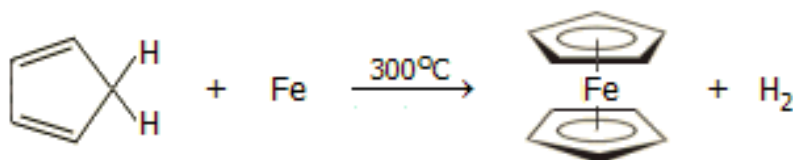
3.6 ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ ΥΒΡΙΔΙΚΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ

Τα πρόσθετα είναι συνήθως οργανικές ενώσεις, οι οποίες προστίθενται εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Αιωρούνται εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Η προσθήκη ενός προσθέτου σκοπεύει στην θετική επίδραση στις ιδιότητες του νέου υλικού. Μπορεί να καθορίσει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες (κρυσταλλικότητα, φωτοαγωγιμότητα) του τελικού προϊόντος. Αυτό ενδέχεται να διαφοροποιήσει και να βελτιώσει τη συμπεριφορά του τελικού προϊόντος. Επίσης, ενδέχεται να βελτιώσει τη φωτοβολταϊκή απόδοση του τελικού προϊόντος. Είναι χαμηλού κόστους και εμπορικά διαθέσιμα οργανικά άλατα. Τέτοια οργανικά πρόσθετα είναι: το οξαλικό νάτριο, το κιτρικό οξύ, το χλωριούχο άλας της χολίνης, το ένυδρο άλας του γλουταμινικού οξέος, το φερροκένιο, η φερροκεναλδεΐδη κ.ά.^[21]

Κυκλοπενταδιενυλικά Σύμπλοκα (Μεταλλοκένια)

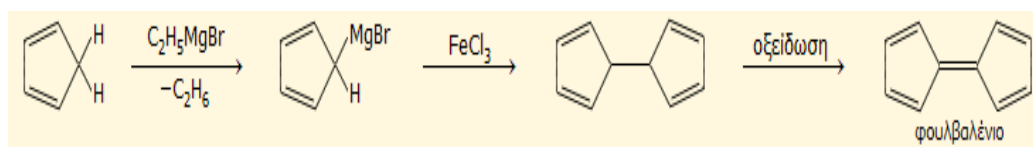
3.6.1 Ανακάλυψη του φερροκενίου

Το 1948, οι S.A. Miller, J.A. Tebboth και J.F. Tremaine προσπάθησαν να συνθέσουν αμίνες προερχόμενες από ολεφίνες και άζωτο παρουσία σιδήρου. Ο σίδηρος λειτουργούσε ως καταλύτης. Ανακάλυψαν ότι με τη χρήση της ολεφίνης, το κυκλοπενταδιένιο σχημάτιζε ένα πορτοκαλόχρωμο στέρεο, το φερροκένιο. Το στερεό αυτό προϊόν περιείχε σίδηρο με χημικό τύπο $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$. Η αντίδραση παρατίθεται παρακάτω (Εικόνα 3.2):



Εικόνα 3.2: Η αντίδραση που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του φερροκενίου

Ερευνητές (Pauson και Kealy) επιχείρησαν να παρασκευάσουν την χημική ένωση του φερροκενίου αλλά παρασκεύασαν την χημική ένωση του φουλβαλενίου (fulvalene) (C_{10}H_8) μέσω της χημικής ένωσης του κυκλοπενταδιενυλο – μαγνησιοβρωμιδίου ($\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$). Ανέμεναν ότι το συγκεκριμένο αντιδραστήριο Grignard οργανικής ομάδας αλλυλικού χαρακτήρα θα μπορούσε να δώσει αντιδράσεις σύζευξης προς ένα διμερές προϊόν (διυδροφουλβαλένιο). Με την οξείδωση, παρασκευάστηκε το φουλβαλένιο. Αντί του άνυδρου CoCl_2 , χρησιμοποιήθηκε ο τριχλωριούχος σίδηρος (FeCl_3). Ο τριχλωριούχος σίδηρος επιδεικνύει μειωμένη αποτελεσματικότητα στις συζεύξεις σε σχέση με το CoCl_2 . Επίσης, ανέμεναν ότι ο τρισθενής σίδηρος θα μπορούσε να λειτουργήσει ως οξειδωτικό του διυδροφουλβαλένιο με σκοπό τη λήψη του επιθυμητού προϊόντος, του φουλβαλενίου. Η σειρά των αντιδράσεων, που ανέμεναν, παρατίθεται παρακάτω (**Εικόνα 3.3**):



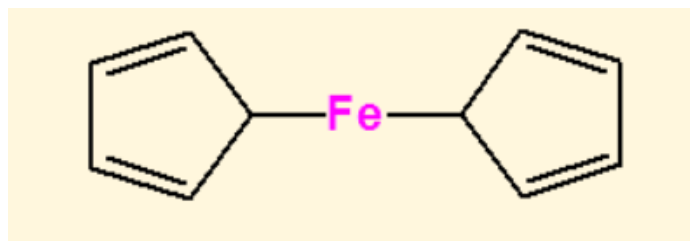
Εικόνα 3.3: Η πορεία των αντιδράσεων για την παρασκευή του φουλβαλενίου

Είναι γνωστό ότι ένα ποσοστό του αντιδραστήριου Grignard καταναλώθηκε για την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενές σίδηρο. Στη συνέχεια, το αντιδραστήριο αντέδρασε με το τριχλωριούχο σίδηρο και λήφθηκε το φερροκένιο (**Εικόνα 3.4**).



Εικόνα 3.4: Αντίδραση παρασκευής του φερροκενίου

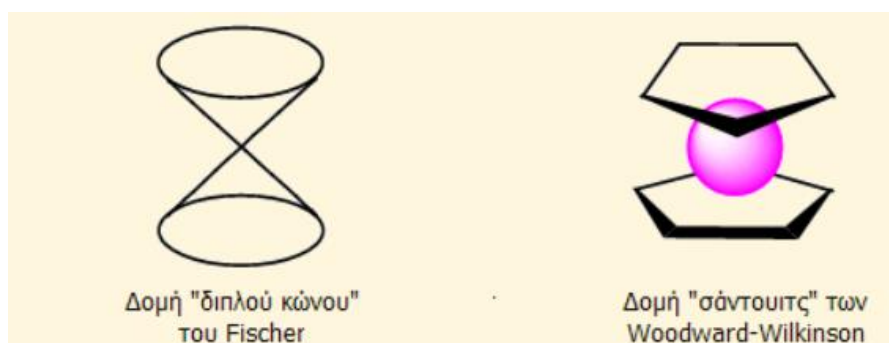
Οι Pauson και Kealy πρότειναν μια νέα δομή για το φερροκένιο. Η δομή αυτή περιείχε σ-δεσμούς μετάλλου άνθρακα και συμμετοχή δομής συντονισμού. Η δομή του φερροκενίου απεικονίζεται παρακάτω (**Εικόνα 3.5**).



Εικόνα 3.5: Δομή φερροκενίου σύμφωνα με τους Pauson – Kealy

Όμως, η σύνθεση και η προτεινόμενη δομή αποδείχθηκε εσφαλμένη εξαιτίας της ασυνήθιστης σταθερότητας της νέας οργανομεταλλικής ένωσης, τον διαμαγνητικό χαρακτήρα, τη μηδενική διπολική ροπή και το υπέρυθρο φάσμα. Το υπέρυθρο φάσμα εμφάνιζε μια μοναδική δόνηση C – H στα 3077 cm^{-1} .

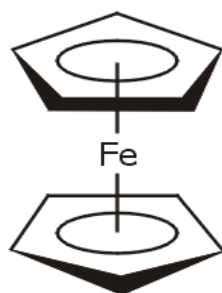
Ερευνητές (G. Wilkinson και R.B. Woodward) πρότειναν τη δομή «sandwich». Βασίστηκαν σε κρυσταλλογραφικά δεδομένα του φερροκενίου, τη φασματοσκοπία NMR και την κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Παρατήρησαν, όμως, ότι τα άτομα του κυκλοπενταδιενυλικού δακτυλίου μπορούν να αλληλοεπιδράσουν με το μεταλλικό κέντρο και αυτό αποτελούσε ένα μειονέκτημα της δομής. Για αυτόν τον λόγο, επιστήμονες (W. Pfab και E.O. Fischer) πρότειναν μια άλλη δομή, τη δομή του διπλού κώνου. Παρακάτω παρατίθεται οι προτεινόμενες δομές του φερροκενίου (**Εικόνα 3.6**).



Εικόνα 3.6: Οι δομές του φερροκενίου διπλού – κώνου και «sandwich»

Η ανακάλυψη της δομής «sandwich» ως τρόπος σχηματισμού δεσμών αποδείχθηκε εξαιρετικά σημαντική στον τομέα της οργανομεταλλικής χημείας. Τα σύμπλοκα αυτής της δομής είναι ενώσεις, στις οποίες το μέταλλο εγκλωβίζεται ανάμεσα σε δυο υδρογονανθρακικούς υποκαταστάτες, έχουν γενικό χημικό τύπο $C_nH_n^{x-}$ με επίπεδα συζυγιακά π -συστήματα.

Το επιστημονικό όνομα του φερροκενίου είναι δις(πενταπτο-κυκλοπενταδιενυλο) σίδηρος $[(\eta^5 - C_5H_5)_2Fe]$ ή Cp_2Fe . Όλα αυτά τα σύμπλοκα περιέχουν μέταλλα που ανήκουν στα στοιχεία μετάβασης (d block). Τα κυριότερα μέταλλα που μπορούν να συνθέσουν μεταλλοκένια είναι ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το νικέλιο, το χρώμιο, το βανάδιο, το μολυβδαίνιο, το τιτάνιο, το ζιρκόνιο κ.ά. Η ονομασία του φερροκενίου προήλθε εξαιτίας του αρωματικού του χαρακτήρα σε αναλογία με το βενζόλιο. Όλα τα σύμπλοκα τύπου Cp_2M που παρασκευάστηκαν μετά ονομάστηκαν μεταλλοκένια. Για παράδειγμα, η αλκυλίωση του Friedel – Crafts πραγματοποιείται με παρόμοιο τρόπο, όπως ένα βενζολικό παράγωγο. Παρακάτω παρατίθεται η δομή “sandwich” του φερροκενίου (**Εικόνα 3.7**).

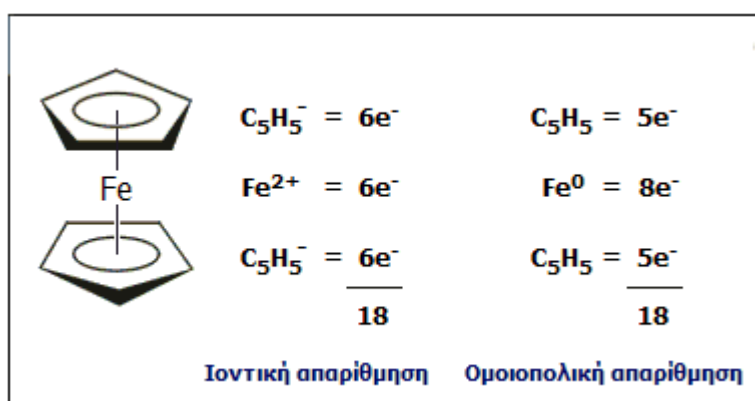


Εικόνα 3.7: Η δομή «sandwich» του φερροκενίου

Το ανιόν $C_5H_5^-$ (Cr^-) είναι ηλεκτρικά απεντοπισμένο σύστημα, επίπεδο, ισοηλεκτρικό ως προς το βενζόλιο. Εμφανίζει πέντε ενεργειακές δομές συντονισμού. Φέρει αρνητικό φορτίο και μπορεί να εκτοπίσει εύκολα αλογόνα από μεταλλικά ιόντα. Μπορεί να σχηματίσει θερμικά σταθερά σύμπλοκα. Διαθέτει π και π^* μοριακά τροχιακά και μπορεί να λειτουργήσει ως π -δότης ή π -δέκτης. Με αυτόν τον τρόπο, λειτουργεί κάθε ολεφίνη. Τα περισσότερα σύμπλοκα CrM είναι ομοιοπολικά με μικρή ιοντική συμμετοχή στο δεσμό μετάλλου – δακτυλίου Cr .

Τα περισσότερα σύμπλοκα «sandwich» των μετάλλων μετάβασης ακολουθούν τον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με τον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων, ένα σταθερό σύμπλοκο προκύπτει όταν το άθροισμα των ηλεκτρονίων του μετάλλου μετάβασης και των ηλεκτρονίων που συνεισφέρουν οι υποκαταστάτες ισούται με 18. Με αυτό το άθροισμα, συμπληρώνεται η στοιβάδα σθένους και το μέταλλο μετάβασης αποκτά τη σταθερή ηλεκτρονιακή δομή του επόμενου ευγενούς αερίου. Παρακάτω παρατίθεται εικόνα με τα ενεργειακά επίπεδα των μοριακών τροχιακών του φερροκενίου.^[73–80]

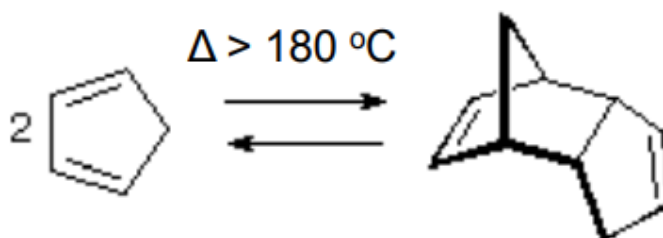
Σύμφωνα με τον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων, ο αριθμός των ηλεκτρονίων υπολογίζεται με τον παρακάτω τρόπο:



Εικόνα 3.8: Υπολογισμός των ηλεκτρονίων σύμφωνα με τον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων

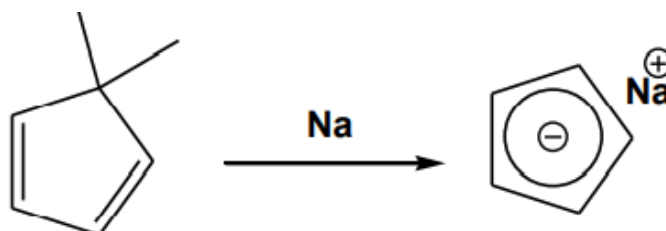
3.6.2 Σύνθεση μεταλλοκενίων

Η πρώτη ύλη, που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των μεταλλοκενίων είναι το κυκλοπενταδιένιο ή τα άλατά του. Παράγεται με τη διεργασία της πυρόλυσης από το δικυκλοπενταδιένιο με την αντίδραση Diels – Alder (Εικόνα 3.9):



Εικόνα 3.9: Αντίδραση Diels – Alder για τη σύνθεση του κυκλοπενταδιενίου

Το κυκλοπενταδιένιο είναι ένας ακόρεστος κυκλικός υδρογονάνθρακας με μοριακό τύπο C_5H_6 και επίπεδο μόριο. Είναι πτητικό υγρό με χαμηλό σημείο ζέσης $41\text{ }^\circ\text{C}$. Διαθέτει συζυγιακό σύστημα διπλών δεσμών και παρέχει εύκολα αντιδράσεις προσθήκης με διενόφυλλα αντιδραστήρια. Για αυτόν το λόγο, μπορεί να διμεριστεί αυθόρμητα και να σχηματίσει το δικυκλοπενταδιένιο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έχει δυσάρεστη οσμή. Μπορεί να λειτουργήσει ως υποκαταστάτης και δότης έξι ηλεκτρονίων. Το κυκλοπενταδιένιο μπορεί να δράσει ως ασθενέστατο μονοπρωτικό οξύ ($\text{p}K=15$). Όμως, είναι ισχυρότερο από άλλους υδρογονάνθρακες που δεν υφίστανται διάσπαση. Μπορεί να αποπρωτονιωθεί με τη βοήθεια ισχυρών βάσεων και αλκαλιμετάλλων και να παρέχει τα άλατα του Cp (Εικόνα 3.10):

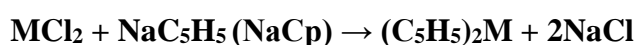


Εικόνα 3.10: Αντίδραση αποπρωτονίωσης του κυκλοπενταδιενίου

Το κυκλοπενταδιενίδιο του νατρίου είναι το αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται για την εισαγωγή Cp ομάδας σε άλλα συστήματα. Ύστερα από τα παραπάνω, η σύνθεση των μεταλλοκενίων ακολουθεί μια από τις παραπάνω διαδικασίες:

- **Χρήση άλατος μετάλλου + CpM (όπου M: Li, Na, K, MgBr)**

Πρώτα διασπάται το δικυκλοπενταδιενίδιο και λαμβάνεται το διμερές του κυκλοπενταδιενίου:



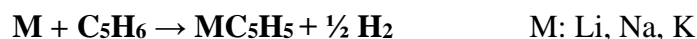
όπου M: V, Cr, Mn, Fe, Co

Διαλύτες: THF, DME, NH_3

Το κυκλοπενταδιένιο του νατρίου λειτουργεί ως αναγωγικό μέσο και υποκαταστάτης σε αυτήν την αντίδραση.

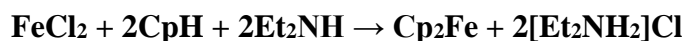
- **Μέταλλο + κυκλοπενταδιένιο**

Η τεχνική αυτή παρέχει τη δυνατότητα χρήσης μεταλλικών ατόμων στην αέρια φάση από τη στερεή φάση. Τα εξαιρετικώς δραστικά άτομα ή μόρια δημιουργούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και υπό συνθήκες κενού. Τα λιγότερο ηλεκτροθετικά μέταλλα αντιδρούν σε υψηλές θερμοκρασίες (κοντά στους 500 °C). Η μέθοδος αυτή ονομάζεται *συν – συμπύκνωση*.

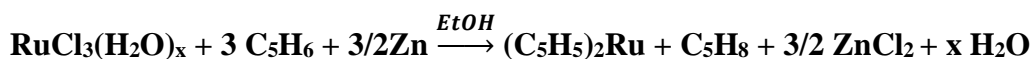


Η εισαγωγή διαφόρων ομάδων στο δακτύλιο Cr στοχεύει στη μεταβολή των ηλεκτρονικών και στερεοχημικών ιδιοτήτων του υποκαταστάτη Cr. Υπάρχει περίπτωση σημαντικής αύξησης της στερεοχημικής παρεμπόδισης με την εισαγωγή ομάδων μεθυλίου στο δακτύλιο Cr.

- **Άλας μετάλλου + κυκλοπενταδιένιο**

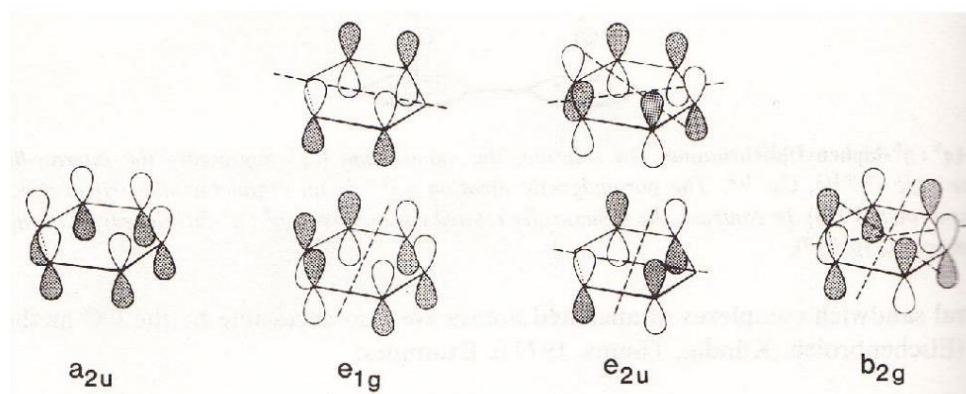


Σημαντική σε αυτή την αντίδραση είναι η οργανική βάση ειδικά όταν η αλκαλικότητα του άλατος δεν επαρκεί για την αποπρωτονίωση του CrpH. Σε διαφορετική περίπτωση, η ανάγκη ενός αναγωγικού μέσου κρίνεται επιτακτική.^[73,81-83]



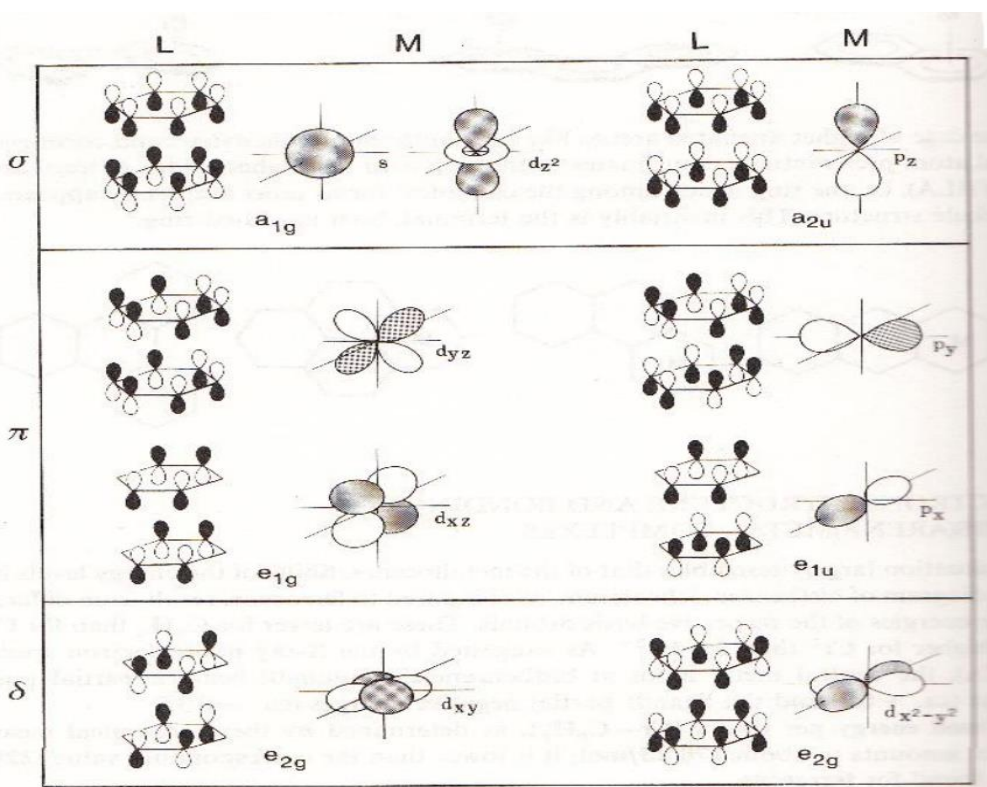
3.6.3 Δεσμοί στα μεταλλοκένια

Η θεωρία των μοριακών τροχιακών βασίζεται στη μελέτη του δεσμού μεταξύ του μετάλλου μεταπτώσεως και του δακτυλίου Cr πάνω στις αρχές που διέπουν τον δεσμό μετάλλου – ολεφίνης. Κατά σειρά αύξουσας ενέργειας, ταξινομούνται τα π τροχιακά όπως δείχνει η **Εικόνα 3.11**.



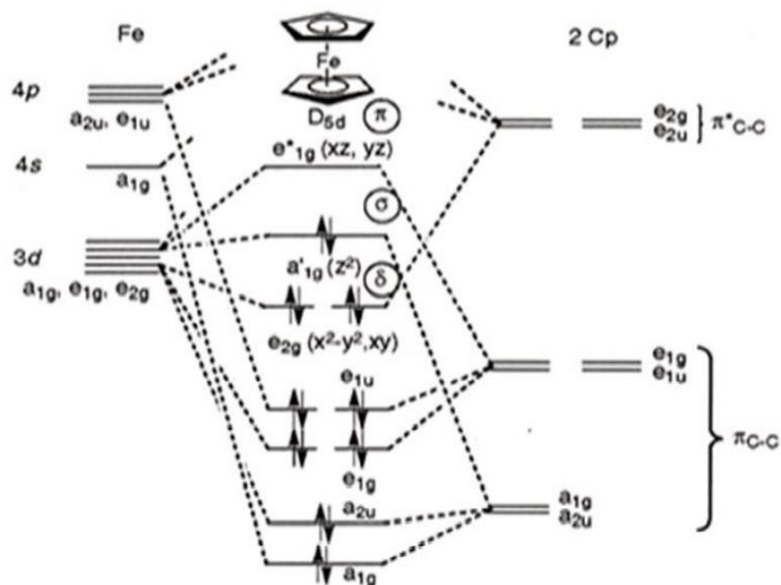
Εικόνα 3.11: Τα μοριακά τροχιακά του Cr και η ταξινόμησή τους

Συνδυάζοντας ανά ζεύγη τα π μοριακά τροχιακά (MO) ενός δακτυλίου Cr με τα αντίστοιχα π μοριακά τροχιακά του δεύτερου δακτυλίου Cr με συμμετρικό και μη συμμετρικό τρόπο, σχηματίζονται δέκα (10) ζεύγη τροχιακών. Τα οκτώ ζεύγη μοριακών τροχιακών επικαλύπτουν με κατάλληλη συμμετρία τα μοριακά τροχιακά σθένους του κεντρικού μετάλλου μετάβασης. Για παράδειγμα αν ληφθεί η διαβαθμισμένη διαμόρφωση του φερροκενίου, προκύπτουν οι αλληλεπιδράσεις που απεικονίζονται παρακάτω (**Εικόνα 3.12**).



Εικόνα 3.12: Συνδυασμοί των μοριακών τροχιακών των δυο δακτυλίων με τα αντίστοιχα μοριακά τροχιακά σθένους του σιδήρου

Είναι γνωστό ότι το φερροκένιο σχηματίζεται από κατιόν Fe^{2+} και το ανιόν Cr^- , τότε μπορεί να εφαρμοστεί η έννοια της συνέργειας σ – δότης / π – δέκτης. Με άλλα λόγια, ο συνολικός δεσμός Cr – M είναι αποτέλεσμα συνδυασμένης δράσης. Με βάση θεωρητικών υπολογισμών, η ισχύς του συνολικού δεσμού οφείλεται περισσότερο στην π – συμμετοχή και λιγότερο στη d – και σ – συμμετοχή. Η παραπάνω θεώρηση οδηγεί στο παρακάτω απλοποιημένο διάγραμμα (**Διάγραμμα 3.2**).



Διάγραμμα 3.2: Ενεργειακό διάγραμμα μοριακών τροχιακών του φερροκενίου

Σύμφωνα με το παραπάνω απλοποιημένο διάγραμμα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το φερροκένιο είναι διαμαγνητική ένωση.^[73]

3.6.4 Ιδιότητες των μεταλλοκενίων

Τα μεταλλοκενία Cp_2M της πρώτης σειράς των μετάλλων μετάβασης είναι έγχρωμα στερεά. Εξαιρέσεις αποτελούν το φερροκένιο και το κοβαλτοκένιο που εμφανίζουν παραμαγνητικές ιδιότητες. Είναι ισόμορφα μεταξύ τους και τα σημεία τήξης είναι ασυνήθιστα σταθερά στους 173 °C. Όλα τα μεταλλοκενία εκτός του φερροκενίου είναι ευαίσθητα στον αέρα και στο νερό. Είναι ευδιάλυτα στους οργανικούς διαλύτες.^[63,73,80]

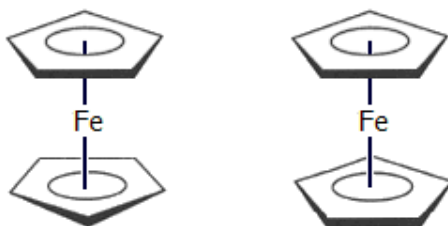
3.6.5 Φερροκένιο

Το φερροκένιο είναι το χημικό αντιδραστήριο που θα χρησιμοποιηθεί στη παρούσα πειραματική διαδικασία. Ο χημικός τύπος του φερροκενίου είναι $C_{10}H_{10}Fe$. Εμφανίζει παραμαγνητικές ιδιότητες. Ακολουθεί τον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων και διακρίνεται για τη σταθερότητά του καθώς είναι σταθερότερο από τα υπόλοιπα μεταλλοκενία. Η μοριακή του μάζα ισούται 186,04 g/mol. Έχει πορτοκαλέρυθρο χρώμα και το σημείο τήξης είναι στους 173 °C. Το φερροκένιο μπορεί να οξειδωθεί αντιστρεπτά ή με οξειδωτικά μέσα όπου σχηματίζεται το κατιόν του φερροκενίου $(Cp_2Fe)^+$. Το ζεύγος $Cp_2Fe/(Cp_2Fe)^+$ χρησιμοποιείται στην ηλεκτροχημεία για την παρασκευή βιοαισθητήρων.

Οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφυλης αρωματικής υποκατάστασης του φερροκενίου είναι ιδιάζουσας σημασίας από θεωρητικής και πρακτικής σκοπιάς. Οι αντιδράσεις του φερροκενίου είναι ταχύτερες από τις αντίστοιχες αντιδράσεις του βενζολίου. Οφείλεται

στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ηλεκτρονικής πυκνότητας στους δακτυλίους του φερροκενίου σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Το φερροκενίο κρυσταλλώνεται σε θερμοκρασία δωματίου στη μονοκλινή μορφή με διαβαθμισμένη διαμόρφωση δακτυλίων. Σε $T < -109\text{ }^{\circ}\text{C}$, οι κρύσταλλοι του φερροκενίου είναι τρικλινείς και αποκλίνουν κατά εννέα μοίρες (9°) από την εκλειπτική διαμόρφωση. Σε $T < -163\text{ }^{\circ}\text{C}$ οι κρύσταλλοι είναι ορθορομβικοί με εκλειπτική διαμόρφωση. Παρακάτω παρατίθενται οι διαμορφώσεις του φερροκενίου (Εικόνα 3.13).



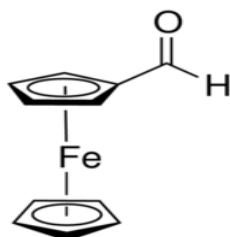
Εικόνα 3.13: Η διαβαθμισμένη (αριστερά) και η εκλειπτική (δεξιά) διαμόρφωση^[85]

Το φερροκενίο χρησιμοποιείται κυρίως:

- Ως πρόσθετο στα καύσιμα για μείωση του καπνού και της αντικροτικής δράσης.
- Ως καταλύτης μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά τον σχηματισμό ενώσεων με ειδικές μαγνητικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες.
- Στους βιοαισθητήρες για τον προσδιορισμό υποστρωματικών ενώσεων και ενζύμων. Στα φαρμακευτικά και στα αντικαρκινικά προϊόντα.
- Στην παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα
- Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή διαφόρων παραγώγων με πολλές βιομηχανικές εφαρμογές.^[73,79, 80, 84]

3.6.6 Φερροκεναλδεΐδη

Στη παρούσα πειραματική διαδικασία, θα χρησιμοποιηθεί η φερροκεναλδεΐδη. Ο χημικός της τύπος είναι $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}$. Το μοριακό βάρος της φερροκεναλδεΐδης είναι $214,04\text{ g/mol}$. Αποτελεί παράγωγο του φερροκενίου. Είναι η φορμυλομάδα του φερροκενίου και δέκτης ηλεκτρονίων. Το σημείο τήξης της φερροκεναλδεΐδης κυμαίνεται $120 - 124\text{ }^{\circ}\text{C}$. Στο εργαστήριο, βρίσκεται σε στερεή μορφή και διατηρείται στο ψυγείο^[18]. Παρακάτω παρατίθεται η χημική ένωση της φερροκεναλδεΐδης (Εικόνα 3.14).



Εικόνα 3.14: Η χημική ένωση της φερροκεναλδεΐδης^[86]

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Γενικά

Στο παρόν κεφάλαιο, περιγράφεται η διαδικασία της προετοιμασίας του δοκιμίου και του ηλεκτρολυτικού λουτρού που ακολουθήθηκε, η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την παρασκευή λεπτών υμενίων καθώς και τις πειραματικές συνθήκες οι οποίες εφαρμόστηκαν.

4.2 Προετοιμασία των δοκιμίων

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά μεταλλικά δοκίμια τιτανίου (επιφάνειας $A = 1,13 \text{ cm}^2$). Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία και τον καθαρισμό των μεταλλικών δοκιμίων παρουσιάζεται παρακάτω:

- Χαρτιά λείανσης
- Υπερκάθαρο νερό
- Σκόνη αλούμινας (Al_2O_3)
- Περιστρεφόμενος βελούδινος τροχός στίλβωσης
- Ακετόνη
- Θερμοσυστελλόμενο πλαστικό υλικό για την επικάλυψη της περιφερειακής επιφάνειας
- Πιστόλι θερμού αέρα
- Βαμβάκι
- Αιθανόλη 10% κ.ό.
- Λουτρό υπερήχων
- Ποτήρια ζέσεως
- Διάλυμα HF.

Ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία για την προετοιμασία και τον καθαρισμό τους.

- 1) Τριβή της επιφάνειας των δοκιμίων με χαρτιά λείανσης (**Εικόνα 4.3**)
- 2) Στίλβωση των μεταλλικών δοκιμίων σε περιστρεφόμενο βελούδινο τροχό με σκόνη αλούμινας (Al_2O_3) (**Εικόνα 4.1**).
- 3) Καθαρισμός των μεταλλικών δοκιμίων σε ποτήρι ζέσεως με υπερκάθαρο νερό και τοποθέτηση του σε λουτρό υπερήχων για 1 min.
- 4) Καθαρισμός των μεταλλικών δοκιμίων σε ποτήρι ζέσεως με ακετόνη και τοποθέτηση του σε λουτρό υπερήχων για 1 min.
- 5) Τοποθέτηση θερμοσυστελλόμενου πλαστικού υλικού στην περιμετρική επιφάνεια των δοκιμίων με τη βοήθεια πιστολιού θερμού αέρα. Η επιφάνεια πάνω στην οποία θα αποτεθούν τα ημιαγώγιμα υμένια παραμένει ελεύθερη.
- 6) Καθαρισμός των μεταλλικών δοκιμίων με βαμβάκι το οποίο έχει εμποτιστεί σε ακετόνη.
- 7) Καθαρισμός των μεταλλικών δοκιμίων σε ποτήρι ζέσεως με αιθανόλη (10%) και τοποθέτηση του σε λουτρό υπερήχων (**Εικόνα 4.2**) για 6 min (Στάδιο 1).

- 8) Καθαρισμός των μεταλλικών δοκιμών σε ποτήρι ζέσεως με υπερκάθαρο νερό και τοποθέτηση του σε λουτρό υπερήχων για 6 min (Στάδιο 2).
- 9) Επανάληψη του προηγούμενου σταδίου καθαρισμού (Στάδιο 3).
- 10) Εμβάπτιση του κάθε δοκιμίου εντός διαλύματος HF με σκοπό τη διάλυση του παθητικού επιφανειακού στρώματος οξειδίου που έχει δημιουργηθεί.
- 11) Τοποθέτηση των μεταλλικών δοκιμών σε υπερκάθαρο νερό εντός λουτρού υπερήχων για 3 min.



Εικόνα 4.1: Περιστεφούμενος βελούδινος τροχός **Εικόνα 4.2:** Λουτρό υπερήχων

Παρακάτω παρατίθεται εικόνα που απεικονίζει το μεταλλικό δοκίμιο αφού έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία της προετοιμασίας.



Εικόνα 4.3: Χαρτιά λείανσης

4.3 Διαδικασία της ηλεκτροχημικής απόθεσης

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα πειραματική διαδικασία είναι τα παρακάτω:

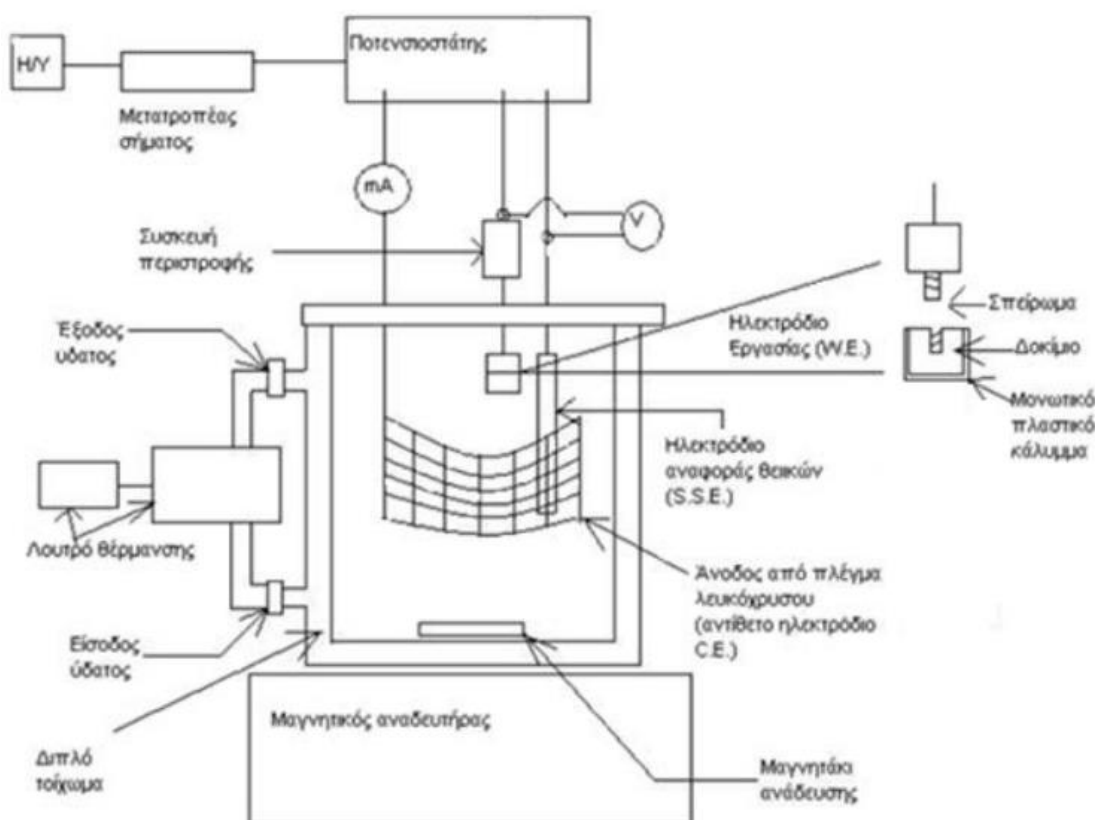
- Θεϊκό κάδμιο CdSO_4 (0,2 M)
- Οξείδιο του σεληνίου H_2SeO_3 (0,002 M)
- Φερροκένιο, Fc

- Φερροκεναλδεΐδη, FcCHO
- Υπερκάθαρο νερό

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα πειραματική διαδικασία είναι οι:

- Γυάλινη ηλεκτρολυτική κυψελίδα διπλού τοιχώματος
- Ποτενσιοστάτης Metrohm Autolab PGSTAT302N
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl/KCl/K₂SO₄ (Reference Electrode RE)
- Ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode WE)
- Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter Electrode CE ή Auxiliary Electrode)
- Ηλεκτρονικό πεχάμετρο
- Συσκευή περιστροφής (ρότορας) του ηλεκτροδίου εργασίας
- Υδατόλουτρο/Συσκευή θέρμανσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Μαγνητάκι ανάδευσης
- Καταγραφικό (H/Y)
- Ψηφιακό πολύμετρο

Μια τυπική πειραματική διάταξη δίνεται στο **Σχήμα 4.1**:



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση τυπικής πειραματικής διάταξης

4.3.1 Πειραματική Διάταξη

4.3.1.1 Υπόστρωμα (Substrate)

Η επιλογή του υποστρώματος πάνω στο οποίο θα εναποτεθεί ο ημιαγωγός είναι σημαντική. Οι μορφολογικές, οι οπτικές και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες καθορίζονται από την επιλογή του υποστρώματος. Θα πρέπει να πληρούνται οι παρακάτω προϋποθέσεις:

- 1) Καλή αγωγιμότητα στο υπόστρωμα
- 2) Παρεμφερής θερμική διαστολή υποστρώματος με το εναποτιθέμενο υλικό
- 3) Καλή μηχανική αντοχή
- 4) Οι πλεγματικοί παράγοντες του εναποτιθέμενου υλικού θα πρέπει να ταιριάζουν με τους πλεγματικούς παράγοντες του υποστρώματος.
- 5) Ιδιαίτερη προσοχή στην εναπόθεση πρέπει να δοθεί ώστε ο τύπος επαφής μετάλλου – ημιαγωγού να είναι ο επιθυμητός.
- 6) Το επιλεγμένο υπόστρωμα πρέπει να είναι χημικά σταθερό και ειδικότερα εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού.
- 7) Η επιφάνεια του υποστρώματος πρέπει να είναι λεία και καθαρή ώστε να μην έχει αρνητική επίδραση στην κατανομή του ρεύματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στην ανομοιομορφία της επικάλυψης, η οποία δεν είναι επιθυμητή^[87].



Εικόνα 4.4: Το μεταλλικό δοκίμιο τιτανίου (υπόστρωμα), το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία. Στην επιφάνειά του θα αποτεθεί ο υβριδικός και ο ανόργανος ημιαγωγός

Το τιτάνιο ανήκει στην πρώτη ομάδα των στοιχείων μετάβασης. Η χημεία του τιτανίου στα διαλύματα έχει πολλές ομοιότητες με τη χημεία του χρωμίου και του βαναδίου. Εμφανίζεται στις ενώσεις με δυο κύριους αριθμούς οξείδωσης (+4, +3) ενώ σε κάποιες χημικές ενώσεις μπορεί να εμφανιστεί με αριθμό οξείδωσης +2 αλλά οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν αστάθεια. Στη φύση, το τιτάνιο αποτελείται από πέντε σταθερά ισότοπα ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti and ^{50}Ti . Το ισότοπο ^{48}Ti είναι το πλέον άφθονο με περιεκτικότητα στο φυσικό τιτάνιο 73,8 % ενώ έχουν ακόμα χαρακτηριστεί άλλα έντεκα σταθερά ραδιοϊσότοπα με ιδιαίτερα μικρή χρονική διάρκεια ημιζωής^[88,89].

Το τιτάνιο έχει πυκνότητα $4,5 \text{ g/cm}^3$ όπου μαζί με το αργίλιο και το μαγνήσιο κατατάσσονται στα ελαφρά μέταλλα. Είναι αλλοτροπικό μέταλλο. Η κρυσταλλική

δομή μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τη θερμοκρασία. Το τιτάνιο υποβάλλεται σε έναν αλλοτροπικό μετασχηματισμό στους 882°C. Κάτω από τους 882°C, η κρυσταλλική δομή του τιτανίου είναι η εξαγωνική δομή μέγιστης, ενώ πάνω από τους 882°C, η εξαγωνική μέγιστης πυκνότητας δομή (hcp) τροποποιείται σε χωροκεντρωμένο κρυσταλλικό πλέγμα. Διακρίνεται για τη μεγάλη τιμή του μέτρου ελαστικότητας. Τα κράματα του τιτανίου διαθέτουν εξαιρετικά μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό σε θερμοκρασία δωματίου και θεωρούνται εξαιρετικά ισχυρά. Τα προϊόντα, τα οποία κατασκευάζονται από τιτάνιο, διακρίνονται για το χαμηλό τους βάρος. Η αντοχή στη διάβρωση είναι εξαιρετική. Το στρώμα TiO_2 , που σχηματίζεται στην επιφάνεια, προσδίδει στο υλικό την αντοχή στη διάβρωση. Το στρώμα αυτό εξατμίζεται στους 1660 °C. Η θερμοκρασία αυτή θεωρείται αρκετά υψηλή και μπορεί να θεωρηθεί το τιτάνιο ως ένα πυρίμαχο υλικό. Παρουσιάζει εξαιρετική μηχανική αντοχή και εξαιτίας αυτής της ιδιότητας, το τιτάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή κινητήρων αεροπρωθούμενων αεροσκαφών ^[88,89].

Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων, το τιτάνιο και τα κράματα του τιτανίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών:

- Στην αεροδιαστημική (κατασκευή κινητήρων, πυραύλων και διαστημικών οχημάτων)
- Στην αεροναυπηγική (κατασκευή κινητήρων τζετ, πτερυγίων, πλακών)
- Στην Ναυπηγική (κατασκευή ατράκτων για την κίνηση προπελών, εναλλακτών θερμότητας, μονάδων αφαλάτωσης)
- Στην χημική βιομηχανία (Παρασκευή χαρτιού, χρωμάτων, πλαστικών, τσιμέντου, οδοντόκρεμες)
- Στην αυτοκινητοβιομηχανία (κατασκευή ελατηρίων βαλβίδων, βαλβίδων κινητήρων, διωστήρων, εμβόλων, εξατμίσεων)
- Στην ιατρική και στην οδοντιατρική (κατασκευή ορθοπεδικών υλικών, κατασκευή εμφυτευμάτων)
- Σε καθημερινές καταναλωτικές εφαρμογές (κατασκευή ρολογιών, κοσμημάτων)^[88,89].

Ένα σημαντικό μειονέκτημα του τιτανίου και των κραμάτων του τιτανίου αποτελεί το κόστος αγοράς του.

Παρακάτω παρατίθεται συνοπτικός πίνακας με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του τιτανίου.

Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του τιτανίου^[88,89]

Ατομικός αριθμός	22
Ηλεκτροαρνητικότητα κατά Pauling	1,5
Ατομική μάζα	47,9 g/m
Ατομική ακτίνα	0,147 nm
Φάση	Στερεό
Κρυσταλλική δομή	Εξαγωνική
Πυκνότητα	4,5 gr/cm ³
Σημείο τήξης	1668 °C (3034 °F) (1941 K)
Σημείο βρασμού	3287 °C (5949 °F) (3560 K)
Ενthalπία τήξης	14,15 kJ/mol
Ενthalπία εξάτμισης	425,0 kJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα	25,06 J/mol·K
Μαγνητική συμπεριφορά	Παραμαγνητικό
Ειδική ηλεκτρική αντίσταση	420,0 nΩ·m (20 °C)
Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα	2,5 MS/m
Ειδική θερμική αγωγιμότητα	21,9 W/m·K (27 °C)
Σκληρότητα Mohs	6
Σκληρότητα Vickers	970,0 Mpa
Σκληρότητα Brinell	716,0 Mpa
Μέτρο ελαστικότητας	116,0 Gpa
Μέτρο διάτμησης	44,0 Gpa
Μέτρο ελαστικότητας όγκου	110,0 Gpa
Λόγος Poisson	0,32

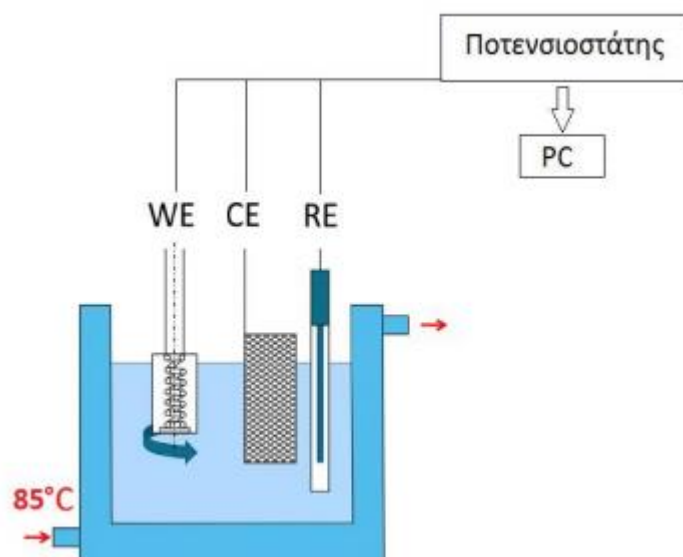
4.3.1.2 Ηλεκτρόδια (Electrodes)

Το σύστημα των τριών ηλεκτροδίων χρησιμοποιείται ευρύτατα σε ηλεκτροχημικές διεργασίες. Η πιο κοινή διάταξη που χρησιμοποιείται σήμερα αποτελείται από το ηλεκτροχημικό κελί με τα τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια:

4.3.1.2.1 Ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode, WE)

Ένα ηλεκτρόδιο εργασίας πρέπει να έχει πολύ καθαρή επιφάνεια με καλά καθορισμένη γεωμετρία ώστε να πραγματοποιηθεί η συναπόθεση ώστε η επικάλυψη να είναι ομοιόμορφη. Το ηλεκτρόδιο εργασίας έρχεται σε άμεση επαφή με το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Αποτελεί συνήθως την κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού. Τα ηλεκτρόδια εργασίας κατασκευάζονται από ηλεκτροχημικά αδρανή μέταλλα σε ένα φάσμα δυναμικών. Συνήθως χρησιμοποιούνται τιτάνιο, ο υδράργυρος, η πλατίνα κ.ά. Περιβάλλονται από ένα χημικά αδρανές θερμοσυστελλόμενο κάλυμμα με σκοπό την αποφυγή απόθεσης του ημιαγωγού στην περίμετρο. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει το μέγεθος και το σχήμα του ηλεκτροδίου καθώς επιδρούν στην βολταμετρική απόκριση του ηλεκτροδίου. Το συνολικό ρεύμα σχετίζεται άμεσα με την επιφάνειά του καθώς

ηλεκτρόδια σε σχήμα δίσκου (>100 mm) παράγουν ευκολότερα μετρούμενα ρεύματα. Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά μεταλλικά δοκίμια τιτανίου (επιφάνειας 1,13 cm²). Χρησιμοποιήθηκε μια διάταξη, η οποία αποτελείται από ένα κάθετο άξονα όπου στο ένα άκρο διαθέτει ένα σπείρωμα. Στο σπείρωμα αυτό, τοποθετούνται τα κυλινδρικά μεταλλικά δοκίμια (υπόστρωμα) και το άλλο άκρο συνδέεται με ένα μηχανήμα περιστροφής (ρότορας) όπου ρυθμίζεται η ταχύτητα περιστροφής του δοκιμίου και παραμένει σταθερή στα 500 rpm. Με την περιστροφή της καθόδου, επιτυγχάνεται η ομοιογενοποίηση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, η ταχεία απομάκρυνση των φυσαλίδων μοριακού υδρογόνου που εκλύεται από την ηλεκτρόλυση και ο περιορισμός της διάχυσης. Στην κορυφή του μηχανήματος περιστροφής, συνδέεται η διάταξη με το ενεργό ηλεκτρόδιο. Το ενεργό ηλεκτρόδιο συνδέεται με τον ποτενσιοστάτη. Στην επιφάνεια των μεταλλικών κυλινδρικών δοκιμίων (υπόστρωμα), εναποτίθενται ο υβριδικός ημιαγωγός (CdSe και ο οργανικός ημιαγωγός) ^[90].



Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρολυτικής διάταξης^[27]

4.3.1.2.2 Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode, RE)

Το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου εργασίας ελέγχεται πάντα σε σχέση με ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα δυναμικά των μισών αντιδράσεων, που παρατίθενται στη βιβλιογραφία, μετρούνται έναντι ενός άλλου ηλεκτροδίου αναφοράς, ηλεκτρόδιο πρότυπου υδρογόνου SHE ($E=0,000$ V). Το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι δύσκολο στη χρήση. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς παραμένει σταθερό συναρτήσει του χρόνου, της θερμοκρασίας, της διέλευσης του ρεύματος και της σύστασης του διαλύματος. Έχουν αναπτυχθεί πολλά άλλα ηλεκτρόδια αναφοράς. Οι πειραματικές μετρήσεις των νέων ηλεκτροδίων αναφοράς μπορούν να διορθωθούν με πρόσθεση ή αφαίρεση του δυναμικού στο αντίστοιχο δυναμικό του πρότυπου υδρογόνου ^[90].

Ένα ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία και στο εργαστήριο είναι το ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (Saturated Calomel Electrode SCE). Στην

παρούσα πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο αναφοράς του χλωριούχου αργύρου. Ένας σύντομος συμβολισμός είναι ο παρακάτω:



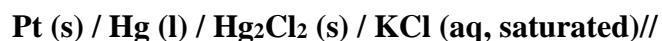
Η μέτρηση του πρότυπου δυναμικού μιας ημιαντίδρασης γίνεται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (25 °C). Το πρότυπο δυναμικό της ημιαντίδρασης του ηλεκτροδίου του χλωριούχου αργύρου είναι +0,205 V, το οποίο είναι θετικότερο από το SHE. Προσθέτοντας την παραπάνω τιμή του δυναμικού, μπορεί να αναφέρεται έναντι του πρότυπου ηλεκτροδίου υδρογόνου.

Έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά ηλεκτρόδια αναφοράς στην διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Υπάρχουν ηλεκτρόδια, τα οποία βασίζονται στις ημιαντιδράσεις του αργύρου. Οι ημιαντιδράσεις περιλαμβάνουν το ηλεκτρόδιο του αργύρου. Σε υδατικά διαλύματα, τα ηλεκτρόδια αναφοράς του αργύρου αποτελούν ιδιαίτερα δημοφιλής επιλογή.

Η τιμή του πραγματικού δυναμικού, του οποίου λαμβάνεται, εξαρτάται κυρίως από τη δραστηριότητα του χλωρίου. Βασική προϋπόθεση για να θεωρηθεί το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο ως αναφοράς είναι η δράση του να παραμείνει σταθερή ώστε να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Για αυτό το λόγο, το ασημένιο σύρμα επικαλύπτεται με στρώμα χλωριούχου αργύρου και πραγματοποιείται εμβάπτιση σε ένα κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου καλίου. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να εξασφαλιστεί η επιτυχής χρήση του ηλεκτροδίου ως αναφορά. Η συγκέντρωση των ιόντων του χλωρίου πρέπει να παραμένει σταθερή. Η ηλεκτρική επαφή επιτυγχάνεται με απευθείας σύνδεση με το ασημένιο σύρμα και το διάλυμα εσωτερικού ηλεκτροδίου τοποθετείται σε ιοντική επαφή με το διάλυμα μέσω γέφυρας άλατος ^[90].

Ένα άλλο ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι το ηλεκτρόδιο θεικών. Χρησιμοποιείται κυρίως σε διαλύματα που περιέχουν θειικά.

Ένα άλλο ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται είναι το ηλεκτρόδιο καλομέλανος. Το ηλεκτρόδιο καλομέλανος χρησιμοποιείται κυρίως στα εργαστήρια και τη βιομηχανία. Λόγω της παρουσία του τοξικού χημικού στοιχείου του υδραργύρου, ενδέχεται να έχει τερματιστεί η χρήση του. Ένας συμβολισμός για το ηλεκτρόδιο καλομέλανος είναι ο ακόλουθος:



Επίσης, υπάρχουν τα ηλεκτρόδια αναφοράς του οξειδίου του υδραργύρου (Hg/HgO/OH) και του θεικού χαλκού (Cu/CuSO₄)^[90].

Πίνακας 4.2: Δυναμικά ημιστοιχείων που χρησιμοποιούνται συνήθως ως ηλεκτρόδια αναφοράς (στους 20 °C σε V) ^[91]

Ημιστοιχείο	Ηλεκτρολύτης ημιστοιχείου	Δυναμικό E (V)
Hg/Hg ₂ Cl ₂ (καλομέλανα)	κορεσμένο KCl	0,245
	0,1 M KCl	0,3338
	1,0 M KCl	0,2814
Pt/Hg ₂ SO ₄ /SO ₄ ²⁻	K ₂ SO ₄	0,64
Hg/HgO/OH ⁻	NaOH 1M	0,14
Ag/AgCl	κορεσμένο KCl	0,1958
	0,1 M KCl	0,2867
	1,0 M KCl	0,2346
Cu/CuSO ₄	κορεσμένο CuSO ₄	0,32

4.3.1.2.3 Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter Electrode, CE ή Auxiliary Electrode)

Σε ηλεκτρολυτικά κελιά δυο ηλεκτροδίων, το ρεύμα ρέει υποχρεωτικά διαμέσου του ηλεκτροδίου αναφοράς κάθε φορά που πραγματοποιείται μέτρηση. Μεγάλη ποσότητα ρεύματος ρέει διαμέσου του ηλεκτροδίου αναφοράς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στην σημαντική αλλοίωση της εσωτερικής χημικής σύνθεσης του ηλεκτροδίου, προκαλώντας στο δυναμικό να απομακρύνεται από την αναμενόμενη τιμή. Για αυτόν τον λόγο, οι νέοι ποτενσιοστάτες χρησιμοποιούν σύστημα τριών ή τεσσάρων ηλεκτροδίων. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο παρέχει μια εναλλακτική διαδρομή για να ακολουθήσει το ρεύμα και να διαμοιραστεί το ρεύμα ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια. Ένα πολύ μικρότερο ποσό ρεύματος ρέει διαμέσου το ηλεκτροδίου αναφοράς. Το ποσό του ρεύματος δεν είναι ικανό να αλλοιώσει την εσωτερική χημική σύνθεση του ηλεκτροδίου αναφοράς. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο εμβαπτίζεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό μαζί με το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο εργασίας. Στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο, λαμβάνουν χώρα ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Μπορεί να λειτουργήσει ως άνοδος ή κάθοδος. Τις περισσότερες φορές, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως άνοδος. Μπορεί να κατασκευαστεί από οποιοδήποτε υλικό χρησιμοποιώντας οποιοδήποτε γεωμετρία. Οι επιλογές σχεδιασμού του βοηθητικού ηλεκτροδίου βασίζονται συνήθως στην εύρεση ενός χημικά αδρανούς μετάλλου για το συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Πρέπει να διαθέτει μεγάλη επιφάνεια. Σε περίπτωση μεταλλικού ηλεκτρολυτικού κελιού, το κελί μπορεί να λειτουργήσει ως ηλεκτρόδιο. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο, χρησιμοποιείται συνήθως ένα πηνίο ή κυψελίδα από λευκόχρυσο (Pt). Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, χρησιμοποιήθηκε ένα πλέγμα λευκόχρυσου ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο^[90].

Ο λευκόχρυσος είναι ακριβό πολύτιμο μέταλλο. Χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή ηλεκτροδίων εργασίας και βοηθητικών ηλεκτροδίων. Μπορεί να επεξεργαστεί εύκολα και είναι ηλεκτροχημικά αδρανές. Σε περίπτωση υδατικού διαλύματος, το ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου αποτελεί καλή επιλογή κατά την εφαρμογή θετικών δυναμικών. Σε περίπτωση εφαρμογής αρνητικών δυναμικών, ενδέχεται να υπάρχουν παρεμβολές, οι οποίες μπορεί να προέρχονται από την αναγωγή των ιόντων υδρογόνου. Σε διαλύματα άνυδρων οργανικών διαλυτών, ο λευκόχρυσος θεωρείται ως

καλύτερη και πιο δημοφιλής επιλογής εξαιτίας του εύρους του δυναμικού τόσο σε θετικές όσο και σε αρνητικές τιμές δυναμικού^[90].

4.3.1.3 Ηλεκτρολυτική κυψελίδα (Electrolytic cell)

Ως ηλεκτρολυτική κυψελίδα, χρησιμοποιήθηκε ένα γυάλινο κυλινδρικό δοχείο όγκου 250 mL με διπλό τοίχωμα. Εντός του διπλού τοιχώματος, κυκλοφορεί νερό το οποίο προέρχεται από το λουτρό θέρμανσης, διατηρώντας τη θερμοκρασία του λουτρού σταθερή στους 85 °C καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Με αυτόν τον τρόπο, υπάρχει μεταφορά της θερμότητας από το θερμό νερό που κυκλοφορεί εντός του διπλού τοιχώματος στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό αποκτά θερμοκρασία, η οποία κυμαίνεται στους 85 °C. Τυχόν απώλειες που προέρχονται από την εξάτμιση του διαλύματος αποφεύγονται με τη σφράγιση της κυψελίδας με καπάκι σιλικόνης. Το καπάκι διαθέτει οπές ώστε να τοποθετούνται τα ηλεκτρόδια, απαραίτητα για τη διεξαγωγή της ηλεκτρολυτικής απόθεσης.

Στο στάδιο προετοιμασίας του λουτρού, χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας στον πυθμένα της κυψελίδας για να επιτευχθεί καλύτερη ανάδευση του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, τερματίζεται η ανάδευση με τον μαγνητικό αναδευτήρα. Η ανάδευση επιτυγχάνεται εξ' ολοκλήρου με την περιστροφή του ηλεκτροδίου εργασίας.

4.3.1.4 Ηλεκτρολυτικό λουτρό (Electrolytic bath)

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει τα ιόντα που πρόκειται να εναποτεθούν. Μέσω της επίδρασης ενός εφαρμοζόμενου δυναμικού, τα ιόντα αυτά θα κινηθούν και θα πραγματοποιηθεί η μεταφορά των ιόντων. Βασική προϋπόθεση για την εξέλιξη του φαινομένου αποτελεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υδατικών ή μη υδατικών διαλυμάτων και των τηγμάτων. Πρέπει τα διαλύματα ή τα τήγματα να είναι ηλεκτρικώς αγωγιμα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα υδατικά και τα μη υδατικά διαλύματα όπως και διαλύματα τετηγμένου άλατος παρουσιάζουν μια ευκολία στη μεταφορά των ιόντων.

Η επιλογή του διαλύτη είναι πολύ σημαντική και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες (διαλυτότητα, χημική δραστηριότητα). Η επιλογή λάθους διαλύτη μπορεί να οδηγήσει σε λάθος αποτελέσματα, σε καταστροφή του διαλύματος και άλλες δυσάρεστες συνέπειες. Ο πιο διαδεδομένος διαλύτης είναι το νερό. Το νερό χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία. Σήμερα χρησιμοποιούνται υδατικοί διαλύτες κατάλληλοι για ένα μεγάλο αριθμό αλάτων, συμπλόκων ενώσεων και άλλων ενώσεων. Χρησιμοποιούνται μη υδατικοί διαλύτες όπου προσφέρουν το πλεονέκτημα της ευελιξίας στην επιλογή των διαλυμένων ουσιών, των προσμίξεων, του θερμοκρασιακού εύρους και του δυναμικού του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας. Διακρίνονται δυο κατηγορίες μη υδατικών διαλυτών, οι πρωτικοί (δότες ηλεκτρονίων και γρήγορη ανταλλαγή πρωτονίων). Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται το φορμικό οξύ, η μεθανόλη, η αιθανόλη. Η δεύτερη κατηγορία είναι οι απρωτικοί μη υδατικοί διαλύτες, οι οποίοι αποτελούνται από άτομα άνθρακα και υδρογόνου. Στη συγκεκριμένη κατηγορία εντάσσονται η ακετόνη και το ακετονιτρίλιο.

Η προετοιμασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Επιλογή του διαλύτη
- Προσθήκη και επιλογή ενός ηλεκτρολύτη εφόσον απαιτείται
- Προσθήκη πρόσθετων συστατικών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (οξαλικό νάτριο)
- Καθαρισμός του διαλύτη.

4.3.1.4.1 Προετοιμασία ηλεκτρολυτικών λουτρών

Στα ηλεκτρολυτικά λουτρά, περιέχονται διαλύματα CdSO_4 και H_2SeO_3 με τυπικές συγκεντρώσεις 0,2 M και 0,002 M. Χρησιμοποιήθηκε σκόνη CdSO_4 , κρυσταλλικοί κόκκοι H_2SeO_3 και υπερκάθαρο νερό για να παρασκευαστούν τα υδατικά διαλύματα. Η ενεργός οξύτητα (pH) του ηλεκτρολυτικού λουτρού ρυθμίστηκε στο 2,20 με τη βοήθεια όξινου διαλύματος θειϊκού οξέος H_2SO_4 1N ή με το αλκαλικό διάλυμα του καυστικού νατρίου NaOH 0,5M. Η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού ρυθμίζεται στους 85 °C. Καθ' όλη τη διάρκεια της προετοιμασίας, το ηλεκτρολυτικό λουτρό αναδεύεται ομαλά και με χαμηλή ταχύτητα περιστροφής με τη βοήθεια ενός μαγνητικού αναδευτήρα με σκοπό την βέλτιστη ομοιογενοποίηση του χωρίς να σχηματίζονται δίνες στην επιφάνεια του διαλύματος.

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά ηλεκτρολυτικά λουτρά:

- 1) Ανόργανος ημιαγωγός CdSe
- 2) Ανόργανος ημιαγωγός CdSe παρουσία φερροκεναλδεΐδης (FcCHO)
- 3) Ανόργανος ημιαγωγός CdSe παρουσία φερροκενίου (Fc)

Η σύσταση του και οι ποσότητες των χημικών ενώσεων του κάθε ηλεκτρολυτικού λουτρού ξεχωριστά παρατίθενται παρακάτω:

➤ **Ηλεκτρολυτικό λουτρό 1: Ανόργανος ημιαγωγός CdSe (Εικόνα 4.5):**

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό αποτελείται από:

- 100 mL υδατικού διαλύματος CdSO_4 0,2 M
- 5 mL υδατικού διαλύματος H_2SeO_3 0,002 M
- 145 mL υπερκάθαρο νερό

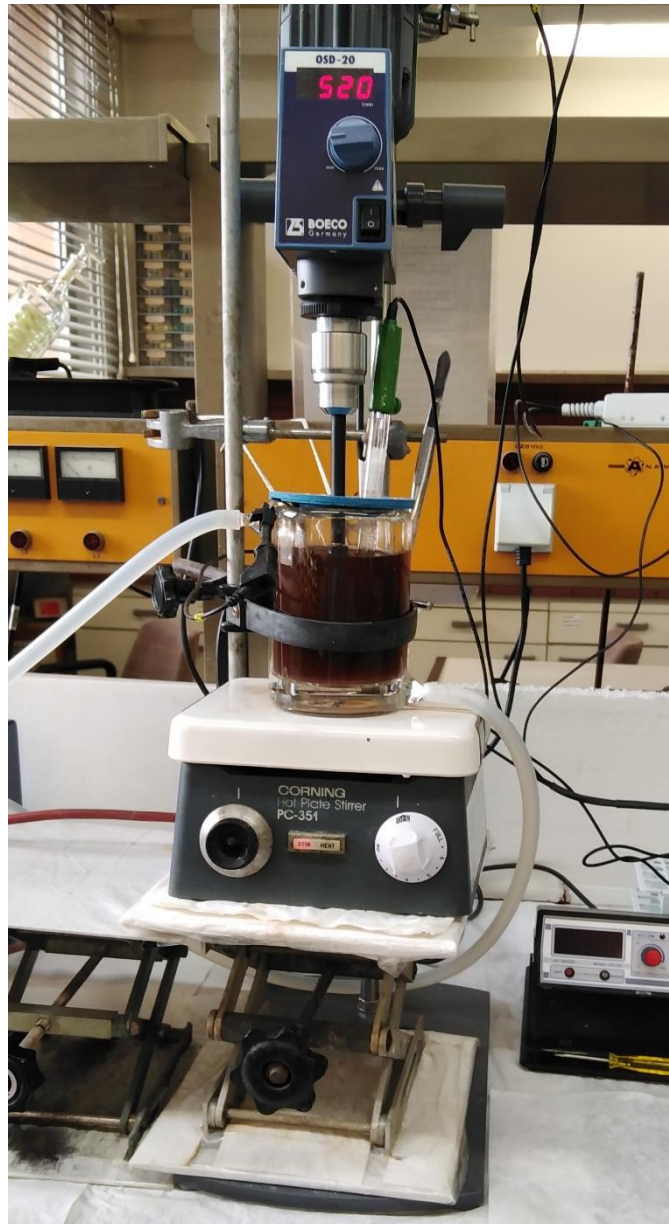


Εικόνα 4.5: Ηλεκτρολυτικό λουτρό ανόργανου ημιαγωγού CdSe

- **Ηλεκτρολυτικό λουτρό 2: Ανόργανος ημιαγωγός CdSe παρουσία φερροκεναλδεΐδης (Εικόνα 4.6)**

Το λουτρό αποτελείται από:

- 100 mL υδατικού διαλύματος CdSO_4 (0,2 M)
- 5 mL υδατικού διαλύματος H_2SeO_3 (0,002 M)
- Προσθήκη 0,10702 g φερροκεναλδεΐδη (FcCHO)
- 145 mL υπερκάθαρου νερού

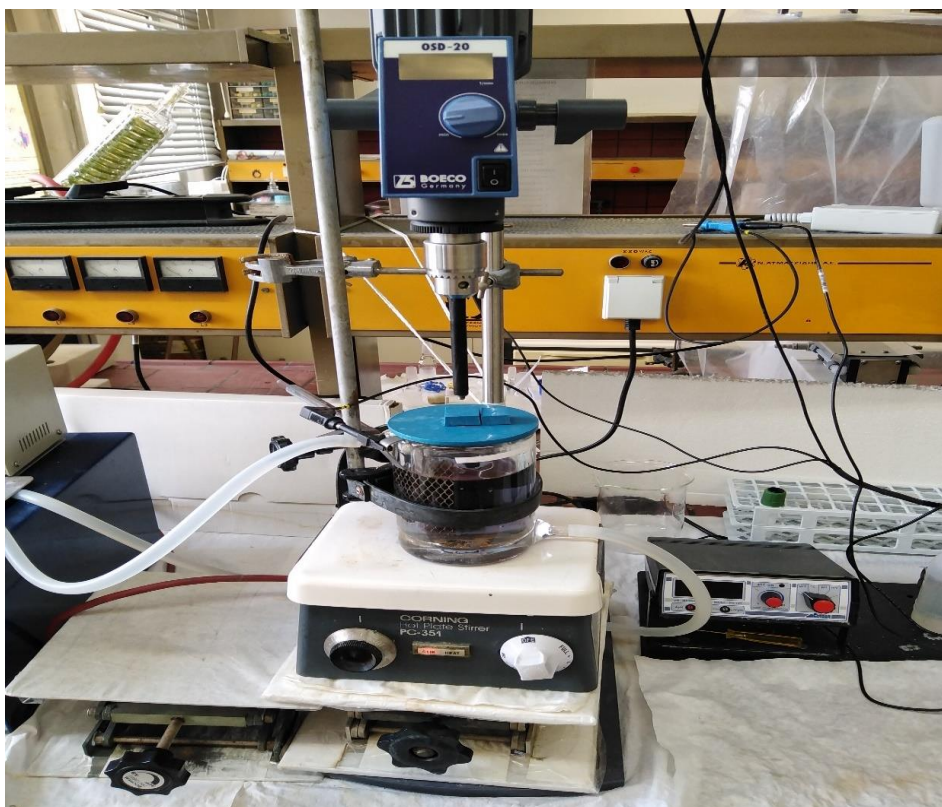


Εικόνα 4.6: Ηλεκτρολυτικό λουτρό CdSe παρουσία φερροκεναλδεΐδης

➤ **Ηλεκτρολυτικό λουτρό 3: Ανόργανος ημιαγωγός CdSe παρουσία φερροκενίου (Εικόνα 4.7)**

Το λουτρό αποτελείται από:

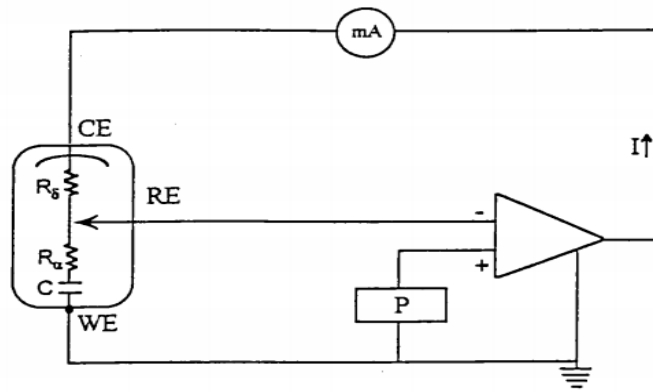
- 100 mL διαλύματος CdSO_4 (0,2 M)
- 5 mL διαλύματος H_2SeO_3 (2 mM)
- 145 mL υπερκάθαρο νερό
- Προσθήκη 0,093 g φερροκενίου (Fc)



Εικόνα 4.7: Ηλεκτρολυτικό λουτρό ανόργανου ημιαγωγού CdSe παρουσία φερροκενίου

4.3.1.5 Ποτενσιοστάτης (Potentiostat)

Ο ποτενσιοστάτης είναι μια ηλεκτρονική διάταξη ελέγχου του εφαρμοζόμενου δυναμικού στην ηλεκτρολυτική διάταξη σε στατικές ή μη στατικές συνθήκες. Είναι ένας τελεστής – ακολουθητής τάσης. Αποτελείται από δυο εισόδους όπου στη μια είσοδο, υπάρχει σύνδεση με μια κατάλληλη πηγή δυναμικού. Στην άλλη είσοδο, συνδέεται το ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE). Εξαιτίας της μεγάλης σύνθετης τάσης, δεν υπάρχει διαρροή ρεύματος στις εισόδους, ενώ στην έξοδο του ακολουθητή τάσης, υπάρχει διαρροή ρεύματος, που τροφοδοτεί με ρεύμα το ηλεκτρολυτικό κελί. Η τάση μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του ηλεκτροδίου εργασίας διατηρείται σταθερή. Η ηλεκτρολυτική συμπεριφορά μπορεί να προσομοιαστεί με ένα απλό ισοδύναμο κύκλωμα. Αποτελείται από την αντίσταση του διαλύματος, το οποίο συνδέεται σε σειρά με έναν πυκνωτή όπου εκφράζει την χωρητικότητα της δπλοστοιβάδας μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτρολύτη. Η αντίσταση του διαλύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς είναι το ποσοστό της ωμικής πτώση τάσης. Η τάση αυτή δεν μπορεί να αντισταθμιστεί με την ποτενσιοστατική ηλεκτρονική διάταξη. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται ένα απλό κύκλωμα ποτενσιοστατικού ελέγχου δυναμικού όπως περιεγράφηκε παραπάνω.



Σχήμα 4.3: Απλό κύκλωμα ποτενσιοστατικού ελέγχου δυναμικού^[5]

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή PGSTAT302N potentiationstat galvanostat της εταιρείας Metrohm Autolab. Συνδέεται με το καταγραφικό και με τα ηλεκτρόδια και καθορίζει τις τάσεις που θα διεξαχθούν οι μετρήσεις. Παρακάτω παρατίθεται εικόνα με την ποτενσιοστατική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 4.8: Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία^[92]

4.3.1.6 Καταγραφικό

Το καταγραφικό είναι ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής όπου με τη βοήθεια ενός εγκατεστημένου λογισμικού (Nova 1.1.1), μπορούν να ελεγχθούν και να μεταβληθούν οι πειραματικές συνθήκες όπως το εφαρμοζόμενο δυναμικό, η τάση, ο τύπος επιβολής του ρεύματος (συνεχές ή παλμικό ρεύμα), ο χρόνος. Μπορεί να καταγράφει τις τιμές του ρεύματος σαρώνοντας ένα καθορισμένο εύρος τάσης και να εξάγει διαγράμματα (καμπύλες $I - V$). Μέσω της φόρτισης - αποφόρτισης του δοκιμίου, προκύπτουν οι καμπύλες $V - t$, $I - t$, $V - Q$. Με τη βοήθεια των παραπάνω διαγραμμάτων, μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με την εξέλιξη της ηλεκτρολυτικής απόθεσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

5.1 Γενικά

Μετά τη διαδικασία της ηλεκτροχημικής απόθεσης του ανόργανου και του υβριδικού ημιαγωγού, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός, η μελέτη και ο καθορισμός των ημιαγωγικών ιδιοτήτων. Χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω ενόργανες τεχνικές:

- Χαρακτηρισμός της κρυσταλλικής δομής με χρήση της περίθλαση ακτίνων X (XRD)
- Οπτικός χαρακτηρισμός και στοιχειακή ανάλυση μέσω σάρωσης της επιφάνεια του αποθέματος με χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM – EDAX)
- Προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου με χρήση του φασματοφωτομέτρου διάχυτης ανάκλασης (UV – VIS – NIR)
- Εκτίμηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης με χρήση της φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα (PEC).

5.2 Περίθλαση ακτίνων X (X – Ray Diffraction)

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος 1\AA , το οποίο έχει σχεδόν ίδιο μέγεθος με ένα άτομο. Εμφανίζονται στο μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μεταξύ των ακτίνων γ και των υπεριωδών. Η ανακάλυψη των ακτίνων X το 1895 επέτρεψε στους επιστήμονες να εξετάσουν την κρυσταλλική δομή στο επίπεδο του ατόμου. Η διάθλαση των ακτίνων X χρησιμοποιείται σε δύο κύριες περιοχές, για τον χαρακτηρισμό δακτυλικών αποτυπωμάτων των κρυσταλλικών υλικών και τον προσδιορισμό της δομής τους. Κάθε κρυσταλλικό στερεό έχει μοναδικό χαρακτηριστικό διάγραμμα XRD, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν «δακτυλικό αποτύπωμα» για τον προσδιορισμό του. Μόλις πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός του υλικού, η κρυσταλλογραφία μέσω ακτίνων X μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καθοριστεί η δομή του, με άλλα λόγια το είδος των δεσμών που συνδέονται μεταξύ τους τα άτομα στο κρυσταλλικό πλέγμα, τις διατομικές τους αποστάσεις και τις γωνίες που σχηματίζουν τα άτομα μεταξύ τους. Η διάθλαση των ακτίνων X είναι από τα σπουδαιότερα εργαλεία που χρησιμοποιούνται για τα στερεά υλικά τόσο στην επιστήμη της χημείας όσο και των υλικών. Ο καθορισμός του μεγέθους και της μορφής της κρυσταλλικής μονάδας μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα με χρήση των ακτίνων X για οποιαδήποτε ένωση.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός στοιχείου, τα άτομα απλώνονται προς όλες τις κατευθύνσεις με επίδραση δέσμης ακτίνων X. Επειδή ακόμα και οι πιο μικροί κρύσταλλοι έχουν μεγάλο αριθμό ατόμων, η πιθανότητα τα σκόρπια κύματα των ακτίνων X να πέφτουν ομοιόμορφα στα άτομα αυτά είναι σχεδόν μηδέν, εκτός και αν θεωρηθεί ότι τα άτομα στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι παραταγμένα ομοιόμορφα. Η

συνθήκη που δίνει την περίθλαση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε ένα κρύσταλλο δίνεται από τον τύπο του *Bragg*.

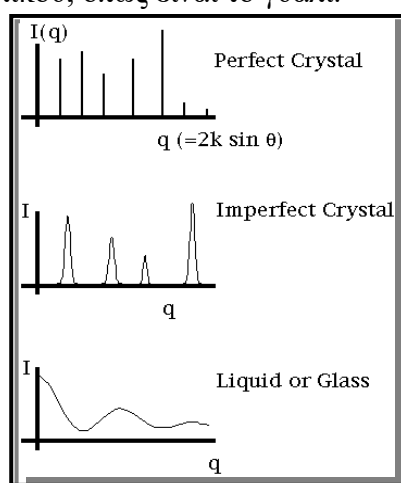
$$n * \lambda = 2d * \sin\theta \quad (n = 1, 2, 3 \dots \text{ η τάξη περίθλασης}) \quad \text{(Εξίσωση 5.1)}$$

Η εξεταζόμενη μέθοδος στηρίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό της αντίστοιχης γωνίας περίθλασης θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων. Γνωρίζοντας όλες τις παραπάνω παραμέτρους, μπορεί να εφαρμοστεί ο τύπος του *Bragg*.

Τα άτομα, τα οποία βρίσκονται ακριβώς πάνω στο κρυσταλλικό επίπεδο, συνεισφέρουν τα μέγιστα στην ένταση της δέσμης περίθλασης. Τα άτομα που βρίσκονται στο μέσο του κρυσταλλικού επιπέδου προβάλλουν ισχυρή αντίσταση, ενώ τα άτομα που βρίσκονται σε κάποιο άλλο σημείο του κρυσταλλικού πλέγματος αντιστέκονται ή συνεισφέρουν στην ένταση της δέσμης. Η αντίσταση ή η συνεισφορά στην ένταση της δέσμης εξαρτάται κυρίως από τη θέση των ατόμων.

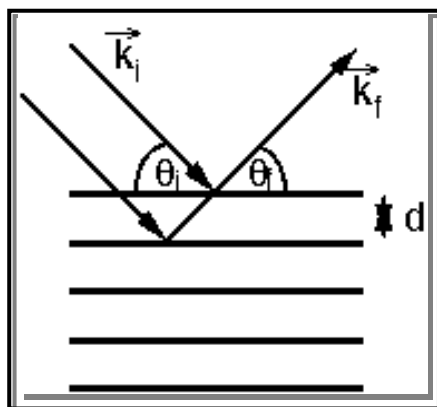
Η ικανότητα του ατόμου να διασκορπίζεται κατά την αλληλεπίδρασή του με δέσμη ακτίνων X, εξαρτάται από τον αριθμό των διαθέσιμων ηλεκτρονίων. Παρόλο, που η θέση των περιθλόμενων δεσμών από έναν κρύσταλλο, εξαρτάται από το μέγεθος, το σχήμα της κρυσταλλικής δομής, το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X, η ένταση των περιθλόμενων ακτινοβολιών εξαρτάται από τον τύπο των ατόμων που συγκροτούν το κρυσταλλικό πλέγμα και τη θέση τους στο θεμελιώδη δομή του κρυστάλλου [93-95].

Κάθε κρύσταλλος περιέχει πολλά επίπεδα. Τα επίπεδα πρέπει να έχουν τον ορθό προσανατολισμό ως προς την προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X ώστε να πραγματοποιηθεί η περίθλαση. Η περίθλαση θα ήταν τέλεια, σε περίπτωση, ύπαρξης τέλει προσανατολισμού. Στην **εικόνα 5.1** παρατηρείται ένα παράδειγμα φάσματος ενός «τέλειου» κρυστάλλου καθώς και για έναν ατελή. Στο τρίτο σχήμα παρατηρείται το φάσμα ενός άμορφου υλικού, όπως είναι το γυαλί.



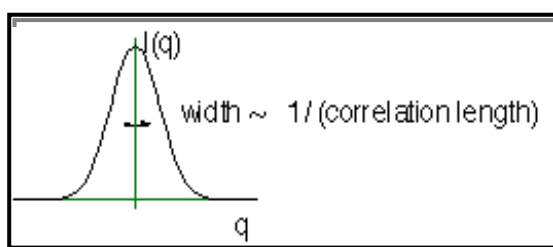
Εικόνα 5.1: Λαμβανόμενο φάσμα για: α) τέλειο κρύσταλλο, β) ατελή κρύσταλλο, γ) για υγρά ή γυαλί

Στο **Σχήμα 5.1** παρατηρείται το φαινόμενο της περίθλασης σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα.



Σχήμα 5.1: Περίθλαση στο κρυσταλλικό πλέγμα

Οι αστοχίες που υπάρχουν για διάφορους λόγους στις μετρήσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη διεύρυνση του πλάτους των κορυφών των λαμβανομένων φασμάτων (**Διάγραμμα 5.1**).



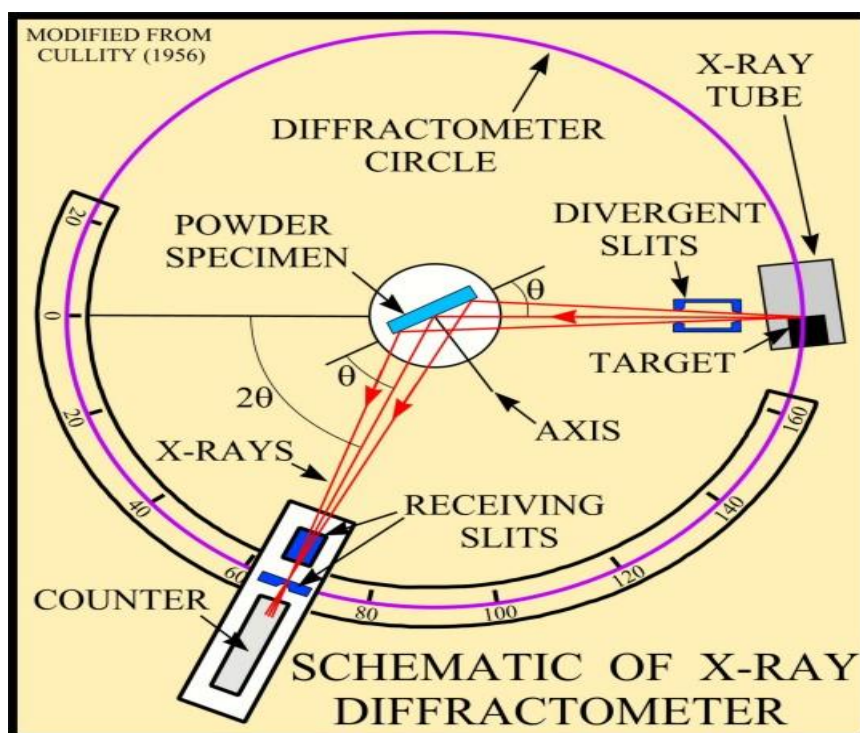
Διάγραμμα 5.1: Κορυφή φάσματος

Το γεγονός αυτό συμβαίνει εξαιτίας της μείωσης της ακρίβειας. Αυτό έχει ως συνέπεια τη λήψη φασμάτων με υψηλό επίπεδο σφαλμάτων. Ένας από τους λόγους εμφάνισης σφάλματος είναι ο θόρυβος του μηχανήματος^[93-95].

5.2.1 Οργανολογία

Ως **πηγή ακτινοβολίας**, χρησιμοποιήθηκε μια λυχνία χαλκού Cu συνοδευόμενη από ένα μονοχρωμάτορα ώστε να παρέχεται η μονοχρωματική ακτινοβολία. Η επιλογή του μήκους κύματος γίνεται με τρόπο ώστε να αποφεύγεται το φαινόμενο του φθορισμού. Τοποθετείται το στερεό δοκίμιο στον υποδοχέα όπου στην παρούσα διάταξη δεν περιστρέφεται. Ακολουθώς, αφού η ακτινοβολία περάσει από τον **μονοχρωμάτορα** και **διατάξεις εστίασης και ευθυγράμμισης (σχισμές)**, ακτινοβολεί το δείγμα. Έπειτα, η ακτινοβολία περνάει ξανά από **διατάξεις ευθυγράμμισης (σχισμές)** προτού καταλήξει

στον ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής περιστρέφεται με διπλάσια γωνία 2θ ενώ το δείγμα περιστρέφεται με γωνία θ . Ο ανιχνευτής, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πειραματική διάταξη, είναι ένα ανιχνευτής στερεάς κατάστασης (απαριθμητής σπινθηρισμού). Αποστέλλει τα πειραματικά αποτελέσματα στο **καταγραφικό**. Το καταγραφικό επεξεργάζεται τα πειραματικά δεδομένα του ανιχνευτή και τα παρέχει με τη μορφή ακτινοδιαγράμματος (διάγραμμα έντασης – γωνίας πρόσπτωσης ακτινοβολίας). Στο καταγραφικό, παρέχεται το κατάλληλο λογισμικό (ενα) για την ταυτοποίηση των διαφόρων κορυφών που απεικονίζονται στο ακτινοδιάγραμμα. Ο χειριστής του οργάνου μπορεί να ορίσει τον βηματισμό σάρωσης του δείγματος, το διάστημα της γωνίας σάρωσης^[93-95,97]. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται μια τυπική διάταξη ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X.



Σχήμα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση τυπικής διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X^[96]

5.2.2 Παράγοντες επίδρασης στην ορθή εφαρμογή της μεθόδου του XRD

Προκειμένου να γίνει σωστή εφαρμογή της μεθόδου στην ποιοτική ανάλυση ουσιών πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν διάφοροι παράγοντες, κυριότεροι των οποίων είναι οι εξής:

α) Επιλογή της λυχνίας

Ως γνωστόν η λυχνία χρησιμοποιείται σαν πηγή ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Η λήψη ενός ικανοποιητικού διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X εξαρτάται κυρίως από την επιλογή της χαρακτηριστικής μονοχρωματικής

ακτινοβολίας. Αν η επιλογή της ακτινοβολίας δεν είναι ορθή μπορεί να προκληθούν φαινόμενα φθορισμού. Αυτά τα φαινόμενα φθορισμού υπεισέρχονται στο ακτινοδιάγραμμα και οδηγούν σε λανθασμένες μετρήσεις. Μερικά σημεία που αξίζει να ληφθούν υπ' όψη είναι τα παρακάτω:

- Προκειμένου να αποφευχθεί ο φθορισμός συνήθως επιλέγεται ως άνοδος της λυχνίας, στοιχείο που δίνει ακτινοβολία με μήκος κύματος απομακρυσμένο από τα οριακά μήκη απορρόφησης (K και L) των στοιχείων του δείγματος.
- Κατά την επιλογή του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη η περιοχή των εσωτερικών διαστημάτων d της συγκεκριμένης εφαρμογής.
- Επειδή το ημίτονο της γωνίας θ στην εξίσωση Bragg δεν υπερβαίνει το 1, μπορούν να ανιχνευθούν μόνο διαστήματα:

$$d > \frac{\lambda}{2} \quad \text{(Εξίσωση 5.2)}$$

- Άλλοι παράγοντες που ενδέχεται να επηρεάσουν την επιλογή της λυχνίας είναι η διαχωριστικότητα και η ευαισθησία. Η αύξηση του μήκους κύματος οδηγεί στην αύξηση της διαχωριστικότητας αλλά όσο η προσπίπτουσα γωνία πλησιάζει τις 90° , η μεταβολή της d μειώνεται συναρτήσει του μήκους κύματος. Επομένως, προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερη ευαισθησία στην ανίχνευση των αιχμών, η επιλογή του μήκους κύματος της λυχνίας πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να καταγράφονται στις μεγάλες γωνίες, οι ανακλάσεις της χαμηλότερης σειράς (hkl).

β) Το φίλτρο

Προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία X να είναι αυστηρά μονοχρωματική χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο το οποίο επιτρέπει καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας. Η αρχή λειτουργίας του φίλτρου στηρίζεται στην ιδιότητα του κάθε στοιχείου να απορροφά ακτινοβολίες με μήκος κύματος μεγαλύτερο του οριακού μήκους κύματος απορρόφησης του στοιχείου.

Τα απλά φίλτρα απορροφούν την ανεπιθύμητη ακτινοβολία της πηγής και τοποθετούνται στο παράθυρο της λυχνίας. Ο διαχωρισμός της επιθυμητής ακτινοβολίας από τις υπόλοιπες πραγματοποιείται με χρήση μιας δέσμης που περιθλάται επάνω στον κρύσταλλο ως προσπίπτουσα ακτινοβολία.

γ) Το δείγμα

Οι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την προετοιμασία του δείγματος είναι:

- Η κοκκομετρία του υλικού
- Το πάχος του δείγματος
- Ο αυτοπροσανατολισμός των κρυστάλλων
- Η επίπεδη επιφάνεια

Το μέγεθος και η ομοιομορφία των κόκκων επηρεάζουν τη διαχωριστικότητα της μέτρησης. Η κατάλληλη κοκκομετρία για τη μέθοδο αυτή πρέπει να είναι κάτω από τα 25 μm .

δ) Η ευθυγράμμιση του οργάνου

Τα οπτικά τμήματα που συνιστούν το περιθλασίμετρο πρέπει να είναι πλήρως ευθυγραμμισμένα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται περιθλόμενη δέσμη ορθής γωνίας, η μέγιστη δυνατή ένταση και διαχωριστικότητα.

ε) Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου

Η επιτυχημένη λειτουργία του περιθλασίμετρου εξαρτάται από τις επιλεγόμενες συνθήκες λειτουργίας του. Ανάλογα με την εστίαση των προτιμήσεων του αναλυτή – ερευνητή, καθορίζονται οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου [93-95,97].

5.2.3 Σύγκριση μεθόδων XRD και XRF

Μια άλλη μέθοδος, η οποία χρησιμοποιεί ακτίνες X για την διεξαγωγή πειραματικών αναλύσεων, είναι η μέθοδος της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X. Όταν ένα δείγμα εκτεθεί σε ακτινοβολία ακτίνων X, που προκύπτουν από μία λυχνία κενού ή άλλη πηγή η ακτινοβολία, μπορεί να απορροφηθεί από τα άτομα που αποτελούν το δείγμα ή να διαλυθεί μέσα σ' αυτό. Το φαινόμενο κατά το οποίο η ακτινοβολία απορροφάται από ένα άτομο μέσα σε ένα δείγμα με μεταφορά όλης της ενέργειας της ακτινοβολίας στο άτομο καλείται «**φωτοηλεκτρικό φαινόμενο**». Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, αν μια δέσμη ακτίνων διαθέτει επαρκή ενέργεια, απελευθερώνει το ηλεκτρόνιο από το πλέγμα δημιουργώντας ένα κενό. Αυτά τα κενά δημιουργούν αστάθεια στα άτομα. Καθώς τα άτομα επιστρέφουν σε μια πιο σταθερή κατάσταση κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο από μια εξωτερική στοιβάδα μεταπηδά στην εσωτερική καλύπτοντας το κενό, εκπέμπει μια χαρακτηριστική ακτινοβολία που προκαλείται από τη διαφορά μεταξύ των δύο ενεργειών δέσμευσης των αντίστοιχων σημείων. Κάθε στοιχείο εκπέμπει χαρακτηριστική ενέργεια σε αυτή την διεργασία και με αυτόν τον τρόπο μπορεί να πραγματοποιηθεί ποιοτική ανάλυση του δείγματος. Η μέθοδος αυτή είναι μη καταστρεπτική αφού το δείγμα επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται **φθορισμός ακτίνων X** (X-ray fluorescence spectroscopy ή XRF)[93-95,97].

Παρ' όλα αυτά, οι δύο μέθοδοι παρουσιάζουν διαφορές ως προς τις αρχές που ακολουθούν και τις εφαρμογές τους. Η μέθοδος XRD ενδείκνυται μόνο για ποιοτικό προσδιορισμό διότι η ένταση της ακτινοβολίας, που συλλέγει ο ανιχνευτής μετά την περίθλαση, δεν είναι ανάλογη της ποσότητας του δείγματος, ενώ η XRF εφαρμόζεται για ποιοτικό και για ποσοτικό προσδιορισμό. Πολλές φορές μάλιστα όταν ένα δείγμα παρουσιάζει δυσκολίες ως προς την ταυτοποίηση, ο αναλυτής καταφεύγει στην εφαρμογή και μιας XRF μεθόδου στο εξεταζόμενο δείγμα έτσι ώστε να επιβεβαιώσει αρχικές εκτιμήσεις του. Η XRD χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση των

κρυσταλλικών ουσιών παρέχοντας πληροφορίες για τη χημική δομή του δείγματος, ενώ η XRF είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό οργανικών υλικών όπως τα πετρελαιοειδή, χωρίς να μπορεί να εξάγει συμπεράσματα για τη δομή της εξεταζόμενης ουσίας. Μία ακόμα διαφορά τους είναι ότι η μέθοδος XRF μπορεί να αναλύσει περισσότερα δείγματα κάθε φορά (μέχρι 7) ενώ η μέθοδος XRD μπορεί να αναλύσει μόνο ένα κάθε φορά. Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι η μέθοδος XRD δεν δύναται να ταυτοποιήσει μίγμα ιχνοστοιχείων (αναλογία < 5%), ενώ η μέθοδος XRF μπορεί να αναλύσει τα κύρια στοιχεία του δείγματος και ιχνοστοιχεία συγκεντρώσεων μέχρι περίπου 10 ppm^[93-95,97].

5.2.4 Εφαρμογές του XRD

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μέθοδος XRD χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση οποιασδήποτε κρυσταλλικής ουσίας και συγκεκριμένα βρίσκει εφαρμογή στην ανάλυση κραμάτων, μεταλλευμάτων και ορυκτών. Γι' αυτό το λόγο είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην χαλυβουργία και συγκεκριμένα για τον προσδιορισμό της σύστασης των τηγμάτων και των προσθετών καθώς επίσης και στην τσιμεντοβιομηχανία και μεταλλουργία. Ιδιαίτερα χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες παραγωγής και επεξεργασίας κραμάτων για τον έλεγχο παραγωγής^[93-95,97].

Χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 Advance για τις μετρήσεις της παρούσας πειραματικής διαδικασίας, το οποίο διατίθεται στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, όπως απεικονίζεται στην **Εικόνα 5.2**.



Εικόνα 5.2: Συσκευή XRD Bruker D8 Advance

5.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM (Scanning Electron Microscopy)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων.

Εξαιτίας της φύσης του φωτός, η μέγιστη μεγέθυνση που μπορεί να επιτευχθεί από ένα οπτικό μικροσκόπιο είναι της τάξης 1000× και η διακριτική ικανότητα μπορεί να κυμανθεί έως 0,2 μm. Αποτελεί σημαντικό περιορισμό και κρίσιμο μειονέκτημα των οπτικών μικροσκοπίων. Λόγω αυτού του περιορισμού των οπτικών μικροσκοπίων, υπήρχε η απαίτηση μεγαλύτερων μεγεθύνσεων (10.000×). Για αυτόν το λόγο, ανακαλύφθηκαν και εφαρμόστηκαν τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια. Πρώτα, ανακαλύφθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM Scanning Electron Microscope) ανακαλύφθηκε μετά το TEM.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο το οποίο έχει παρόμοια λειτουργία με το οπτικό μικροσκόπιο. Το SEM διαφοροποιείται έναντι του TEM. Χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ως πηγή ενέργειας αντί για φως με σκοπό τη διερεύνηση αντικειμένων σε λεπτομερή κλίμακα. Εξαιτίας της κυματικής τους φύσης, τα ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα εστίασης όπως συμβαίνει στα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (όπως κόκκοι υλικού). Σαρώνεται η επιφάνεια του δείγματος από τη δέσμη ηλεκτρονίων. Η δέσμη ηλεκτρονίων και η επιφάνεια του εξεταζόμενου αντικειμένου (δοκίμια) αλληλοεπιδρούν. Λόγω αυτής της αλληλοεπίδρασης, παρέχονται χρήσιμες πληροφορίες και μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τα άτομα των στοιχείων, από τα οποία αποτελείται το εξεταζόμενο υλικό. Δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια και ακτίνες X εκπέμπονται από τα άτομα των στοιχείων. Η ένταση των ηλεκτρονίων μπορεί να επιδράσει σημαντικά στα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Οι πληροφορίες, οι οποίες παρέχονται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού με εφαρμογή ενός συστήματος ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη

Επομένως το μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής της επιφάνειας στερεών δειγμάτων και λαμβάνονται μικρογραφίες υψηλού βαθμού διεύθυνσης και ευκρίνειας ^[97-100].

5.3.1 Οργανολογία

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- 1) Το θετικό ηλεκτρικό δυναμικό επιταχύνει τον σχηματισμό της δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή προς το δείγμα (δοκίμιο).
- 2) Η επίτευξη μιας λεπτής εστιασμένης μονοχρωματικής δέσμης πραγματοποιείται με χρήση μεταλλικών ανοιγμάτων, ηλεκτρομαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης. Η μονοχρωματική δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
- 3) Καταγραφή των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος από τους ανιχνευτές. Οι αλληλοεπιδράσεις αυτές μετατρέπονται και λαμβάνονται με τη μορφή εικόνας.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης περιλαμβάνει τα κάτωθι τμήματα:

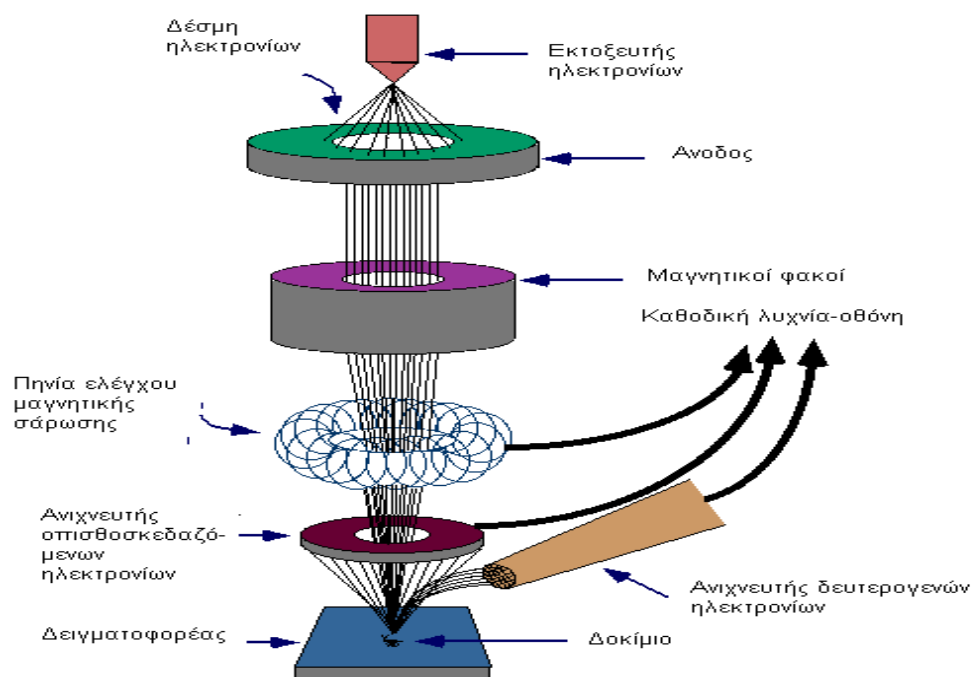
1. Το σύστημα παραγωγής της δέσμης ηλεκτρονίων
2. Το σύστημα κατεύθυνσης δέσμης
3. Το σύστημα συλλογής πληροφοριών
4. Το σύστημα δημιουργίας κενού
5. Το σύστημα παρουσίασης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε κατά τη πειραματική διαδικασία, είναι της εταιρείας FEI μοντέλο Quanta 200. Συνδυάζεται με φασματοφωτόμετρο ακτίνων X ενεργειακής διασποράς – EDAX. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 5.3: Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία (εταιρεία FEI μοντέλο Quanta 200)

Μια τυπική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης απεικονίζεται στο ακόλουθο σχήμα:



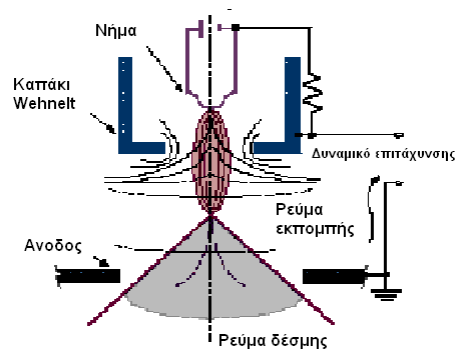
Σχήμα 5.3: Διάταξη λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωση SEM

- **Το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων**

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου (χρησιμοποιούνται και άλλα υλικά), το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα διέρχεται ρεύμα. Η αύξηση του ρεύματος οδηγεί στην εκπομπή ηλεκτρονίων με κατεύθυνση την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 kV (ως δυναμικό επιτάχυνσης). Η άνοδος, η οποία είναι θετική, όπως και το κύκλωμα, δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η άνοδος να κατευθύνει και να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Με άλλα λόγια, έχει τη δυνατότητα να ελέγχει την ενέργειά τους.

Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται **κορεσμός του νήματος** (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, το βολφράμιο υπερθερμαίνεται και εξαχνώνεται. Το νήμα καίγεται ολοσχερώς. Στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου μπορεί να εξαχνωθεί. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την λέπτυνση του νήματος με την πάροδο του χρόνου.

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στη δέσμη ορίζεται σαν **ρεύμα εκπομπής**. Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο κοντύτερα είναι τα ηλεκτρόνια, τόσα περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και το ρεύμα εκπομπής γίνεται μεγαλύτερο (**Διάγραμμα 5.2**).

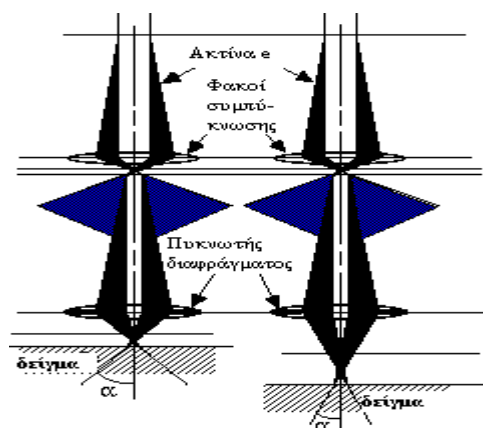


Διάγραμμα 5.2: Διάγραμμα εκπομπής δέσμης

- **Το σύστημα κατεύθυνσης**

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και διέρχονται μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπίκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη. Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει τη διάμετρο της δέσμης (spot size).

Υπάρχουν ηλεκτρομαγνητικοί φακοί, οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να ελέγξουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Τα παρακάτω σχήματα παρουσιάζουν δύο διαφορετικές συνθήκες εστίασης της δέσμης των ηλεκτρονίων είτε σε μικρή απόσταση εργασίας από το δείγμα (αριστερά) είτε σε μεγαλύτερη απόσταση (δεξιά). Χρησιμοποιούνται ίδιοι φακοί και ίδιο μέγεθος διαφράγματος και στις δυο περιπτώσεις. Όμως, καθώς μετακινείται το δείγμα μακριά από τους φακούς παρατηρούνται τα εξής:



Διάγραμμα 5.3: Διάγραμμα εστίασης σε διαφορετικές αποστάσεις εργασίας

Η αύξηση της απόστασης εργασίας S μπορεί να οδηγήσει:

- Στην ελάττωση της απομεγέθυνσης
- Στην αύξηση του μεγέθους του σημείου
- Στην ελάττωση της γωνία απόκλισης α

Η ελάττωση της απομεγέθυνσης λαμβάνει χώρα όταν ελαττώνεται το ρεύμα των φακών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους εστίασης f των φακών. Η αύξηση της απόστασης εργασίας μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση του μεγέθους του υπό εξέταση σημείου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αρνητική επίδραση της ανάλυσης του δείγματος και τη λήψη μη ευκρινών εικόνων. Αντίστροφα, η αύξηση της απόστασης εργασίας μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση του βάθους του πεδίου επειδή η γωνία απόκλισης είναι μικρότερη.

- **Σύστημα κενού**

Κατά τη χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να λειτουργεί υπό συνθήκες κενού ώστε να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με τη χρήση δύο αντλιών κενού.

- **Σύστημα συλλογής πληροφοριών**

Περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση – παρουσίαση – καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων, όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS).

- **Σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση – παρουσίαση – καταγραφή)**

Το σύστημα παρουσίασης περιλαμβάνει όλο τον απαραίτητο ηλεκτρομηχανολογικό εξοπλισμό μεταφοράς και μετατροπής σημάτων, ελεγκτές, τα απαραίτητα λογισμικά προγράμματα, δειγματοφορείς διαφόρων μεγεθών, οθόνη για την ταυτόχρονη απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος μέσω των ανιχνευτών (οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή), κάμερα στην τοποθεσία του δείγματος και το κατάλληλο λογισμικό για την τεχνική EDAX.

Τα αποτελέσματα της μελέτης παρουσιάζονται με την εξής μορφή:

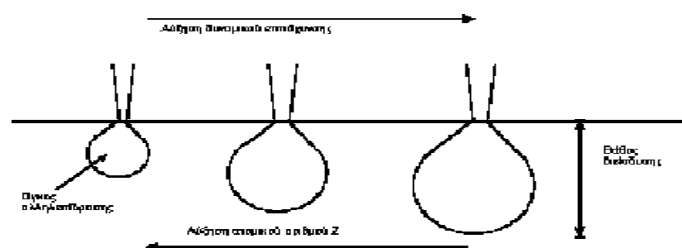
- Απεικονίσεις της μορφολογίας επιφάνειας και κατανομής φάσεων του δείγματος
- Χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων X μέσω της ημιποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης με χρήση του συζευγμένου αναλυτή ενεργειακής διασποράς των ακτίνων X, συμπληρωματικά με την απεικόνιση κατανομής των διαφόρων στοιχείων που εντοπίζονται στην επιφάνεια του δείγματος [97-100].

Μερικά ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης ενδέχεται να είναι εξοπλισμένα με EBSD. Η περίθλαση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων EBSD είναι μια τεχνική, η οποία βασίζεται στις αρχές της μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων. Με την EBSD, λαμβάνονται μοτίβα περίθλασης και παρέχονται οι εξής πληροφορίες^[101]:

- α) Προσδιορισμός του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού
- β) Διάκριση των διαφόρων κρυσταλλογραφικών φάσεων
- γ) Χαρακτηρισμός των ορίων των κόκκων (με τη βοήθεια των διαφορετικών χρωμάτων)
- δ) Ο βαθμός κρυσταλλικότητας αφού δεν χρησιμοποιείται για άμορφα υλικά
- ε) Αναπαράσταση της μικροδομής και της μορφολογίας του δείγματος.

5.3.2 Φαινόμενα αλληλεπιδράσεις δέσμης – δείγματος

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή, όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλοεπιδρούν με το στερεό, με εναπόθεση ενέργειας και παραγωγής μορφών δευτερεύουσας ακτινοβολίας, που μετρίεται, ονομάζεται *όγκος αλληλεπίδρασης*.

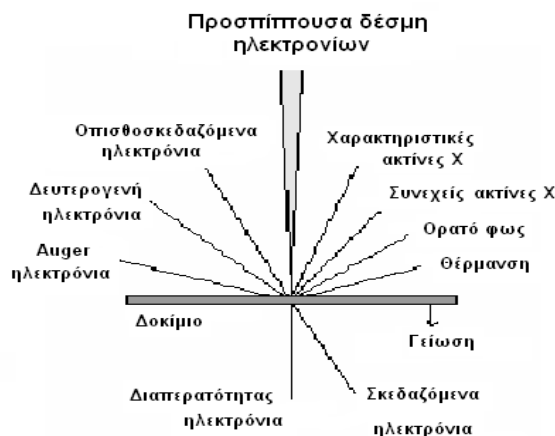


Σχήμα 5.4: Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης

Η διείδυση της δέσμης στο δείγμα μπορεί να καθοριστεί από τις εξής παρακάτω παραμέτρους:

- 1) Τον αριθμό των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στην δέσμη (emission current)
- 2) Τη διάμετρο της δέσμης (spot size)
- 3) Την ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- 4) Το είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Ιδιαίτερως σημαντικές είναι η ταχύτητα / ενέργεια των ηλεκτρονίων και το είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος).



Σχήμα 5.5: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης δείγματος

Οι αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στην **Εικόνα 5.5** και περιλαμβάνουν:

- 1) **Τη Φόρτιση (Charging):** Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Το δείγμα πρέπει να είναι αγωγίμο και να συνδέεται με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης ώστε να αποφευχθεί η φόρτιση)
- 2) **Την ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων** (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας)
- 3) **Τη μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων** (Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας)
- 4) **Τη θέρμανση του δείγματος.**

➤ **Ελαστική σκέδαση**

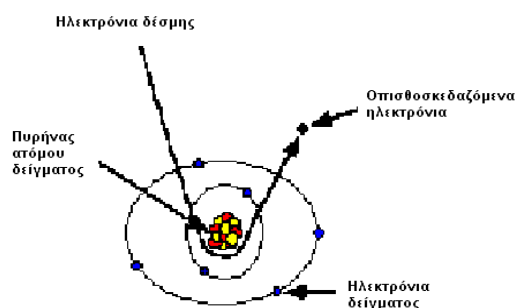
- ✓ Τα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Elastically scattered primary electrons) δεν μπορούν ανιχνευθούν από το σύστημα.

- **Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons)**

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με ενέργεια (30 keV) φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος στο δείγμα. Το βάθος διείσδυσης εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται τυχαία μέσα στο δείγμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων και των ατόμων (πυρήνα των ατόμων ειδικότερα σε μεγάλα άτομα) του δείγματος.

Ακολουθεί η σκέδαση προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια μεγάλου ποσοστού από την αρχική ενέργεια (συγκρατούν περίπου 50 - 80%). Τα ηλεκτρόνια, τα οποία σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° , ονομάζονται **οπισθοσκεδαζόμενα** (Backscattered electrons, BSE). Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια διαθέτουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα.

Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι $\sim 6\%$ ενώ για τα βαρύτερα $\sim 50\%$. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Έτσι το μικροσκόπιο παρέχει πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος.



Σχήμα 5.6: Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια

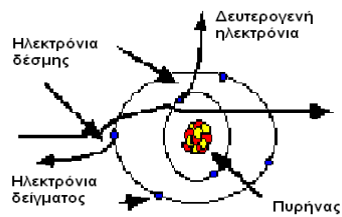
Η ανίχνευση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πραγματοποιείται με χρήση ενός ημιαγωγού στερεάς κατάστασης (solid state semiconductor) κυκλικού σχήματος. Ο στερεός ημιαγωγός είναι προσαρμοσμένος στην έξοδο της κολώνας. Μετρούνται οι κρούσεις των ηλεκτρονίων στον ανιχνευτή οι οποίοι μετατρέπονται σε ένταση των ψηφίδων και εμφανίζονται στον σωλήνα σχηματίζοντας την εικόνα.

➤ Μη ελαστική σκέδαση

- ✓ Τα μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Inelastically scattered electrons) δεν μπορούν να ανιχνευθούν από το σύστημα
- ✓ Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons, SE).

Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου, μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορούν να εκπεμφθούν από το άτομο. Τα ηλεκτρόνια αυτά ονομάζονται **δευτερογενή ηλεκτρόνια**.



Σχήμα 5.7: Δευτερογενή ηλεκτρόνια

Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας θεωρείται ως ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια θεωρούνται χαμηλής ενέργειας (50 eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού τα ηλεκτρόνια (οπισθοσκεδαζόμενα) που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, μπορούν να απορροφηθούν εύκολα από την μάζα του δείγματος. Γι' αυτό το λόγο, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια χρησιμεύουν στην απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται με δύο κυρίως μηχανισμούς:

- Καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια
- Καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια

Ο δεύτερος μηχανισμός είναι πιθανότερος από τον πρώτο. Επομένως, η ύπαρξη μιας μεγαλύτερης εκπομπής δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι αναμενόμενη στην τοποθεσία εκείνη όπου η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων είναι επίσης αυξανόμενη. Γι' αυτό το λόγο, οι λαμβανόμενες μικρογραφίες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων δεν διαφέρουν πολύ.

Η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται με τη βοήθεια ενός «συλλέκτη». Ο συλλέκτης είναι ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό (+100V), ο οποίος τοποθετείται μπροστά από τον ανιχνευτή και έλκει τα αρνητικά ηλεκτρόνια. Τα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια μετρούνται από τις κρούσεις που παράγουν στον ανιχνευτή. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων επηρεάζει την φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα, ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την δέσμη ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο, πραγματοποιείται η παραγωγή της εικόνας της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

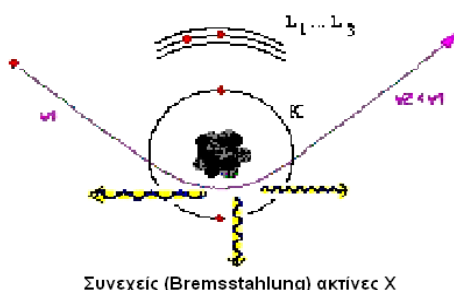
Ακτίνες X

- ❖ Οι ακτίνες X (X-Rays) διακρίνονται σε:

- ✓ Συνεχείς (Bremsstrahlung)
- ✓ Χαρακτηριστικές (Characteristic)

Συνεχές φάσμα

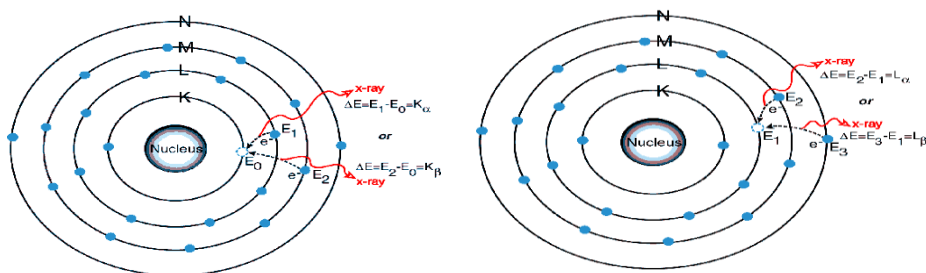
Όταν ένα ηλεκτρόνιο σκεδάζεται μη ελαστικά σε αλληλεπίδραση με τον πυρήνα ενός ατόμου, επιβραδύνεται και μέρος (έως και το σύνολο) της ενέργειάς του αποδίδεται σαν ακτίνες X που ονομάζονται **Bremsstrahlung**. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα ευρύ φάσμα ακτίνων X με το προσπίπτον ηλεκτρόνιο να διαθέτει τη μέγιστη ενέργεια. Το συνεχές φάσμα (Σχήμα 5.8) δεν χρησιμεύει στην στοιχειακή ανάλυση γιατί δεν είναι χαρακτηριστικό του στοιχείου.



Σχήμα 5.8: Συνεχές φάσμα ακτίνων X

Χαρακτηριστικό φάσμα

Η δημιουργία των χαρακτηριστικών ακτίνων X πραγματοποιείται με έναν διαφορετικό μηχανισμό. Η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από εσωτερική στοιβάδα θα οδηγήσει στη δημιουργία ενός κενού στην εσωτερική στοιβάδα. Ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενεργειακής στοιβάδας θα καλύψει το κενό μεταπίπτοντας σε χαμηλότερη ενεργειακή στοιβάδα. Λόγω αυτής της μετάπτωσης, το ηλεκτρόνιο εκπέμπει την διαφορά ενέργειας με τη μορφή ακτίνων X. Η ενέργεια των ακτίνων είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου (Εικόνα 5.9).



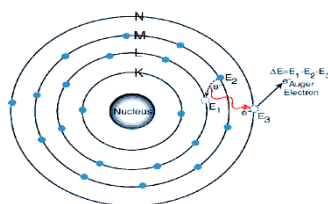
Σχήμα 5.9: K και L γραμμές χαρακτηριστικών ακτίνων X

Ο ανιχνευτής ακτίνων X είναι ένα κρύσταλλος πυριτίου (με λίθιο) ο οποίος έχει τη δυνατότητα να τροποποιεί την αντίστασή του ανάλογα με την απορρόφηση της ενέργειας των ακτίνων X. Καταγράφεται ως μέτρηση της ακτίνας η οποία είναι χαρακτηριστική της προέλευσής της. Το μέγεθος της ακτίνας μετράτε σε eV από έναν πολυκάναλο αναλυτή (Multi-Channel Analyzer). Ο ανιχνευτής χρησιμοποιεί έναν πίνακα για τον προσδιορισμό της προέλευσής.

Ο ανιχνευτής δεν προσδιορίζει μόνον την χαρακτηριστική ενέργεια των ακτίνων αλλά παρόμοια με τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων, μπορεί να προσφέρει δεδομένα και να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την θέση των ατόμων προέλευσης και τη δημιουργία ενός χάρτη ακτίνων X. Απαιτείται ψύξη όλων των ανιχνευτών με υγρό άζωτο επειδή παρουσιάζουν θερμικές απώλειες ρεύματος.

Auger ηλεκτρόνια (Auger electrons)

Τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται όταν οι ακτίνες X, που εκπέμπονται από το δείγμα, εκδιώξουν ηλεκτρόνια από άλλη στιβάδα κατά την έξοδό τους από το δείγμα.



Σχήμα 5.10: Ηλεκτρόνια Auger

5.3.3 Προετοιμασία του δείγματος

Πριν τη λήψη εικόνων, θα πρέπει το εξεταζόμενο δείγμα να προετοιμαστεί κατάλληλα με σκοπό την αποφυγή σφαλμάτων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει το πλεονέκτημα ότι απαιτείται ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Όμως, προετοιμασία του δείγματος καθώς και η σωστή χρήση του μικροσκοπίου έχουν ως αποτέλεσμα εικόνες υψηλής ποιότητας και αξιόπιστες φασματομετρικές πληροφορίες.

Για τη λήψη ευκρινών εικόνων, είναι απαραίτητο:

- Οι επιφάνειες να είναι καθαρές,
- Το αντικείμενο να παρουσιάζει υψηλή αντίσταση στη λειτουργία υπό κενό
- Το αντικείμενο να παρουσιάζει υψηλή αντίσταση στην ακτινοβολία
- Να διασφαλίζεται η απουσία ηλεκτρικής φόρτισης
- Να διασφαλίζεται η υψηλή παροχή ηλεκτρονίων.
- Να διασφαλιστεί το κατάλληλο μέγεθος του δείγματος ώστε να τοποθετηθούν με ασφάλεια στο μικροσκόπιο.

- Σε περίπτωση μη αγώγιμων υλικών ή υλικών δίχως ικανοποιητική αγωγιμότητα, μπορεί να παρουσιαστεί φόρτιση της επιφάνειας (ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη λήψη εικόνας με χαμηλή ευκρίνεια. Σε αυτή την περίπτωση, η χρήση ενός ιδανικού ανιχνευτή για μη αγώγιμα υλικά σε συνθήκες χαμηλού κενού ή επικάλυψη του δείγματος από ένα στρώμα ενός αγώγιμου υλικού (π.χ. γραφίτης).

5.3.4 Εφαρμογές της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων:

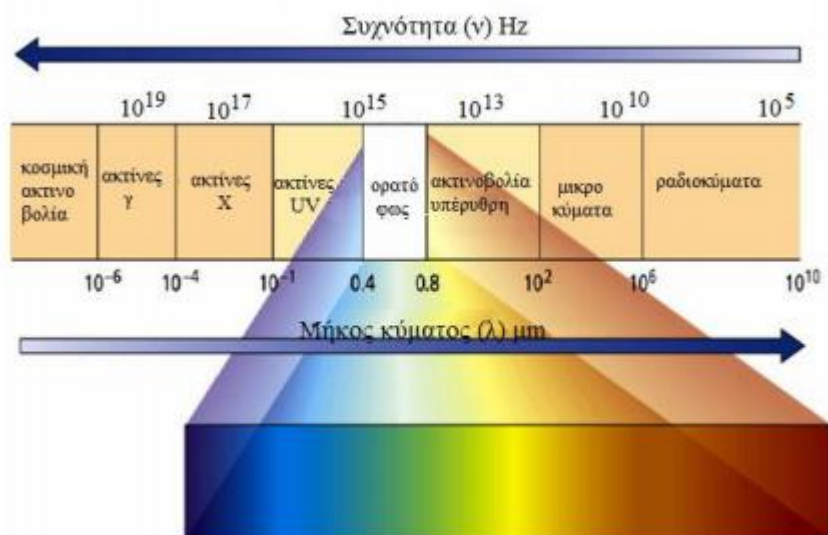
- βιολογικά υλικά
- υμένα
- μεμβράνες
- φίλτρα
- ίνες
- ρητίνες
- τέφρες
- τσιμέντα
- χόματα
- μεταλλικές επιφάνειες, κ.ά.

Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα αποτελούν πλεονεκτήματα, τα οποία προσφέρει το SEM, έχουν συντελέσει στην σπουδαιότητα αυτού του οργάνου έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μπορούν να διεξαχθούν ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και υπάρχει η δυνατότητα διαχωρισμού φάσεων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM μπορεί, επίσης, να συνδυαστεί με το XRD και να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, για το βάθος των ρηγμάτων, το μέγεθος της ζώνης στη σχισμή, και τον τρόπο δημιουργίας ρωγμών με σκοπό τον καθορισμό ενός ποσοτικού μοντέλου σκληρότητας της δομής.

Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματα του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης, της επικάλυψης και τη κινητική μελέτη των διεργασιών. Οι δομές των προστατευτικών επικαλύψεων και η αποτελεσματικότητά τους δύναται να ελεγχθούν με τις εικόνες του SEM ^[97-100].

5.4 Φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης UV – VIS / NIR (Diffuse Reflectance Spectroscopy)

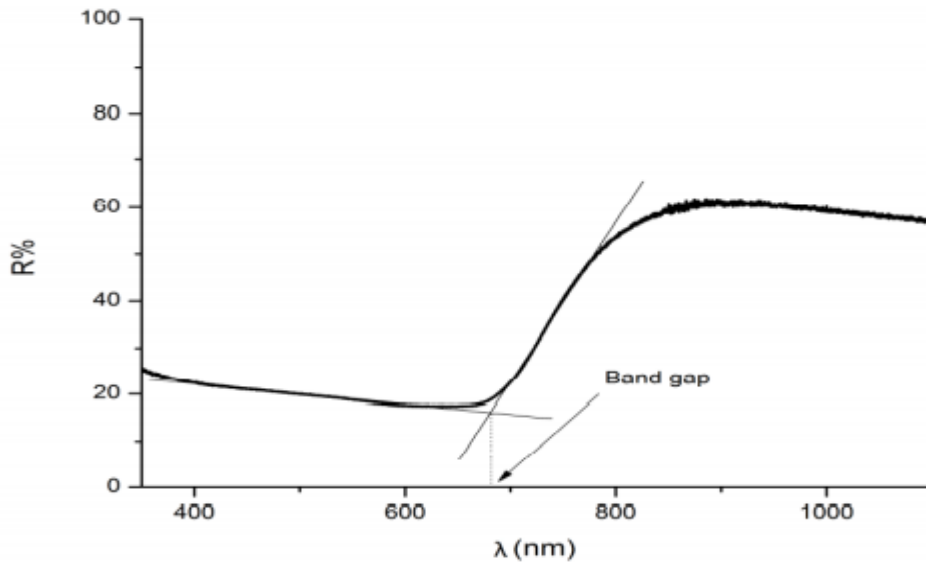
Η φασματοφωτομετρία UV – VIS – NIR βασίζεται στην απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η απορρόφηση λαμβάνει χώρα στην περιοχή του ορατού VIS (400 – 800 nm) και ενίοτε στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου NIR (190 – 400 nm).



Εικόνα 5.4: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα στην περιοχή του ορατού VIS^[104]

Το ενεργειακό διάκενο είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα στους ημιαγωγούς. Έχουν εφαρμοστεί πολλές τεχνικές για τον προσδιορισμό των ημιαγωγικών υλικών. Οι πιο συνήθεις μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι οι τεχνικές της φασματοσκοπίας απορρόφησης, ανάκλασης, φωταύγειας, ελλειψομετρίας και φωτοακουστικής φασματοσκοπίας. Οι μέθοδοι της φασματοσκοπίας ανάκλασης χρησιμοποιούνται ειδικότερα σε περιπτώσεις υμενίων όπου τα υποστρώματά του εμφανίζουν έντονη απορρόφηση.

Η απότομη αύξηση της απορρόφησης είναι η παράμετρος όπου εκμεταλλεύονται οι οπτικές μέθοδοι φασματοσκοπίας. Όταν στο ημιαγωγικό υλικό προσπίπτει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με ενέργεια κοντά στο ενεργειακό διάκενο, το ημιαγωγικό υλικό θα εμφανίσει έντονη αύξηση στην απορρόφηση της ακτινοβολίας. Η ενέργεια αυτή εκδηλώνεται με αύξηση της απορρόφησης ή με ελαχιστοποίηση της ανακλαστικότητας εντός της περιοχής του ορατού – υπεριώδους (UV – VIS) κατά τη λήψη του φάσματος. Με βάση την παραπάνω αρχή και με απλή επεξεργασία του διαγράμματος είναι δυνατός ο υπολογισμός του ενεργειακού χάσματος όπως φαίνεται στο παρακάτω φάσμα ανάκλασης:

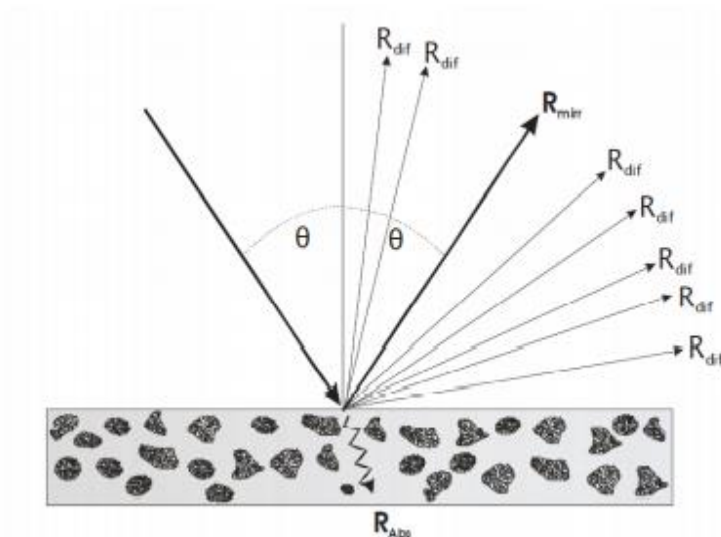


Διάγραμμα 5.4: Γραφική επεξεργασία υπολογισμού ενεργειακού διακένου φάσματος ανάκλασης ^[27,102]

Συγκεκριμένα, ο γραφικός προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος προκύπτει αν ληφθεί υπόψη ότι η κάθε γραμμή απορρόφησης αντιστοιχεί σε ένα σημείο. Στο κάθε σημείο, παρατηρείται μια απότομη μείωση της ανάκλασης όπου καθορίζεται από την τομή δυο ευθειών. Η πρώτη ευθεία είναι η εφαπτομένη στη γραμμική περιοχή της καμπύλης. Σε αυτή την περιοχή, μεγιστοποιείται η κλίση. Η δεύτερη καμπύλη είναι η εφαπτομένη στη γραμμή βάσης, στα μήκη κύματος κοντά στην περιοχή μετάβασης. Το καθορισμένο μήκος κύματος μετατρέπεται σε ενεργειακό διάκενο σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

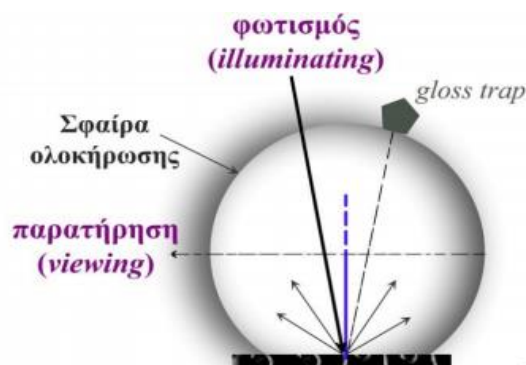
$$E_g = \Delta E = h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{max}} \rightarrow \lambda_{max} = \frac{hc}{E_g} = \frac{1,240}{E_g} \quad (\text{Εξίσωση 5.3})$$

Άξιο αναφοράς αποτελεί το γεγονός ότι όταν η δέσμη της ακτινοβολίας προσπέσει στο ημιαγώγιμο υλικό, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία θα ανακλασθεί από την επιφάνεια, από τα εσωτερικά στρώματα και από το υπόστρωμα. Πρόκειται για διάχυτη ανάκλαση κατά την οποία μια δέσμη ακτίνων ανακλάται από μια τραχεία, αδρή και θολωμένη επιφάνεια και διαχέεται προς όλες τις κατευθύνσεις όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (R_{dif}):



Σχήμα 5.11: Αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε στερεό υλικό^[103]

Η ανάκλαση δεν είναι κατοπτρική. Στην κατοπτρική ανάκλαση, η προσπίπτουσα ηλεκτρομαγνητική δέσμη ανακλάται στην κατοπτρική διεύθυνση από μια λεία επιφάνεια που μοιάζει με κάτοπτρο όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα (με το R_{mir})^[27]. Το πρόβλημα της διάχυτης ανακλαστικότητας επιλύεται με τη σφαίρα ολοκλήρωσης (integrated sphere) όπως απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 5.12: Σφαίρα ολοκλήρωσης^[104]

5.4.1 Οργανολογία

Η διάταξη του φασματοφωτομέτρου διάχυτης ανάκλασης αποτελείται από τα παρακάτω βασικά τμήματα:

- **Τη φωτεινή πηγή ακτινοβολίας**

Η φωτεινή πηγή ακτινοβολίας είναι συνήθως μια λάμπα βολφραμίου – αλογόνου, δευτερίου ή λυχνία ξένου. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία, η οποία προέρχεται από τη φωτεινή πηγή, διέρχεται μέσω ενός οπτικού συζευκτή προς τη σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα.

- **Το μονοχρωμάτορα**

Το στοιχείο διασποράς του μονοχρωμάτορα είναι συνήθως ένα φράγμα περίθλασης. Ο ρόλος του μονοχρωμάτορα είναι η σκέδαση της εισερχόμενης οπτικής δέσμης και τη μετάδοση της επιλεγμένης περιοχής μηκών κύματος προς την σχισμή εξόδου του. Η σχισμή εξόδου είναι οπτικά συζευγμένη με τον θάλαμο φωτισμού και παρατήρησης που φιλοξενεί το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς.

- **Τις κυψελίδες δείγματος και αναφοράς**

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης αποτελείται από δυο κυψελίδες δειγμάτων. Στη μια κυψελίδα, τοποθετείται το προς εξέταση δείγμα και στη δεύτερη κυψελίδα, τοποθετείται το δείγμα αναφοράς ή πρότυπο δείγμα. Το δείγμα αναφοράς και το προς εξέταση τοποθετούνται αντιδιαμετρικά. Ως δείγμα αναφοράς, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το υπόστρωμα του τιτανίου όπου δεν περιέχει την επικάλυψη και τοποθετείται το δοκίμιο με τον ημιαγωγό στην κυψελίδα δείγματος. Τοποθετώντας τα δοκίμια με αυτόν τρόπο και χρησιμοποιώντας τα δυο διαφορετικά δοκίμια (με και χωρίς το υμένιο του ημιαγωγού), αναμένεται να υπάρξει μια διαφορά στην απορρόφηση της ακτινοβολίας. Αυτή η διαφορά στην απορρόφηση της ακτινοβολίας μπορεί να οφείλεται στις επικαλύψεις ή στις παρεμποδίσεις της ακτινοβολίας εξαιτίας του ημιαγωγού.

- **Τη σφαίρα ολοκλήρωσης**

Όπως προαναφέρθηκε παραπάνω, η σφαίρα ολοκλήρωσης επιλύει το ζήτημα της διάχυτης ανακλαστικότητας. Η σφαίρα ολοκλήρωσης αποτελείται από μια σφαιρική κοιλότητα. Τα εσωτερικά τοιχώματα της σφαίρας ολοκλήρωσης έχουν επικαλυφθεί από υλικό που παρουσιάζει τη μέγιστη δυνατή ανακλαστική ικανότητα σε όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος. Τέτοια υλικά μπορεί να είναι το θειικό βάριο $BaSO_4$, και το οξείδιο του μαγνησίου MgO . Αυτό σκοπεύει στην εστίαση των δυο διαχυτά ανακλώμενων ακτινοβολιών που προέρχονται από το δείγμα και την αναφορά στον ανιχνευτή όπου βρίσκεται στο κέντρο. Επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή και ισότροπη διάχυση της ανακλώμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος. Τα περισσότερα φασματοφωτόμετρα ανάκλασης εξοπλίζονται με σφαίρα ολοκλήρωσης. Διαθέτει οπές για τη θέση του δοκιμίου, την είσοδο της ακτινοβολίας από την φωτεινή πηγή και τη λήψη της από τον δέκτη. Η σφαίρα ολοκλήρωσης ενδέχεται να διαθέτει διαφράγματα. Ο σκοπός της τοποθέτησης των διαφραγμάτων εντός της σφαίρας ολοκλήρωσης είναι η παρεμπόδιση της απευθείας διέλευσης της ακτινοβολίας μεταξύ του δοκιμίου και του σημείου παρατήρησης.

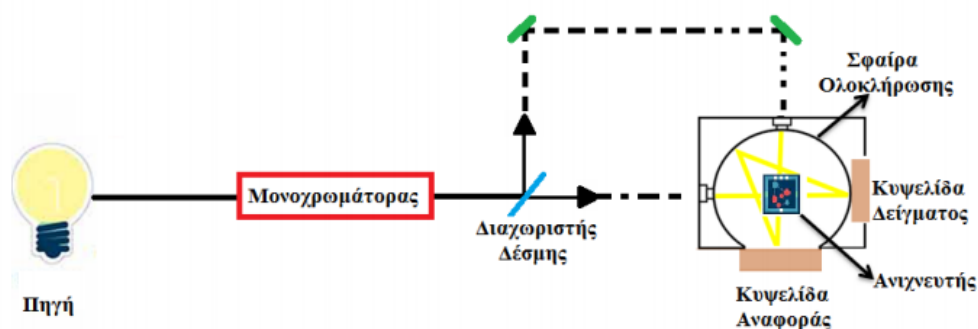
- **Τον ανιχνευτή**

Ο ανιχνευτής μπορεί να είναι είτε ένας φωτοπολλαπλασιαστής είτε συστοιχία φωτοδιόδων. Λαμβάνεται η φασματική ισχύ η οποία ανακλάται από το αντικείμενο (δοκίμιο) και το πρότυπο αναφοράς.

- **Το καταγραφικό**

Το καταγραφικό (H/Y) ακολουθεί τον ανιχνευτή και καταγράφεται η συμπεριφορά της διαχυτά ανακλώμενης ακτινοβολίας σε μια ευρεία περιοχή του μήκους κύματος. Καταγράφεται ο λόγος της έντασης της διαχυτά ανακλώμενης ακτινοβολίας του ημιαγωγού ως προς την ένταση της διαχυτά ανακλώμενης ακτινοβολίας του υποστρώματος σε συνάρτηση του μήκους κύματος. Ο λόγος των δυο αυτών εντάσεων συνιστά την ανακλαστικότητα του δείγματος R ^[104,105].

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο UV/Vis/NIR V-770 της Jasco με σφαίρα ολοκλήρωσης ISV-922/ISN-901i 60 mm. Η διάταξη διατίθεται από το Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Στην παρακάτω εικόνα, παρατίθεται σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης.



Σχήμα 5.13: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του φασματοφωτόμετρου διάχυτης ανάκλασης ^[105]

5.4.2 Εφαρμογές της διάχυτης ανάκλασης

Η UV – VIS – NIR φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης αποτελεί μία από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους που χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών και επιστημονικών εφαρμογών:

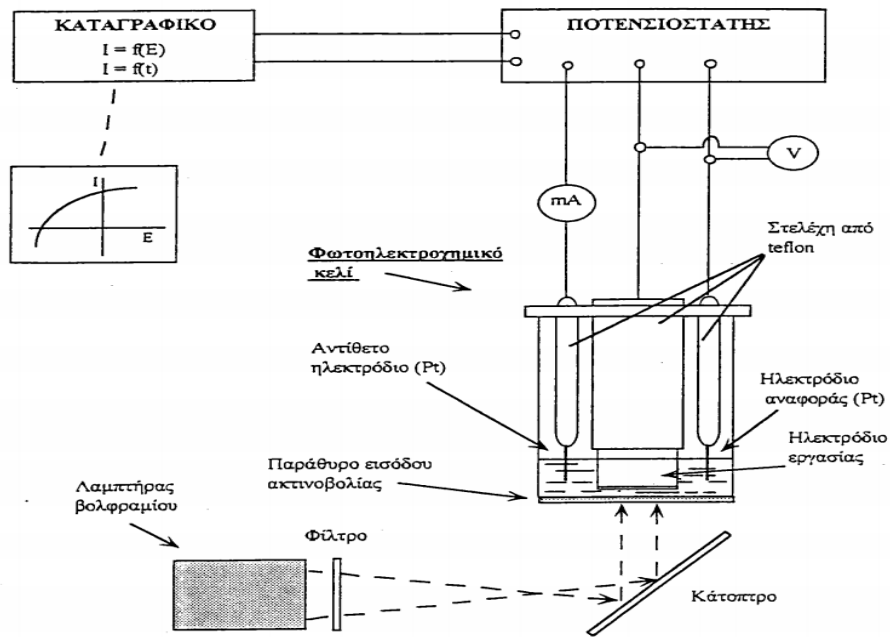
- **Στη βιομηχανία χρωμάτων.**
Η ανάλυση, ο προσδιορισμός και η αναπαραγωγή χρωστικών ουσιών, πιγμέντων και βαφών διεξάγεται με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης
- **Στη βιομηχανία χαρτιού.**
Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του χρώματος και τον έλεγχο της διαδικασίας λεύκανσης και ανακλαστικότητας.
- **Στη βιομηχανία πλαστικών και υφασμάτων**
- **Στη βιομηχανία τροφίμων.**

Εφαρμόζεται στον έλεγχο της ποιότητας και στη διερεύνηση των διεργασιών φωτοχημικής αποσύνθεσης

- **Στην παραγωγή κεραμικών και ειδικά σε πλακίδια.**
Η μέθοδος εφαρμόζεται στον έλεγχο των υλικών επίστρωσης και της ομοιομορφίας του χρώματος.
- **Στον εντοπισμό κραμάτων που χρησιμοποιούνται ως υλικά για επικαλύψεις**
- **Στη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων φωτοβολταϊκών κελιών**
- **Στην ιατρική.**
Η μέθοδος της διάχυτης ανάκλασης χρησιμοποιείται στην δερματολογία ως διαγνωστικό μέσο για τη διερεύνηση πιθανών αλλοιώσεων του δερματικού ιστού και στην οδοντιατρική για την αποτίμηση της επίδρασης διαφόρων θεραπειών στη μεταβολή του χρώματος των δοντιών
- **Στο χημικό χαρακτηρισμό και ταυτοποίηση των ορυκτών**
- **Στη διερεύνηση των διεργασιών σχηματισμού και στον χαρακτηρισμό των προϊόντων οξείδωσης σε επιφάνειες μεταλλικών υποστρωμάτων και κραμάτων**
- **Στην έρευνα, την προετοιμασία και την αξιολόγηση της εφαρμογής προστατευτικών επικαλύψεων σε διάφορα υποστρώματα και επιφάνειες.**
- **Στην αρχαιολογική έρευνα.**
Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών και πιγμένων ιστορικών έργων και αποτίμηση των υλικών και επεμβάσεων συντήρησης-αποκατάστασής τους. Η συγκεκριμένη εφαρμογή θεωρείται ιδιαίτερος σημαντική ^[104].

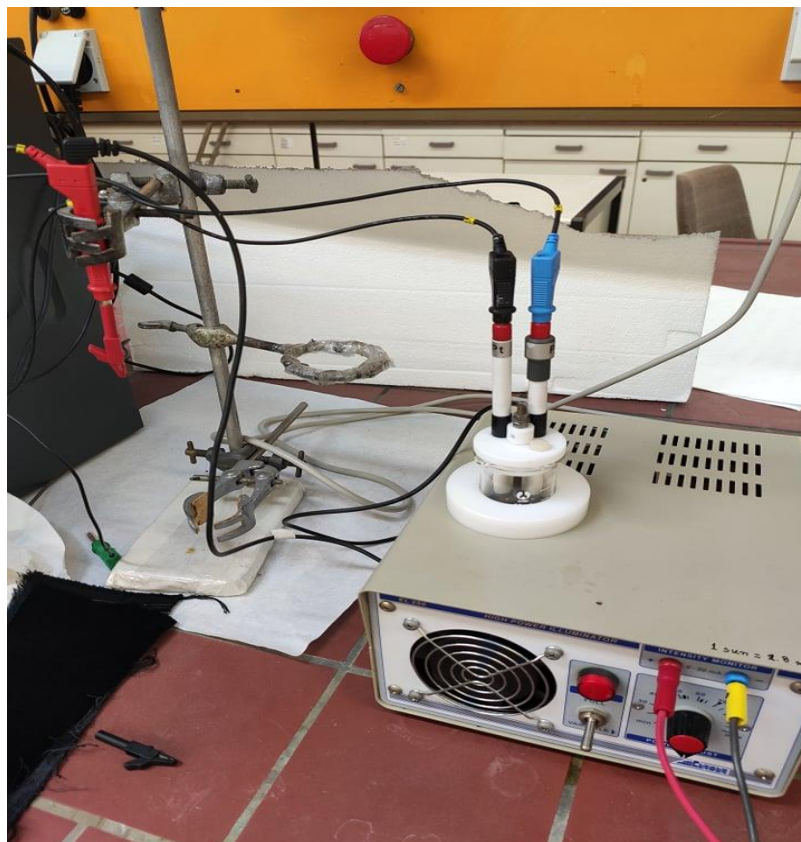
5.5 Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα PEC (Photoelectrochemical Cell) – Εκτίμηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης

Η εκτίμηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης ή η απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια πραγματοποιείται σε **φωτοηλεκτροχημικό κελί**. Είναι μια διάταξη υγρής επαφής (liquid junction). Η διάταξη ελέγχεται ποτενσιοστατικά με τη βοήθεια τριών ηλεκτροδίων. Στο παρακάτω σχήμα αναπαρίσταται μια τυπική φωτοηλεκτροχημική διάταξη.



