

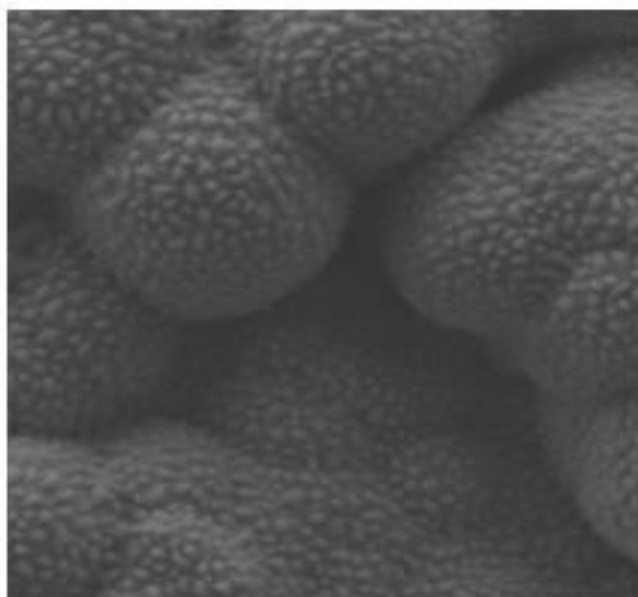


**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ
ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΡΙΜΕΡΗ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΟΡΦΗΣ $Zn_xCd_{x-1}Se$ ΚΑΙ
ΜΕΤΑΛΛΟΚΕΝΙΑ**

Αντωνόπουλος Θεόδωρος



Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2022



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΡΙΜΕΡΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΟΡΦΗΣ $Zn_xCd_{x-1}Se$ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΚΕΝΙΑ

Αντωνόπουλος Θεόδωρος

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Στυλιανός Χαμηλάκης, Καθηγητής ΕΜΠ

Απόστολος Κυρίτσης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2022

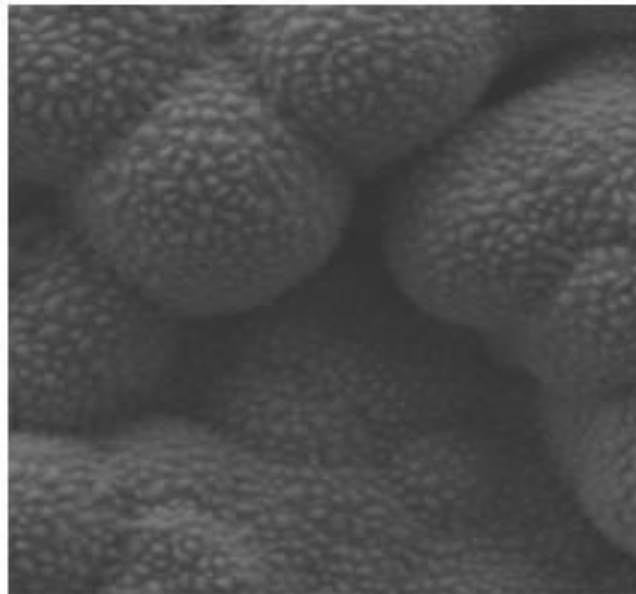


**NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF APPLIED MATHEMATICAL AND PHYSICS
SCIENCE-DEPARTMENT OF PHYSICS**

DIPLOMA THESIS

DEVELOPMENT OF MULTI-LAYER HYBRID SEMICONDUCTORS BASED ON TERNARY SYSTEMS OF THE TYPE $Zn_xCd_{x-1}Se$ AND METALLOCENES

Antonopoulos Theodoros



Supervisor:

Constantina Kollia, Professor at NTUA

ATHENS 2022

Στην οικογένεια μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Ανάπτυξη Υβριδικών Ημιαγωγών Πολλαπλών Στρωμάτων με Βάση Τριμερή Συστήματα της μορφής $Zn_xCd_{x-1}Se$ και Μεταλλοκένια» μελετώνται ημιαγωγοί ανόργανων και υβριδικών συστημάτων και η δυνατότητα βελτίωσης της απόδοσής τους με σκοπό τη χρήση τους σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Αρχικά αναπτύσσεται η θεωρία για τα ημιαγωγιμα υλικά αλλά και για τα φωτοηλεκτροχημικά συστήματα. Επίσης περιγράφεται η παρασκευαστική διαδικασία και οι μέθοδοι λειτουργίας των οργάνων ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται και χαρακτηρίζονται πλήρως τα παρασκευασμένα, με ηλεκτροχημική απόθεση, δείγματα. Τέλος, αναφέρονται τα συμπεράσματα της έρευνας και οι προοπτικές εξέλιξης της καθώς και η σχετική βιβλιογραφία.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας:

Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτριά μου κυρία Κωνσταντίνα Κόλλια για την ανάθεση του θέματος, τη βοήθεια που μου παρείχε, καθώς και τις συμβουλές κατά τη διάρκεια εκπόνησης και συγγραφής της εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ θερμά την Κάρμεν Μυλωνάκου-Κουφουδάκη, υποψήφια διδάκτορα στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας για τη συνεχή επίβλεψη, την άμεση υποστήριξη καθώς και για την πολύτιμη συνεργασία και την κατάλληλη καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της υλοποίησης της.

Ευχαριστώ θερμά τους καθηγητές μου κ.κ. Χαμηλάκη Στυλιανό και Κυρίτση Απόστολο για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή της διπλωματικής εργασίας.

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

Θοδωρής Αντωνόπουλος
Αθήνα, 2022

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σκοπός της εργασίας ήταν η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων CdSe (Σεληνιούχου Καδμίου), ZnCdSe (Ψευδαργύρου Καδμίου Σεληνιούχου), καθώς και υβριδικών ημιαγωγών με φερροκένιο (Fc) χρωμοκένιο (Cc) και νικελοκένιο (Nc), με τη χρήση συνεχούς ρεύματος και η μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς και απόδοσης. Για το λόγο αυτό δόθηκε έμφαση στον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου των αποθεμάτων.

Αναλυτικότερα η ανάπτυξη των παραπάνω υμενίων πραγματοποιήθηκε ηλεκτρολυτικά πάνω σε υποστρώματα τιτανίου (Ti). Παρασκευάστηκαν ανόργανα δείγματα αναφοράς CdSe και ZnCdSe. Τα πρώτα σε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε CdSO₄ συγκέντρωσης 0,2M και H₂SeO₃ συγκέντρωσης 2mM. Αντίστοιχα τα δείγματα ZnCdSe παρασκευάστηκαν σε λουτρό που περιείχε ZnSO₄ συγκέντρωσης 0,2M, H₂SeO₃ συγκέντρωσης 0,2mM και CdSO₄ συγκέντρωσης 0,2mM. Η θερμοκρασία ήταν ίδια στους 85 °C, το pH= 2,2 και όλες οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν ποτενσιοστατικά, υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Τα υμένια CdSe παρασκευάστηκαν σε δυναμικά -0,9V, -1,0V, -1,1V και τα υμένια ZnCdSe σε δυναμικά -1,1V, -1,15V, -1,20V, -1,25V, -1,30V.

Ο σχηματισμός των υβριδικών συστημάτων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων. Ανόργανα δείγματα CdSe τα οποία έχουν παρασκευαστεί στις παραπάνω συνθήκες σε δυναμικό -1.0V επικαλύφτηκαν με την τεχνική spin coating, με λεπτό στρώμα φεροκενίου (Fc), χρωμοκενίου (Cc) και νικελοκενίου (Nc) ενώ στη συνέχεια ακολούθησε δεύτερη ηλεκτρολυτική απόθεση στο ίδιο δυναμικό. Αντίστοιχα, σχηματίστηκαν υβριδικά συστήματα της μορφής ZnCdSe-Fc-ZnCdSe, ZnCdSe-Cc-ZnCdSe και ZnCdSe-Nc-ZnCdSe σε δυναμικά απόθεσης -1.2V και -1.25V.

Συνολικά παρασκευάστηκαν 4 σειρές δειγμάτων της μορφής (α) CdSe, (β) ZnCdSe, (γ) CdSe-Fc-CdSe, CdSe-Cc-CdSe, CdSe-Nc-CdSe (τύπου "sandwich") (δ) ZnCdSe-Fc-ZnCdSe (τύπου "sandwich"), ZnCdSe-Cc-ZnCdSe, ZnCdSe-Nc-ZnCdSe (τύπου "sandwich"). Η παρασκευή της (α) σειράς δειγμάτων έγινε σε δυναμικά -0.9V, -1.0V, -1.1V, της (β) σε -1.1V, -1.15V, -1.20V, -1.25V, -1.30V, της (γ) σε δυναμικό -1.0V και της (δ) σειράς σε δυναμικά -1.20V, -1.25V.