Σχήμα 5.14: Φωτοηλεκτροχημική διάταξη

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5.14) απεικονίζεται η φωτοηλεκτροχημική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 5.6: Η φωτοηλεκτροχημική κυψέλιδα

5.5.1 Οργανολογία

Η φωτοηλεκτροχημική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία, αποτελείται από τα παρακάτω μέρη:

- **Ηλεκτρόδια**

Τοποθετούνται τρία ηλεκτρόδια εντός της φωτοηλεκτροχημικής διάταξης και είναι τα εξής:

- **Ηλεκτρόδιο εργασίας** στο οποίο έχει αποθεθεί υπό μέτρηση ημιαγώγιμο υλικό.
- **Ηλεκτρόδιο αναφοράς**
- **Αντίθετο ηλεκτρόδιο**

Το ηλεκτρόδιο εργασίας βυθίζεται εντός του φωτοηλεκτροχημικού κελιού. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχουν κατασκευαστεί από το ίδιο υλικό, τον λευκόχρυσο με σκοπό την αποφυγή πόλωσης του αντίθετου ηλεκτροδίου. Τα ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα με τον ποτενσιοστάτη όπου επιβάλλει την τάση σάρωσης. Η απόκριση των ενεργών ηλεκτροδίων (εργασίας και αναφοράς) στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία καταγράφεται ως φωτόρευμα με τη μορφή γραφικής απεικόνισης τάσης – έντασης (I-V). Τα σημεία της γραφικής παράστασης προκύπτουν ύστερα από σάρωση της τάσης ανάμεσα στα δυο ενεργά ηλεκτρόδια για ένα συγκεκριμένο ρυθμιζόμενο διάστημα τάσης σάρωσης και με συγκεκριμένο ρυθμό σάρωσης.

- **Φωτοηλεκτροχημικό κελί**

Τοποθετείται ποσότητα ηλεκτρολύτη εντός του φωτοηλεκτροχημικού κελιού. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα υδατικό διάλυμα πολύ – θειοανιόντων με αρχικές συγκεντρώσεις 1M σε θείο, 1M σε καυστικό νάτριο NaOH και 1M σε θειούχο νάτριο. Το υδατικό διάλυμα των πολύ – θειοανιόντων είναι έντονα διαβρωτικό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη καταστροφή του προς εξέταση δοκιμίου. Αυτό έχει ως συνέπεια η μέθοδος αυτή είναι μη επαναλήψιμη. Για αυτόν το λόγο, η εκτίμηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης αποτελεί το τελικό στάδιο της πειραματικής διαδικασίας. Τα δοκίμια έχουν πραγματοποιήσει μετρήσεις με τις τεχνικές XRD, SEM – EDAX και UV – Vis – Nir.



Εικόνα 5.5: Το εντόνωσ διαβρωτικό υδατικό διάλυμα των πολύ – θειοανιόντων

Η κυψελίδα (κελί) που χρησιμοποιείται είναι ένα γυάλινο δοχείο χωρητικότητας 50 mL. Ο πυθμένας της κυψελίδας πρέπει να είναι διαφανής ώστε τα τοιχώματα της κυψελίδας να μην παρεμποδίζουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

➤ **Φωτισμός**

Ο φωτισμός του φωτοηλεκτροχημικού επιτυγχάνεται με πυράκτωση νήματος βολφραμίου. Σε οπτικό φάσμα, είναι παρόμοιο με το ηλιακό φως και έχει μεγάλη ισχύ στο υπέρυθρο. Οι μετρήσεις του φωτορεύματος πραγματοποιήθηκαν υπό λευκό φωτισμό και για αυτόν λόγο επιλέχθηκε το βολφράμιο. Με τη βοήθεια ενός κατόπτρου, το φως κατευθύνεται προς στον πυθμένα του κελιού. Μετρήσεις φωτορεύματος λήφθηκαν σε συνθήκες σκότους. Όμως, τα ρεύματα σκότους στη περιοχή των δυναμικών, που εξετάζονται, είναι μηδενικά. Αυτό αποδεικνύει ότι δεν υπάρχουν ενεργοί φορείς μειοψηφίας ώστε να συμμετέχουν στη μεταφορά του φορτίου.

➤ **Πολύμετρο**

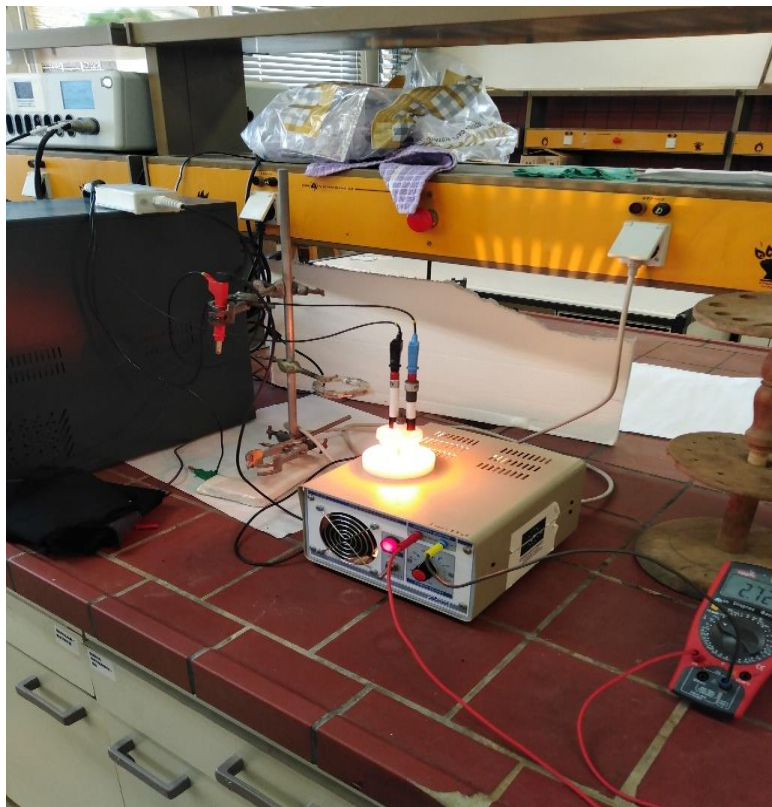
Με τη βοήθεια ενός πολυμέτρου, ρυθμίζεται η ένταση του φωτισμού. Αντιστοιχεί σε ακτινοβολία ενός Ήλιου (1000 W/m^2).

➤ **Ποτενσιοστάτης**

Τα ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα με τον ποτενσιοστάτη. Ο ποτενσιοστάτης είναι μια ηλεκτροχημική διάταξη ελέγχου της εφαρμοζόμενης τάσης στην φωτοηλεκτροχημική διάταξη σε στατικές ή μη στατικές συνθήκες. Επιβάλλονται διάφορες τιμές τάσης στα δυο ενεργά ηλεκτρόδια εντός διαστήματος το οποίο έχει ρυθμιστεί στο καταγραφικό. Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης Metrohm Autolab PGSTAT302N.

➤ Καταγραφικό

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, καταγράφεται η απόκριση των ενεργών ηλεκτροδίων (εργασίας και αναφοράς) στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (φωτόρρευμα) με τη μορφή γραφικής απεικόνισης τάσης-έντασης ($I-V$). Τα σημεία της γραφικής απεικόνισης προκύπτουν ύστερα από σάρωση της τάσης ανάμεσα στα δυο ενεργά ηλεκτρόδια. Ρυθμίζεται το διάστημα της τάσης ($-0,4 \text{ V} - 2,5 \text{ V}$) και ο ρυθμός της σάρωσης ($2,5 \text{ mV/sec}$) στο καταγραφικό. Λαμβάνεται το διάγραμμα, από το οποίο είναι δυνατόν να ευρεθούν οι τιμές του ρεύματος βραχυκύκλωσης I_{sc} , της τάση του ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} . Ύστερα μπορούν να υπολογιστούν οι συντελεστές πλήρωσης FF , και απόδοσης η . Οι μεταβλητές αυτές είναι χρήσιμες στην εκτίμηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης του εκάστοτε ημιαγωγικού υλικού. Χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Nova 1.1.1. Παρακάτω παρατίθενται δυο εικόνες οι οποίες απεικονίζουν την οργανολογία της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας (PEC) σε συνθήκες φωτός και σκότους [5,42].



Εικόνα 5.7: Οργανολογία της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας σε συνθήκες φωτός



Εικόνα 5.8: Οργανολογία της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας σε συνθήκες σκότους.

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Γενικά

Στο παρόν κεφάλαιο, θα παρατεθούν τα αποτελέσματα από τις φυσικές τεχνικές χαρακτηρισμού των αποθεμάτων που παρήχθησαν σε διαφορετικές συνθήκες μέσω της τεχνικής της ηλεκτρολυτικής απόθεσης παρουσία οργανικών (φερροκεναλδεΐδη, φερροκένιο) και ανόργανων αλάτων.

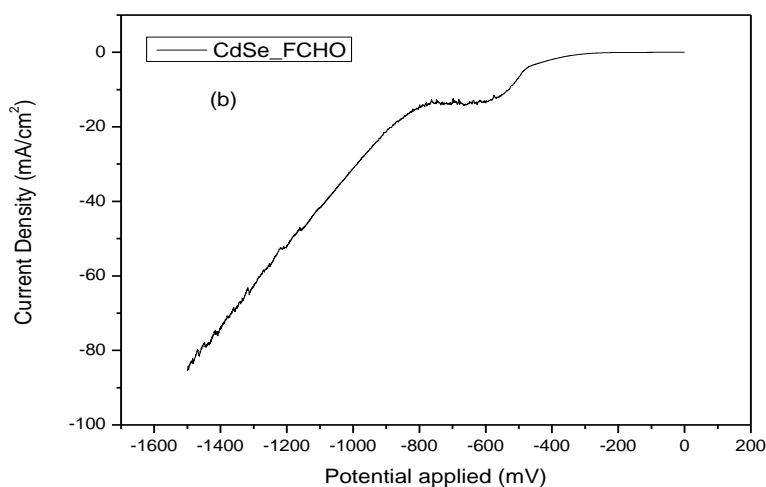
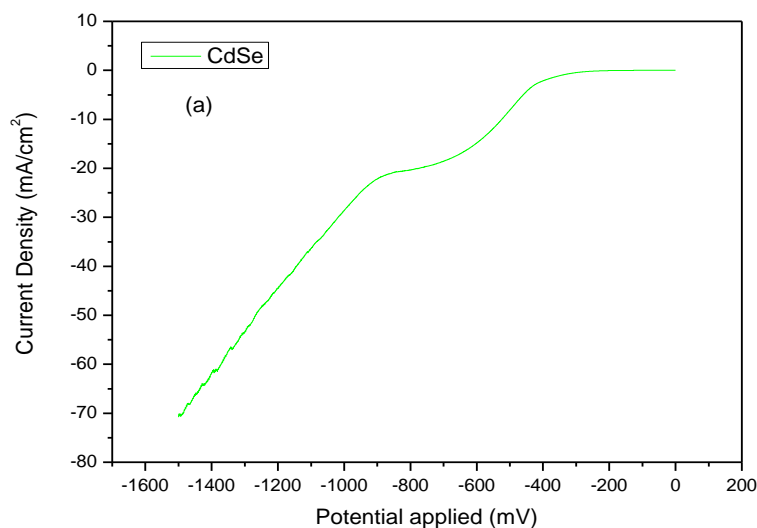
Όλες οι ηλεκτρολυτικές αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν πάνω σε υποστρώματα τιτανίου. Όλα τα αποθέματα παρασκευάστηκαν με χρήση συνεχούς ρεύματος. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό, το οποίο χρησιμοποιήθηκε, περιείχε CdSO_4 0,2M και H_2SeO_3 0,002 M. Το pH ρυθμίστηκε στο 2,2 με τη βοήθεια H_2SO_4 και η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού στους 85 °C. Οι συνθήκες της ηλεκτρολυτικής απόθεσης και οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων διατηρήθηκαν σταθερά καθ' όλη της διάρκειας της πειραματικής διαδικασίας.

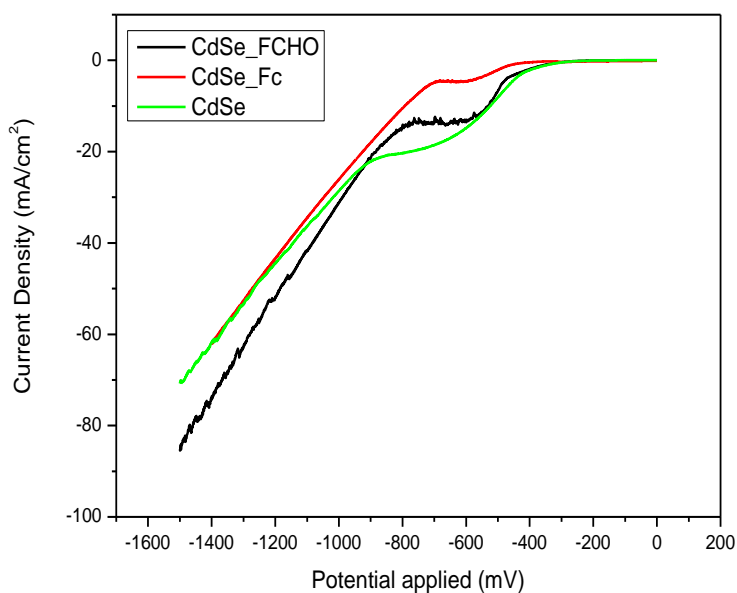
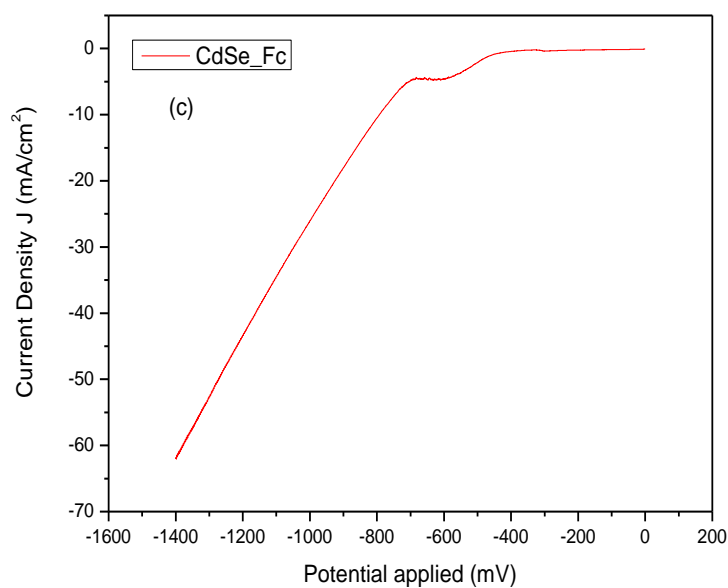
Για κάθε λουτρό ηλεκτρολυτικό λουτρό, θα πρέπει να γνωστοποιηθεί η περιοχή των δυναμικών όπου πραγματοποιείται η ανάπτυξη του ημιαγωγού (πλατώ). Ελήφθησαν καμπύλες πόλωσης για κάθε ηλεκτρολυτικό λουτρό διαφορετικής σύστασης. Στις καμπύλες πόλωσης, καταγράφεται η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης. Η εφαρμοζόμενη τάση μεταβάλλεται με ρυθμό 5 mV/s. Ο ρυθμός αυτός είναι επαρκής για την αποκατάσταση της ισορροπίας του συστήματος.

Μετά την παρασκευή των προϊόντων απόθεσης, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των προϊόντων απόθεσης. Χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD) για τον χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής δομής και την εύρεση του εκλεκτικού προσανατολισμού. Ο χαρακτηρισμός της μορφολογίας και η στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του κάθε δοκιμίου πραγματοποιήθηκε με χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, SEM και της τεχνικής SEM/EDAX. Τέλος, ελήφθησαν χαρακτηριστικές καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m^2) και σκότους. Με τη βοήθεια των χαρακτηριστικών καμπύλων υπολογίστηκαν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά (φωτοηλεκτροχημική απόδοση n , ο συντελεστής πλήρωσης FF , η πυκνότητα του φωτορεύματος J_{sc} , και η τάση ανοικτού κυκλώματος V_{oc}) του ημιαγωγού με σκοπό την αξιολόγησή του.

6.2 Γράφημα κυκλικής βολταμετρίας (καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – καθοδικού δυναμικού)

Πριν τη διεξαγωγή της διεργασίας της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, πραγματοποιήθηκαν γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης καθοδικού δυναμικού σε κάθε ηλεκτρολυτικό λουτρό με σκοπό την εύρεση των δυναμικών ανάπτυξης του ανόργανου σεληνιούχου καδμίου (CdSe) και των υβριδικών ημιαγωγών σεληνιούχου καδμίου – φερροκεναλδεΰδης (CdSe – FCHO) και σεληνιούχου καδμίου – φερροκενίου (CdSe – Fc). Παρακάτω παρατίθεται ένα συνδυαστικό γράφημα κυκλικής βολταμετρίας για τα ηλεκτρολυτικά λουτρά του ανόργανου ημιαγωγού CdSe και των υβριδικών ημιαγωγών CdSe – Fc και CdSe –FCHO που θα εξεταστούν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.





Διάγραμμα 6.1: Καθοδικά βολταμμογραφήματα γραμμικής σάρωσης δυναμικού στο διάλυμα της ηλεκτρολυτικής απόθεσης α) ανόργανος ημιαγωγός του σεληνιούχου καδμίου (CdSe) b) υβριδικό ημιαγωγίμο σύστημα CdSe – FCHO, c) υβριδικό ημιαγωγίμο σύστημα CdSe – Fc και ένα συνδυαστικό γράφημα κυκλικής βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης για όλα τα ηλεκτρολυτικά λουτρά.

Στο Διάγραμμα 6.1, εμφανίζονται οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του καθοδικού δυναμικού για τον ανόργανο ημιαγωγό και για τους υβριδικούς ημιαγωγούς που αποτελούνται τα ηλεκτρολυτικά λουτρά. Ο σκοπός του διαγράμματος είναι η εύρεση της περιοχής δυναμικού («πλατώ») στην οποία μπορεί να συναποτεθεί ο ημιαγωγός του σεληνιούχου καδμίου πάνω στο υπόστρωμα του τιτανίου. Από το διάγραμμα, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η καμπύλη του σεληνιούχου καδμίου παρουσιάζει μια πιο διευρυμένη περιοχή δυναμικών από τις υπόλοιπες. Ο σχηματισμός του πλατώ του υβριδικού συστήματος του φερροκενίου εκκινεί νωρίτερα από τις υπόλοιπες. Επίσης, το γεγονός ότι οι τιμές των δυναμικών είναι αρνητικές επιβεβαιώνει ότι η διεργασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης είναι καθοδική. Αυτό σημαίνει ότι πρόκειται για αναγωγή.

Σύμφωνα με το παραπάνω γράφημα κυκλικής βολταμμετρίας, προκύπτουν οι παρακάτω τιμές:

Πίνακας 6.1: Τα δυναμικά απόθεσης για κάθε ηλεκτρολυτικό λουτρό, όπως προκύπτουν από το γράφημα κυκλικής βολταμπερομετρίας

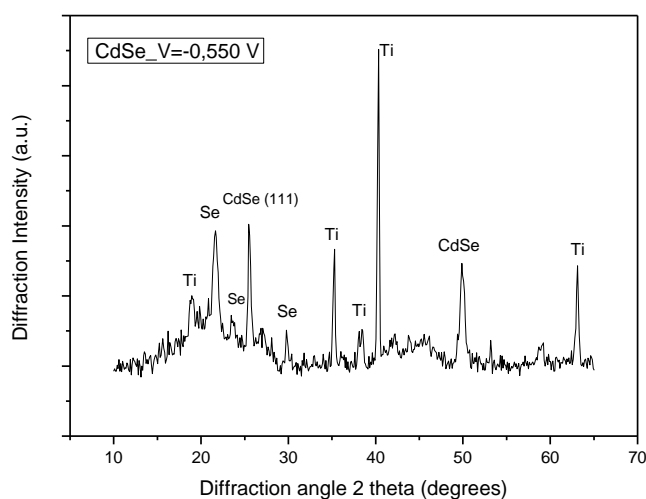
Λουτρό απόθεσης	Δυναμικά απόθεσης (mV)
Σεληνιούχο κάδμιο (CdSe)	-750
	-650
	-550
Σεληνιούχο κάδμιο – φερροκεναλδεΐδη CdSe – FCHO	-550
	-650
	-750
Σεληνιούχο κάδμιο - φερροκένιο CdSe – Fc	-550
	-650

6.3 Ηλεκτρολυτική απόθεση ανόργανου ημιαγωγού CdSe

➤ **Δείγμα 1: CdSe, $V = -0,550$ V, $t = 1200$ sec**

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά σε τιμή επιβαλλόμενου δυναμικού συνεχούς ρεύματος $V = -0,550$ V. Η απόθεση διήρκησε 1200 sec.

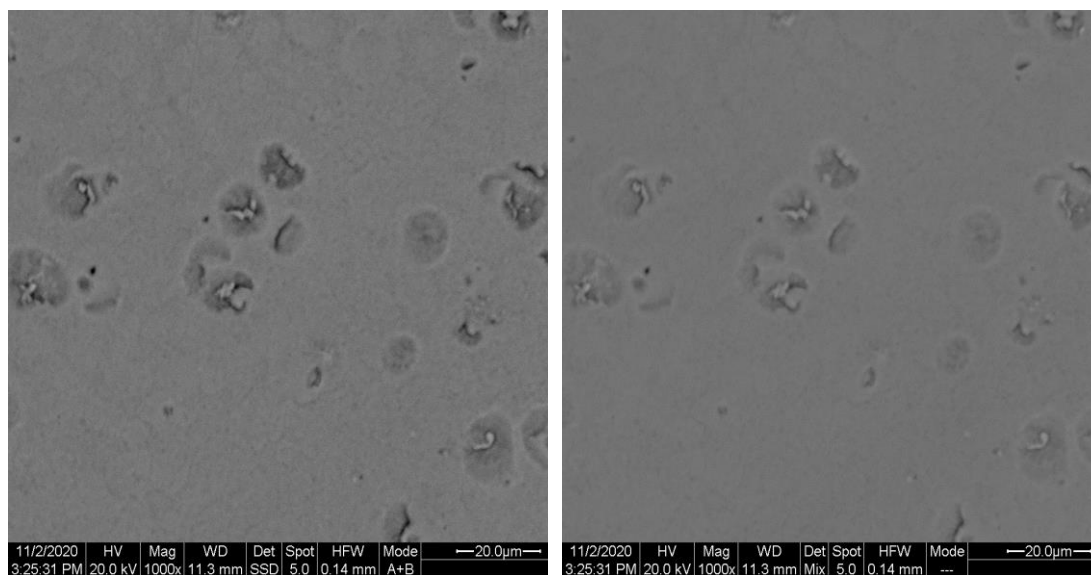
• **Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD)**



Διάγραμμα 6.2: Διάγραμμα XRD για απόθεση ημιαγωγού CdSe με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -550 mV

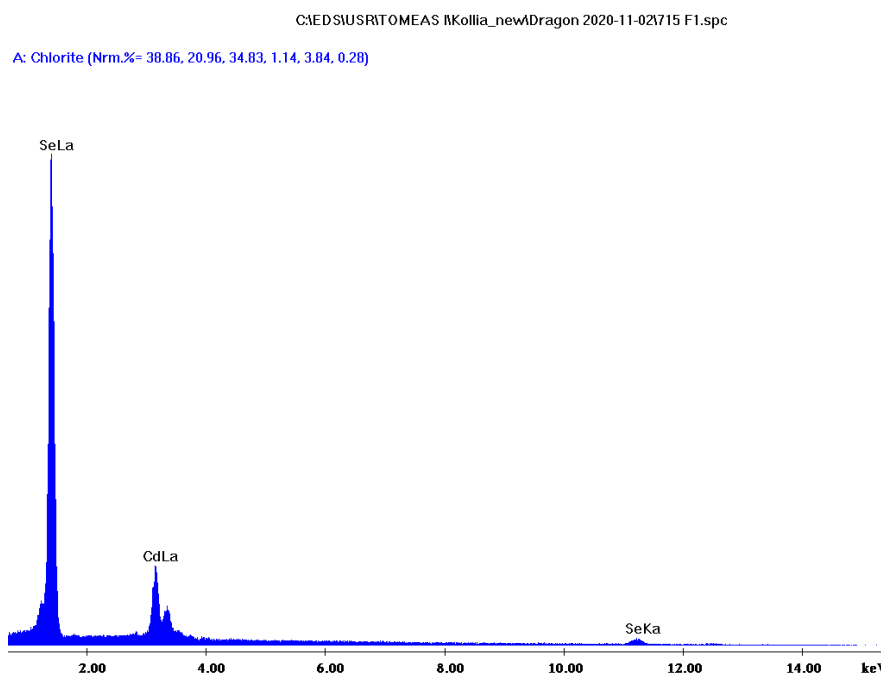
Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζονται οι κορυφές του ημιαγωγού CdSe, του υποστρώματος του τιτανίου και ελεύθερου σεληνίου. Η δομή είναι κυβική ενδέχεται να έχει τάσεις προς την εξαγωνική δομή. Παρατηρείται ότι οι εντάσεις του ημιαγωγού είναι σχετικά μικρές. Υπάρχουν κορυφές ελεύθερου σεληνίου. Η εμφάνιση των κορυφών του σεληνίου μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το εφαρμοζόμενο δυναμικό βρίσκεται κοντά στην περιοχή απόθεσης του (πριν το «πλατώ»). Επίσης, εμφανίζονται κορυφές τιτανίου μεγάλης έντασης. Αυτό συμβαίνει διότι το πάχος της επικάλυψης δεν είναι ικανοποιητικό. Από τη μορφή του διαγράμματος, μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα ότι η επικάλυψη είναι άμορφη. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό δυναμικό απόθεσης και ενδέχεται το δείγμα να μην είχε τον απαιτούμενο χρόνο για να κρυσταλλώσει.

- Μικρογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)



Εικόνα 6.1: Μικρογραφίες SEM από το κέντρο του δείγματος (μεγέθυνση $\times 1000$)

- Στοιχειακές αναλύσεις EDAX



Εικόνα 6.2: Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος

Πίνακας 6.2: Περιεκτικότητα και αναλογία στην επιφάνεια του δείγματος

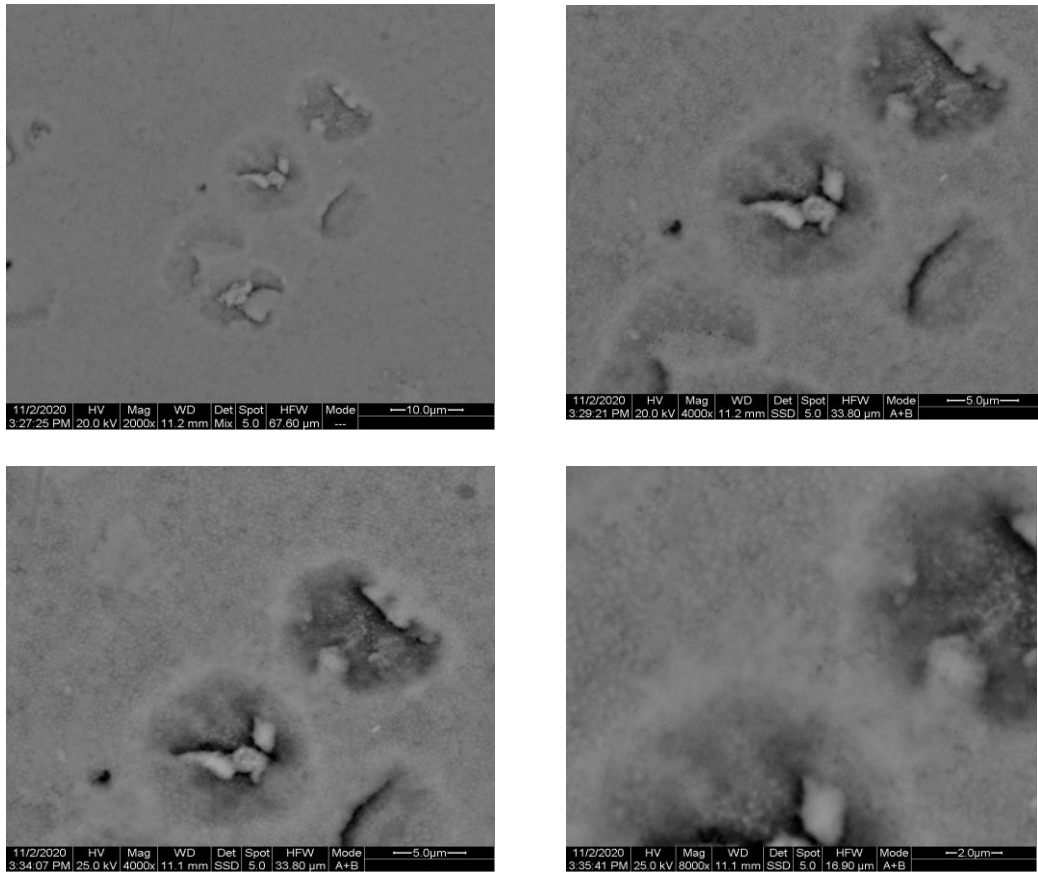
Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
Cd	24,0	22,35
Se	76,01	77,67
Σύνολο	100	100

Στο δείγμα διακρίνονται δυο περιοχές, στην ανοιχτή γκρι περιοχή και στην σκούρα μαύρη περιοχή. Όπως απεικονίζεται από την παραπάνω μικρογραφία, η κοκκομετρία του δείγματος είναι λεπτή.

Πίνακας 6.3: Περιεκτικότητα και αναλογία του δείγματος στη γκρι περιοχή και στη σκούρα μαύρη περιοχή της παραπάνω μικρογραφίας

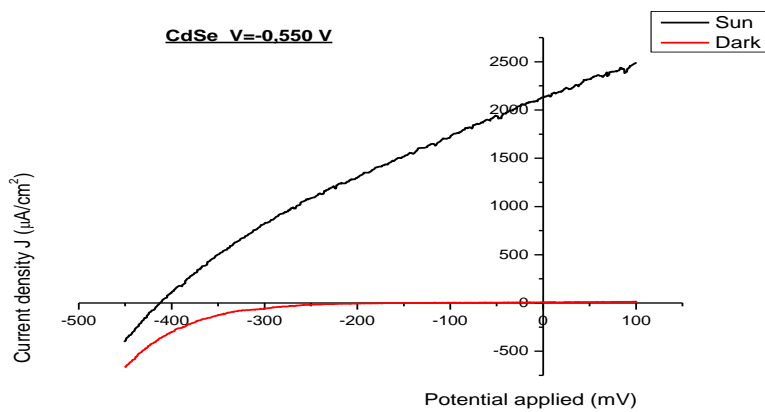
Γκρι περιοχή			Σκούρα μαύρη περιοχή	
Χημικό στοιχείο	%Wt	%At	%Wt	%At
Cd	23,27	21,81	20,18	19,40
Se	76,73	78,09	79,82	80,61
Σύνολο	100	100	100	100

Από τη στοιχειακή ανάλυση EDAX, παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητα του σεληνίου είναι αρκετά μεγαλύτερη από το κάδμιο. Δεν υπάρχει η απαιτούμενη σχετική στοιχειομετρία μεταξύ καδμίου και σεληνίου. Λόγω της υπεροχής του σεληνίου έναντι του καδμίου, μπορεί να συμπεραθεί ότι ο ημιαγωγός του σεληνιούχου καδμίου δεν έχει σχηματιστεί στην επιφάνεια του υποστρώματος. Επίσης, η εμφάνιση της υπεροχής του σεληνίου οδηγεί στο συμπέρασμα ύπαρξης ελεύθερου σεληνίου στην επιφάνεια του δοκιμίου. Αυτό φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X που παρατίθεται παραπάνω (Διάγραμμα 6.2). Από την στοιχειακή ανάλυση, η απουσία τιτανίου υποδηλώνει ότι το πάχος της απόθεσης είναι ικανοποιητικό σε αντίθεση με το διάγραμμα XRD όπου εμφανίστηκαν αρκετές κορυφές. Αυτό μπορεί να συμβαίνει επειδή ενδέχεται να υπάρχει ένα κρίσιμο όριο πάχους επικάλυψης. Κάτω από το όριο αυτό, το όργανο XRD δύναται να το εντοπίσει.



Εικόνα 6.3: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 1000$, $\times 2000$, $\times 4000$, $\times 8000$)

- **Φωτοηλεκτροχημική κυσελίδα**



Διάγραμμα 6.3: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m^2) και σκότους δείγματος 1.

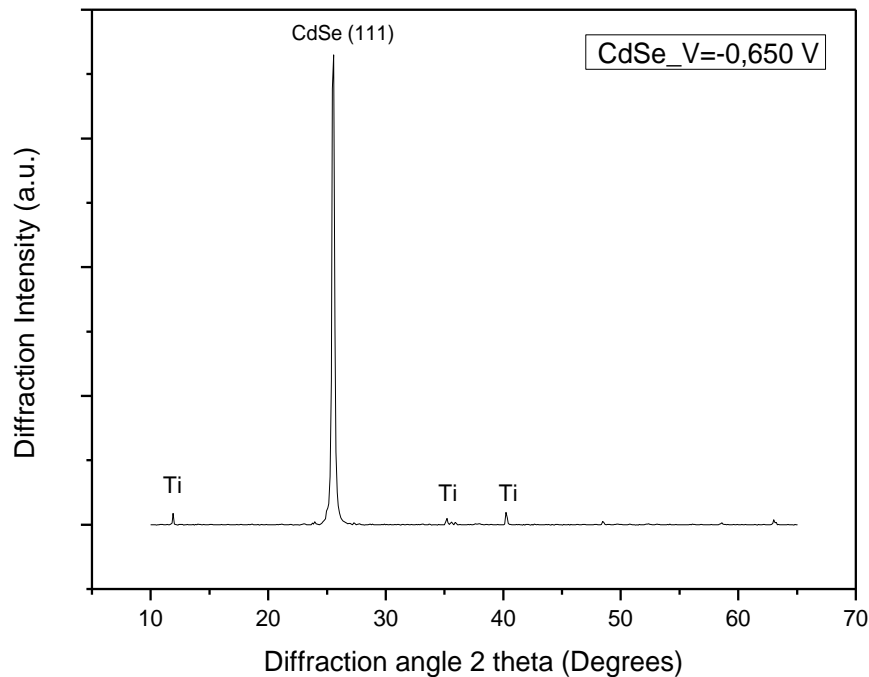
Πίνακας 6.4: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 1

V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu\text{A/cm}^2$)	n (%)	FF
-413,005	2129,124	0,30	0,31197

➤ **Δείγμα 2: CdSe, $V = -0,650 \text{ V}$, $t = 600 \text{ sec}$**

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά σε τιμή επιβαλλόμενου δυναμικού συνεχούς ρεύματος $V = -0,650 \text{ V}$. Η απόθεση διήρκησε 600 sec.

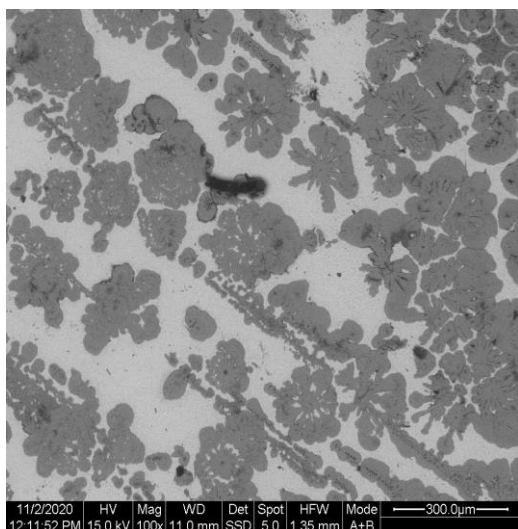
• **Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD)**



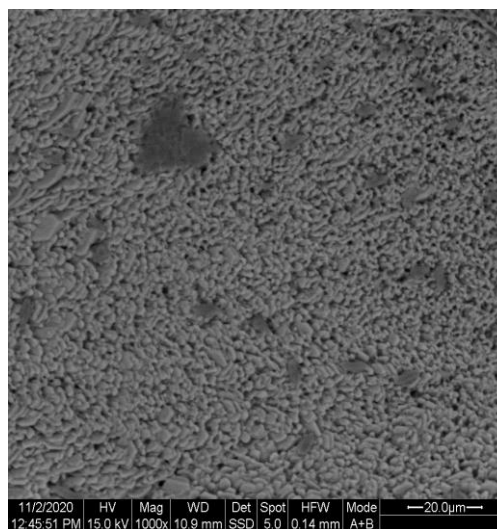
Διάγραμμα 6.4: Διάγραμμα XRD για απόθεση ημιαγωγού CdSe με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -650 mV .

Στο παραπάνω διάγραμμα, απεικονίζονται οι κορυφές του ημιαγωγού CdSe και του υποστρώματος με τον προσανατολισμό. Παρατηρείται ότι ο ημιαγωγός CdSe κρυσταλλώνει στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη). Οι εντάσεις των κορυφών του υποστρώματος είναι πολύ μικρές. Το γεγονός αυτό και η μεγάλη ένταση της κορυφής του ημιαγωγού υποδεικνύουν ότι το πάχος της επικάλυψης είναι ικανοποιητικό. Από τη μορφή του διαγράμματος, διαπιστώνεται ότι η κρυστάλλωση της επικάλυψης είναι εξαιρετική.

- Μικρογραφίες μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM)

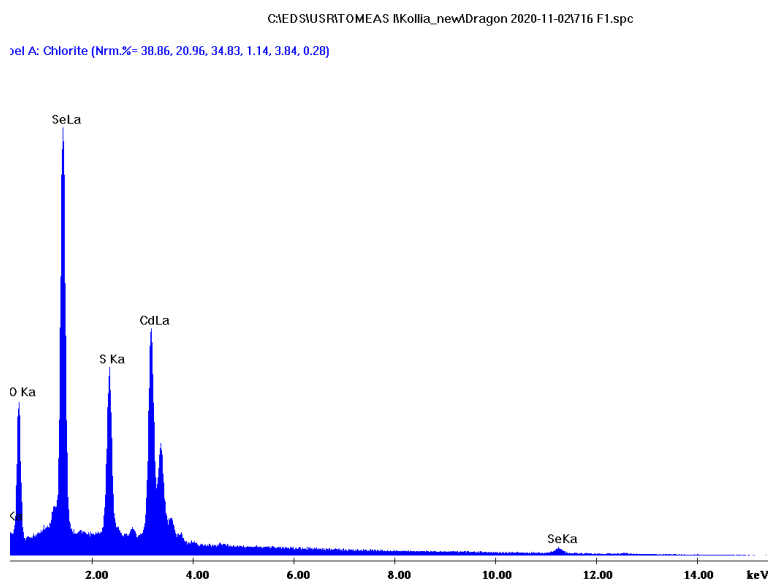


Εικόνα 6.4: Μικρογραφία SEM από το κέντρο του δείγματος (×100)



Εικόνα 6.5: Μικρογραφία SEM από την περιφέρεια του δείγματος (×1000)

- Στοιχειακές αναλύσεις EDAX

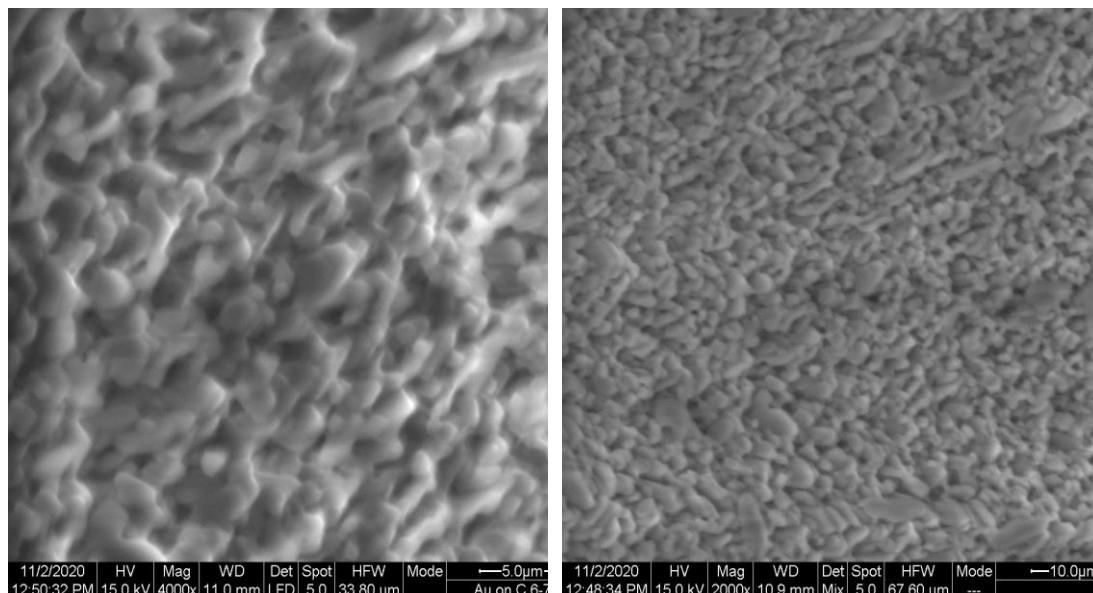


Εικόνα 6.6: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.5: Περιεκτικότητα και αναλογία του δείγματος στο κέντρο του δείγματος.

Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
O	16,51	42,23
S	7,79	9,94
Cd	35,3	20,06
Se	40,40	27,78
Σύνολο	100	100

Με βάση την παραπάνω στοιχειακή ανάλυση και τα στοιχεία του πίνακα, παρατηρείται σχετική στοιχειομετρία ανάμεσα στο κάδμιο και το σελήνιο. Η απουσία του τιτανίου φανερώνει ότι το πάχος του επιστρώματος είναι ικανοποιητικό. Η ύπαρξη του θείου και του οξυγόνου ενδέχεται να οφείλεται είτε στα αρχικά διαλύματα του ηλεκτρολυτικού λουτρού (CdSO_4) είτε στην ρύθμιση του pH (H_2SO_4).

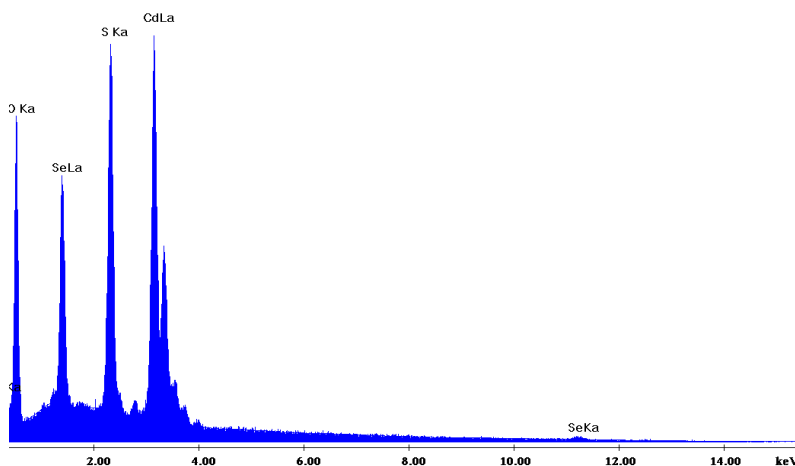


Εικόνα 6.7: Μικρογραφία SEM από την περιφέρεια του δείγματος ($\times 4000$)

Εικόνα 6.8: Μικρογραφία SEM από την περιφέρεια του δείγματος ($\times 1000$)

CAEDSIUSRITOMEAS IKollia_newIDragon 2020-11-021716 F4.spc

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

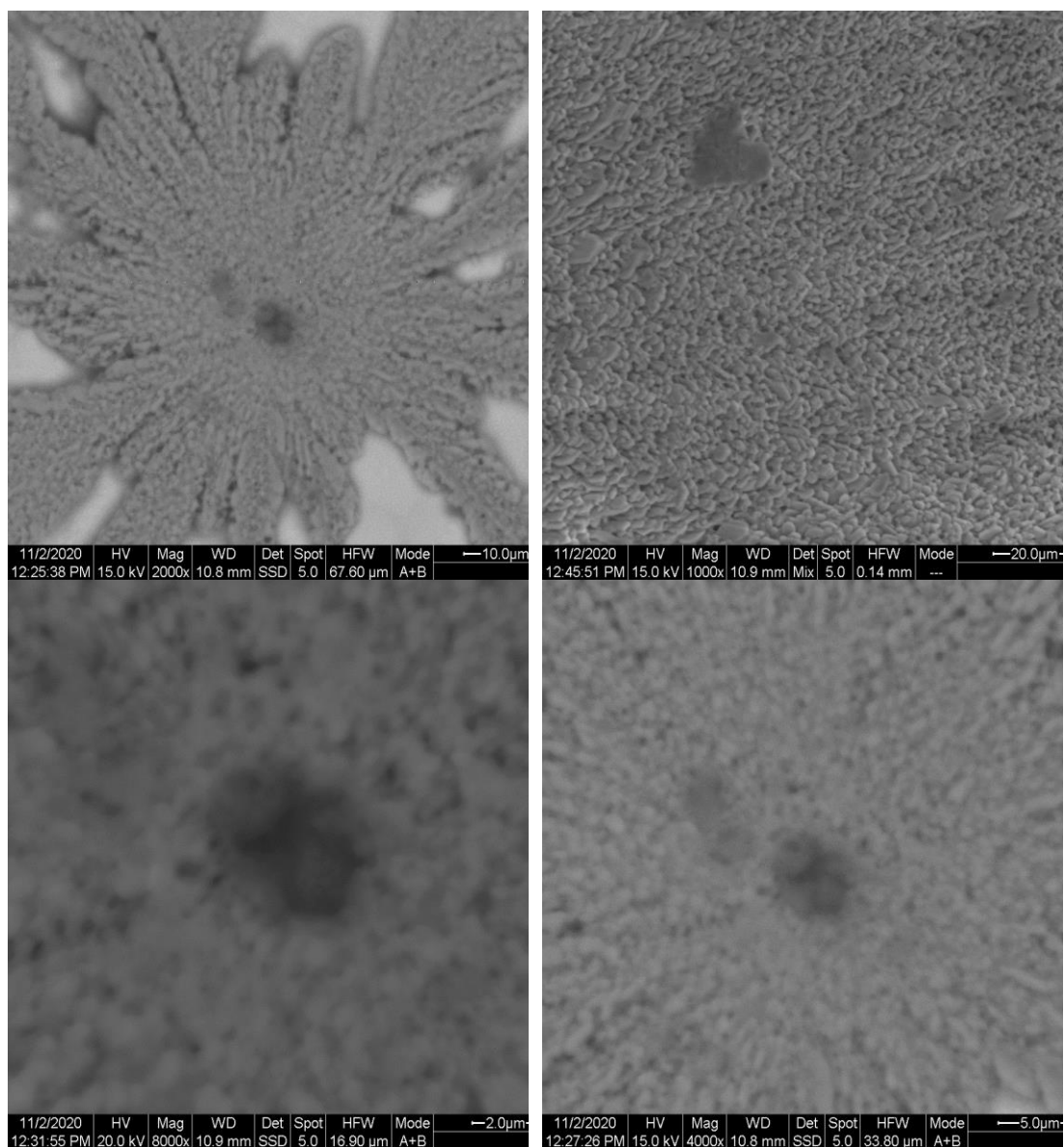


Εικόνα 6.9: Στοιχειακή ανάλυση στην περιφέρεια του δείγματος

Πίνακας 6.6: Περιεκτικότητα και αναλογία στην περιφέρεια του δείγματος

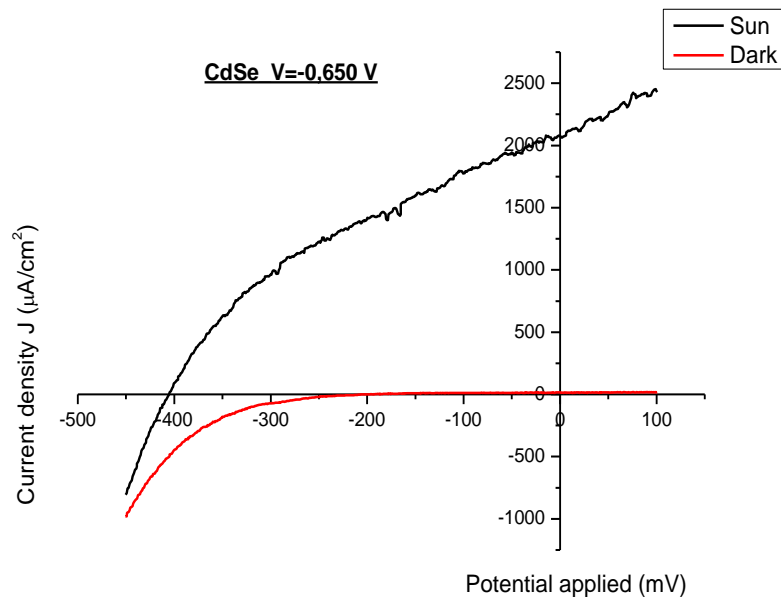
Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
O	28,56	57,66
S	10,97	11,12
Cd	40,52	17,53
Se	20,00	13,75
Σύνολο	100	100

Σύμφωνα με τις παραπάνω στοιχειακές αναλύσεις EDAX της περιφέρειας του δείγματος και τα δεδομένα του πίνακα, δεν παρατηρείται σχετική στοιχειομετρία ανάμεσα στο σελήνιο και στο κάδμιο. Στο κέντρο του δείγματος, το σελήνιο υπερέχει ελάχιστα έναντι του καδμίου ενώ στην περιφέρεια, το κάδμιο υπερτερεί το κάδμιο. Η περιεκτικότητα του καδμίου είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το σελήνιο. Δεν υπάρχει ελεύθερο σελήνιο στην επιφάνεια του υποστρώματος. Οπότε, μπορεί να συμπεραθεί ότι ο ημιαγωγός σχηματίστηκε επιτυχώς στην επιφάνεια του υποστρώματος. Επίσης, η απουσία του τιτανίου από την επιφάνεια οδηγεί στο συμπέρασμα ενός ικανοποιητικού πάχους του επιστρώματος. Η παρουσία του θείου και του οξυγόνου οφείλεται στη ρύθμιση του pH και στα αρχικά διαλύματα από τα οποία αποτελείται το ηλεκτρολυτικό λουτρό.



Εικόνα 6.10: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος (μεγέθυνση $\times 1000$, $\times 2000$, $\times 8000$)

- Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα (PEC)



Διάγραμμα 6.5: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m^2) και σκότους του δείγματος 2.

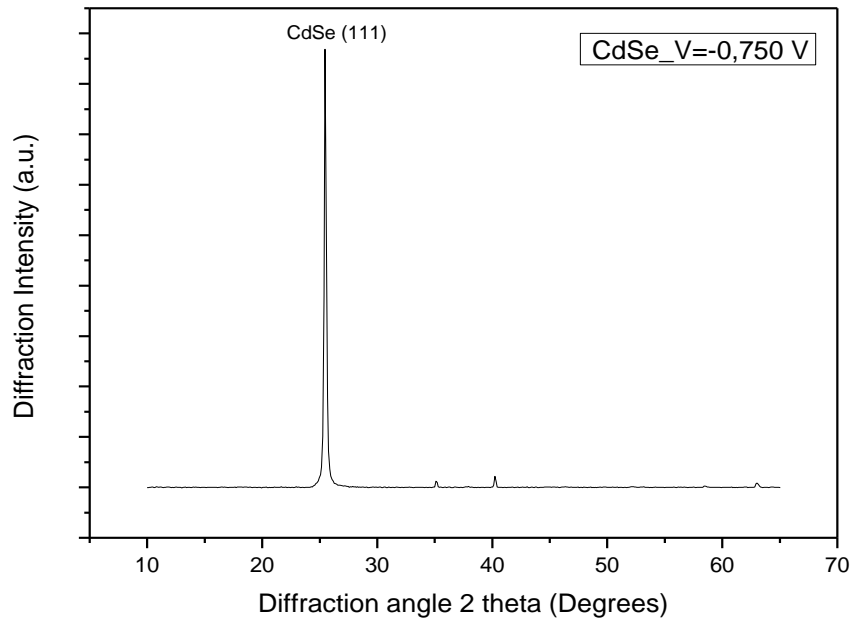
Πίνακας 6.7: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 2

V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	n (%)	FF
-412,8535	2150,673	0,31693	0,357

➤ **Δείγμα 3: CdSe, $V = -0,750 \text{ V}$, $t = 300 \text{ sec}$**

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά σε τιμή επιβαλλόμενου δυναμικού συνεχούς ρεύματος $V = -0,750 \text{ V}$. Η απόθεση διήρκησε 300 sec .

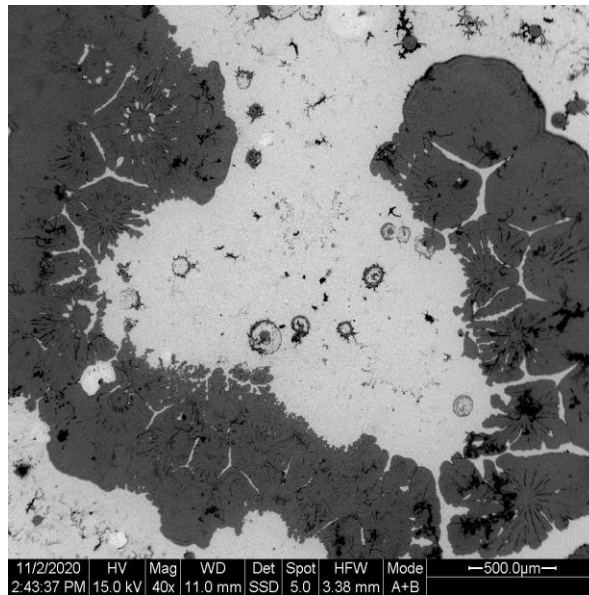
• **Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD)**



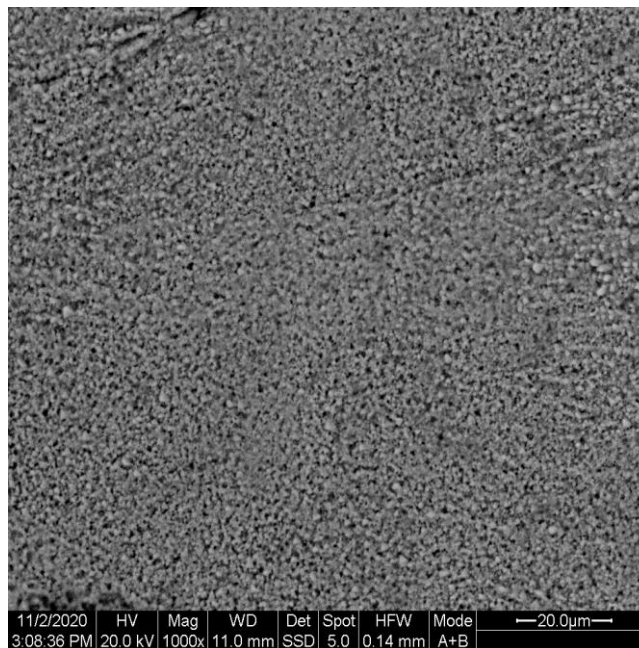
Διάγραμμα 6.6: Διάγραμμα XRD για απόθεση ημιαγωγού CdSe με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -750 mV .

Στο παραπάνω διάγραμμα, απεικονίζονται οι κορυφές του ημιαγωγού CdSe και του υποστρώματος με τον προσανατολισμό. Παρατηρείται ότι ο ημιαγωγός CdSe κρυσταλλώνει στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη). Οι εντάσεις των κορυφών του υποστρώματος είναι πολύ μικρές. Το γεγονός αυτό και η μεγάλη ένταση της κορυφής του ημιαγωγού υποδεικνύουν ότι το πάχος της επικάλυψης είναι ικανοποιητικό. Από τη μορφή του διαγράμματος, μπορεί να συμπεραθεί ότι η κρυστάλλωση της επικάλυψης είναι εξαιρετική.

- Μικρογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)



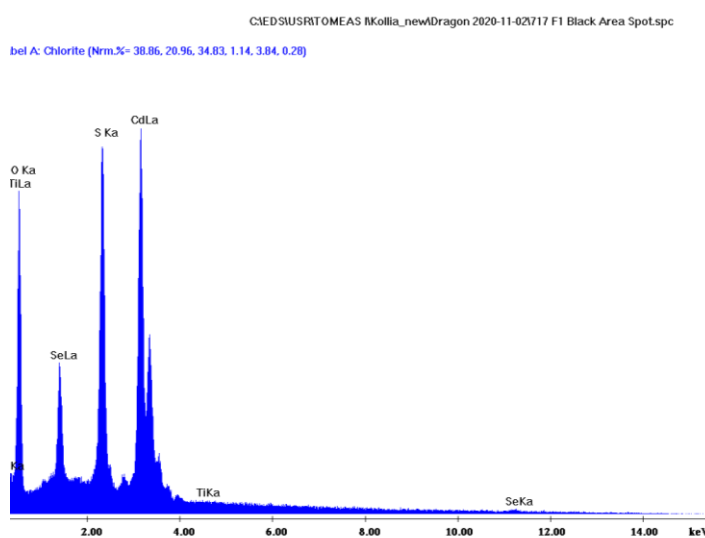
Εικόνα 6.11: Μικρογραφία SEM από το κέντρο του δείγματος (40×)



Εικόνα 6.12: Μικρογραφία SEM από την περιφέρεια του δείγματος (×1000)

- **Στοιχειακές αναλύσεις EDAX**

Στο κέντρο του δείγματος, διακρίνονται δυο περιοχές που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και πρέπει να αναλυθούν στοιχειακά.



Εικόνα 6.13 : Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.8: Περιεκτικότητα και αναλογία του δείγματος στο κέντρο του δείγματος

Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
O	15,8	35,86
S	6,35	7,09
Cd	35,8	19,35
Se	42,1	37,74
Σύνολο	100	100

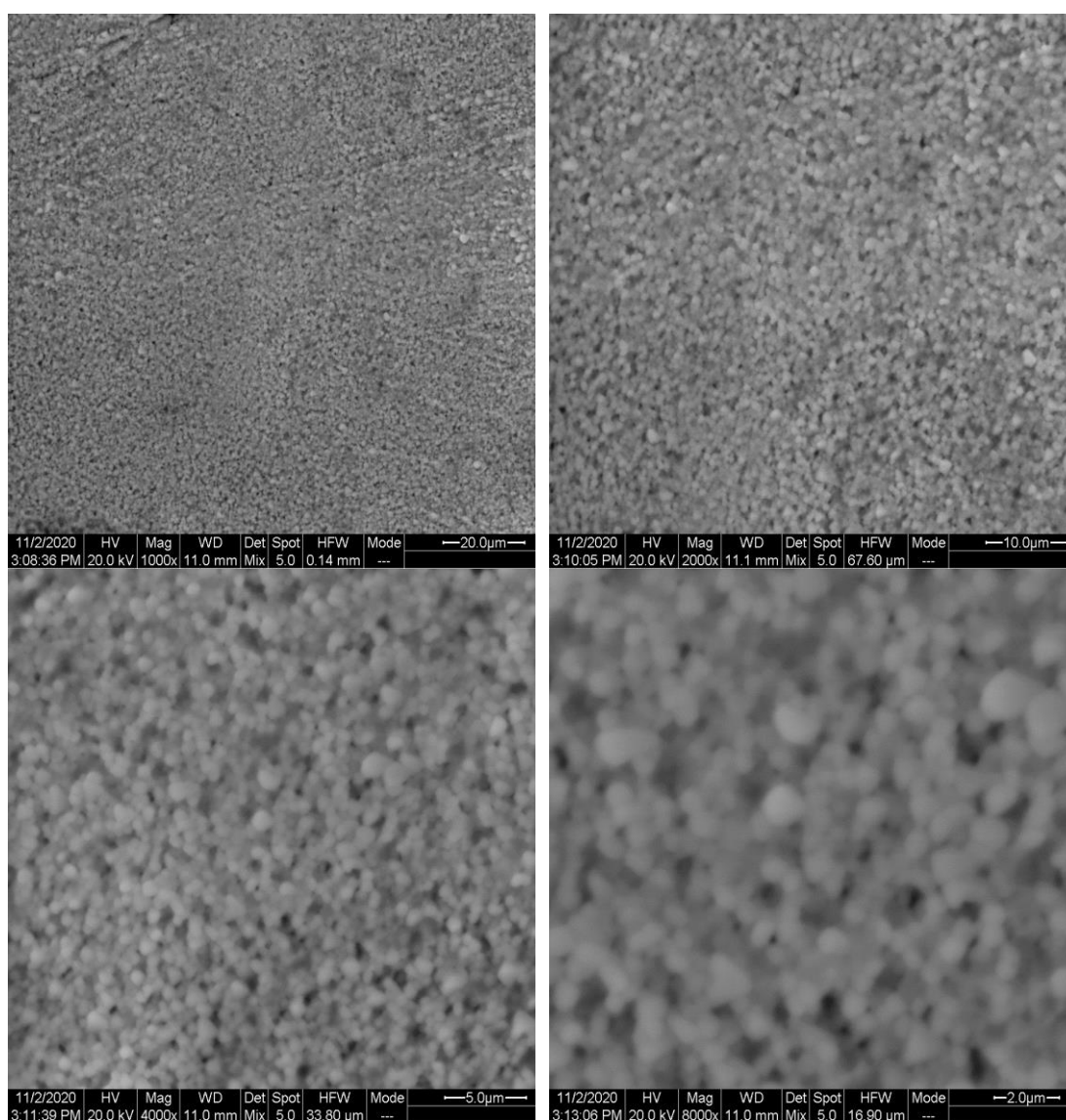
Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με την στοιχειακή ανάλυση στην περιφέρεια του δείγματος.

Πίνακας 6.9: Περιεκτικότητα και αναλογία στη περιφέρεια του δείγματος.

Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
O	4,50	17,24
S	2,06	3,91
Cd	25,7	22,8
Se	67,74	56,07
Σύνολο	100	100

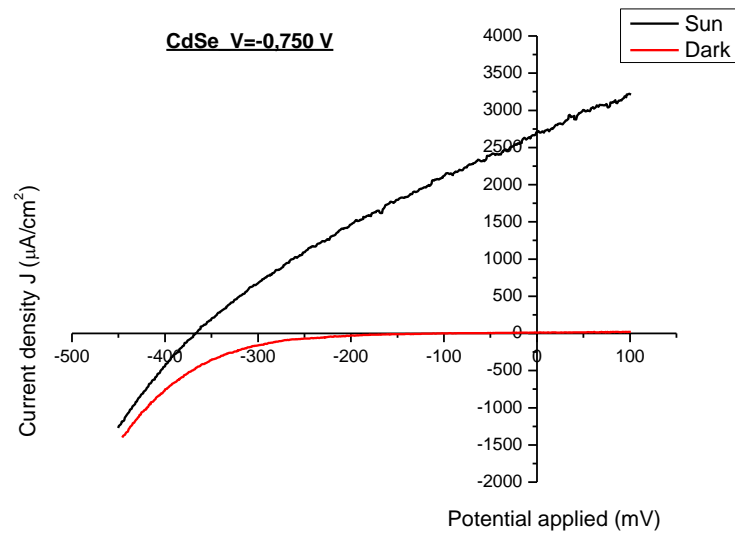
Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω στοιχειακές αναλύσεις των δυο περιοχών και τα δεδομένα του πίνακα, παρατηρείται ότι στο κέντρο του δείγματος, υπάρχει καλύτερη στοιχειομετρία Cd:Se συγκριτικά με τη περιφέρεια. Στο κέντρο του δείγματος, το σελήνιο υπερτερεί ελάχιστα έναντι του καδμίου. Οπότε μπορεί να συμπεραθεί ότι ο

σχηματισμός του ημιαγωγού ήταν επιτυχής στο κέντρο του δείγματος. Όμως, στην περιφέρεια του δείγματος, το σελήνιο υπερτερεί έναντι του καδμίου σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με το κέντρο του δείγματος. Αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη ελεύθερου σεληνίου στην επιφάνεια του δείγματος. Λόγω αυτής της υπεροχής του σεληνίου έναντι του καδμίου, ενδέχεται να υπάρχει αστοχία στον σχηματισμό του ημιαγωγού στην επιφάνεια του σεληνιούχου καδμίου. Όποτε μπορεί να παρατηρηθεί την ύπαρξη μιας ανομοιομορφίας στην επιφάνεια του υποστρώματος, καθώς ο ημιαγωγός σχηματίστηκε επιτυχώς στο κέντρο του δείγματος, ενώ στην περιφέρεια του υποστρώματος, υπάρχει αστοχία στον σχηματισμό του ημιαγωγού. Τα χημικά στοιχεία (θείο, οξυγόνο) εμφανίζονται σε μεγαλύτερη αναλογία στη μαύρη περιοχή, σε σχέση με τη γκρι περιοχή. Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το πάχος του επιστρώματος είναι ικανοποιητικό λόγω απουσίας του τιτανίου.



Εικόνα 6.14: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 1000$, $\times 2000$, $\times 4000$, $\times 8000$)

- Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα PEC



Διάγραμμα 6.7: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού ($1000 \text{ W}/\text{m}^2$) και σκότους δείγματος 3.

Πίνακας 6.10: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 3

V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	n (%)	FF
-367,43	2710,495	0,2985	0,2997

Παρακάτω παρατίθεται φωτογραφικό υλικό από τις ηλεκτροχημικές αποθέσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.

Ηλεκτροχημική απόθεση του ανόργανου ημιαγωγού CdSe



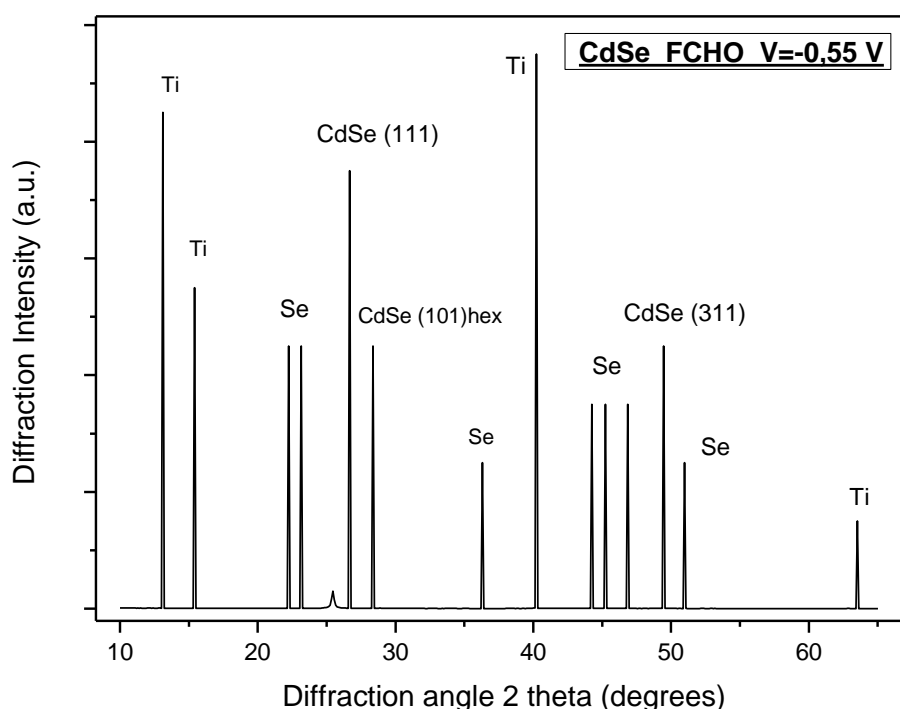
Εικόνα 6.15: Η επιφάνεια των δοκιμίων ύστερα από την απόθεση του ανόργανου ημιαγωγού CdSe

6.4 Ηλεκτρολυτική απόθεση ημιαγωγού CdSe παρουσία φερροκεναλδεύδης FCHO (υβριδικός ημιαγωγός CdSe – FCHO)

➤ Δείγμα 4: CdSe – FCHO, $V = -0,550 \text{ V}$, $t = 5760 \text{ sec}$

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά σε τιμή επιβαλλόμενου δυναμικού συνεχούς ρεύματος $V = -0,550 \text{ V}$. Η απόθεση διήρκησε 5760 sec.

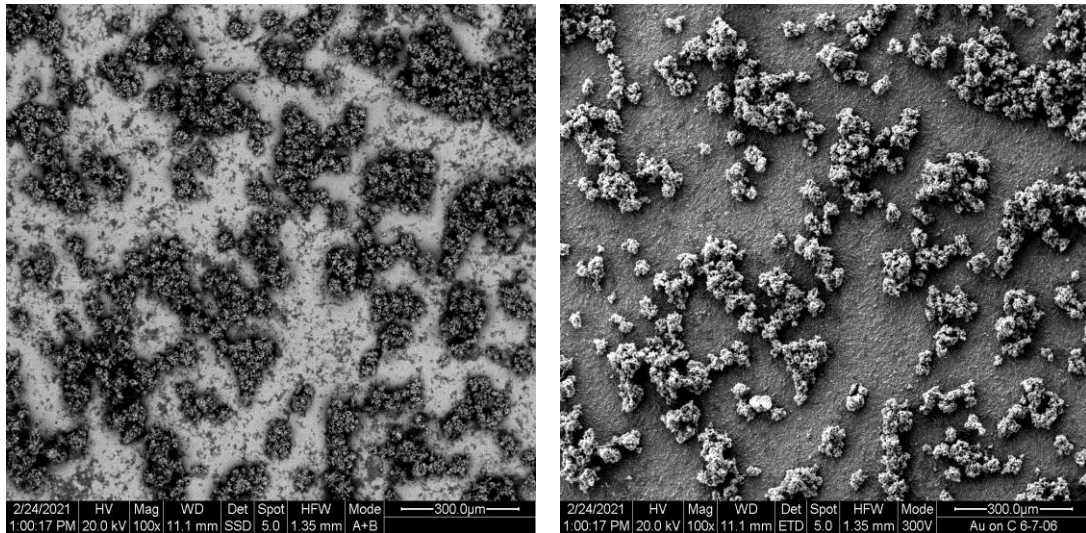
• **Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD)**



Διάγραμμα 6.8: Διάγραμμα XRD για απόθεση υβριδικού ημιαγωγού CdSe – FCHO με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -550 mV

Στο παραπάνω διάγραμμα, απεικονίζονται οι κορυφές του ημιαγωγού CdSe, του υποστρώματος του τιτανίου και ελεύθερου σεληνίου. Η δομή είναι κυβική με τάσεις προς την εξαγωνική δομή. Η ένταση της κορυφής (111) είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την κορυφή (111)/(00.2). Οπότε οι εντάσεις του ημιαγωγού είναι σχετικά μικρές. Υπάρχουν αρκετές κορυφές ελεύθερου σεληνίου. Η εμφάνιση αρκετών κορυφών ελεύθερου σεληνίου μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το εφαρμοζόμενο δυναμικό βρίσκεται κοντά στην περιοχή απόθεσης του (πριν το «πλατώ»). Επίσης, εμφανίζονται κορυφές τιτανίου μεγάλης έντασης. Αυτό συμβαίνει διότι το πάχος της επικάλυψης δεν είναι το επιθυμητό εξαιτίας της χαμηλής τιμής του δυναμικού. Από τη μορφή του διαγράμματος, μπορεί να συμπεραθεί ότι η επικάλυψη είναι κρυσταλλική.

• **Μικρογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)**

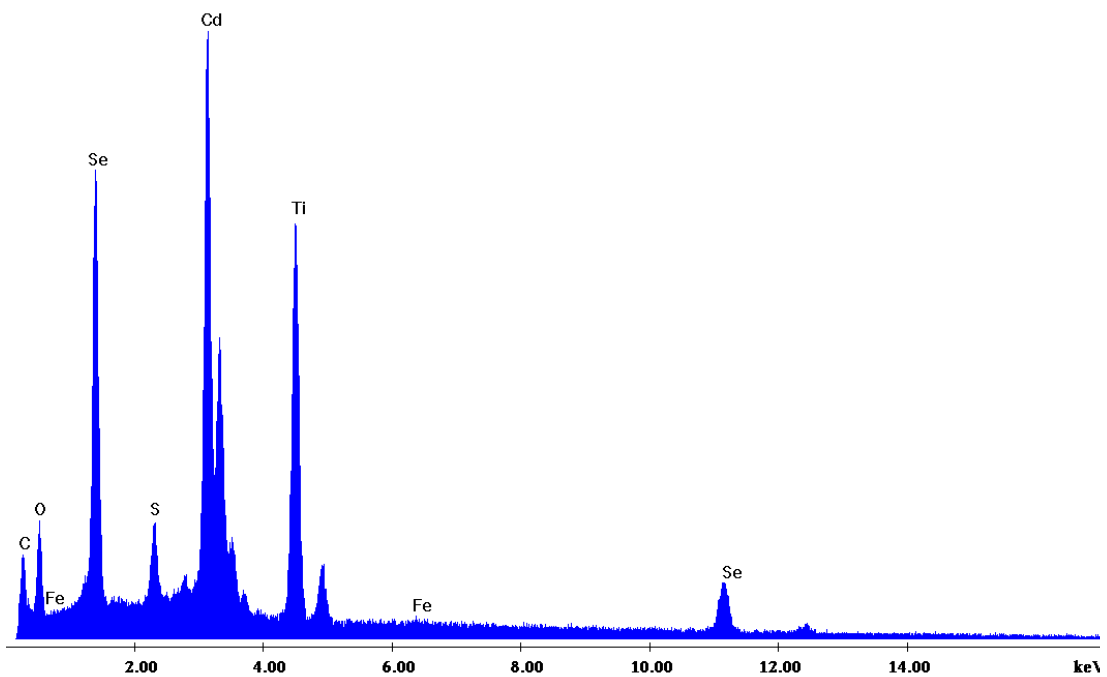


Εικόνα 6.16: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος (×100)

- Στοιχειακές αναλύσεις

C:\EDS\USR\TOMEAS IKollia_new\Dragon1721 F1.spc

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



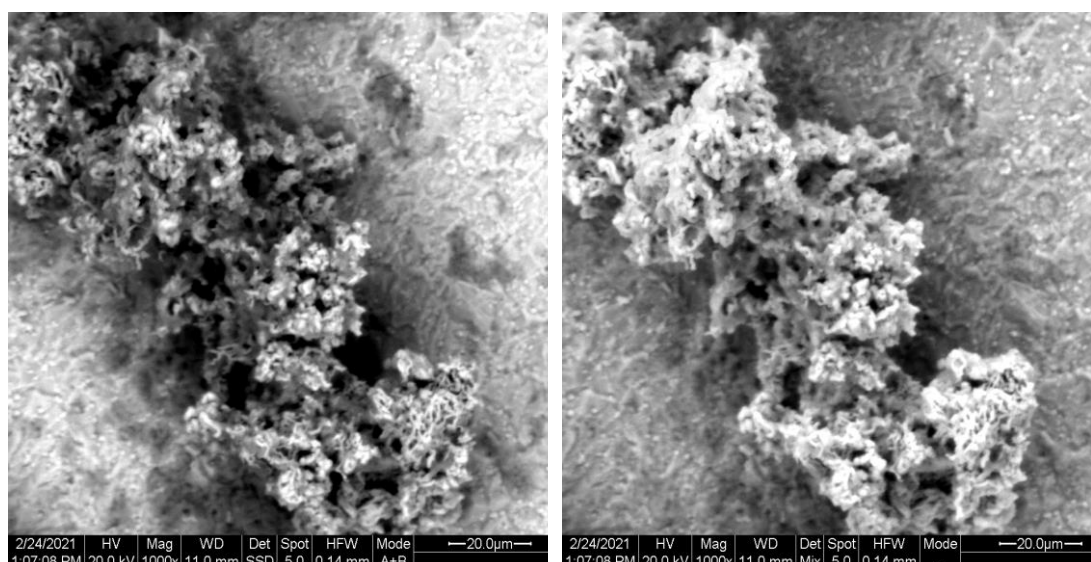
Εικόνα 6.17: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.11: Περιεκτικότητα και αναλογία στην επιφάνεια του δείγματος

Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
-----------------	-----	-----

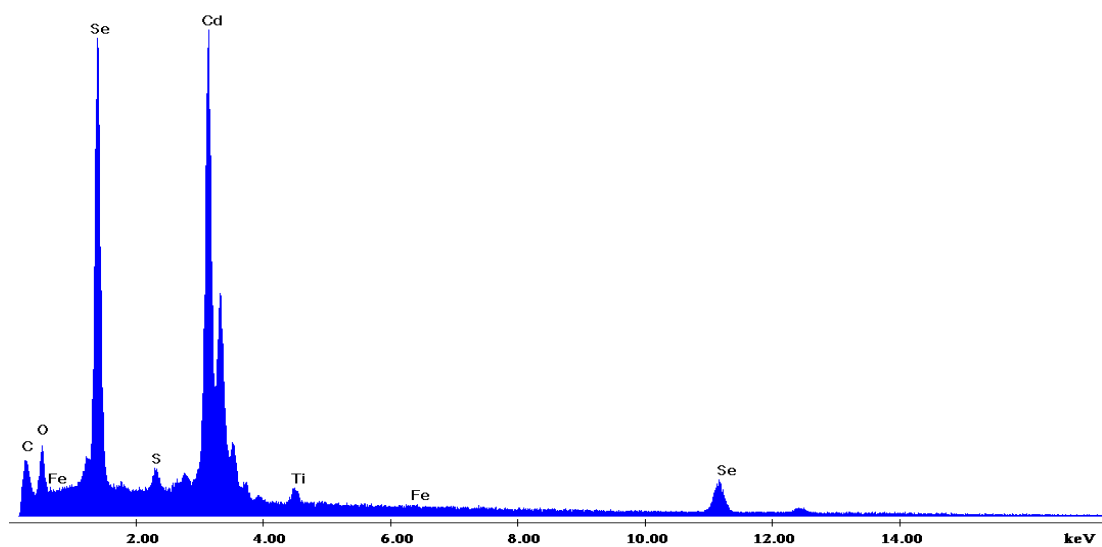
C	7,86	26,37
O	12,62	31,76
S	1,94	2,43
Cd	38,47	13,79
Ti	16,93	14,24
Fe	0,4	0,29
Se	21,78	11,11
Σύνολο	100	100

Από την παραπάνω στοιχειακή ανάλυση EDAX και τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, φαίνεται ότι υπάρχει σχετική συμμετρία μεταξύ του καδμίου και του σεληνίου. Το απόθεμα εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κάδμιο. Η εμφάνιση μεγάλου ποσοστού περιεκτικότητας τιτανίου υποδηλώνει ότι το πάχος του επιστρώματος δεν είναι ικανοποιητικό όπως φαίνεται άλλωστε και στο παραπάνω διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (Διάγραμμα 6.8). Επίσης, η παρουσία του σιδήρου και του άνθρακα αποδεικνύει την ύπαρξη του οργανικού τμήματος του ημιαγωγού.



Εικόνα 6.18: Μικρογραφίες SEM από την περιφέρεια του δείγματος (×1000)

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

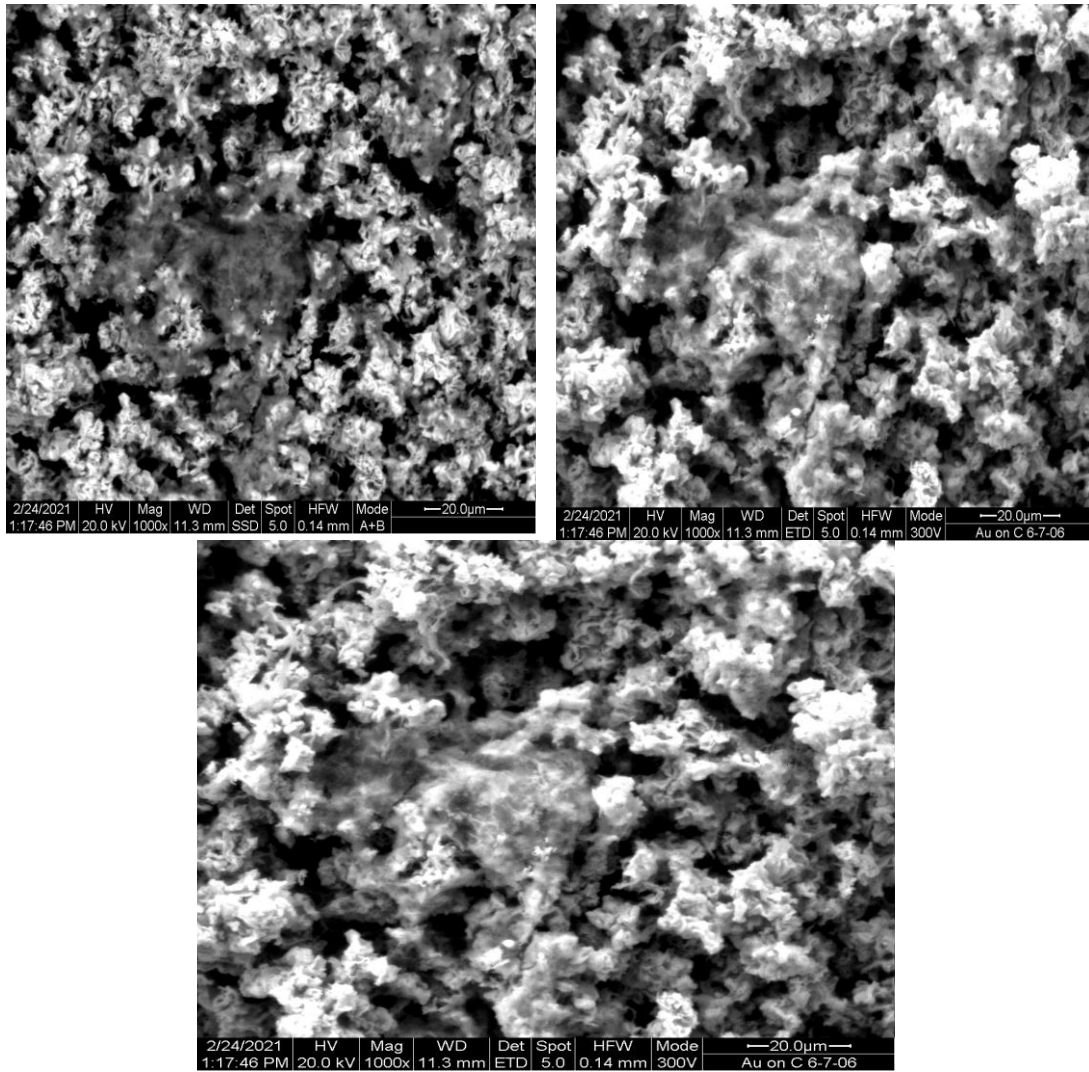


Εικόνα 6.19: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

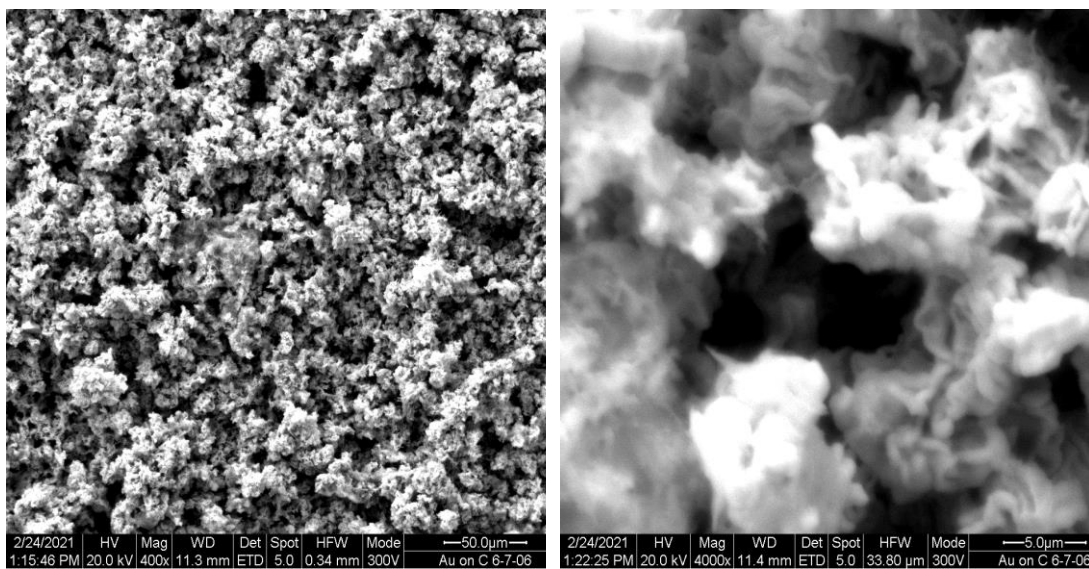
Πίνακας 6.12: Περιεκτικότητα και αναλογία στην περιφέρεια του δείγματος

Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
C	4,38	18,01
O	6,37	19,64
S	0,74	1,14
Cd	34,27	15,05
Ti	23,98	30,98
Fe	0,27	0,24
Se	30,00	14,94
Σύνολο	100	100

Από την παραπάνω στοιχειακή ανάλυση EDAX και τα δεδομένα του πίνακα, φαίνεται ότι υπάρχει σχετική στοιχειομετρική μεταξύ του καδμίου και του σεληνίου. Το απόθεμα εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κάδμιο. Η εμφάνιση μεγάλου ποσοστού περιεκτικότητας τιτανίου υποδηλώνει ότι το πάχος του επιστρώματος δεν είναι ικανοποιητικό. Επίσης, η παρουσία του σιδήρου και του άνθρακα υποδηλώνει την ύπαρξη του οργανικού τμήματος του ημιαγωγού.

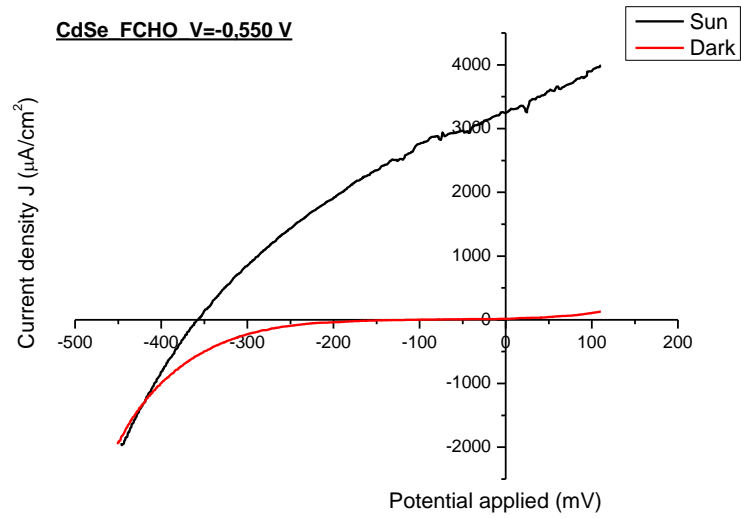


Εικόνα 6.20: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 1000$)



Εικόνα 6.21: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 400$, $\times 4000$)

- Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα PEC



Διάγραμμα 6.9: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m^2) και σκότους του δείγματος 4.

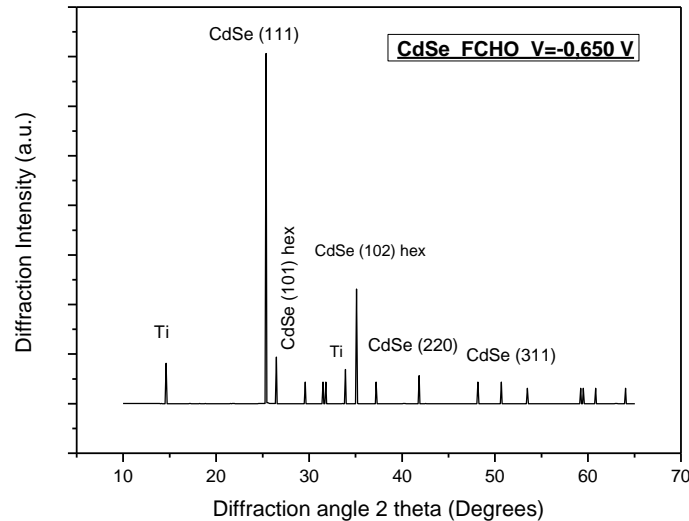
Πίνακας 6.13: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 4

V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu\text{A/cm}^2$)	n (%)	FF
-357,317	3245,411	0,39	0,33241

➤ **Δείγμα 5: CdSe – FCHO, $V = -0,650$ V, $t = 2820$ sec**

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά σε τιμή επιβαλλόμενου δυναμικού συνεχούς ρεύματος $V = -0,650$ V. Η απόθεση διήρκησε 2820 sec.

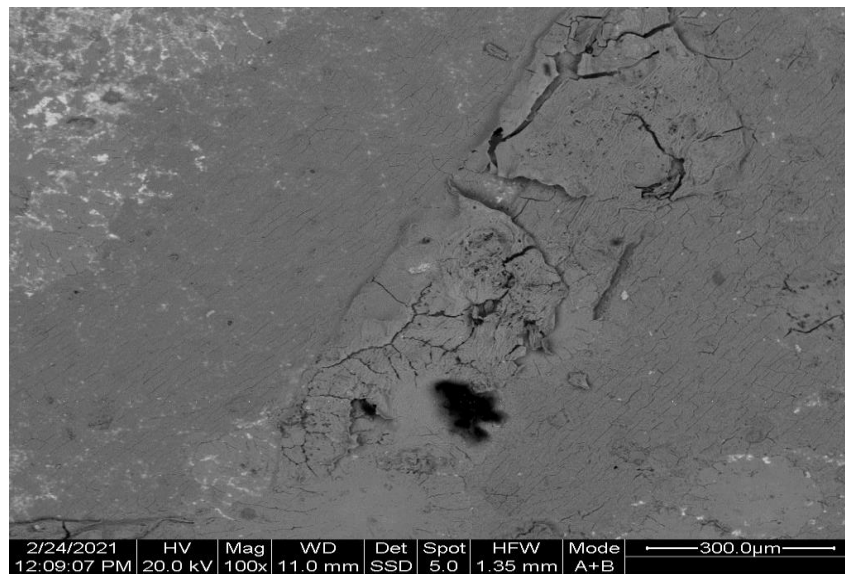
• **Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD)**



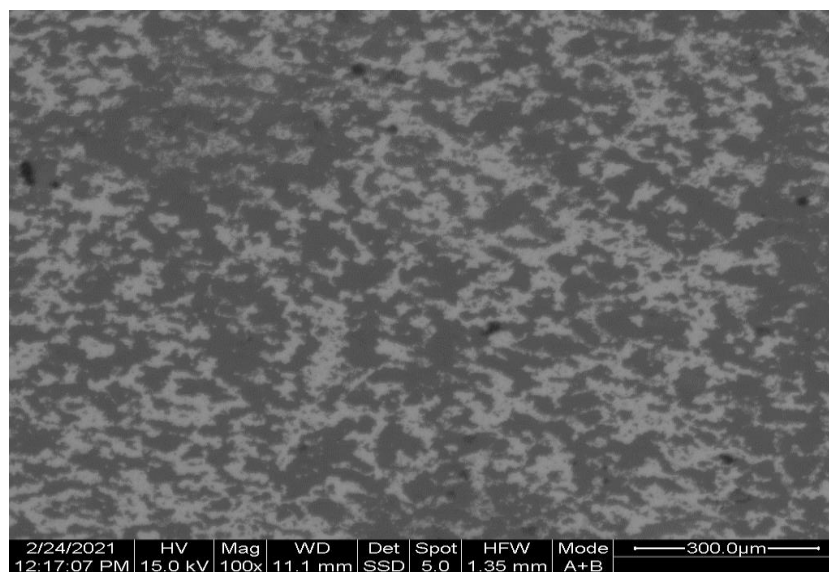
Διάγραμμα 6.10: Διάγραμμα XRD για απόθεση υβριδικού ημιαγωγού CdSe – FCHO με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -650 mV

Στο παραπάνω διάγραμμα, απεικονίζονται οι κορυφές του ημιαγωγού CdSe και του υποστρώματος με τον προσανατολισμό. Παρατηρείται ότι ο ημιαγωγός CdSe κρυσταλλώνει στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη). Η ένταση της κορυφής (111) είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τις υπόλοιπες. Οι εντάσεις των κορυφών του υποστρώματος, που έχουν εντοπιστεί από το περιθλασίμετρο ακτίνων X, είναι σχετικά μικρές. Το γεγονός αυτό και η μεγάλη ένταση της κορυφής του ημιαγωγού υποδεικνύουν ότι το πάχος της επικάλυψης είναι ικανοποιητικό. Από τη μορφή του διαγράμματος, προκύπτει ότι η κρυστάλλωση της επικάλυψης είναι πολύ καλή.

- Μικρογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

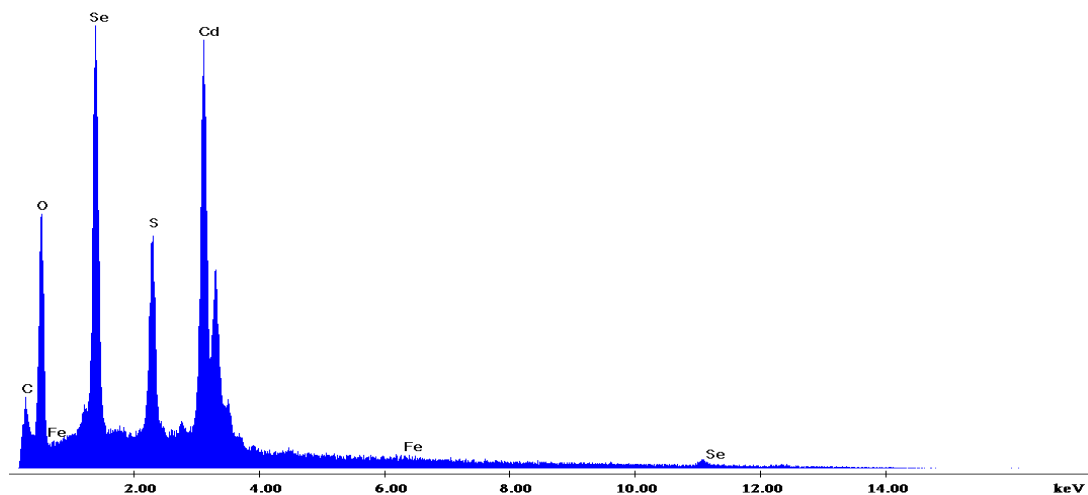


Εικόνα 6.22: Μικρογραφία SEM από την επιφάνεια του δείγματος (×100)



Εικόνα 6.23: Μικρογραφία SEM από την επιφάνεια του δείγματος (×100)

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

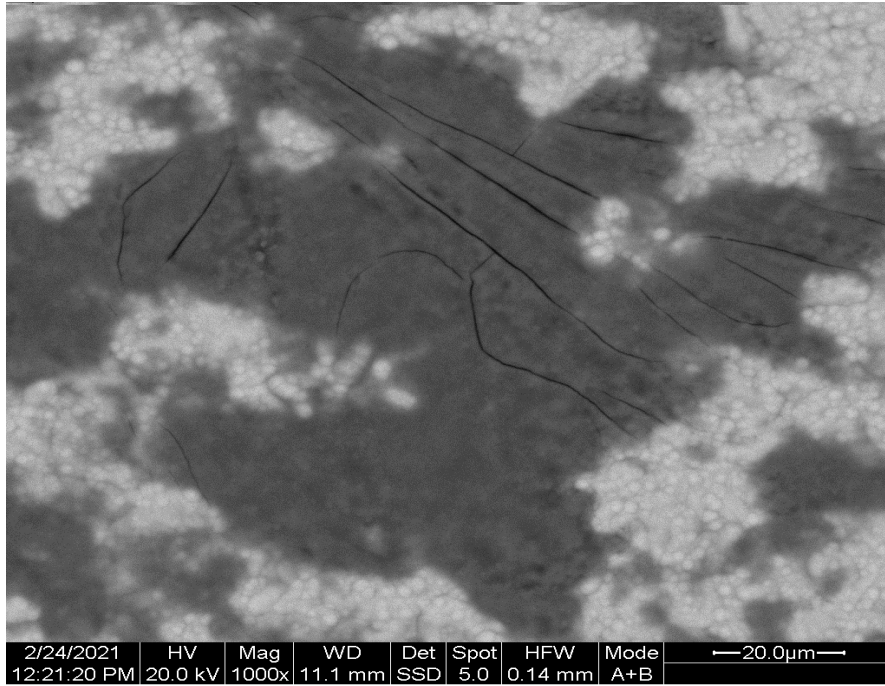


Εικόνα 6.24: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.14: Περιεκτικότητα και αναλογία στην επιφάνεια του δείγματος

Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
C	6,64	18,3
O	26,58	55,01
S	6,83	7,05
Cd	45,13	13,3
Fe	0,72	0,43
Se	14,09	5,91
Σύνολο	100	100

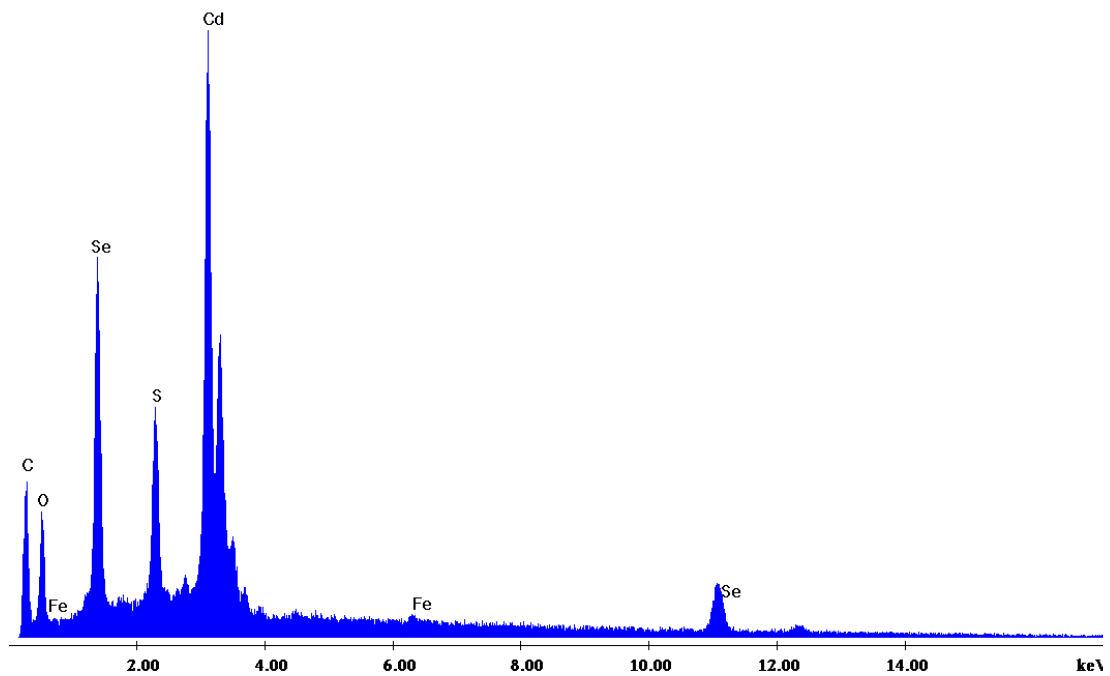
Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX, παρατηρείται ότι υπάρχει σχετική στοιχειομετρία μεταξύ του καδμίου και του σεληνίου στην επιφάνεια του δείγματος. Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, το κάδμιο υπερτερεί έναντι του σεληνίου. Από την στοιχειακή ανάλυση, παρατηρείται ότι η απουσία τιτανίου υποδηλώνει ότι το πάχος του επιστρώματος είναι ικανοποιητικό. Η ύπαρξη σιδήρου και άνθρακα οφείλεται στο οργανικό τμήμα του ημιαγωγού, τη φερροκεναλδεΐδη.



Εικόνα 6.25: Μικρογραφία SEM από την επιφάνεια του δείγματος (×1000)

C:\EDS\USR\TOMEAS\IKollia_new\Dragon1720 F3 Black Spot.spc

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

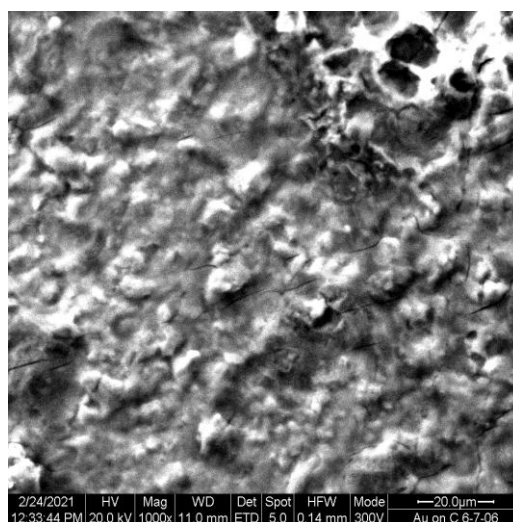
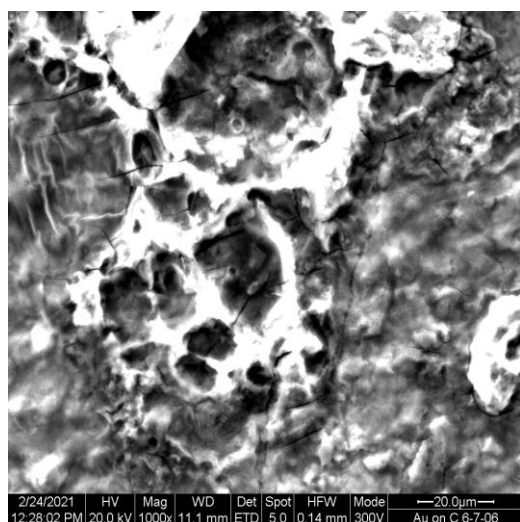


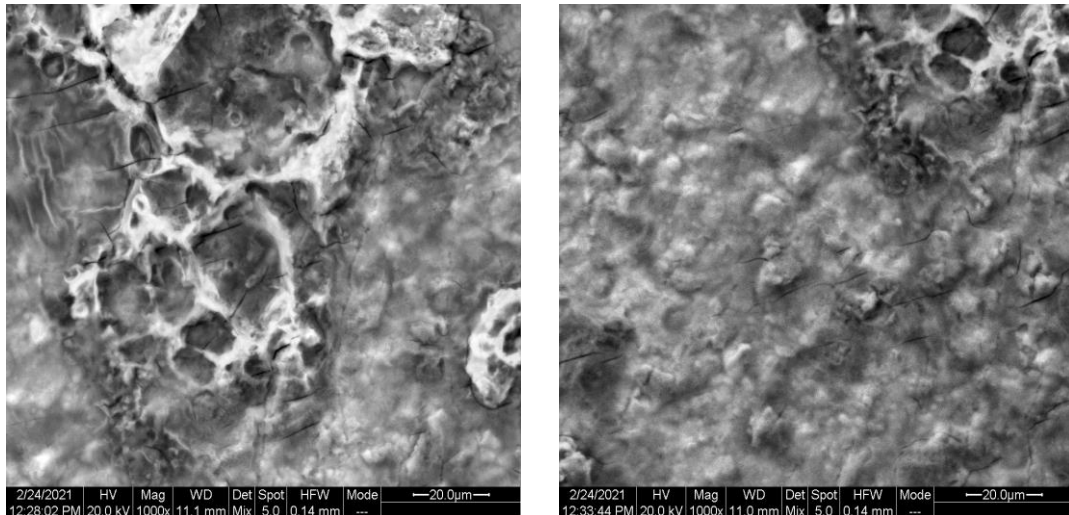
Εικόνα 6.26: Στοιχειακή ανάλυση στην περιφέρεια του δείγματος

Πίνακας 6.15: Περιεκτικότητα και αναλογία στην περιφέρεια του δείγματος

Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
C	13,19	42,82
O	12,25	30,11
S	4,86	4,87
Cd	44,30	13,70
Fe	0,61	0,33
Se	24,79	8,17
Σύνολο	100	100

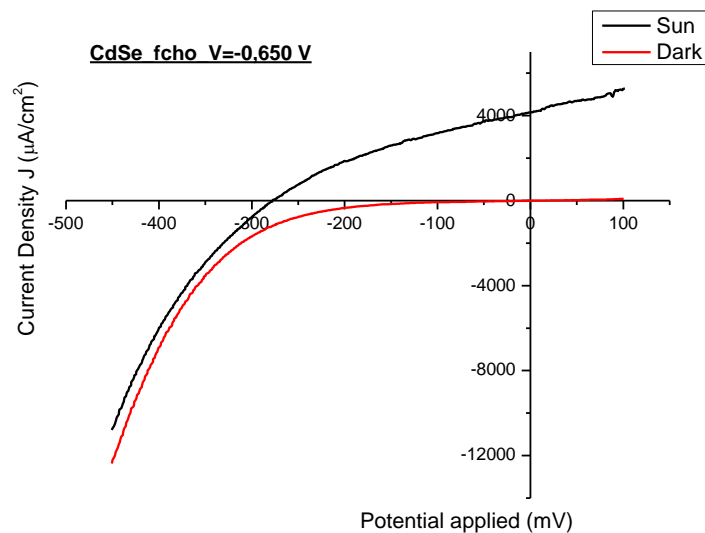
Σύμφωνα με την παραπάνω στοιχειακή ανάλυση, η περιεκτικότητα σε κάδμιο είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την περιεκτικότητα του σεληνίου. Η διαφορά στις περιεκτικότητες ανάμεσα στο κάδμιο και στο σελήνιο δεν είναι τόσο μεγάλη όσο φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα της στοιχειακής ανάλυσης. Οπότε δεν μπορεί να συμπεραθεί ότι ο ημιαγωγός δεν έχει σχηματιστεί επιτυχώς. Σύμφωνα με την παραπάνω στοιχειακή ανάλυση, η εμφάνιση του σιδήρου και του άνθρακα στην στοιχειακή ανάλυση οφείλεται στην ύπαρξη του οργανικού τμήματος του ημιαγωγού (φερροκεναλδεΐδη). Ειδικότερα, η εμφάνιση του σιδήρου είναι ενθαρρυντικό αποτέλεσμα της πειραματικής διαδικασίας.





Εικόνα 6.27: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 1000$)

- Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα (PEC)



Διάγραμμα 6.11: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m^2) και σκότους του δείγματος 5.

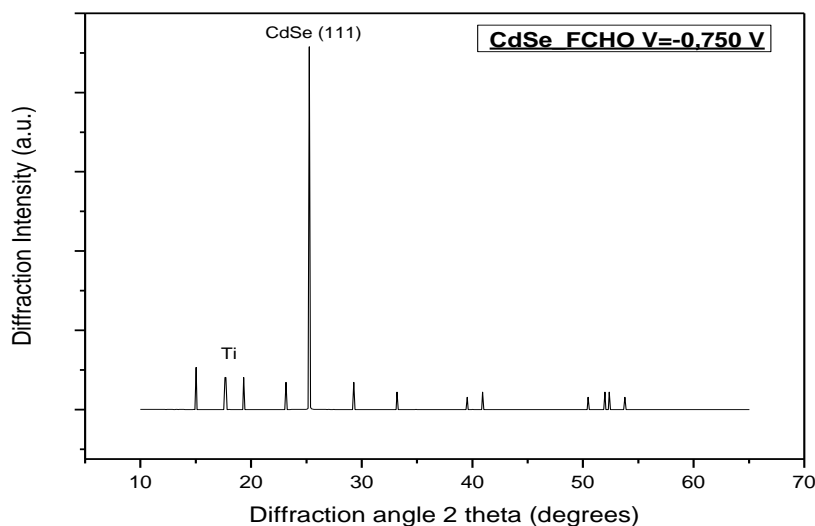
Πίνακας 6.16: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 5

V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	n (%)	FF
-277,75	4152,265	0,40	0,341

➤ **Δείγμα 6: CdSe – FCHO, $V = -0,750\text{ V}$, $t = 900\text{ sec}$**

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά σε τιμή επιβαλλόμενου δυναμικού συνεχούς ρεύματος $V = -0,750\text{ V}$. Η απόθεση διήρκησε 900 sec .

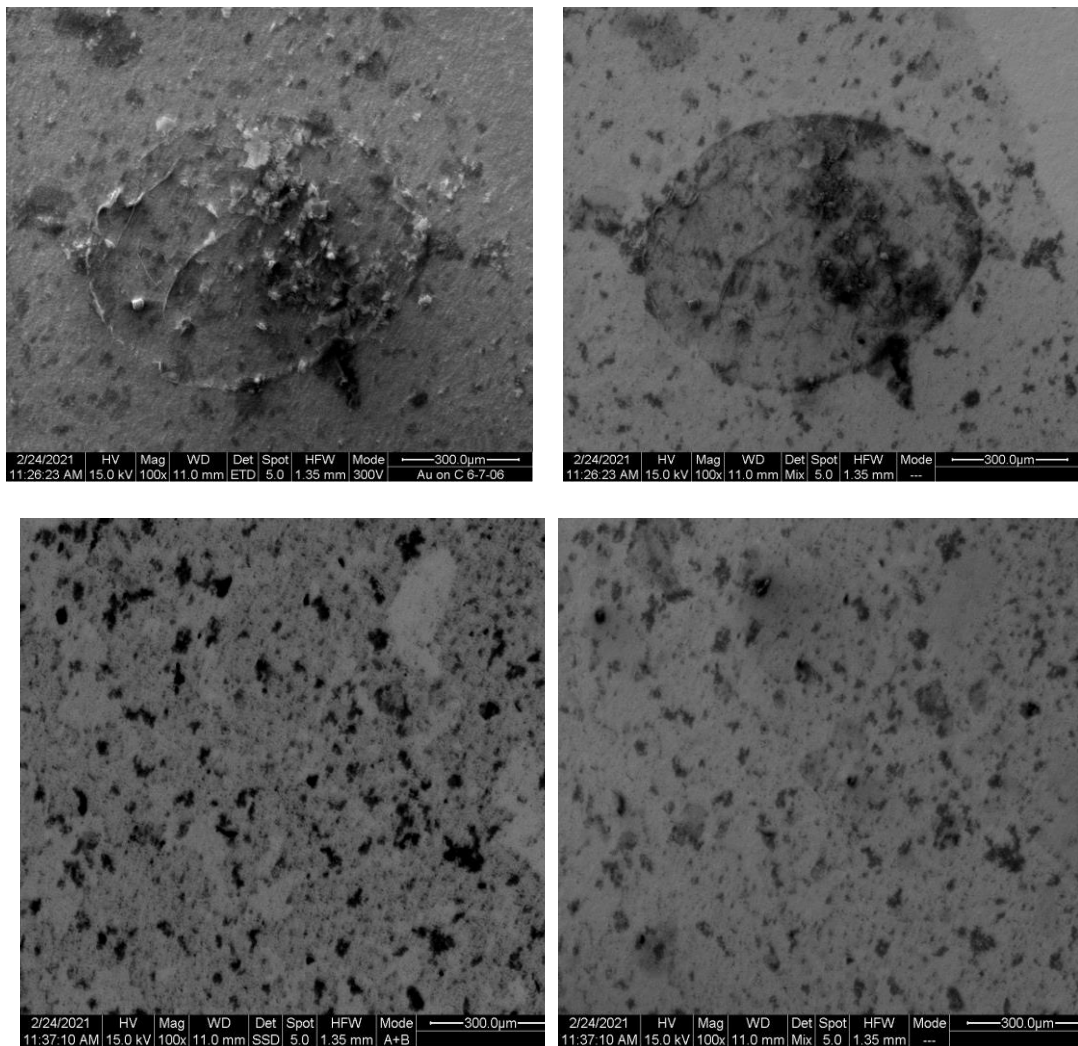
• **Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD)**



Διάγραμμα 6.12: Διάγραμμα XRD για απόθεση υβριδικού ημιαγωγού CdSe – FCHO με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -750 mV

Στο παραπάνω διάγραμμα, απεικονίζονται οι κορυφές του ημιαγωγού του σεληνιούχου καδμίου CdSe και μικρής έντασης κορυφές του υποστρώματος του τιτανίου με τον προσανατολισμό. Παρατηρείται ότι ο ημιαγωγός του σεληνιούχου καδμίου CdSe κρυσταλλώνει στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη). Το γεγονός αυτό και η μεγάλη ένταση της κορυφής του ημιαγωγού υποδεικνύουν ότι το πάχος της επικάλυψης είναι ικανοποιητικό. Σε σχέση με το προηγούμενο διάγραμμα, μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι εντάσεις του υποστρώματος είναι μικρότερες σε αυτό λόγω του υψηλότερου δυναμικού. Αυτό σημαίνει ότι έχει πραγματοποιηθεί καλύτερη εναπόθεση σε σχέση με το προηγούμενο διάγραμμα και αυτό θα αποδειχθεί και από τις φωτοηλεκτροχημικές παραμέτρους. Από τη μορφή του διαγράμματος, διαπιστώνεται ότι η κρυστάλλωση της επικάλυψης είναι εξαιρετική.

- Μικρογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

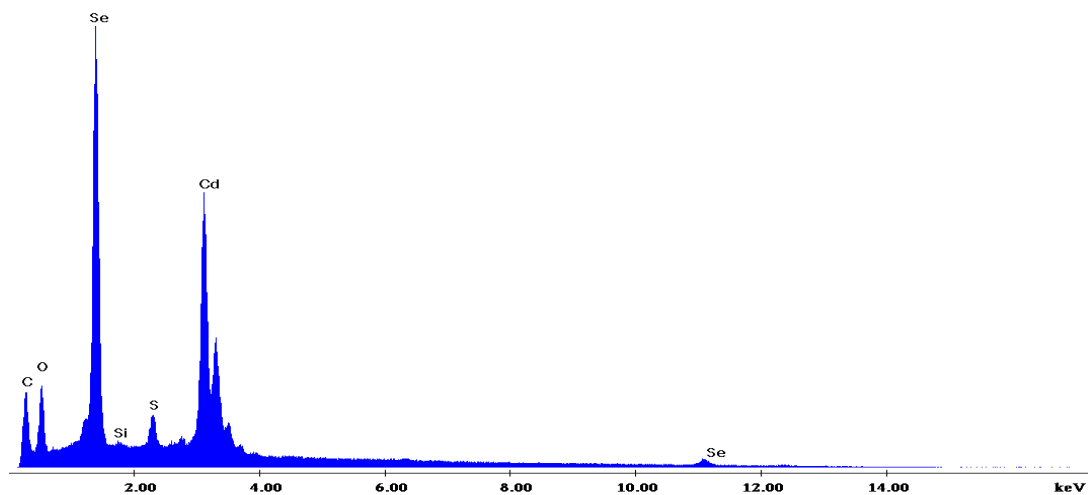


Εικόνα 6.28: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος (×100)

- **Στοιχειακές αναλύσεις EDAX**

C:\EDS\USR\TOMEAS\Kollia_new\Dragon\719 F1.spc

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

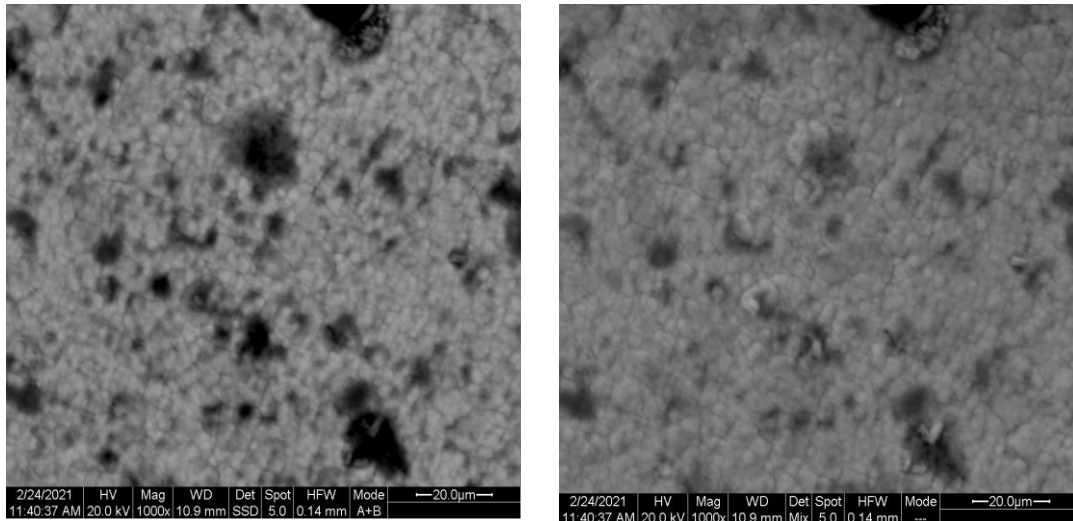


Εικόνα 6.29: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.17: Περιεκτικότητα και αναλογία στο κέντρο του δείγματος

Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
C	10,14	36,79
O	8,69	23,68
S	1,39	1,89
Cd	40,28	15,62
Se	39,5	22,01
Σύνολο	100	100

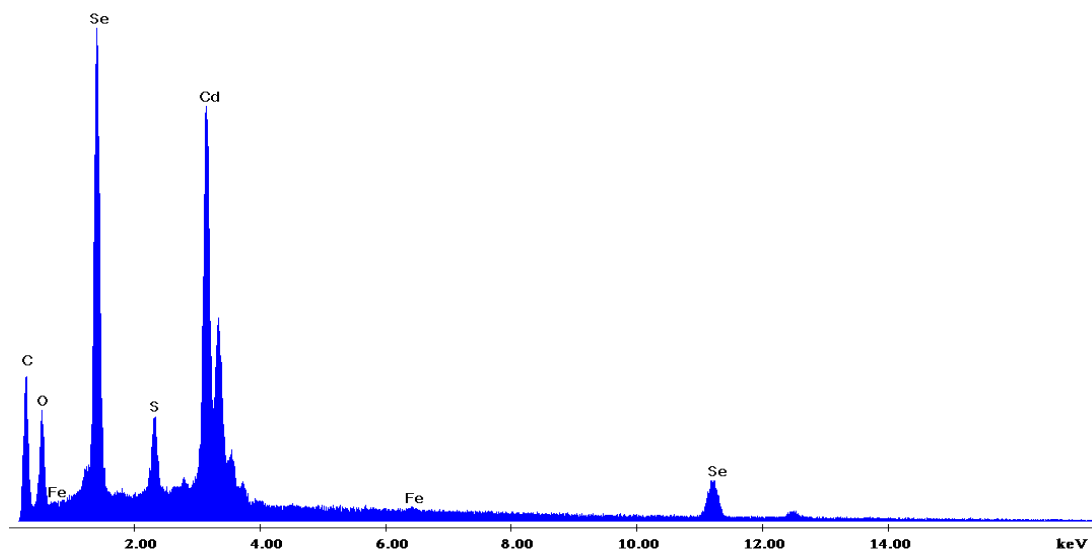
Λαμβάνοντας υπόψη την παραπάνω στοιχειακή ανάλυση του δείγματος, παρατηρείται ότι υπάρχει σχετική στοιχειομετρία μεταξύ καδμίου και σεληνίου. Λόγω του διαγράμματος XRD (ύπαρξη πολύ μικρών κορυφών) και τη στοιχειακή ανάλυση, ενδέχεται να υπάρχει μικρή ποσότητα ελεύθερου σεληνίου στην επιφάνεια του δείγματος. Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, παρατηρείται ότι δεν υπάρχει ελεύθερο σελήνιο στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο ημιαγωγός σχηματίστηκε επιτυχώς. Τα χημικά στοιχεία (θείο, οξυγόνο, άνθρακας) εμφανίζονται σε μικρότερη αναλογία. Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το πάχος του επιστρώματος είναι ικανοποιητικό λόγω απουσίας του τιτανίου. Η εμφάνιση του αυξημένου ποσοστού άνθρακα οφείλεται στην παρουσία της φερροκεναλδεΐδης, η οποία είναι το οργανικό τμήμα του υβριδικού ημιαγωγού.



Εικόνα 6.30: Μικρογραφίες SEM από την περιφέρεια της επιφάνειας του δείγματος (×1000)

C:\EDS\USR\TOMEAS \Kollia_new\Dragon\719 F3 Black Spot 2.spc

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

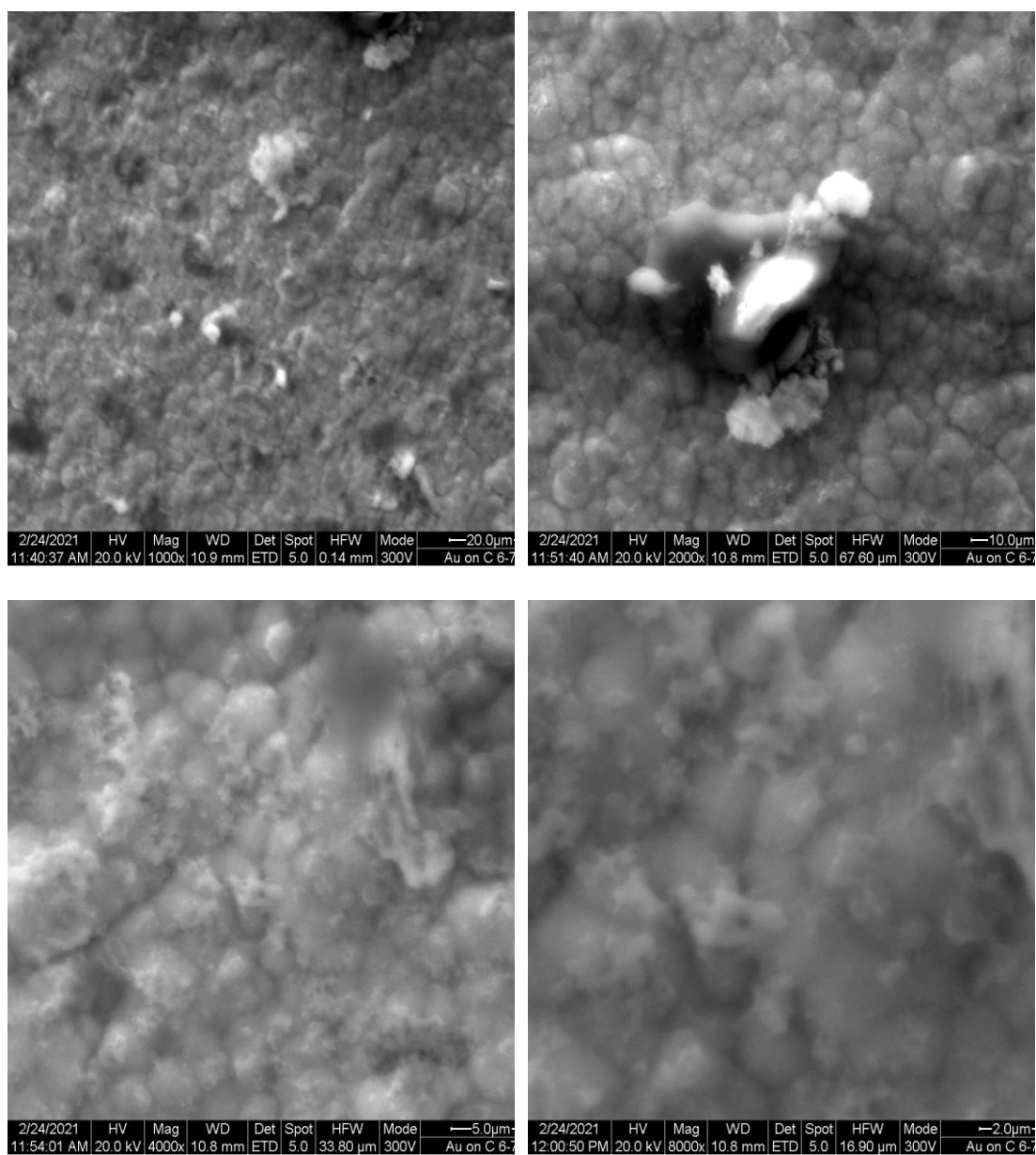


Εικόνα 6.31: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.18: Περιεκτικότητα και αναλογία στην περιφέρεια του δείγματος

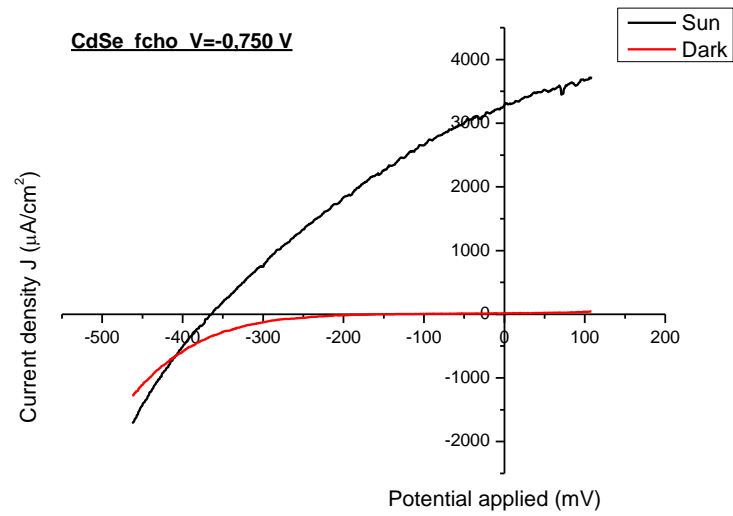
Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
C	20,14	51,39
O	13,26	25,4
S	2,54	2,43
Cd	35,94	9,8
Fe	0,36	0,2
Se	27,76	10,77
Σύνολο	100	100

Λαμβάνοντας υπόψη την παραπάνω στοιχειακή ανάλυση του δείγματος, παρατηρείται ότι υπάρχει σχετική στοιχειομετρία μεταξύ καδμίου και σεληνίου. Ο σχηματισμός του ημιαγωγού ήταν επιτυχής. Τα χημικά στοιχεία (θείο, οξυγόνο, άνθρακας) εμφανίζονται σε μικρότερη αναλογία. Η εμφάνιση του θείου και του οξυγόνου μπορεί να οφείλεται είτε στο αρχικό διάλυμα είτε στη ρύθμιση του pH. Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το πάχος του επιστρώματος είναι ικανοποιητικό λόγω απουσίας του τιτανίου. Η εμφάνιση του άνθρακα οφείλεται στην παρουσία της φερροκεναλδεΐδης, η οποία είναι το οργανικό τμήμα του υβριδικού ημιαγωγού. Η εμφάνιση μικρού ποσοστού σιδήρου υποδηλώνει την ύπαρξη της φερροκεναλδεΐδης. Η εμφάνιση αυτού του ποσοστού είναι ενθαρρυντικό αποτέλεσμα.



Εικόνα 6.32: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 1000$, $\times 2000$, $\times 4000$, $\times 8000$)

- Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα PEC

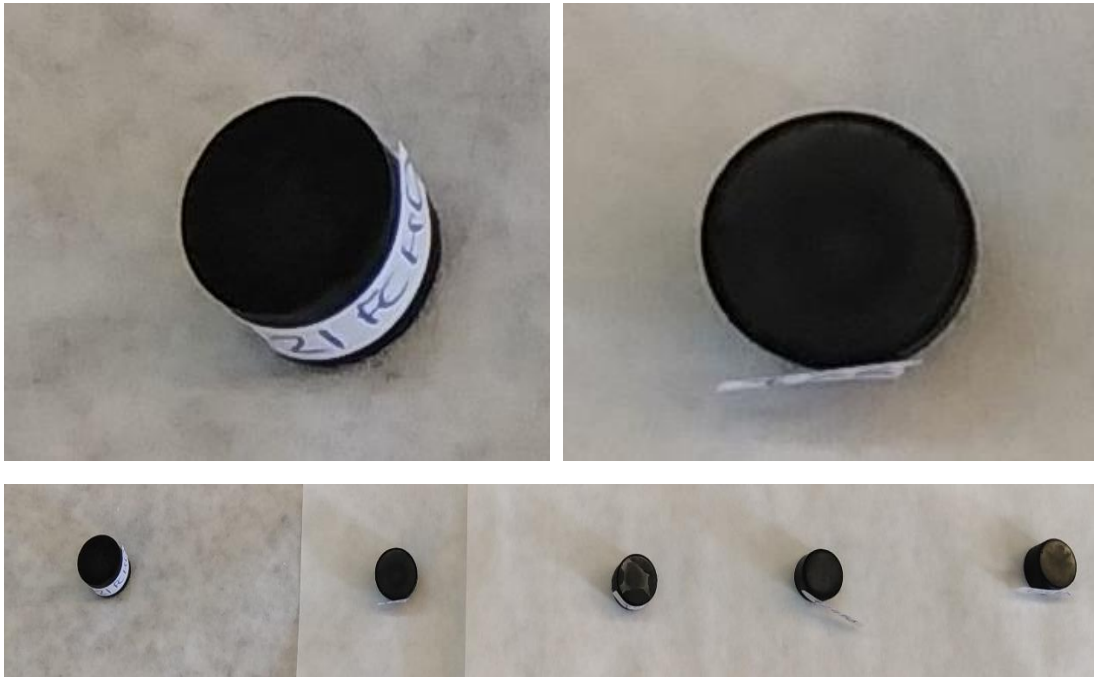


Διάγραμμα 6.13: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m^2) και σκότους του δείγματος 6.

Πίνακας 6.19: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 6

V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu\text{A/cm}^2$)	n (%)	FF
-363,852	3281,823	0,37	0,3081

Παρακάτω παρατίθεται φωτογραφικό υλικό από τις ηλεκτροχημικές αποθέσεις του ανόργανου ημιαγωγού CdSe παρουσία φερροκεναλδεΐδης.



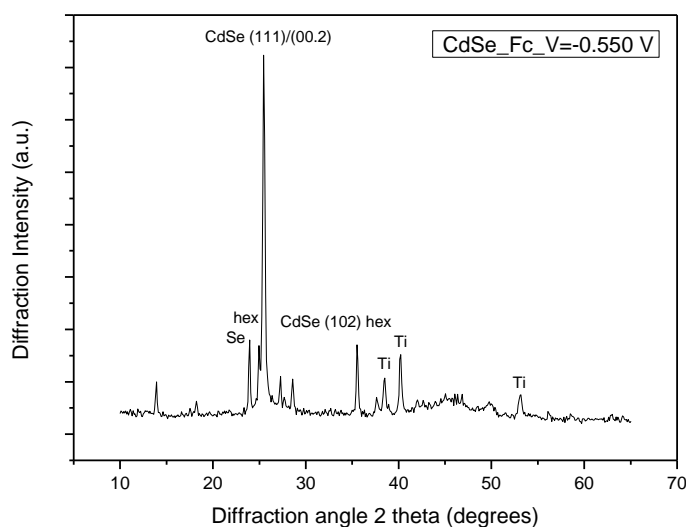
Εικόνα 6.33: Η επιφάνεια των δοκιμίων ύστερα από την ηλεκτροχημική απόθεση του ανόργανου ημιαγωγού CdSe παρουσία φερροκεναλδεΐδης

6.5 Ηλεκτρολυτική απόθεση ημιαγωγού CdSe παρουσία φερροκενίου fc (υβριδικός ημιαγωγός CdSe – Fc)

➤ Δείγμα 7: CdSe – Fc, $V = -0,550$ V, $t = 2460$ sec

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά σε τιμή επιβαλλόμενου δυναμικού συνεχούς ρεύματος $V = -0,550$ V. Η απόθεση διήρκησε 2460 sec.

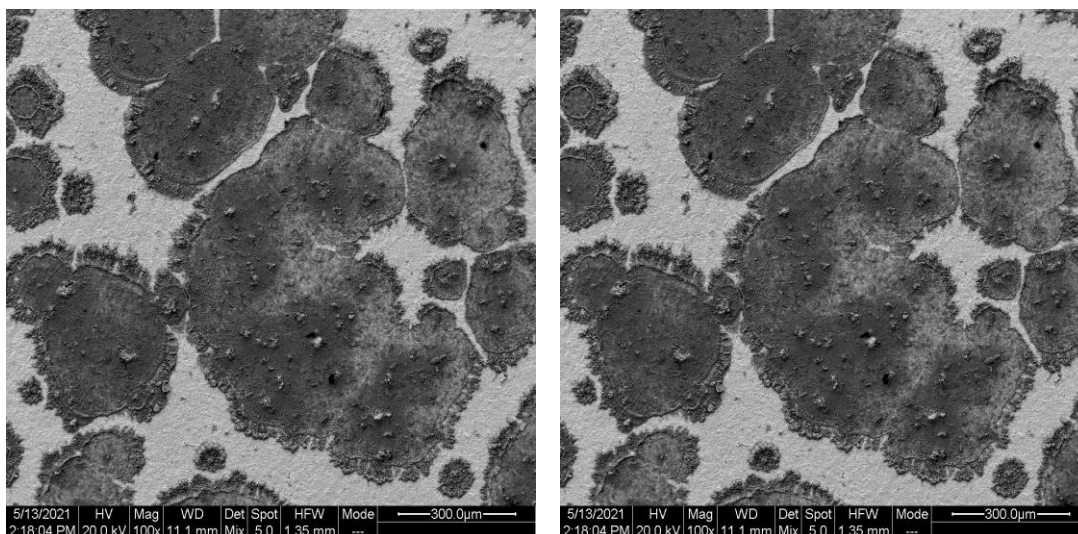
- **Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD)**



Διάγραμμα 6.14: Διάγραμμα XRD για απόθεση υβριδικού ημιαγωγού CdSe – Fc με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -550 mV

Στο παραπάνω διάγραμμα, εμφανίζονται οι κορυφές του σεληνιούχου καδμίου CdSe, του σεληνίου και του τιτανίου. Το σεληνιούχο κάδμιο CdSe κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα με τάσεις μετατροπής προς την εξαγωνική δομή. Οι κορυφές του σεληνίου σηματοδοτούν την ύπαρξη ελεύθερου σεληνίου. Η ύπαρξη του σεληνίου δεν ήταν αναμενόμενη. Επίσης, εμφανίζονται κορυφές τιτανίου. Αυτό σημαίνει ότι το πάχος της επικάλυψης είναι λεπτό. Από τη μορφή του διαγράμματος, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η επικάλυψη είναι άμορφη.

- Μικρογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

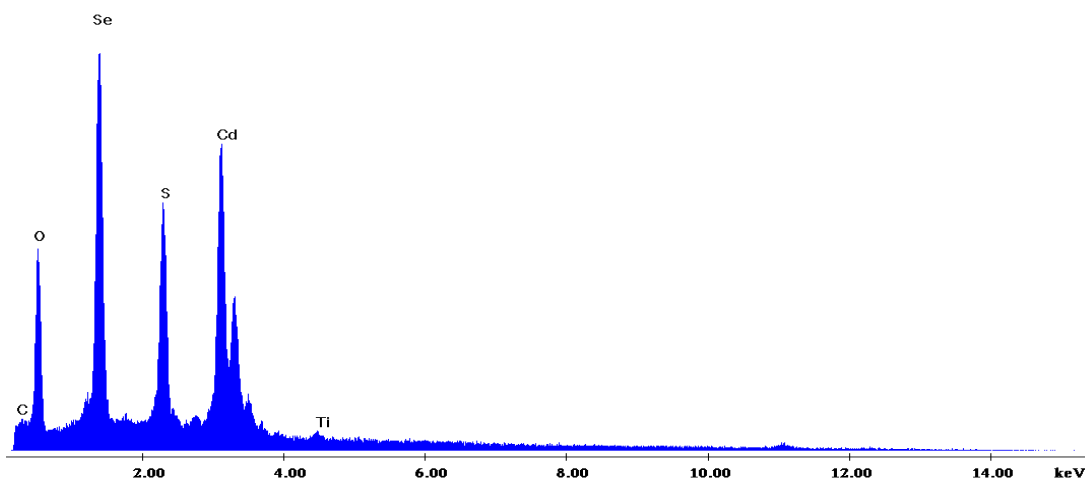


Εικόνα 6.34: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος (×100)

- Στοιχειακές αναλύσεις

C:\EDS\USR\TOMEAS\IKollia_new\Dragon 2021-05-13\729 F1.spc

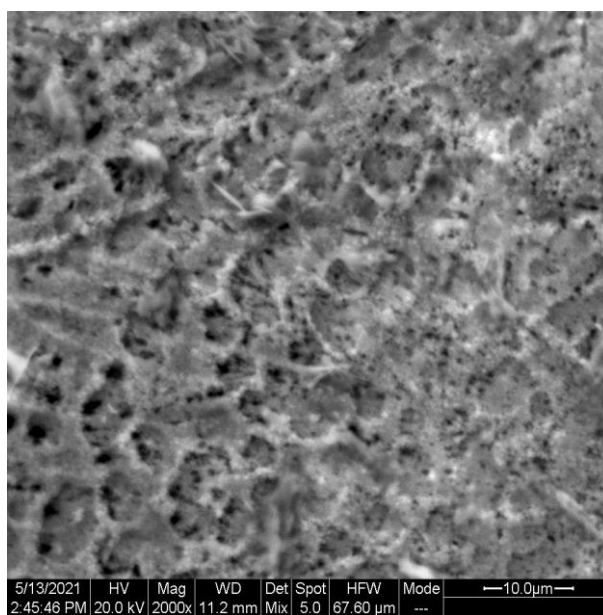
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Εικόνα 6.35: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

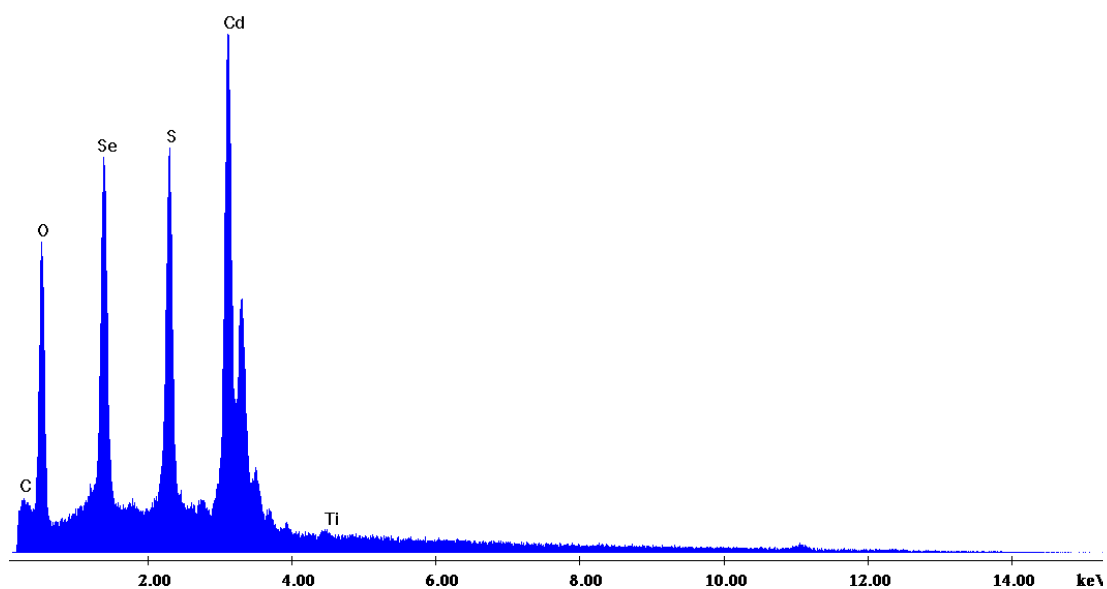
Πίνακας 6.20: Περιεκτικότητα και αναλογία στο κέντρο της επιφάνειας του δείγματος

Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
C	4,36	13,38
O	22,48	51,75
Se	27,46	12,81
S	8,31	9,55
Cd	36,78	12,05
Ti	0,6	0,46
Σύνολο	100	100



Εικόνα 6.36: Μικρογραφία SEM στην περιφέρεια του δείγματος (2000×)

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



Εικόνα 6.37: Στοιχειακή ανάλυση στην περιφέρεια του δείγματος

Στην περιφέρεια του δείγματος, διακρίνονται δυο περιοχές που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

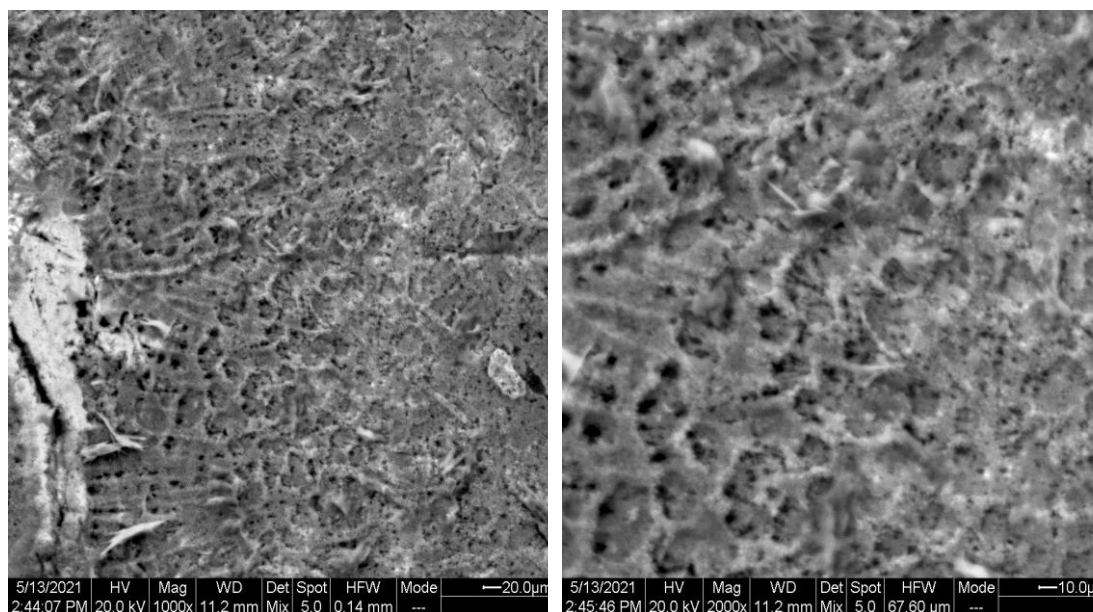
Πίνακας 6.21: Περιεκτικότητα και αναλογία στη λευκή περιοχή στην περιφέρεια του δείγματος

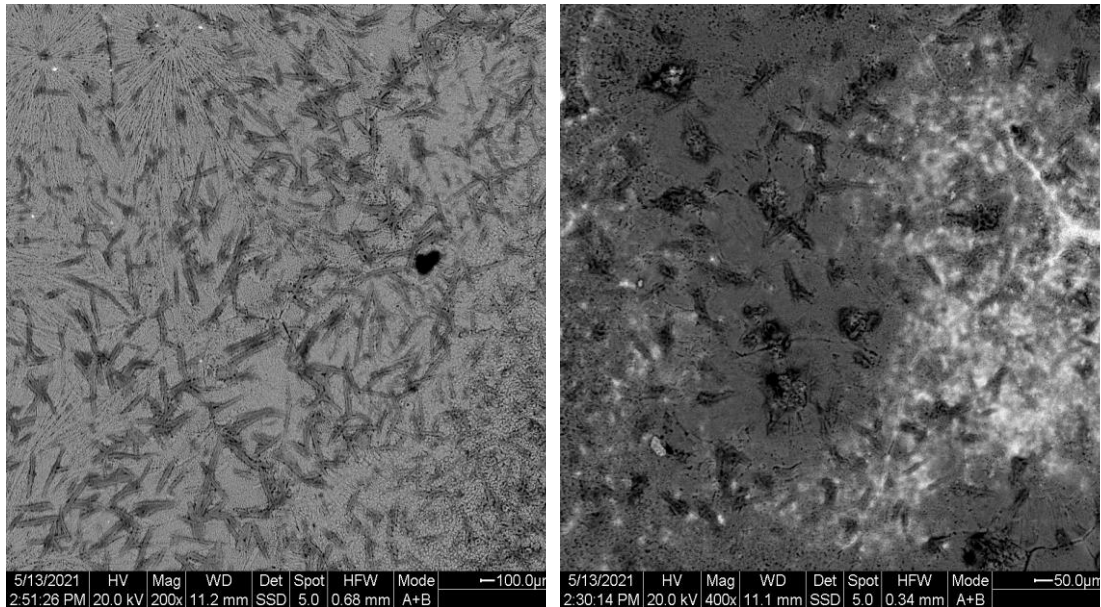
Χημικό στοιχείο	Λευκή περιοχή	
	%Wt	%At
C	3,2	16,81
O	3,5	13,81
Se	65,19	52,17
S	0,64	1,27
Cd	26,83	15,08
Ti	0,65	0,86
Σύνολο	100	100

Πίνακας 6.22: Περιεκτικότητα και αναλογία στη σκούρα περιοχή του δείγματος

Χημικό στοιχείο	Σκούρα περιοχή	
	%Wt	%At
C	3,81	12
O	22,24	52,64
Se	31,49	15,1
S	6,81	8,05
Cd	35,2	11,86
Ti	0,45	0,35
Σύνολο	100	100

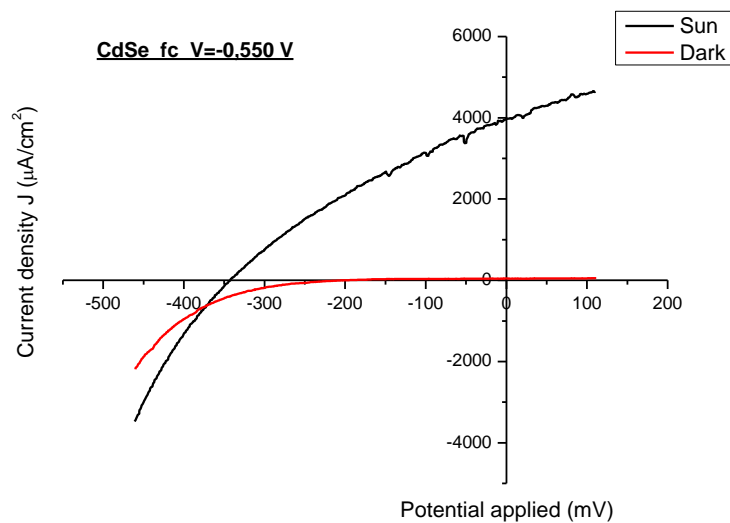
Σύμφωνα με τις παραπάνω στοιχειακές αναλύσεις EDAX και τους πίνακες, παρατηρείται σχετική στοιχειομετρία μεταξύ καδμίου και σεληνίου. Η περιεκτικότητα σε κάδμιο είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την περιεκτικότητα του σεληνίου. Στη λευκή περιοχή, παρατηρείται αυξημένο ποσοστό περιεκτικότητας σεληνίου. Αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο λόγω της εμφάνισης κορυφής ελεύθερου σεληνίου στο διάγραμμα XRD. Η εμφάνιση της μικρής περιεκτικότητας του τιτανίου οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το πάχος του επιστρώματος είναι ικανοποιητικό.