Τέλος, έγινε προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου των αποθεμάτων, μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς, καθώς και δομικός χαρακτηρισμός των ημιαγωγών. Ο προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου έγινε μέσω φάσματος ανάκλασης με τη χρήση φασματοφωτόμετρου UV-VIS-NIR, η φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά σε φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC), ενώ ο χαρακτηρισμός των αποθεμάτων έγινε με χρήση της τεχνικής περιθλάσης

ακτίνων Χ (XRD) -μελέτη της κρυσταλλικής δομής- και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) -μελέτη της μορφολογίας και της σύστασης της επιφάνειας.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι μπορούν να σχηματιστούν ημιαγωγοί της μορφής ZnCdSe, στους οποίους έχουμε μερική υποκατάσταση του τοξικού Cd με Zn. Για τον λόγο αυτό οι ημιαγωγοί αυτής της μορφής είναι πιο φιλικό στον άνθρωπο και στο περιβάλλον σε σχέση με τον κλασικό ημιαγωγό CdSe. Τα υβριδικά ημιαγωγιμα συστήματα με τα μεταλλοκένια έδειξαν μεταβολές τόσο στη κρυσταλλική δομή και τη μορφολογία της επιφάνειάς τους όσο και στην ημιαγωγιμη συμπεριφορά τους.

Στο θεωρητικό μέρος της εργασίας γίνεται προσπάθεια να αναλυθούν οι βασικές αρχές της φυσικής των ημιαγωγών, οι ιδιότητές τους με σκοπό να εξηγηθεί η φωτοηλεκτρική τους συμπεριφορά. Επίσης παρουσιάζονται οι νόμοι της ηλεκτραπόθεσης σαν μέθοδος που χρησιμοποιούμε για την παρασκευή ημιαγωγών, βασικά θεωρητικά στοιχεία για το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, ενώ γίνεται αναφορά στα μεταλλοκένια.

Στο πειραματικό μέρος αναλύονται οι μέθοδοι και οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή αλλά και τον χαρακτηρισμό των αποθεμάτων. Τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παραπάνω μελέτη.

ABSTRACT

This diploma thesis was prepared in the Organic Chemistry Laboratory of Chemical Engineering Faculty of the National Technical University of Athens.

The purpose of this work was the preparation and characterization of thin films CdSe, ZnCdSe as well as hybrid semiconductors (with Fc and Cc), using a direct current and determining the conditions for achieving the greatest photovoltaic efficiency. For this reason, emphasis was placed on the determination of the energy gap of the thin films.

More specifically, the growth of the above films was performed electrolytically on titanium (Ti) substrates. Inorganic CdSe and ZnSe reference samples were prepared in an electrolysis bath containing 0.2mM CdSO₄ and 2mM H₂SeO₄ and in a bath containing 0.2mM ZnSO₄, 0.2mM H₂SO₄ and 0.2mM CdSO₄, respectively. The electrolyte temperature was kept the same about 85 °C, the pH was equal to 2.2 and all preparations were done under direct current conditions. CdSe films were prepared at potentials -0.9V, -1.0V and -1.1V, while ZnCdSe films at potentials -1.1V, -1.15V, -1.20V, -1.25V and -1.30V.

The formation of the hybrid systems was accomplished by the multilayer deposition technique. Inorganic CdSe samples prepared in the above conditions at a potential of -1.0V were coated with the spin coating technique with a thin layer of ferrocen (Fc) and chromogen (Cc) followed by a second electrolytic deposition. Correspondingly, ZnCdSe-Fc-ZnCdSe and ZnCdSe-Cc-ZnCdSe were formed. All deposits were obtained at -1.2V and -1.25V.

In total, samples of the form of (a) CdSe (b) Zn_xCd_{x-1}Se (c) CdSe-Fc-CdSe (sandwich type) (d) CdSe-Cc-CdSe (e) ZnCdSe-Fc-ZnCdSe (sandwich type) (f) ZnCdSe-Cc-ZnCdSe (sandwich type) (d) ZnCdSe-Nc-ZnCdSe (sandwich type) were prepared.

Finally, the energy gap was determined, the photoelectrochemical behavior and the characterization of the semiconductors were studied. The determination of the energy gap was performed using a reflection spectrum using a UV-VIS-NIR spectrophotometer, the photoelectrochemical behavior in a photoelectrochemical cell (PEC), while the characterization of the deposits was realized using X-ray diffraction (XRD) -crystal structure study- and Scanning Microscope (SEM)- study of the morphology and composition of the surface.

The results of the experiments showed that Zn_xCd_{x-1}Se semiconductors can be formed, to which we have partial substitution of the toxic Cd with Zn. Therefore, semiconductors of this kind are more friendly to humans and the environment than the classic CdSe semiconductors. Moreover, hybrid specimens formed with the help of metallocenes showed several variations in both their crystalline structure and surface morphology as well as their

semiconductive behaviour.

The theoretical part of the thesis attempts to analyze the basic principles of semiconductor physics, their properties to explain their photoelectric behavior. Also, the laws of electrophoresis are presented as a method used for the preparation of semiconductors, basic theoretical elements for the photovoltaic phenomenon, while reference is made to metallocenes.

The experimental part analyzes the methods and devices used for the preparation and characterization of the deposits. Finally, the results and conclusions from the measurements taken are presented.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πρόλογος.....	i
Περίληψη.....	ii
Abstract.....	iii
Περιεχόμενα.....	iv

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο - ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

1.1 Γενικά.....	9
1.2 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα.....	9
1.3 Η Θεωρία των Ενεργειακών Ζωνών.....	11
1.3.1 Το άτομο.....	11
1.3.2 Η Θεωρία των Ενεργειακών Ζωνών.....	12
1.4 Ενεργειακές Ζώνες στους Ημιαγωγούς.....	14
1.5 Εξίσωση Fermi-Dirac - Η Θεμελιώδης Κατάσταση.....	16
1.6 Ενδογενείς Ημιαγωγοί.....	18
1.7 Ημιαγωγοί Προσμίξεων.....	20
1.8 Ειδική Αγωγιμότητα σε Ημιαγωγούς Προσμίξεων.....	23
1.9 Συσχέτιση Ηλεκτρονίων-Οπών στους Ημιαγωγούς Προσμίξεων.....	24
1.10 Διάχυση.....	25
1.11 Άμεσο και Έμμεσο Ενεργειακό Διάκενο.....	26
1.12 Δίοδος p-n (p-n επαφή) σε Ισορροπία.....	27
1.13 Ανοικτό Κύκλωμα και Περιοχή Εξάντλησης.....	28
1.14 Επαφή Μετάλλου Ημιαγωγού - Δίοδος Schottky.....	31
1.15 Άλλοι Τύποι Διόδων.....	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο - ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

2.1 Γενικά.....	35
2.2 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο.....	37
2.3 Απορρόφηση Ακτινοβολίας.....	38
2.4 Φωτόρευμα.....	40
2.5 Ηλεκτρικά Χαρακτηριστικά Φωτοβολταϊκών Στοιχείων.....	41
2.6 Απόδοση Φωτοβολταϊκών Στοιχείων.....	43
2.7 Χρήση Ημιαγωγών σε Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές.....	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο - ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

3.1 Γενικά.....	46
3.2 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Στοιχείου.....	48
3.3 Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση Στοιχείων.....	49
3.4 Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Ημιαγωγών.....	49
3.5 Το κάδμιο (Cd), το σελήνιο (Se) και το Σεληνιούχο Κάδμιο (CdSe).....	50
3.6 Ηλεκτρολυτική παρασκευή του Σεληνιούχου Καδμίου (CdSe).....	51

3.7 Ψευδάργυρος (Zn) και Σεληνιούχο Κάδμιο (CdSe), $Zn_xCd_{1-x}Se$	53
3.8 Υβριδικοί Ημιαγωγοί.....	55

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Γενικά.....	58
4.2 Πειραματική Διάταξη.....	58
4.2.1 Ηλεκτροχημική Κυψελίδα.....	59
4.2.2 Ηλεκτρόδια.....	60
4.2.3 Ποτενσιοστάτης.....	61
4.3 Προετοιμασία Δοκιμίων.....	62
4.4 Προετοιμασία Λουτρού.....	64
4.5 Οργανική Επικάλυψη.....	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο - ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

5.1 Γενικά.....	68
5.2 Φασματοφωτόμετρο UV-VIS-NIR(Spectrophotometer).....	68
5.3 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).....	73
5.3.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (Σκέδαση Bragg).....	73
5.3.2 Περίθλασίμετρο.....	75
5.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	78
5.4.1 Περιγραφή της Τεχνικής - Οργανολογία.....	79
5.4.2 Αλληλεπίδραση Δέσμης Δείγματος.....	82
5.4.3 Ελαστική Σκέδαση-Ανίχνευση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων.....	84
5.4.4 Μη Ελαστική Σκέδαση-Ανίχνευση Δευτερευόντων Ηλεκτρονίων.....	85
5.4.5 Εφαρμογές.....	85
5.5 Μέτρηση Φωτοβολταϊκής Απόδοσης.....	86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο - ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Γενικά.....	88
6.2 Πρώτη Σειρά μετρήσεων – Σειρά Α (Inorganic).....	88
6.3 Δεύτερη Σειρά μετρήσεων – Σειρά Β (Hybrid- CdSe).....	108
6.4 Τρίτη Σειρά μετρήσεων – Σειρά Γ (Hybrid ZnCdSe).....	109

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Γενικά.....	142
7.2 Συμπεράσματα.....	143
7.3 Μελλοντική έρευνα.....	144

Βιβλιογραφία.....	146
Παράρτημα.....	151

Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο - ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Οι ημιαγωγοί είναι υλικά εξαιρετικής χρησιμότητας και σημασίας για την ζωή του σύγχρονου ανθρώπου. Η επιστήμη των υλικών λοιπόν έχει εστιάσει το ενδιαφέρον της στα υλικά αυτά, αφού έχουν αξιόλογες εφαρμογές στην ηλεκτρονική και στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία.