Εικόνα 6.38: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 200$, $\times 400$, $\times 1000$, $\times 2000$)

- Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα PEC



Διάγραμμα 6.15: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m^2) και σκότους του δείγματος 7.

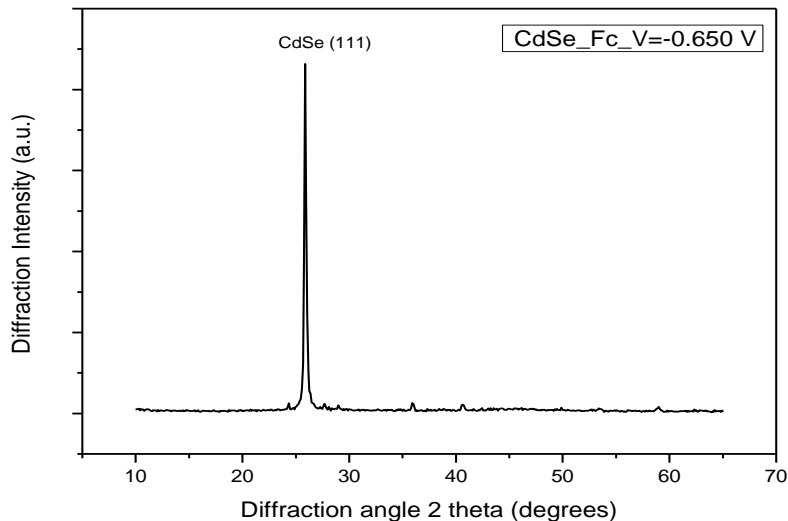
Πίνακας 6.23: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 7

V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	n (%)	FF
-342,15	3980,135	0,4425	0,31523

➤ **Δείγμα 8: CdSe – Fc, $V = -0,650\text{ V}$, $t = 1260\text{ sec}$**

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά σε τιμή επιβαλλόμενου δυναμικού συνεχούς ρεύματος $V = -0,650\text{ V}$. Η απόθεση διήρκησε 1260 sec.

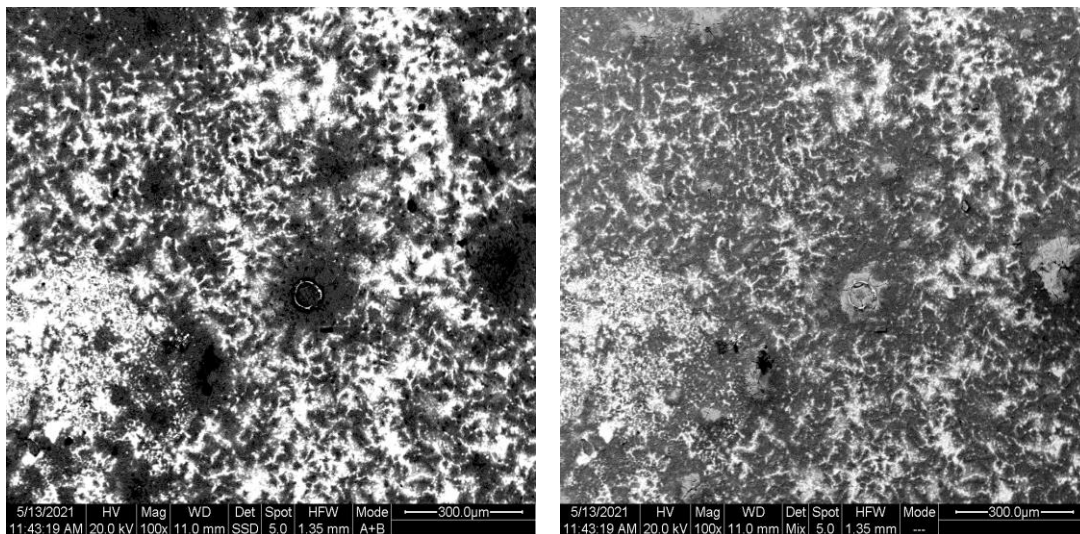
• **Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD)**



Διάγραμμα 6.16: Διάγραμμα XRD για απόθεση υβριδικού ημιαγωγού CdSe – Fc με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -650 mV

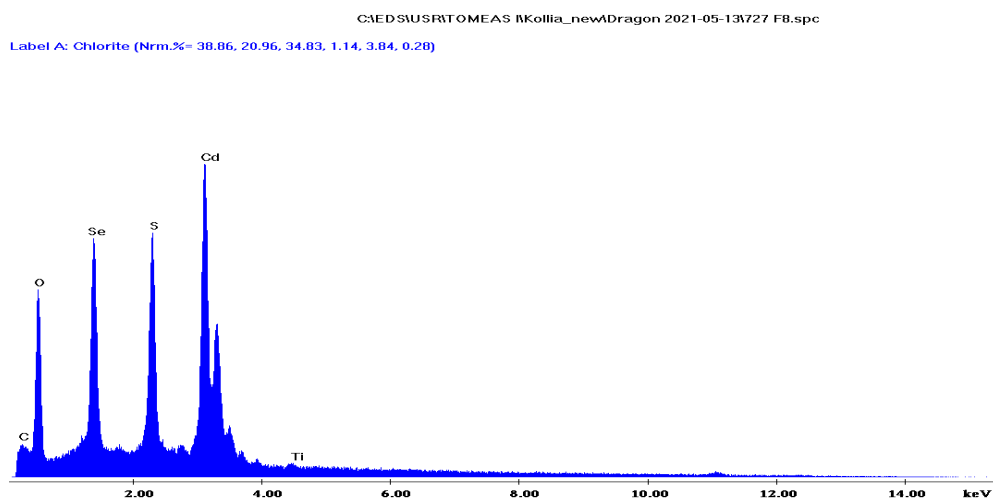
Στο παραπάνω διάγραμμα, απεικονίζεται η κορυφή του ημιαγωγού CdSe και του υποστρώματος με τον εκλεκτικό προσανατολισμό. Παρατηρείται ότι ο ημιαγωγός CdSe κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη). Οι εντάσεις των κορυφών του υποστρώματος του τιτανίου είναι πολύ μικρές. Το γεγονός αυτό και η μεγάλη ένταση της κορυφής του ημιαγωγού υποδεικνύουν ότι το πάχος της επικάλυψης είναι ικανοποιητικό. Από τη μορφή του διαγράμματος, μπορεί να προκύψει ότι η κρυστάλλωση της επικάλυψης είναι εξαιρετική. Σε σχέση με το προηγούμενο διάγραμμα, η κρυσταλλικότητα της επικάλυψης έχει βελτιωθεί σημαντικά εξαιτίας της υψηλότερης τιμής του εφαρμοζόμενου δυναμικού.

- Μικρογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)



Εικόνα 6.39: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος (×100)

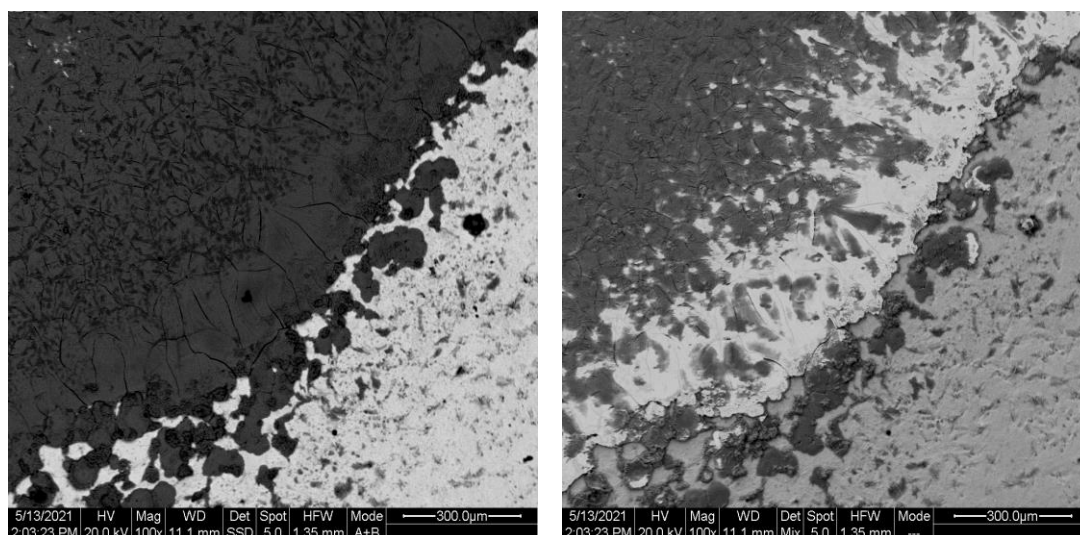
- Στοιχειακές αναλύσεις EDAX



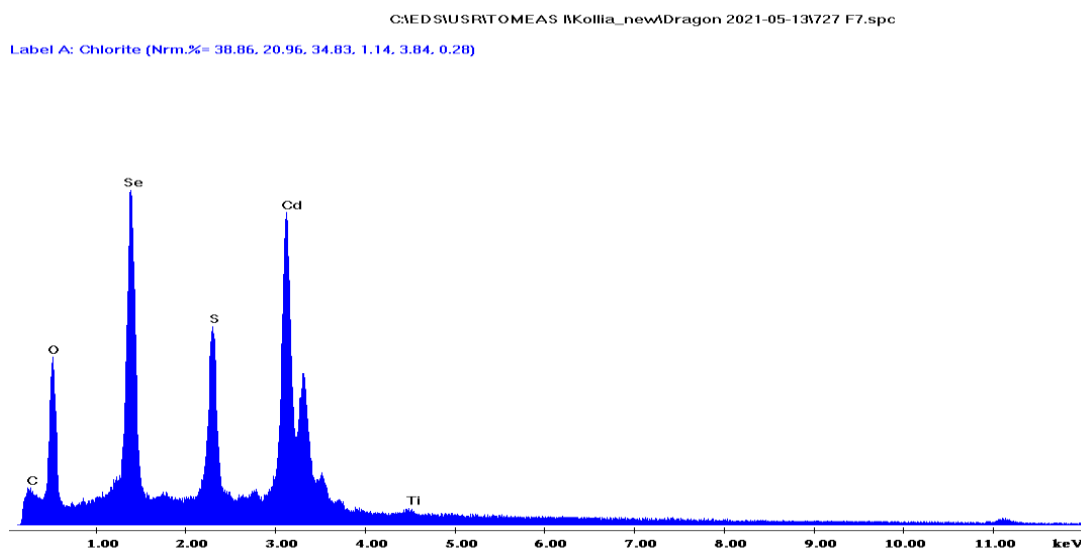
Εικόνα 6.40: Στοιχειακή ανάλυση στο κέντρο του δείγματος

Πίνακας 6.24: Περιεκτικότητα και αναλογία στο κέντρο του δείγματος

Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
C	4,97	14,53
O	24,55	53,83
Se	18,27	8,12
S	9,08	9,93
Cd	42,81	13,36
Ti	0,32	0,23
Σύνολο	100	100



Εικόνα 6.41: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος (×100)

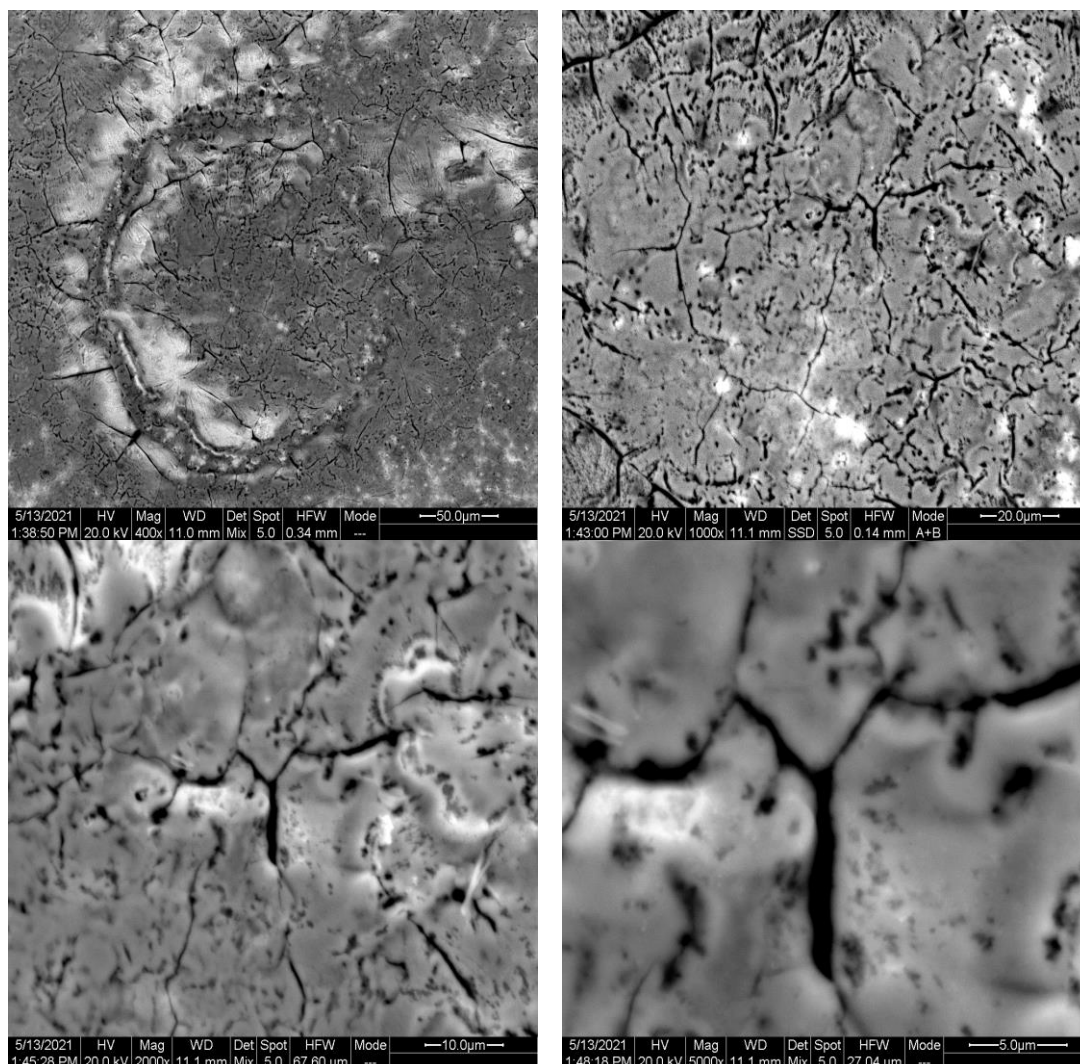


Εικόνα 6.42: Στοιχειακή ανάλυση στην περιφέρεια του δείγματος

Πίνακας 6.25: Περιεκτικότητα και αναλογία στην περιφέρεια του δείγματος

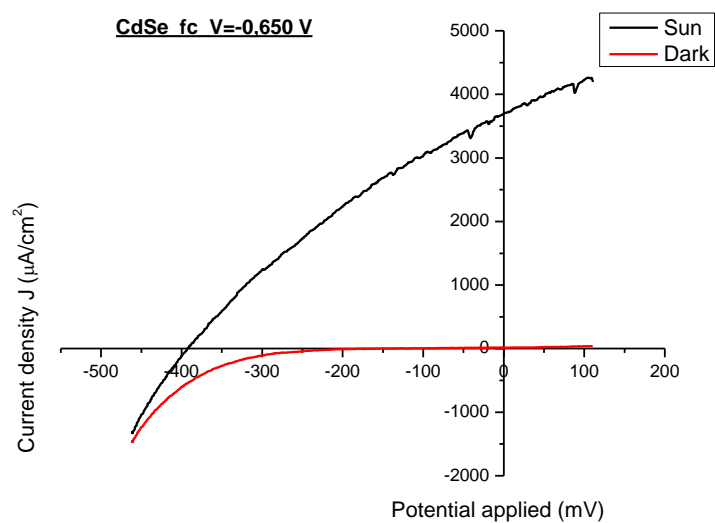
Χημικό στοιχείο	%Wt	%At
C	5,07	16,37
O	19,55	47,39
Se	24,29	11,93
S	7,46	9,03
Cd	43,14	14,88
Ti	0,48	0,39
Σύνολο	100	100

Σύμφωνα με τις παραπάνω στοιχειακές αναλύσεις, προκύπτουν ότι υπάρχει σχετική στοιχειομετρία μεταξύ του σεληνίου και του καδμίου. Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες, το κάδμιο υπερτερεί έναντι του σεληνίου. Αυτό μπορεί να αποδειχθεί από την απουσία κορυφής ελεύθερου σεληνίου στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X. Η ύπαρξη μικρών ποσοστών τιτανίου υποδηλώνει ότι το πάχος της επίστρωσης είναι ικανοποιητικό.



Εικόνα 6.43: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 400$, $\times 1000$, $\times 2000$, $\times 5000$)

- Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα



Διάγραμμα 6.17: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m^2) και σκότους του δείγματος 8.

Πίνακας 6.26: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 8

V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu\text{A/cm}^2$)	n (%)	FF
-392,751	3692,773	0,450132	0,311





Εικόνα 6.44: Η επιφάνεια των δοκιμίων ύστερα από την ηλεκτροχημική απόθεση του ανόργανου ημιαγωγού CdSe παρουσία φερροκενίου (Fc).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

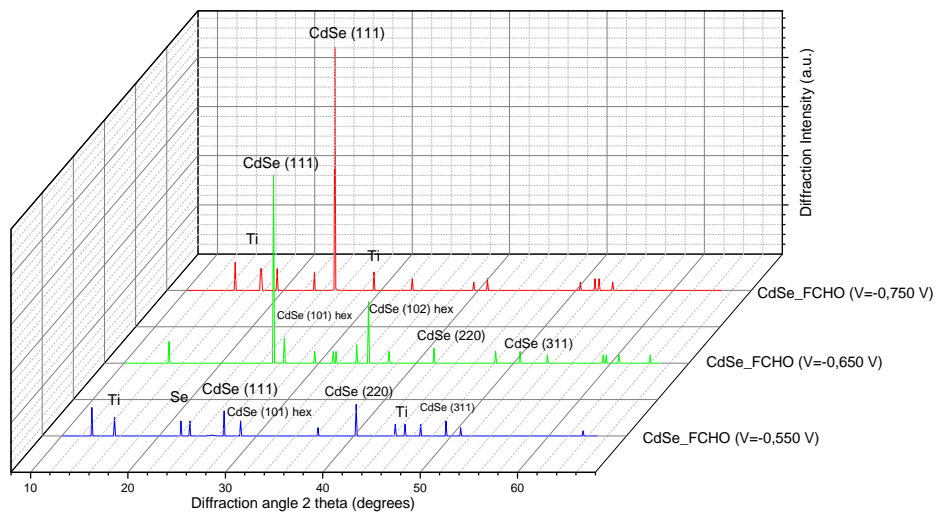
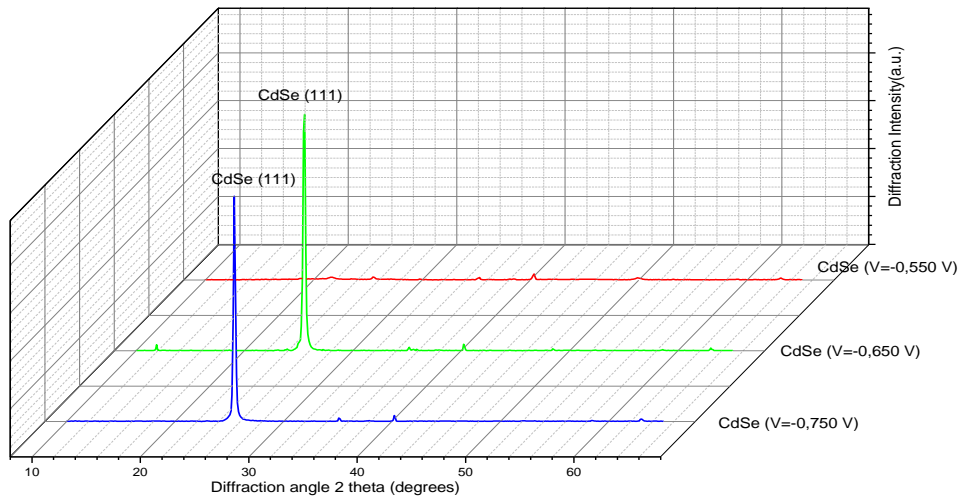
Στο παρόν κεφάλαιο, θα παρατεθούν συγκριτικά διαγράμματα που προκύπτουν από τα πειραματικά αποτελέσματα με σκοπό την αξιολόγησή τους, την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων σχετικά με την εύρεση του συστήματος (υβριδικού ή ανόργανου) με τη βέλτιστη φωτοηλεκτροχημική απόδοση. Παρακάτω παρατίθεται πίνακας όπου παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα όλης της πειραματικής διαδικασίας (ημιαγωγοί, οργανικά πρόσθετα, εφαρμοζόμενα δυναμικά, δείγματα, πειραματικές συνθήκες) που ακολουθήθηκε. Επίσης, παρουσιάζονται οι παράμετροι, οι οποίοι θα βοηθήσουν στην αξιολόγηση του συστήματος (ανόργανου ή υβριδικού).

Πίνακας 7.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας και οι παράμετροι αξιολόγησης των ημιαγωγών

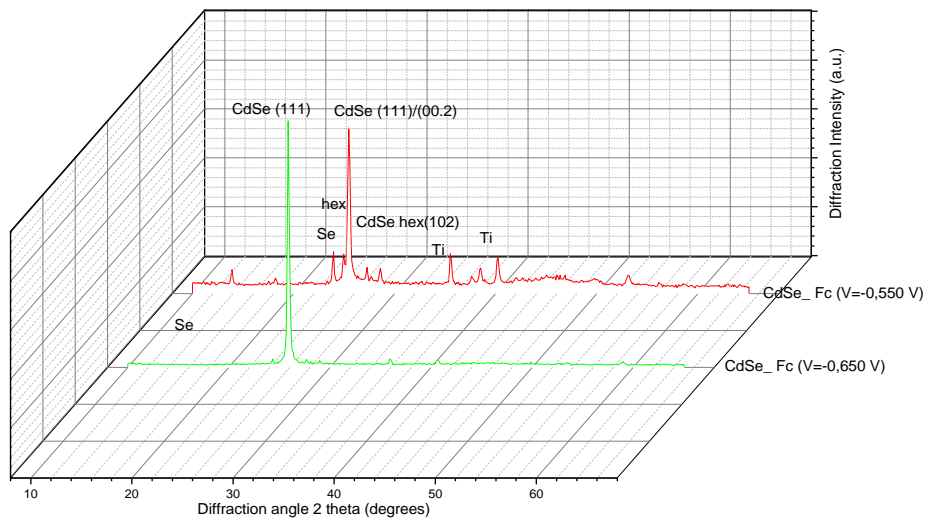
Δείγμα	Ημιαγωγός	Ρεύμα	Οργανικό πρόσθετο	V_{applied} (mV)	t_{dep} (sec)	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	n (%)	Δομή
1	CdSe	DC	----	-550	1200	-413,005	2129,124	0,31197	0,30	Κυβική / Εξαγωνική
2	CdSe	DC	----	-650	600	-412,8535	2150,673	0,357	0,32	Κυβική
3	CdSe	DC	----	-750	300	-367,43	2710,495	0,2997	0,30	Κυβική
4	CdSe	DC	FCHO	-550	5760	-357,317	3245,411	0,33241	0,39	Κυβική / Εξαγωνική
5	CdSe	DC	FCHO	-650	2820	-277,75	4152,265	0,341	0,40	Κυβική / Εξαγωνική
6	CdSe	DC	FCHO	-750	900	-363,852	3281,823	0,3081	0,37	Κυβική
7	CdSe	DC	Fc	-550	2460	-342,15	3980,135	0,31523	0,44	Κυβική / Εξαγωνική
8	CdSe	DC	Fc	-650	1260	-392,751	3692,773	0,311	0,45	Κυβική

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα XRD για τον ανόργανο ημιαγωγό και τα δυο υβριδικά συστήματα, τα οποία αποτελούνται από το φερροκένιο – ανόργανο και τη φερροκεναλδεΐδη – ανόργανο ημιαγωγό.

(a)



(b)

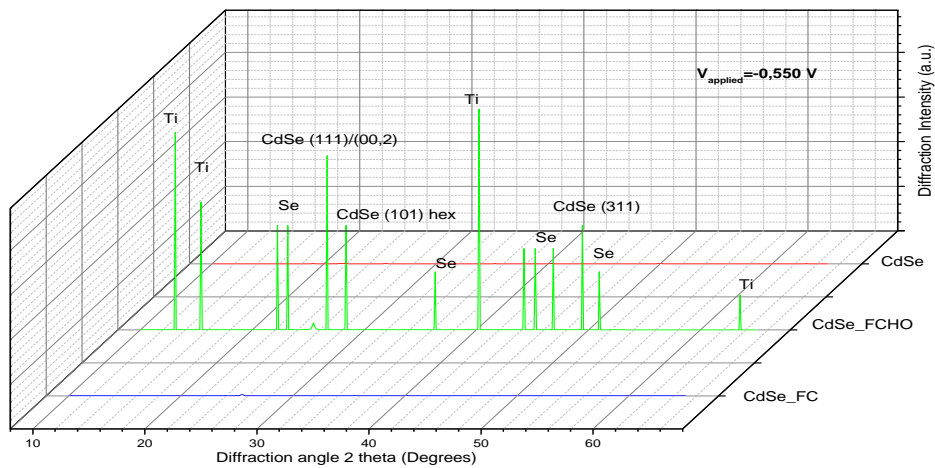


(c)

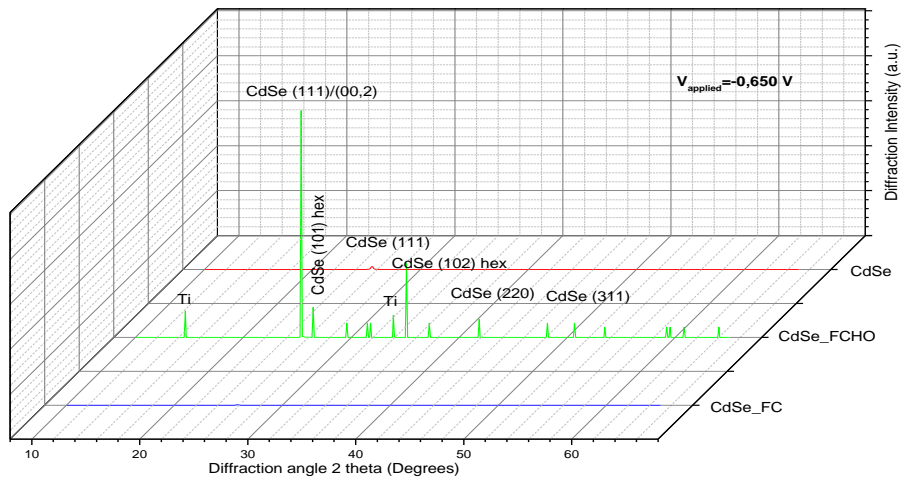
Διάγραμμα 7.1: Συγκριτικά διαγράμματα XRD για τον ανόργανο ημιαγωγό και τα δυο υβριδικά συστήματα, τα οποία αποτελούνται από το φερροκένιο – ανόργανο και τη φερροκεναλδεΰδη – ανόργανο ημιαγωγό.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά διαγράμματα XRD για το CdSe. Στα (a), (b) παρατίθεται δυο συγκριτικά διαγράμματα για τα δυο κοινά δυναμικά απόθεσης ($-0,550\text{ V}$, $-0,650\text{ V}$) για τον ανόργανο ημιαγωγό, τον ημιαγωγό που παρασκευάστηκε παρουσία φερροκενίου (Fc) και τον ημιαγωγό που παρασκευάστηκε παρουσία φερροκεναλδεΰδης (FcCHO). Στο c) παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα για το κοινό δυναμικό απόθεσης ($V = -0,750\text{ V}$) του ανόργανου ημιαγωγού και του ημιαγωγού παρουσία φερροκεναλδεΰδης, FCHO και στο (d) παρατίθεται ένα συγκριτικό διάγραμμα για όλα τα δυναμικά απόθεσης μεταξύ των ανόργανων και των υβριδικών ημιαγωγών.

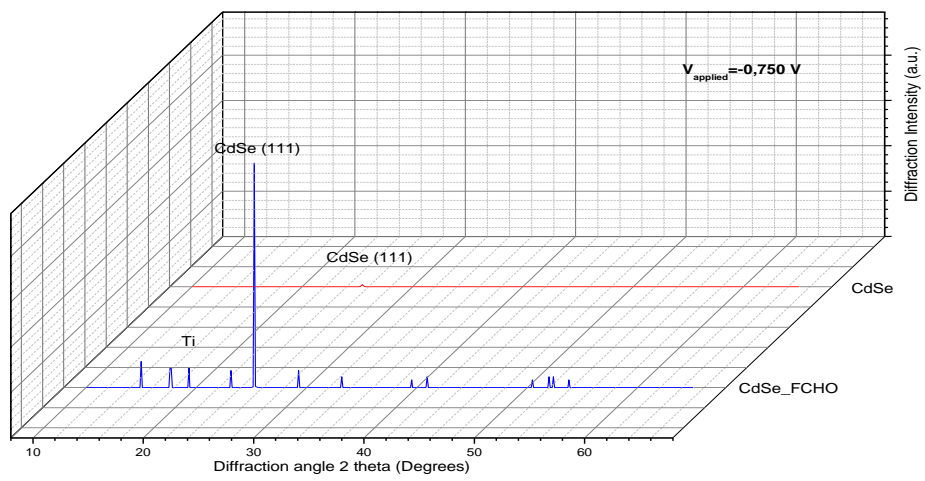
a)

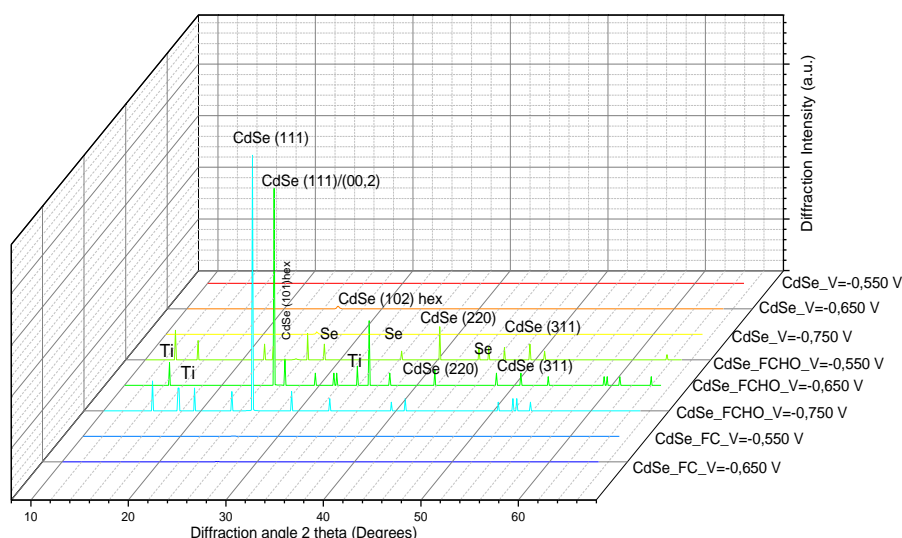


b)



c)

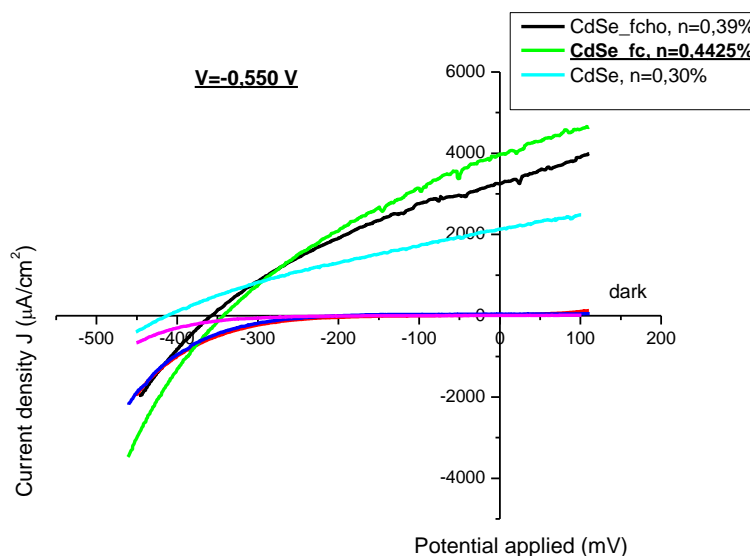




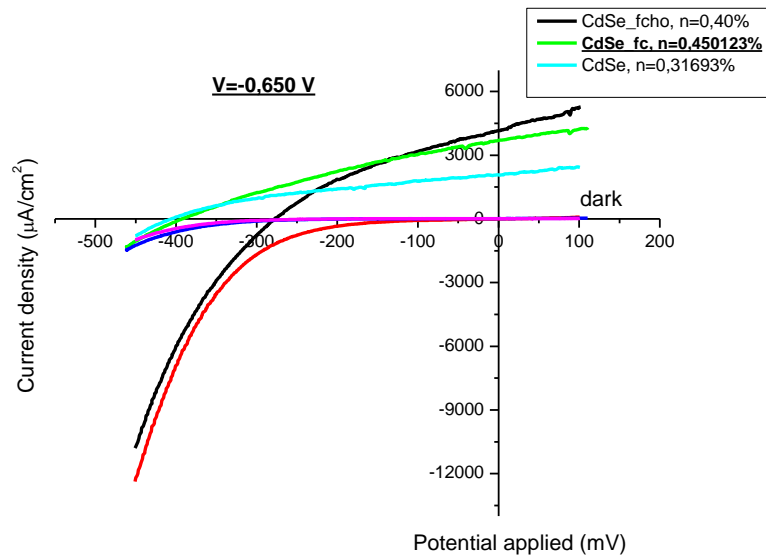
d)

Διάγραμμα 7.2: Συγκριτικά διαγράμματα XRD για το CdSe. Στα (a), (b) παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα για τα δυο κοινά δυναμικά απόθεσης ($-0,550\text{ V}$, $-0,650\text{ V}$) για τον ανόργανο ημιαγωγό, τον ημιαγωγό που παρασκευάστηκε παρουσία φερροκενίου, Fc και τον ημιαγωγό που παρασκευάστηκε παρουσία φερροκεναλδεΰδης, FcCHO. Στο c) παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα για το κοινό δυναμικό απόθεσης ($V = -0,750\text{ V}$) του ανόργανου ημιαγωγού και του ημιαγωγού παρουσία φερροκεναλδεΰδης, FCHO. Στο (d) παρατίθεται ένα συγκριτικό διάγραμμα για όλα τα δυναμικά απόθεσης μεταξύ των ανόργανων και των υβριδικών ημιαγωγών.

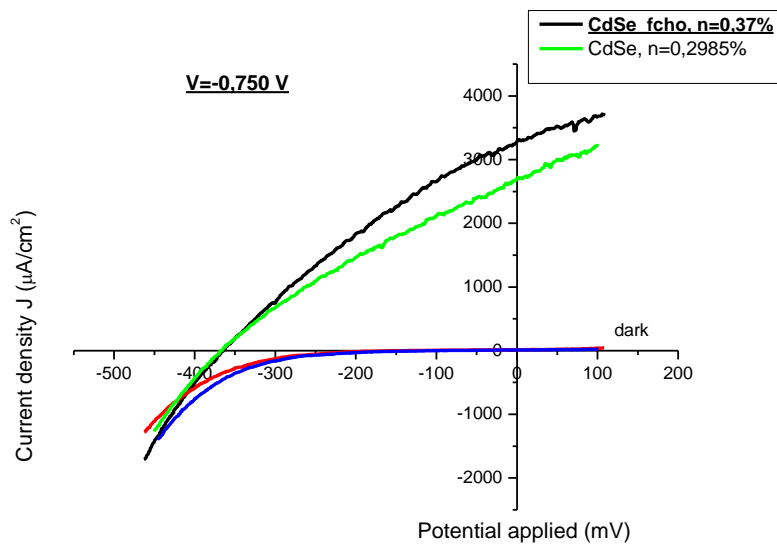
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα PEC του ημιαγωγού CdSe. Συγκρίνονται το ανόργανο ημιαγωγό σύστημα CdSe και τα δύο υβριδικά συστήματα CdSe–FCHO, CdSe–Fc για τα τρία δυναμικά απόθεσης που μελετήθηκαν.



a)

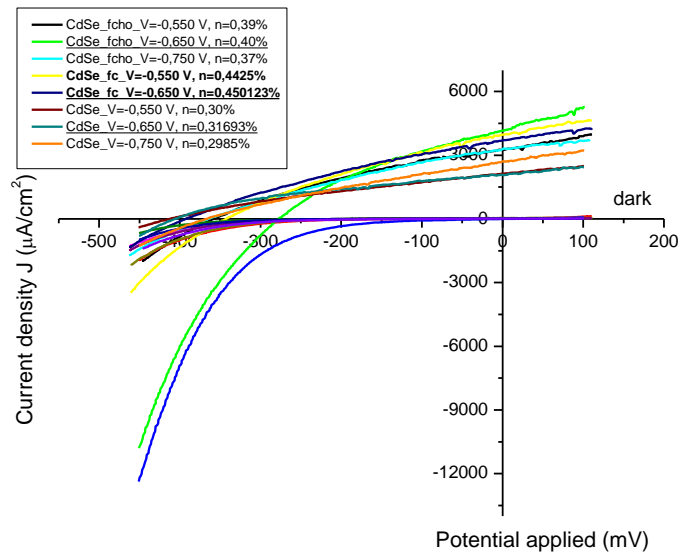


b)



c)

Διάγραμμα 7.3: Συγκριτικά διαγράμματα PEC σε συνθήκες φωτισμού και σκότους για τον ημιαγωγό CdSe. Συγκρίνονται τα ανόργανα συστήματα και τα υβριδικά ημιαγωγικά συστήματα στα τρία δυναμικά που μελετήθηκαν.



Διάγραμμα 7.4: Συγκριτικό διάγραμμα PEC σε συνθήκες φωτισμού και σκότους για τον ημιαγωγό CdSe. Συγκρίνονται τα υβριδικά και τα ανόργανα ημιαγωγικά συστήματα που μελετήθηκαν καθώς και τα δυναμικά απόθεσης. Επίσης, αναγράφονται και οι αποδόσεις των υπό εξέταση ανόργανων και υβριδικών συστημάτων.

7.2 Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η ηλεκτροχημική σύνθεση λεπτών πολυκρυσταλλικών υμενίων CdSe παρουσία μεταλλοκενίων εντός ηλεκτρολυτικού λουτρού. Επιδιώκεται η διερεύνηση της δυνατότητας συναπόθεσης του ανόργανου ημιαγωγού και των οργανομεταλλικών ενώσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα τιτανίου.

Επιλέχθηκαν οι οργανομεταλλικές ενώσεις του φερροκενίου (δότης ηλεκτρονίων) και της φερροκεναλδεΐδης (δέκτης ηλεκτρονίων). Πριν την καθοδική απόθεση, πρέπει να γνωστοποιηθεί η περιοχή δυναμικών απόθεσης για το κάθε ημιαγωγίμο σύστημα ξεχωριστά. Αυτό έλαβε χώρα με χρήση της μεθόδου της κυκλικής βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι καθοδικές ηλεκτρολυτικές αποθέσεις θα πραγματοποιηθούν στα δυναμικά -550 mV και -650 mV για το υβριδικό σύστημα του φερροκενίου. Χρησιμοποιήθηκαν τα δυναμικά απόθεσης -550 mV, -650 mV και -750 mV για το ανόργανο σύστημα ημιαγωγών (ημιαγωγός CdSe) και για το υβριδικό ημιαγωγίμο σύστημα με τη φερροκεναλδεΐδη. Το ανόργανο σύστημα χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά. Στα γραφήματα κυκλικής βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διεύρυνση στην περιοχή δυναμικού στο ανόργανο σύστημα, ενώ αναμενόταν το αντίθετο. Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω του ηλεκτροδίου αναφοράς (Ag/AgCl/KCl/K₂SO₄).

Στη συνέχεια, όλα τα αποθέματα αναλύθηκαν ως προς τη σύσταση (SEM/EDAX), τη μορφολογία της επιφάνειας του υμενίου (SEM), την κρυσταλλική τους δομή (XRD) και την απόκριση των ημιαγωγίμων συστημάτων στην ηλιακή ακτινοβολία (PEC).

Με βάση τα διαγράμματα της περίθλασης ακτίνων X (XRD), υπήρχαν συστήματα, τα οποία παρουσίασαν την αλλοτροπική μετασταθή κυβική δομή (δομή σφαλερίτη) με επικρατούντα προσανατολισμό των (111). Υπήρξαν, όμως, συστήματα, τα οποία παρουσίασαν κυβική δομή με τάσεις μετατροπής στην εξαγωνική δομή (δομή βουρτσίτη). Τα τελικά προϊόντα της απόθεσης, που παρουσίασαν την κυβική/εξαγωνική δομή, ήταν εκείνα που εφαρμόστηκαν σε χαμηλότερα δυναμικά και δεν είχαν την απαιτούμενη τιμή δυναμικού προκειμένου να μεταβούν σε μια πιο σταθερή δομή. Τα περισσότερα δείγματα επέδειξαν ικανοποιητική κρυστάλλωση, ενώ μόνο δύο δείγματα έδειξαν άμορφη δομή (το ανόργανο απόθεμα και το υβριδικό απόθεμα σε τιμή δυναμικού απόθεσης -550 mV). Το συγκεκριμένο δυναμικό είναι το χαμηλότερο που χρησιμοποιήθηκε. Επίσης, υπήρξαν δείγματα, τα οποία εμφάνισαν κορυφές σεληνίου ειδικότερα στα χαμηλότερα δυναμικά. Αυτό συνέβη διότι το χαμηλότερο δυναμικό βρίσκεται κοντά στην περιοχή δυναμικών απόθεσης του στοιχειακού σεληνίου. Η εμφάνιση του σεληνίου δεν είναι επιθυμητή διότι σε περίπτωση υπεροχής του, επηρεάζει αρνητικά (μηδενίζει το φωτόρρευμα) τη φωτοηλεκτροχημική απόδοση, καθώς το σεληνίο λειτουργεί ως μονωτής. Παρατηρήθηκαν δείγματα που εμφάνισαν κορυφές τιτανίου στο διάγραμμα XRD. Η εμφάνιση κορυφών τιτανίου οφείλεται στο μικρό πάχος της απόθεσης.

Από τις μικρογραφίες του μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων SEM, παρατηρείται ότι όλα τα υμένια είναι λεπτόκοκκα με μέγεθος κρυσταλλιτών στην κλίμακα των νανομέτρων και υπήρχαν δείγματα με δομή «cauliflower».

Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX, υπήρξε ο σχηματισμός του ημιαγωγού του σεληνιούχου καδμίου στα υβριδικά δείγματα, ενώ στα ανόργανα αποθέματα του σεληνιούχου καδμίου, υπήρχαν δείγματα, τα οποία δεν έδειξαν την απαιτούμενη σχετική στοιχειομετρία ανάμεσα στο κάδμιο:σελήνιο. Το γεγονός αυτό μπορεί να σημαίνει ότι υπάρχει αστοχία στην δημιουργία του ημιαγωγού. Η παρουσία του άνθρακα C, του οξυγόνου O και του σιδήρου Fe φανερώνει την ύπαρξη των οργανομεταλλικών ενώσεων (οργανικά πρόσθετα). Ειδικά, η εμφάνιση του σιδήρου στις στοιχειακές αναλύσεις ήταν ενθαρρυντικό αποτέλεσμα. Η ύπαρξη του θείου S μπορεί να προέρχεται είτε από το αρχικό διάλυμα (διάλυμα CdSO₄ 0,2 M) του ηλεκτρολυτικού λουτρού είτε από τη ρύθμιση του pH με H₂SO₄ 1N. Ακόμα, η εμφάνιση μεγάλου ποσοστού θείου στα δείγματα ενδέχεται να οφείλεται στο ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/AgCl/KCl/K₂SO₄) που χρησιμοποιήθηκε. Η επιλογή του συγκεκριμένου ηλεκτροδίου αναφοράς ενδέχεται να μην είναι η ορθή λόγω της παρουσίας των θεικών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η επιλογή του ηλεκτροδίου αναφοράς κορεσμένων θεικών Hg/Hg₂SO₄/SO₄²⁻ (Saturated Sulfate Electrode SSE) ενδέχεται να είναι ορθότερη σε ηλεκτρολυτικά λουτρά που περιέχουν θειικά, όμως έχει απαγορευθεί η χρήση του διεθνώς.

Όλα τα ρεύματα ήταν ανοδικά, χαρακτηριστικό των ημιαγωγών *n* – τύπου. Συγκρίνοντας τα δυναμικά απόθεσης, παρατηρείται ότι στα υψηλότερα δυναμικά παρήχθησαν καλύτερης ποιότητας αποθέματα. Αυτό συμβαίνει διότι η κρυστάλλωση τους ήταν καλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα. Τα αποθέματα αυτά αναμένεται να παρουσιάσουν καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόδοση και καλύτερα φωτορρεύματα.

Στον ανόργανο ημιαγωγό, το απόθεμα, το οποίο παρασκευάστηκε σε τιμή δυναμικού –650 mV, παρουσίασε την καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόδοση. Στην ίδια τιμή δυναμικού (–650 mV), παρουσίασαν οι υβριδικοί ημιαγωγοί (φερροκένιο και φερροκεναλδεΐδη) και οι ανόργανοι ημιαγωγοί τη καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόδοση. Στα υβριδικά ημιαγωγίμα συστήματα (φερροκένιο και φερροκεναλδεΐδη), η βέλτιστη τιμή φωτορρέυματος παρουσιάστηκε σε τιμή δυναμικού –650 mV σε σχέση με τα υπόλοιπα δυναμικά (–550 mV, –750 mV). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην επίτευξη καλύτερη ενσωμάτωσης στη συγκεκριμένη τιμή δυναμικού απόθεσης, καθώς η συγκεκριμένη τιμή δυναμικού βρίσκεται στη μέση της περιοχής δυναμικών απόθεσης («πλατώ»). Συγκρίνοντας τις τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υβριδικών ημιαγωγίμων συστημάτων και των ανόργανων ημιαγωγών, παρατηρείται ότι το υβριδικό ημιαγωγίμο σύστημα του φερροκενίου παρουσίασε καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόδοση και καλύτερα φωτορρεύματα σε σχέση με το υβριδικό σύστημα με τη φερροκεναλδεΐδη, καθώς το φερροκένιο είναι ένας δότης ηλεκτρονίων, ενώ η φερροκεναλδεΐδη είναι δέκτης ηλεκτρονίων. Οπότε, η συγκεκριμένη διαφορά είναι αναμενόμενη. Επίσης, οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις των ανόργανων ημιαγωγών είναι σαφώς μικρότερες από τις φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις των υβριδικών ημιαγωγών. Αυτός είναι άλλωστε ο απώτερος σκοπός ανάπτυξης και παρασκευής των υβριδικών ημιαγωγών. Βελτιώνονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών.

7.3 Προοπτική μελλοντικής έρευνας

Ως μελλοντική έρευνα, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά είδη οργανικών προσθέτων όπως το γλουταμινικό οξύ, το φουλερένιο, μεταλλοκένια και το γραφένιο ή φιλικότερα προς το περιβάλλον ημιαγώγιμα συστήματα. Μπορεί να διερευνηθεί η παραγωγή λεπτών υμενίων ημιαγωγών (CdSe, CdTe) με τη μέθοδο της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων (sandwich) παρουσία οργανικών προσθέτων (γλουταμινικό οξύ, φουλερένιο, μεταλλοκένια, οξαλικό οξύ), φυσικών προϊόντων και να αξιολογηθούν οι φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των νέων υβριδικών συστημάτων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί η καθοδική ηλεκτρολυτική απόθεση παρουσία των προηγούμενων οργανικών ενώσεων με επιβολή παλμικού ρεύματος, να μελετηθούν και να συγκριθούν οι φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες. Τέλος, μπορεί να μελετηθούν η ανάπτυξη λεπτών υμενίων με τις μεθόδους της καθοδικής ηλεκτρολυτικής απόθεσης και της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων (sandwich) αφού πρώτα έχει προηγηθεί η μέθοδος της ανόπτησης και να μελετηθούν οι μεταβολές των φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων. Σκοπός της χρήσης της μεθόδου της ανόπτησης είναι η εξάλειψη του στοιχειακού σεληνίου και τελλουρίου και η βελτίωση της δομής του τελικού προϊόντος της απόθεσης. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω βελτίωση των φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κουτσουμάρης Ι. Χρ.: «Αξιοποίηση Νανοδομών ZnO (Nanoflowers) για φωτοβολταϊκές εφαρμογές», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, ΕΜΠ, Αθήνα 2016.
2. Καλαϊτσίδης Λ.: «Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων. Ιστορική Αναδρομή και μελλοντικές εφαρμογές», Σχολή Μηχανικών, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Αθήνα 2019.
3. Thin Film Deposition Technologies - ETHW [online], 2021. Available from <[https://ethw.org/Thin Film Deposition Technologies](https://ethw.org/Thin_Film_Deposition_Technologies)> (accessed 24/05/2021).
4. Callister W. D.: «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών», Εκδόσεις Τζιόλα, 2004.
5. Μπουρουσιάν Σ.Μ.: «Ηλεκτρολυτική Παρασκευή ημιαγωγών Cd, Se, Te», Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, 1998.
6. Serway R.A.: «Physics for Scientists and Engineers», Third Edition.
7. Orton J.: «The story of semiconductors», Oxford University Press, New York, 2004.
8. Kasap S.O.: «Αρχές Ηλεκτρονικών υλικών και Διατάξεων», Αθήνα, 2004.
9. Δέρβος Κ.Θ.: «Εισαγωγή στα Ημιαγώγιμα Υλικά και Φωτοβολταϊκές Διατάξεις», Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, ΕΜΠ, Αθήνα 2010.
10. Λιοδάκης Σ.: «Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία Ι», Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισάνου, Αθήνα, 2003.
11. Μήτσου Γ.: «Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών», Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθηνών.
12. Καγκαράκης Κ.: «Ημιαγωγοί», ΕΜΠ, Αθήνα, 1985.
13. Παλούρα, Ε.Κ.: «Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών» 2008.
14. Young H.D.: «Φυσική: Ηλεκτρομαγνητισμός, Οπτική», Τόμος Β, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα, 1992.
15. Τσιτσιπής Π.: «Ηλεκτρονική Φυσική», Λαμία, 2006
16. Λοΐζος Ζ.: «Διαλέξεις Χημείας Ημιαγωγών», ΕΜΠ, Αθήνα, 2014.
17. Ενεργειακές Ζώνες και συγκέντρωση φορέων, ΕΜΠ [online], 2021. Available from:<[EH - %CA%E5%F6%DC%EB%E1%E9%EF_1.pdf \(ntua.gr\)](#)> (accessed 23/05/2021).
18. Πλευριτάκης Γ.: «Ενδογενείς ημιαγωγοί» [online], 2021. Available from <<https://learnelectronics.gr/ενδογενείς-ημιαγωγοί/>> (accessed 30/03/2021).
19. Neamen, D.: «Semiconductor Physics And Devices» 3rd ed. 2002: McGraw Hill Higher Education. 97, 123.
20. [kgiannaras - Ημιαγωγοί τύπου N και P \(sch.gr\)](#), [online] 2021. Available from <users.sch.gr/kgiannaras/genika-ilektronika/imiagogoi-typou-n-kai-p.html>(accessed 11/5/2021).
21. Μότση Ν.: «Ανάπτυξη λεπτών υμενίων μικτών χαλκογενών συστημάτων καδμίου και ψευδαργύρου», Μεταπτυχιακή Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, 2019.
22. Λύρος Τ.: «Σύνθεση, μελέτη, χαρακτηρισμός υβριδικών ημιαγώγιμων υμενίων με βάση τριμερή συστήματα της μορφής $Zn_xCd_{1-x}Se$ », Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2017.
23. Επαφή $p - n$, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο [online], 2021. Available from: <[EH - %CA%E5%F6%DC%EB%E1%E9%EF_3.pdf \(ntua.gr\)](#)> (accessed 23/05/2021).
24. Επαφή / Δίοδος $p - n$, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο [online], 2015. Available from: <courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/D2_Hmiagogoi_2.pdf>(accessed 23/05/2021).
25. Mitzithra C., Kaniaris V., Hamilakis S., Kordatos K., Kollia C., Loizos Z.: «Development and study of new hybrid semiconducting systems involving Cd

- chalcogenide thin films coated by a fullerene derivative*», *Materials Letter* 65 (2011), p. 1651–1654.
26. Hamilakis S., Gallias N., Mitzithra C., Kordatos K., Kollia C., Loizos Z.: «*Hexagonal electrodeposited CdSe in new multi-layer hybrid organic–inorganic semiconductive systems with remarkable high photoconductivity*», *Materials Letters* 143 (2015), p. 63–66.
 27. Μυλωνάκου-Κουφουδάκη Κ., Χαμηλάκης Σ., Κόλλια Κ.: «*Παρασκευή και χαρακτηρισμός λεπτών υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγών. Προσδιορισμός διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης*». Σημειώσεις Εργαστηριακής Άσκησης, ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», ΕΜΠ, 2016.
 28. Chountoulesi E., Mitzithra C., Hamilakis S., Kordatos K., Kollia C., Loizos Z.: «*One-step electro-codeposition for developing new hybrid semiconductors*», *Materials Letters* 93 (2013), p. 45–48.
 29. «*Spin coating: A guide to theory and techniques*» Ossila. Available from: <<https://www.ossila.com/pages/spin-coating>>
[Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques | Ossila](#) [accessed 05/03/2021].
 30. Schulmeyer T., Kniese R., Hunger R., Jaegermann W., Powalla M., Klein A.: «*Influence of Cu (In,Ga)Se band gap on the valence band offset with CdS*», *Thin solid films* 451 – 452 (2004) p. 420–423.
 31. Wei S-H, Zunger A.: «*Band offsets at the CdS / CulnSe, heterojunction*», *Applied Physics Letters* 63, 2549 (1993).
 32. Δώδα Σ.: «*Εξομοίωση φωτοβολταϊκού συστήματος διασυνδεδεμένου στο δίκτυο χαμηλής τάσης*», Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών, Πάτρα 2010.
 33. Okereke N. A., Ekpunobi A. J.: «*ZnSe Buffer Layer Deposition for Solar Cell Application*», *Journal of Non-Oxide Glasses*, Vol. 3, No 1, 2011, p. 31-36.
 34. Ροδόπουλος Δ.: «*Μελέτη Φωτοβολταϊκής εγκατάστασης ισχύος 100 kW*», Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών, Τομέας Συστημάτων Ηλεκτρικής Ενέργειας, Πάτρα 2012.
 35. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock: «*Photovoltaic materials, history, status and outlook*», *Materials Science and Engineering R* 40 (2003) 1-46
 36. Μπαρλαγιάννης Α.: «*Οργανικές Ηλιακές Κυψελίδες*», ΕΜΠ, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, Τομέας Επικοινωνιών Ηλεκτρονικής και Συστημάτων Πληροφορικής, Αθήνα 2014.
 37. «*Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο -Τι πρέπει να γνωρίζετε για τα φωτοβολταϊκά*», [online], 2021, Available from <www.tmth.gr/59-applications/560-photovoltaika>, [Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο -Τι πρέπει να γνωρίζετε για τα φωτοβολταϊκά \(tmth.gr\)](#), (accessed 5/1/2021)
 38. [arc_ape11.pdf \(arcmeletitiki.gr\)](#) [online], 2021. Available from <https://www.arcmeletitiki.gr/images/uploads/pdf/arc_ape11>, [accessed 5/01/2021]
 39. Μανωλόπουλος Ν., «*Φωτοβολταϊκά Συστήματα*», ΤΕΙ Πειραιά, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Ηλεκτρολογίας, Τρίπολη 2013.
 40. Μαγγίνα Ε.: «*Εύκαμπτες Ηλεκτρονικές διατάξεις - Μελέτη επίδρασης τοπικών βραχυκυκλωμάτων στην απόδοση φωτοβολταϊκών τύπου CIGS και OPV με χρήση laser*», Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Σχολή Ηλεκτρολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Ηλεκτρολογίας, Ηράκλειο 2013.
 41. Αναστασίου Η., Κατσιγιάννης Π.: «*Τρόποι Βελτίωσης απόδοσης φωτοβολταϊκής διάταξης*», Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Σχολή Μηχανικών, Τμήμα Μηχανικών Βιομηχανικής Σχεδίασης και Παραγωγής, Αθήνα, 2018.
 42. Μιτζήθρα Χ.: «*Ανάπτυξη λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων*». ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2010.

43. Καγκαράκη Κ.: «Ημιαγωγοί II (Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία)», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1987.
44. Σαμολάδας Α.: «Μορφοποίηση οξειδωμένων ινών άνθρακα με το σύμπλοκο Παλλαδίου – Νιτροπρωσσικού νατρίου – Μελέτη της ηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς με κυκλική βολταμετρία και φασματοσκοπία εμπέδησης», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Θεσσαλονίκη 2008.
45. Ρασούλης Μ.: «Ηλεκτροχημική μελέτη επιστρώσεων οξειδίου του βαναδίου για εφαρμογή σε πυκνωτές», ΤΕΙ Κρήτης, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Ηράκλειο Κρήτης 2017.
46. Gosser D. K. Jr.: «Cyclic Voltammetry», VHC Publisher Inc., New York, 1993, σελ. 1 – 69.
47. Παππά Α.: «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: «Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές Μέθοδοι, Φασματομετρία Μάζας», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004
48. [What is CV \(ijcambria.com\)](http://www.ijcambria.com) [online], 2021. Available from <www.ijcambria.com/we_what_is_cv.htm> (accessed 20/01/2021)
49. [Cyclic voltammetry - Wikipedia](https://en.wikipedia.org/wiki/cyclic_voltammetry) [online], 2021. Available from <https://en.wikipedia.org/wiki/cyclic_voltammetry> (accessed 20/01/2021)
50. Λοΐζος Ζ.: «Γενική Χημεία», Τεύχος 2, Έκδοση ΕΜΠ, Αθήνα 2006, σελ. 170 – 172.
51. Καραντώνης Α.: «Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας: Ιοντικά διαλύματα και Ηλεκτροχημική κινητική», Αθήνα, 2015.
52. Κουλουμπή Ν.: «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Συμμετών, Αθήνα, 2005.
53. Souad A. M. Al-Bathi: «Electroplating of nanostructures, Chapter 1: Electrodeposition of Nanostructure Materials, In Tech» [online], 2015, DOI: 10.5772/61389. Available from:<<https://www.interchopen.com/books/electroplating-of-nanostructures/electrodeposition-of-nanostructure-materials>> (accessed 07/03/2021)
54. «Αυθόρμητες και μη οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις», Δ.ο., 2007. Available from: https://users.sch.gr/marbagana/ekef08/page08_4.html [accessed 16/03/2021].
55. Μπαλτζής, Δ.: «Ανάπτυξη ημιαγωγών CdSe με ηλεκτρολυτική απόθεση παρουσία επιλεγμένων οργανικών προσθέτων», ΕΜΠ, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ) “Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών”, Αθήνα 2014.
56. Υφαντή – Κάττη Μ.: «Ανάπτυξη και μελέτη υβριδικών ημιαγωγών πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe παρουσία οργανικού προσθέτου», ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, Αθήνα 2019.
57. Κανιάρης, Β.: «Ανάπτυξη Υβριδικών Ημιαγωγών λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου - Παράγωγων Φουλερενίου», ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2011.
58. Kroger, F., A.: «The chemistry of imperfect crystals», ed. Wiley. 1973, New York: Wiley.
59. Περτέσης Γ.: «Ηλεκτρολυτική Παρασκευή CdSe από λουτρά αιθυλενογλυκόλης και υδατικά λουτρά», ΕΜΠ, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ) «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών», Αθήνα 2001.
60. Fergusson J.E.: «The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects», Pergamon Press, Oxford, U.K., 1990, p 614.
61. D.G.: «Eh-pH Diagrams for Geochemistry», Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, 1988, p. 176.
62. EuroGeoSurveys, FOREGS, GTK: «Geochemical Atlas of Europe, Part 1 and Part 2», Electronic Version, pg. 102-110, 363-365.
63. Πρόκοπος – Χουλιάρας Φ.: «Σύνθεση και Χαρακτηρισμός ημιαγωγικών συστημάτων με βάση χαλκογενή του Cd παρουσία οργανικών ενώσεων», ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, Αθήνα 2018.

64. [Κάδμιο - Βικιπαίδεια \(wikipedia.org\)](https://el.wikipedia.org/wiki/Κάδμιο), [online], 2021. Available from: <<https://el.wikipedia.org/wiki/Κάδμιο>>, (accessed 14/02/2021)
65. Perone D.: «*The Chemistry of Selenium*», 2015, Chapter 1, page 1-16.
66. Buttermann W. C. and Brown R. D.: «*Mineral Commodity Profiles—Selenium*», U.S. USGS Numbered Series, 2004, p 20.
67. [Selenium - Wikipedia](https://en.wikipedia.org/wiki/Selenium#Isotopes), [online], 2021. Available from: <en.wikipedia.org/wiki/Selenium#Isotopes>, (accessed 27/2/2021)
68. Mitzithra C., Hamilakis S., Kollia C., Z. Loizos Z.: «*CdSe Semiconducting Layers Produced by Pulse Electrolysis*», ISSN 10637826, Semiconductors, 2012, Vol. 46, No. 5, pp. 615–618
69. Milonakou-Koufoudaki K., Lyros T., Mitzithra C., Hamilakis S., Kollia C., Loizos Z.: «*Development, characterization, and study of new (Cd,Zn)Se-based hybrid semiconductive systems*», J Appl Electrochem DOI 10.1007/s10800-017-1097-7
70. Hamilakis S., Balgis D., Milonakou-Koufoudaki K., Mitzithra C., Kollia C., Loizos Z.: «*Electrodeposition of CdSe Photoabsorber Thin Films in the Presence of Selected Organic Additives*», Materials Letters 145 (2015) 11-14
71. Yfanti-Katti M., Prokopos-Chouliaras F., Milonakou-Koufoudaki K., Mitzithra C., Kordatos K., Hamilakis S., Kollia C., Loizos Z.: «*Production and identification of highly photoconductive CdSe-based hybrid organic-inorganic multi-layer materials*», Semiconductors 51 (12) (2017) 1592-1596.
72. Milounakou-Koufoudaki K., Mitzithra C., Hamilakis S., Kollia C., Loizos Z.: «*Natural dyes in hybrid chalcogenide multi-layer thin films*», Bull. Mater. Sci. (2020) 43:140
73. Τζαβέλλας Ν.: «*Μεταλλοκενο – ψευδαλογονίδια και μεταλλοκενο – πενταχαλκογενίδια των ομάδων IVB και VB: σύνθεση, ιδιότητες, δομή*», Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Πάτρα 2000.
74. Kealy T. J., Pauson P. L.: «*A New Type of Organo-Iron Compound*», Nature 168 (4285) (1951) 1039-1040.
75. Miller S. A., Tebboth J. A., Tremaine J. F.: «*Dicyclopentadienyliron*», J. Chem. Soc. (1952) 632-635, DOI: 10.1039/JR9520000632.
76. Laszlo Pierre, Hoffmann Roald: «*Ferrocene: Ironclad History or Rashomon Tale*», Angew. Chem. Int. Ed. 39 (1) (2000) 123-124.
77. Werner H.: «*At Least 60 Years of Ferrocene: The Discovery and Rediscovery of the Sandwich Complexes*», Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 6052-6058.
78. Dunitz J. D., Orgel L. E.: «*Bis-Cyclopentadienyl-A Molecular Sandwich*», Nature 171 (4342) (1953) 121-122.
79. Dunitz J., Orgel L. Rich A.: «*The crystal structure of ferrocene*», Acta Crystallogr. 9 (4) (1956) 373-375.
80. Δημάδης Κ., Κοκολάκης Α.Κ.: (2015), «*Οργανομεταλλική – Καταλυτική Χημεία*», Αθήνα, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Εκδόσεις Κάλυππος.
81. Long, N. J.: (1998), «*Metalloenes: Introduction to Sandwich Complexes*», London: Wiley-Blackwell. ISBN 978-0632041626.
82. Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W.: (2003). «*An Improved Synthesis of Sodium and Potassium Cyclopentadienide*». Organometallics. **22** (4): 877. doi:10.1021/om0207865.
83. Fischer, E. O.; Hafner, W.: (1955). «*Cyclopentadienyl-Chrom-Tricarbonyl-Wasserstoff*» [Cyclopentadienylchromium tricarbonyl hydride]. Z. Naturforsch. B (in German). **10** (3): 140–143. doi:10.1515/znb-1955-0303. S2CID 209650632
84. Eiland P.F., Pepinsky R.: «*X-ray examination of iron biscyclopentadienyl*», J. Am. Chem. Soc. 74 (19) (1952) 4971-4971.
85. «[Ferrocene - Wikipedia](https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrocene) [online], 2021. Available from: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrocene>> (accessed 12/03/2021).
86. [Ferrocenecarboxaldehyde 98 % | 12093-10-6 | Sigma-Aldrich](https://www.sigmaaldrich.com/ferrocene), [online], 2021. Available from

- <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/122459?lang=en®ion=G R>> (accessed 12/03/2021)
87. Ανδριτσάκη Ε.Α.: «*Ηλεκτρολυτική εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου. Έλεγχος ηλεκτρικών ιδιοτήτων για φωτοβολταϊκές εφαρμογές*», ΕΜΠ, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, Τομέας Τεχνολογίας Πληροφορικής και Υπολογιστών, Αθήνα 2010.
 88. Ξενούλης Ι.: «*Το τιτάνιο και οι εφαρμογές του*», ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης και Τεχνολογίας των Υλικών, Αθήνα 2014.
 89. Γιαννακόπουλος Ι.: «*Κατασκευή κεφαλών εμφυτευμάτων μηριαίου οστού από κράμα τιτανίου ($Ti - 6Al - 4V$) και αριθμητική προσομοίωση με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων*», ΕΜΠ, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Τομέας Τεχνολογίας των Κατεργασιών.
 90. Γαβαλάς Σπ.: «*Νανοδομημένες μεμβράνες με νανουλικά με βάση τον άνθρακα για την αφαλάτωση και τον καθαρισμό υδάτων: Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός*», ΕΜΠ, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Αθήνα 2019, σελ. 22 – 29.
 91. Κουλουμπή Ν.: Χρυσουλάκης Ι., «*Θεωρητική Ηλεκτροχημεία*», Εκδόσεις Συμεών, 2^η έκδοση, Αθήνα, 1992.
 92. [PGSTAT302N MBA\(ecochemie.nl\)](https://www.ecochemie.nl/Products/Echem/SpecialApplications/PGSTAT302NMB A), [online] 2021. Available from <<https://www.ecochemie.nl/Products/Echem/SpecialApplications/PGSTAT302NMB A>> (accessed 28/02/2021)
 93. Όξενκιουν – Πετροπούλου Μ.: «*Φυσικές μέθοδοι Ανάλυσης*», Φασματομετρικές Μέθοδοι» Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2006.
 94. Παππά Α.: «*Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές Μέθοδοι, Φασματομετρία Μάζας*», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004.
 95. Σ. Λιοδάκης Σ.: «*Αναλυτική Χημεία. Θέματα και προβλήματα*», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2001.
 96. [Crain's Petrophysical Handbook | Login Page \(spec2000.net\)](https://www.spec2000.net) [online], 2021. Available from <<https://www.spec2000.net>> (accessed 8/2/2021)
 97. Όξενκιουν – Πετροπούλου Μ., Παππά Α.: «*Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές ασκήσεις*», 3η έκδοση, 2009
 98. Κουή Μ., Λυμπεροπούλου Θ.: «*Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ*», 2009.
 99. Σχοινιάς Π.: «*Μικροσκόπιο Σάρωσης Ηλεκτρονίων με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ*», Εργαστηριακές Ασκήσεις, 2021.
 100. Κουζούδης Δ.: «*Μικροσκόπιο Σάρωσης Ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscope SEM)*», Πανεπιστήμιο Πατρών [online], 2021. Available from: <https://eclass.upatra.gr/modules/document/file.php/PHY1973/SEM_basics.pdf,> (accessed 28/05/2021).
 101. [EBSD Oxford Instruments - Home](https://www.ebsd.com) [online] 2021. Available from <www.ebsd.com> (accessed 15/01/2021)
 102. [Solid state chemistry - What is the principle of diffuse reflectance spectroscopy behind band gap measurement? - Chemistry Stack Exchange](https://chemistry.stackexchange.com/questions/6091/what-is-the-principle-of-diffuse-reflectancespectroscopy-behind-band-gap-measure) [online], 2021. Available from: <<https://chemistry.stackexchange.com/questions/6091/what-is-the-principle-of-diffuse-reflectancespectroscopy-behind-band-gap-measure>> (accessed 14/01/2021)
 103. Νταλάρας Ε.: «*Φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων σε οξειδικούς φορείς φουλερενίων*», Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2008.
 104. Δημητριάδης Σ.: «*Μελέτη των παραμέτρων χρώματος, χρωστικών έργων τέχνης, μέσω φασματομετρίας ορατούς – υπεριώδους*», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΔΠΜΣ), “Φυσική και Τεχνολογία Υλικών”, Θεσσαλονίκη 2018.

105. Μάντελος Κ.: *«Προσδιορισμός και ταυτοποίηση πιγμένων σε Μακεδονικό ταφικό μνημείο Ελληνιστικής περιόδου με τη χρήση φασματοσκοπικών και μη καταστρεπτικών μεθόδων»*, ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2016.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 1.1 :** Οι ημιαγωγοί στον περιοδικό πίνακα
- Πίνακας 1.2:** Τιμές ενεργειακού διακένου για διάφορα ημιαγώγιμα υλικά
- Πίνακας 1.3 :** Ενδογενή συγκέντρωση ημιαγωγών στους 300K
- Πίνακας 4.1:** Φυσικοχημικές ιδιότητες του τιτανίου
- Πίνακας 4.2:** Δυναμικά ημιστοιχείων που χρησιμοποιούνται συνήθως ως ηλεκτρόδια αναφοράς (στους 20°C σε V)
- Πίνακας 6.1:** Τα δυναμικά απόθεσης για κάθε ηλεκτρολυτικό λουτρό, όπως προκύπτουν από το γράφημα κυκλικής βολταμπερομετρίας
- Πίνακας 6.2:** Περιεκτικότητα και αναλογία στην επιφάνεια του δείγματος
- Πίνακας 6.3:** Περιεκτικότητα και αναλογία του δείγματος στη γκρι περιοχή και στη σκούρα μαύρη περιοχή της παραπάνω μικρογραφίας
- Πίνακας 6.4:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 1
- Πίνακας 6.5:** Περιεκτικότητα και αναλογία του δείγματος στο κέντρο του δείγματος.
- Πίνακας 6.6:** Περιεκτικότητα και αναλογία στην περιφέρεια του δείγματος
- Πίνακας 6.7:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι δείγματος 2
- Πίνακας 6.8:** Περιεκτικότητα και αναλογία του δείγματος στο κέντρο του δείγματος
- Πίνακας 6.9:** Περιεκτικότητα και αναλογία στη περιφέρεια του δείγματος.
- Πίνακας 6.10:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 3
- Πίνακας 6.11:** Περιεκτικότητα και αναλογία στην επιφάνεια του δείγματος
- Πίνακας 6.12:** Περιεκτικότητα και αναλογία στην περιφέρεια του δείγματος
- Πίνακας 6.13:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 4
- Πίνακας 6.14:** Περιεκτικότητα και αναλογία στην επιφάνεια του δείγματος
- Πίνακας 6.15:** Περιεκτικότητα και αναλογία στην περιφέρεια του δείγματος
- Πίνακας 6.16:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 5
- Πίνακας 6.17:** Περιεκτικότητα και αναλογία στο κέντρο του δείγματος
- Πίνακας 6.18:** Περιεκτικότητα και αναλογία στην περιφέρεια του δείγματος
- Πίνακας 6.19:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 6
- Πίνακας 6.20:** Περιεκτικότητα και αναλογία στο κέντρο της επιφάνειας του δείγματος
- Πίνακας 6.21:** Περιεκτικότητα και αναλογία στη λευκή περιοχή στην περιφέρεια του δείγματος
- Πίνακας 6.22:** Περιεκτικότητα και αναλογία στη σκούρα περιοχή του δείγματος
- Πίνακας 6.23:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 7
- Πίνακας 6.24:** Περιεκτικότητα και αναλογία στο κέντρο του δείγματος
- Πίνακας 6.25:** Περιεκτικότητα και αναλογία στην περιφέρεια του δείγματος
- Πίνακας 6.26:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι του δείγματος 8.
- Πίνακας 7.1:** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας και οι παράμετροι αξιολόγησης των ημιαγωγών.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 1.1 :** Η τεχνική της παρασκευής λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης
- Εικόνα 1.2:** Η μέθοδος της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων (spin coating)
- Εικόνα 2.1:** Διάταξη κυκλικής βολταμετρίας όπου χρησιμοποιούνται τρία ηλεκτρόδια (Εργασίας W, αναφοράς R, και βοηθητικό ηλεκτρόδιο C)
- Εικόνα 3.1:** Το κάδμιο
- Εικόνα 3.2:** Η αντίδραση που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του φερροκενίου.
- Εικόνα 3.3:** Η πορεία των αντιδράσεων για την παρασκευή του φουλβαλενίου
- Εικόνα 3.4:** Αντίδραση παρασκευής του φερροκενίου
- Εικόνα 3.5:** Δομή φερροκενίου σύμφωνα με του Pauson – Kealy
- Εικόνα 3.6:** Οι δομές του φερροκενίου διπλού – κώνου και «sandwich»
- Εικόνα 3.7:** Η δομή «sandwich» του φερροκενίου
- Εικόνα 3.8:** Υπολογισμός των ηλεκτρονίων σύμφωνα με τον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων
- Εικόνα 3.9:** Αντίδραση Diels – Alder για τη σύνθεση του κυκλοπενταδιενίου
- Εικόνα 3.10:** Αντίδραση αποπρωτονίωσης του κυκλοπενταδιενίου
- Εικόνα 3.11:** Τα μοριακά τροχιακά του Cr και η ταξινόμησή τους
- Εικόνα 3.12:** Συνδυασμοί των μοριακών τροχιακών των δυο δακτυλίων με τα αντίστοιχα μοριακά τροχιακά σθένους του σιδήρου
- Εικόνα 3.13:** Η διαβαθμισμένη (αριστερά) και η εκλειπτική (δεξιά) διαμόρφωση
- Εικόνα 3.14:** Ο χημικός τύπος της φερροκεναλδεΐδης
- Εικόνα 4.1:** Περιστρεφόμενος βελούδινος τροχός
- Εικόνα 4.2:** Λουτρό υπερήχων
- Εικόνα 4.3:** Χαρτιά λείανσης
- Εικόνα 4.4:** Το μεταλλικό δοκίμιο τιτανίου (υπόστρωμα), το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία. Στην επιφάνειά του θα αποτεθεί ο υβριδικός και ο ανόργανος ημιαγωγός.
- Εικόνα 4.5:** Ηλεκτρολυτικό λουτρό ανόργανου ημιαγωγού CdSe
- Εικόνα 4.6:** Ηλεκτρολυτικό λουτρό CdSe παρουσία φερροκεναλδεΐδης
- Εικόνα 4.7:** Ηλεκτρολυτικό λουτρό ανόργανου ημιαγωγού CdSe παρουσία φερροκενίου
- Εικόνα 4.8:** Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία
- Εικόνα 5.1:** Λαμβανόμενο φάσμα για: α) τέλειο κρύσταλλο, β) ατελή κρύσταλλο, γ) για υγρά ή γυαλί.
- Εικόνα 5.2:** Συσκευή XRD Bruker D8 Advance
- Εικόνα 5.3:** Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία (εταιρεία FEI μοντέλο Quanta 200)
- Εικόνα 5.4:** Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα στην περιοχή του ορατού VIS
- Εικόνα 5.5:** Το εντόνωσ διαβρωτικό υδατικό διάλυμα των πολύ – θειοανιόντων
- Εικόνα 5.6:** Η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα
- Εικόνα 5.7:** Οργανολογία της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας σε συνθήκες φωτός
- Εικόνα 5.8:** Οργανολογία της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας σε συνθήκες σκότους
- Εικόνα 6.1:** Μικρογραφίες SEM από το κέντρο του δείγματος (μεγέθυνση ×1000)
- Εικόνα 6.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος
- Εικόνα 6.3:** Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος (×1000, ×2000, ×4000, ×8000)

Εικόνα 6.4: Μικρογραφία SEM από το κέντρο του δείγματος ($\times 100$)

Εικόνα 6.5: Μικρογραφία SEM από την περιφέρεια του δείγματος ($\times 1000$)

Εικόνα 6.6: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Εικόνα 6.7: Μικρογραφία SEM από την περιφέρεια του δείγματος ($\times 4000$)

Εικόνα 6.8: Μικρογραφία SEM από την περιφέρεια του δείγματος ($\times 1000$)

Εικόνα 6.9: Στοιχειακή ανάλυση στην περιφέρεια του δείγματος

Εικόνα 6.10: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος (μεγέθυνση $\times 1000$, $\times 2000$, $\times 8000$)

Εικόνα 6.11: Μικρογραφία SEM από το κέντρο του δείγματος ($\times 40$)

Εικόνα 6.12: Μικρογραφία SEM από την περιφέρεια του δείγματος ($\times 1000$)

Εικόνα 6.13 : Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Εικόνα 6.14: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 1000$, $\times 2000$, $\times 4000$, $\times 8000$)

Εικόνα 6.15: Η επιφάνεια των δοκιμών ύστερα από την απόθεση του ανόργανου ημιαγωγού CdSe

Εικόνα 6.16: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 100$)

Εικόνα 6.17: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Εικόνα 6.18: Μικρογραφίες SEM από την περιφέρεια του δείγματος ($\times 1000$)

Εικόνα 6.19: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Εικόνα 6.20: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 1000$)

Εικόνα 6.21: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 400$, $\times 4000$)

Εικόνα 6.22: Μικρογραφία SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 100$)

Εικόνα 6.23: Μικρογραφία SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 100$)

Εικόνα 6.24: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Εικόνα 6.25: Μικρογραφία SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 1000$)

Εικόνα 6.26: Στοιχειακή ανάλυση στην περιφέρεια του δείγματος

Εικόνα 6.27: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 1000$)

Εικόνα 6.28: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 100$)

Εικόνα 6.29: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Εικόνα 6.30: Μικρογραφίες SEM από την περιφέρεια της επιφάνειας του δείγματος ($\times 1000$)

Εικόνα 6.31: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Εικόνα 6.32: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 1000$, $\times 2000$, $\times 4000$, $\times 8000$)

Εικόνα 6.33: Η επιφάνεια των δοκιμών ύστερα από την ηλεκτροχημική απόθεση του ανόργανου ημιαγωγού CdSe παρουσία φερροκεναλδεϋδης

Εικόνα 6.34: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 100$)

Εικόνα 6.35: Στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια του δείγματος

Εικόνα 6.36: Μικρογραφία SEM στην περιφέρεια του δείγματος ($\times 2000$)

Εικόνα 6.37: Στοιχειακή ανάλυση στην περιφέρεια του δείγματος

Εικόνα 6.38: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 200$, $\times 400$, $\times 1000$, $\times 2000$)

Εικόνα 6.39: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 100$)

Εικόνα 6.40: Στοιχειακή ανάλυση στο κέντρο του δείγματος

Εικόνα 6.41: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 100$)

Εικόνα 6.42: Στοιχειακή ανάλυση στην περιφέρεια του δείγματος

Εικόνα 6.43: Μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος ($\times 400$, $\times 1000$, $\times 2000$, $\times 5000$)

Εικόνα 6.44: Η επιφάνεια των δοκιμών ύστερα από την ηλεκτροχημική απόθεση του ανόργανου ημιαγωγού CdSe παρουσία φερροκενίου (Fc).

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1.1: Συγκέντρωση φορέων αγωγιμότητας για μέταλλα, ημιμέταλλα και ημιαγωγούς

Διάγραμμα 1.2: Ενεργειακό διάγραμμα του αρσενιούχου γαλλίου (GaAs) με το άμεσο ενεργειακό διάκενο.

Διάγραμμα 1.3 : Ενεργειακά διαγράμματα του πυριτίου και του γερμανίου με το έμμεσο ενεργειακό διάκενο

Διάγραμμα 1.4 : Εξάρτηση του ενεργειακού διακενου από τη θερμοκρασία

Διάγραμμα 1.5 : Γραφική απεικόνιση της συνάρτησης κατανομής Fermi – Dirac για διάφορες θερμοκρασίες.

Διάγραμμα 1.6: Γραφική απεικόνιση της συνάρτησης ενεργειακής κατανομής Fermi σε ενδογενή ημιαγωγό

Διάγραμμα 1.7 : Ενεργειακό διάγραμμα δοτών

Διάγραμμα 1.8: Γραφική απεικόνιση της συνάρτησης ενεργειακής κατανομής Fermi σε έναν ημιαγωγό πρόσμιξης τύπου n

Διάγραμμα 1.9 : Ενεργειακή διάγραμμα του δέκτη (ημιαγωγός τύπου p)

Διάγραμμα 1.10 : Γραφική απεικόνιση της συνάρτησης ενεργειακής κατανομής Fermi σε έναν ημιαγωγό πρόσμιξης τύπου n

Διάγραμμα 1.11 : Ενεργειακό διάγραμμα α) πριν την επαφή, β) μετά την επαφή των ημιαγωγών πρόσμιξης τύπου n και p

Διάγραμμα 1.12 : Ενεργειακό διάγραμμα επαφής p – n ανοικτού κυκλώματος

Διάγραμμα 1.13 : Ενεργειακό διάγραμμα επαφής p – n σε συνθήκες ορθής πόλωσης

Διάγραμμα 1.14: Ενεργειακό διάγραμμα επαφής p – n σε συνθήκες ανάδρομης πόλωσης

Διάγραμμα 1.15: Χαρακτηριστικό διάγραμμα ρεύματος – τάσης (I-V) σε μια τυπική επαφή p-n πυριτίου.

Διάγραμμα 2.1: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του συντελεστή απορρόφησης συναρτήσει της κινητικής ενέργεια των φωτονίων και του μήκους κύματος

Διάγραμμα 2.2: Χαρακτηριστική καμπύλη έντασης – τάσης (I-V)

Διάγραμμα 2.3: Γραφική αναπαράσταση του θεωρητικού συντελεστή απόδοσης των ηλιακών στοιχείων συναρτήσει του ενεργειακού διακενου για διάφορα ημιαγωγικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων

Διάγραμμα 2.4: Καμπύλη πυκνότητα ρεύματος – εφαρμοζόμενης τάσης φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου

Διάγραμμα 2.5: Διάγραμμα τριγωνικής μεταβολής του δυναμικού του ηλεκτροδίου

Διάγραμμα 2.6: Τυπικό κυκλικό βολταμογράφημα

Διάγραμμα 3.1: Γράφημα κυκλικής βολταμμετρίας

Διάγραμμα 3.2: Ενεργειακό διάγραμμα μοριακών τροχιακών του φερροκενίου

Διάγραμμα 5.1: Κορυφή φάσματος

Διάγραμμα 5.2: Διάγραμμα εκπομπής δέσμης

Διάγραμμα 5.3: Διάγραμμα εστίασης σε διαφορετικές αποστάσεις εργασίας

Διάγραμμα 5.4: Γραφική επεξεργασία υπολογισμού ενεργειακού διακενου φάσματος ανάκλασης

Διάγραμμα 6.1: Καθοδικά βολταμογραφήματα γραμμικής σάρωσης δυναμικού στο διάλυμα της ηλεκτρολυτικής απόθεσης α) ανόργανος ημιαγωγός σεληνιούχου καδμίου CdSe b) υβριδικό ημιαγωγίμο σύστημα (CdSe – φερροκεναλδεΐδη, FCHO), c) υβριδικό ημιαγωγίμο σύστημα (CdSe – φερροκένιο, Fc) και ένα συνδυαστικό

γράφημα κυκλικής βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης για όλα τα ηλεκτρολυτικά λουτρά.

Διάγραμμα 6.2: Διάγραμμα XRD για απόθεση ημιαγωγού CdSe με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -550 mV.

Διάγραμμα 6.3: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m²) και σκότους του δείγματος 1.

Διάγραμμα 6.4: Διάγραμμα XRD για απόθεση ημιαγωγού CdSe με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -650 mV

Διάγραμμα 6.5: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m²) και σκότους του δείγματος 2.

Διάγραμμα 6.6: Διάγραμμα XRD για απόθεση ημιαγωγού CdSe με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -750 mV.

Διάγραμμα 6.7: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m²) και σκότους του δείγματος 3.

Διάγραμμα 6.8: Διάγραμμα XRD για απόθεση υβριδικού ημιαγωγού CdSe – FCHO με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -550 mV

Διάγραμμα 6.9: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m²) και σκότους του δείγματος 4.

Διάγραμμα 6.10: Διάγραμμα XRD για απόθεση υβριδικού ημιαγωγού CdSe – FCHO με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -650 mV.

Διάγραμμα 6.11: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m²) και σκότους του δείγματος 5.

Διάγραμμα 6.12: Διάγραμμα XRD για απόθεση υβριδικού ημιαγωγού CdSe – FCHO με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -750 mV.

Διάγραμμα 6.13: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m²) και σκότους του δείγματος 6.

Διάγραμμα 6.14: Διάγραμμα XRD για απόθεση υβριδικού ημιαγωγού CdSe – Fc με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -550 mV.

Διάγραμμα 6.15: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m²) και σκότους του δείγματος 7.

Διάγραμμα 6.16: Διάγραμμα XRD για απόθεση υβριδικού ημιαγωγού CdSe – Fc με συνεχές ρεύμα και δυναμικό -650 mV

Διάγραμμα 6.17: Καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού (1000 W/m²) και σκότους του δείγματος 8.

Διάγραμμα 7.1: Συγκριτικά διαγράμματα XRD για τον ανόργανο ημιαγωγό και τα δυο υβριδικά συστήματα, τα οποία αποτελούνται από το φερροκένιο – ανόργανο και τη φερροκεναλδεΰδη – ανόργανο ημιαγωγό.

Διάγραμμα 7.2: Συγκριτικά διαγράμματα XRD για το CdSe. Στα (a), (b) παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα για τα δυο κοινά δυναμικά απόθεσης ($-0,550$ V, $-0,650$ V) για τον ανόργανο ημιαγωγό, τον ημιαγωγό που παρασκευάστηκε

παρουσία φερροκενίου, Fc και τον ημιαγωγό που παρασκευάστηκε παρουσία φερροκεναλδεΐδης, FcCHO. Στο c) παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα για το κοινό δυναμικό απόθεσης ($V = -0.750 \text{ V}$) του ανόργανου ημιαγωγού και του ημιαγωγού παρουσία φερροκεναλδεΐδης, FCHO. Στο (d) παρατίθεται ένα συγκριτικό διάγραμμα για όλα τα δυναμικά απόθεσης μεταξύ των ανόργανων και των υβριδικών ημιαγωγών.

Διάγραμμα 7.3: Συγκριτικά διαγράμματα PEC σε συνθήκες φωτισμού και σκότους για τον ημιαγωγό CdSe. Συγκρίνονται τα ανόργανα συστήματα και τα υβριδικά ημιαγωγίμα συστήματα στα τρία δυναμικά που μελετήθηκαν.

Διάγραμμα 7.4: Συγκριτικό διάγραμμα PEC σε συνθήκες φωτισμού και σκότους για τον ημιαγωγό CdSe. Συγκρίνονται τα υβριδικά και τα ανόργανα ημιαγωγίμα συστήματα που μελετήθηκαν καθώς και τα δυναμικά απόθεσης. Επίσης, αναγράφονται και οι αποδόσεις των υπό εξέταση ανόργανων και υβριδικών συστημάτων.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 1.1:** Η διαμόρφωση των ενεργειακών ζωνών στο κρύσταλλο πλέγματος αδάμαντα
- Σχήμα 1.2:** Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών για μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές.
- Σχήμα 1.3:** Σχηματική αναπαράσταση ενός ενδογενούς ημιαγωγού (πυρίτιο Si)
- Σχήμα 1.4:** Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών ενδογενών ημιαγωγών και ημιαγωγών πρόσμιξης
- Σχήμα 1.5:** Σχηματική αναπαράσταση ενός ημιαγωγού πρόσμιξης τύπου n
- Σχήμα 1.6:** Σχηματική αναπαράσταση ενός ημιαγωγού πρόσμιξης τύπου p
- Σχήμα 1.7:** Επαφή p – n
- Σχήμα 1.8:** Επαφή p – n ανοιχτού κυκλώματος και οι χαρακτηριστικές ιδιότητες της επαφής p – n.
- Σχήμα 1.9:** Επαφή p – n με εφαρμογή τάσης ορθής φοράς
- Σχήμα 1.10 :** Επαφή p – n σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης
- Σχήμα 1.11 :** Δίοδος Schottky και το συμβολισμός της διόδου
- Σχήμα 1.12:** Επαφή μετάλλου ημιαγωγού
- Σχήμα 1.13:** Ωμική επαφή
- Σχήμα 2.1 :** Απεικόνιση του φωτοβολταϊκού φαινομένου
- Σχήμα 2.2:** Απλοποιημένο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου
- Σχήμα 2.3:** Τρόπος λειτουργίας της φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου
- Σχήμα 3.1:** Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρόλυσης
- Σχήμα 3.2:** Δομή σεληνίου
- Σχήμα 3.3:** Δομή σφαλερίτη (zinc blende)
- Σχήμα 3.4:** Δομή βουρτσίτη (wurzite)
- Σχήμα 4.1:** Μια τυπική πειραματική διάταξη
- Σχήμα 4.2:** Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρολυτικής διάταξης
- Σχήμα 4.3:** Απλό κύκλωμα ποτενσιοστατικού ελέγχου δυναμικού
- Σχήμα 5.1:** Περιθλαση στο κρυσταλλικό πλέγμα
- Σχήμα 5.2:** Σχηματική αναπαράσταση τυπικής διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X
- Σχήμα 5.3:** Διάταξη λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωση SEM
- Σχήμα 5.4:** Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης
- Σχήμα 5.5:** Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης δείγματος
- Σχήμα 5.6:** Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
- Σχήμα 5.7:** Δευτερογενή ηλεκτρόνια
- Σχήμα 5.8:** Συνεχές φάσμα ακτίνων X
- Σχήμα 5.9:** K και L γραμμές χαρακτηριστικών ακτίνων X
- Σχήμα 5.10:** Ηλεκτρόνια Auger
- Σχήμα 5.11:** Αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε στερεό υλικό
- Σχήμα 5.12:** Σφαίρα ολοκλήρωσης
- Σχήμα 5.13:** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του φασματοφωτομέτρου διάχυτης ανάκλασης
- Σχήμα 5.14:** Φωτοηλεκτροχημική διάταξη.