1.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Οι ημιαγωγοί λοιπόν είναι στερεά υλικά που εμφανίζουν ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες είναι ιδιαίτερα χρήσιμες σε τεχνικές εφαρμογές. Μια έκφανση του ηλεκτρικού χαρακτήρα των ημιαγωγών είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ), που οφείλεται στην μετακίνηση φορτισμένων φορέων (ηλεκτρονίων και οπών λόγω μικρής ενεργού μάζας και αφθονίας) προς συγκεκριμένη κατεύθυνση, υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Τα ηλεκτρόνια που λαμβάνουν μέρος στην μετακίνηση αυτή είναι τα «ελεύθερα ηλεκτρόνια», δηλαδή αυτά που έχουν χωρικά αποδεσμευτεί από τα άτομα στα οποία ανήκουν, χάνοντας την εντοπιότητά τους. Τα αντίστοιχα ισχύουν και για τις οπές. Οι ελεύθεροι αυτοί φορείς του υλικού βρίσκονται σε «αέναον» θερμική κίνηση μέσα στο υλικό, ακόμα και κατά την απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ορίζεται ως το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης ρ (ιδιότητας ενός κύβου του σώματος να εμποδίζει την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος και να μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα) και μετράται στο SI σε $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ή mho/m .

Για την επιστήμη των υλικών, βασικό κριτήριο κατάταξης των σωμάτων είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι κατηγορίες των υλικών σύμφωνα με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους είναι οι **αγωγοί** του ηλεκτρισμού, οι **μονωτές** και οι **ημιαγωγοί**.

➤ *Μονωτές ή κακοί αγωγοί:* Είναι υλικά όπως τα πολυμερή και τα κεραμικά και χαρακτηρίζονται από ειδική αγωγιμότητα της τάξης του 10^{-10} με $10^{-20} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.

➤ *Ημιαγωγοί:* Χαρακτηρίζονται τα υλικά όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge) με ενδιάμεση τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 10^{-7} και $10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.

➤ *Αγωγοί:* Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν κυρίως τα μέταλλα και τα κράματα με τιμή ειδικής αγωγιμότητας 10^5 και $10^8 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ και με κυριότερους καθαρά αγώγιμους εκπροσώπους τον χαλκό και τον άργυρο.

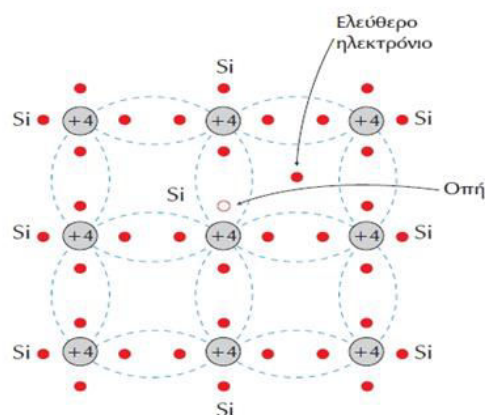
➤ *Υπεραγωγοί:* Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών αυτών εκδηλώνεται με πρακτικά μηδενική αντίσταση κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, τιμή

μαγνητικού πεδίου και πυκνότητα ρεύματος και έχει εξαιρετικά υψηλές τιμές που είναι $>10^{28} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Τα υλικά αυτά άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα με μηδενικές απώλειες ισχύος. [1]

Συνοψίζοντας η ύπαρξη ενός συγκεκριμένου συνόλου ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε ένα υλικό, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθιστά το υλικό αυτό ημιαγωγό. Ημιαγωγός είναι το στερεό που εμφανίζει ομοιοπολικούς ή ιοντικούς χημικούς δεσμούς και το οποίο παρουσιάζει αγωγιμότητα ελεύθερων φορέων μικρότερη από αυτήν που αντιστοιχεί στα μέταλλα, αλλά μεγαλύτερη από αυτήν που χαρακτηρίζει έναν καλό μονωτή.

Χαρακτηριστικό ενός ημιαγωγού είναι τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας. Ο γνωστότερος ημιαγωγός που χρησιμοποιείται στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών κυττάρων είναι το πυρίτιο (Si), το οποίο αποτελεί την πρώτη ύλη για το 90% της αγοράς των φωτοβολταϊκών.

Το πυρίτιο (Si) έχει στο άτομο του τέσσερα ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους (εξωτερική στιβάδα). Όταν τα άτομα πυριτίου συνδυάζονται για να σχηματίσουν στερεό, διατάσσονται αυτόματα, σε μια κανονική δομή που λέγεται κρύσταλλος. Σ' αυτή τη δομή, κάθε ένα ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στοιβάδας του ατόμου συνδέεται με ένα ηλεκτρόνιο από τα γειτονικά άτομα, σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς. Έτσι με αυτό τον τρόπο, το άτομο του πυριτίου καταφέρνει να συμπληρώσει την εξωτερική στοιβάδα με οκτώ ηλεκτρόνια, αποκτώντας χημική ευστάθεια. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα άτομα των κρυστάλλων εκτελούν τυχαίες ταλαντώσεις γύρω από τη θέση ισορροπίας τους. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, τόσο μεγαλύτερο γίνεται το πλάτος αυτών των ταλαντώσεων. Έτσι ορισμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί με θερμική διέγερση σπάζουν και το αποδεσμευμένο ηλεκτρόνιο αποκτά επιπλέον ενέργεια ώστε να γίνει ελεύθερο και να κινείται εύκολα στον κρύσταλλο (Εικόνα 1.1). Δημιουργούνται με αυτό τον τρόπο δύο διαφορετικοί φορείς του ρεύματος (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) οι οποίοι συμβάλουν στην εκδήλωση αγωγιμότητας. [2]



Εικόνα 1.1: Αναπαράσταση ενός ηλεκτρονίου σθένους που έχει απομακρυνθεί και μπορεί να κινηθεί ελεύθερα [3]

Το διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 (κύριο συστατικό της άμμου) είναι το δεύτερο σε αφθονία υλικό στη φύση μετά το οξυγόνο, η παραγωγή του καθαρού πυριτίου είναι μια περίπλοκη διεργασία, στην οποία και οφείλεται και το μεγάλο κόστος των φωτοβολταϊκών. Το SiO_2 είναι ιδιαίτερα φιλικό προς το περιβάλλον, μορφοποιείται και λιώνει εύκολα και οι ηλεκτρικές του ιδιότητες διατηρούνται μέχρι και στους $125\text{ }^\circ\text{C}$, γεγονός που επιτρέπει την χρήση του σε ιδιαίτερα δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες. [2]

1.3 ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ

1.3.1 Το άτομο

Η σημερινή γνώση για τη δομή του ατόμου βασίζεται στο αρχικό μοντέλο του Bohr με σημαντικές προσθήκες και διορθώσεις. Το άτομο είναι ένα σύστημα πολλών ηλεκτρονίων σε μια δέσμια κατάσταση. Τα ηλεκτρόνια ως κβαντικά κυματοσωματίδια, δεν εκτελούν κίνηση με μια κλασική, καλά διαγεγραμμένη τροχιά. Αντίθετα, κινούνται ως κύματα στο χώρο. Για να τα περιγράψουμε μπορούμε να θεωρήσουμε την έννοια της πιθανότητας να τα βρούμε σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή σε ένα σημείο του χώρου. [4]

Οι 4 κβαντικοί αριθμοί των ηλεκτρονίων: Η διαφοροποίηση της κατάστασης των ηλεκτρονίων γίνεται ως προς τη συνολική τους ενέργεια, τη συνολική στροφορμή, τον προσανατολισμό της κίνησης και τον προσανατολισμό του ανύσματος της μαγνητικής ροπής που προέρχεται από το σπιν τους. Οι παράγοντες αυτοί περιγράφονται ο καθένας από ένα κβαντικό αριθμό, και η τετράδα των κβαντικών αριθμών πρέπει να είναι διαφορετική για όλα τα ηλεκτρόνια που είναι δέσμια στο ίδιο άτομο.

Ο κβαντικός αριθμός n , γνωστός και ως κύριος κβαντικός αριθμός, καθορίζει τη συνολική ενέργεια και το μέγεθος της κατανομής της πιθανότητας (το μέγεθος του χώρου στον οποίο η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου έχει πιθανότητα να μην είναι μηδενική). Ο κύριος κβαντικός αριθμός, καθορίζει τον αύξοντα αριθμό του ενεργειακού επιπέδου (ή αλλιώς τροχιακού) και παίρνει τιμές $n=1, 2, 3, \dots$ (ή K, L, M, N, O, P, Q).

Ο δεύτερος κβαντικός αριθμός, ονομάζεται **δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής**, και χαρακτηρίζει το μέτρο L της τροχιακής στροφορμής του ηλεκτρονίου (παίρνει μόνο διακριτές τιμές), συμβολίζεται με l και παίρνει τιμές $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$.

Ο δευτερεύοντας κβαντικός αριθμός της στροφορμής συνδέεται με το σχήμα της κατανομής της πιθανότητας να βρούμε το ηλεκτρόνιο σε κάποιο σημείο του χώρου (σχήμα «τροχιάς»). Για παράδειγμα, η περίπτωση $l=0$, αντιστοιχεί σε μηδενική στροφορμή και συνδέεται με σφαιρική κατανομή. Γενικά, οι διάφορες τιμές αυτού του κβαντικού αριθμού αντιστοιχούν σε διαφορετικά σχήματα κατανομής πιθανότητας, και άρα είδη τροχιακών (s, p, d, f).

Ο τρίτος κβαντικός αριθμός ονομάζεται **μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l** , και συνδέεται με τους διαφορετικούς προσανατολισμούς που μπορεί να πάρει η κατανομή πιθανότητας του ηλεκτρονίου ή αλλιώς με τους διαφορετικούς

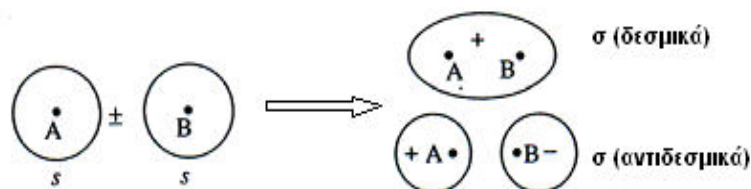
προσανατολισμούς που μπορεί να πάρει το άνωσμα της τροχιακής στροφορμής. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός έχει δυνατές τιμές: $m_l = -l, (-l+1), \dots, -1, 0, 1, (l-1), \dots, +l$. Για σφαιρική κατανομή ($l=0$) υπάρχει μόνο ένας προσανατολισμός ($m_l=0$).

Ο τέταρτος κβαντικός αριθμός είναι αυτός του σπιν m_s , ο οποίος παίρνει δύο δυνατές τιμές ανάλογα με την προβολή του σπιν (το σπιν είναι πάντα $1/2$) σε σχέση με το άνωσμα της τροχιακής στροφορμής. Αν είναι ομόρροπο, το m_s παίρνει τιμή $+1/2$, αν είναι αντίρροπο παίρνει τιμή $-1/2$.

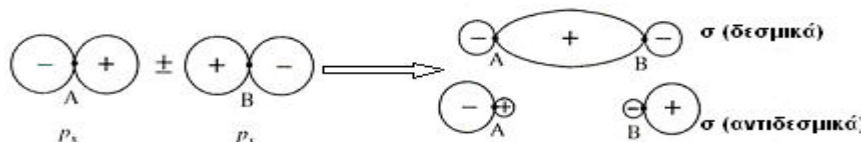
1.3.2 Θεωρία ενεργειακών ζωνών

Όταν μεμονωμένα μόρια αλληλεπιδρούν, ώστε να σχηματίσουν ένα στερεό αλλάζει η ενεργειακή κατανομή των σταθμών τους. Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας του ενός ατόμου και μέρος της καμπύλης του γειτονικού του (καθώς τα άτομα αλληλεπιδρούν) αλληλοαναιρούνται και έτσι γίνεται δυνατή η οριζόντια μετακίνηση των ηλεκτρονίων. Κοντά στη επιφάνεια του κρυστάλλου η καμπύλη δυναμικής ενέργειας του τελευταίου ατόμου παραμένει αμετάβλητη και γι' αυτό το ονομάζουμε φράγμα δυναμικού.

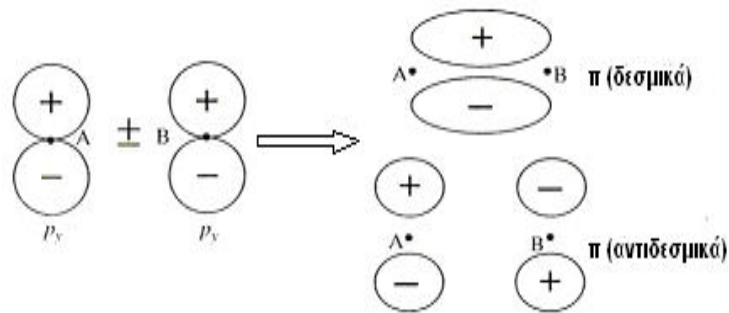
Η αλλαγή των ενεργειακών κατανομών των ηλεκτρονίων και ο σχηματισμός των ενεργειακών ζωνών παρουσιάζεται σε μια αλυσίδα από ίδια άτομα η οποία αυξάνει συνεχώς μέχρι να γίνει άπειρη. Επιπλέον, τα ηλεκτρόνια σθένους τους, ανήκουν μόνο σε καταστάσεις s και p . Έτσι, στη περίπτωση που μόνο δύο άτομα πλησιάζουν μεταξύ τους οι συνδυασμοί των εξωτερικών τροχιακών τους, που είναι εφικτοί, φαίνονται στις παρακάτω Εικόνες 1.2, 1.3 και 1.4:



Εικόνα 1.2: Επικάλυψη δύο s τροχιακών για το σχηματισμό ενός δεσμικού και ενός αντιδεσμικού σ μοριακού τροχιακού



Εικόνα 1.3: Επικάλυψη δύο p_x τροχιακών για το σχηματισμό ενός δεσμικού και ενός αντιδεσμικού σ μοριακού τροχιακού

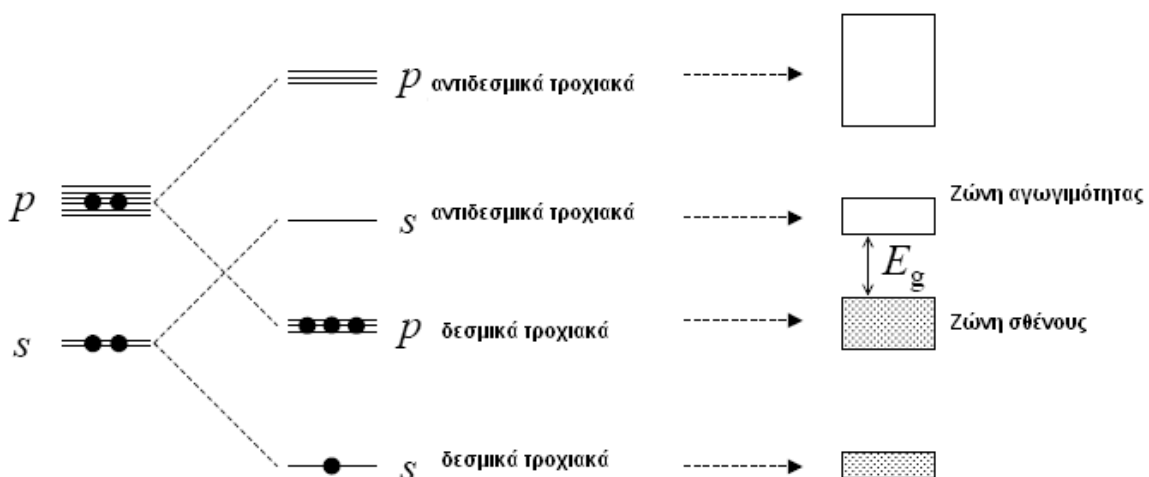


Εικόνα 1.4: Επικάλυψη δύο p_y τροχιακών και ο σχηματισμός ενός δεσμικού και ενός αντιδεσμικού π μοριακού τροχιακού

Παρατηρούμε ότι συνδυάζοντας δύο ατομικά τροχιακά s ή p οδηγούμαστε στη δημιουργία δύο διαφορετικών ειδών μοριακών τροχιακών. Αυτά είναι τα δεσμικά και τα αντιδεσμικά και η κύρια διαφορά τους είναι ως προς τις ενέργειες τους.

Γενικά από το μοντέλο του ιόντος του μορίου του υδρογόνου γνωρίζουμε ότι το δεσμικό μοριακό τροχιακό ονομάζεται έτσι γιατί το ηλεκτρόνιο έχει χαμηλότερη ενέργεια σε σύγκριση με τα ηλεκτρόνια των μεμονωμένων ατόμων. Ενώ το αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό γιατί η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι αυξημένη σε σχέση με την ενέργεια των ηλεκτρονίων των απομονωμένων ατόμων.

Στα στερεά σώματα το πλήθος των ατόμων είναι της τάξης του $N \sim 10^{23}$ και άρα μετά την επικάλυψη των ατομικών τροχιακών λαμβάνουμε N ενεργειακές στάθμες. Αυτές δημιουργούν ένα σχεδόν συνεχές φάσμα το οποίο αποτελεί τις ενεργειακές ζώνες. Οι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια καταστάσεις ορίζουν τη ζώνη σθένους ενώ η ζώνη αγωγιμότητας ορίζεται από τις άδειες καταστάσεις (Εικόνα 1.5).



Εικόνα 1.5: Επικάλυψη των s και p τροχιακών στους ημιαγωγούς και σχηματισμός των ενεργειακών ζωνών [<http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY475/>]

Στην Εικόνα 1.5 παρατηρούμε πως από την επικάλυψη ενός s και ενός p τροχιακού καταλήγουμε σε άπειρες ενεργειακές στάθμες. Επιπλέον, διακρίνουμε ότι οι επιτρεπτές ενεργειακές ζώνες χωρίζονται μεταξύ τους από απαγορευμένες ζώνες ενεργειών. Το εύρος κάθε απαγορευμένης ενεργειακής ζώνης ονομάζεται ενεργειακό χάσμα ή ενεργειακό διάκενο, E_g .

Σε κάθε σύστημα υπάρχει ένας συγκεκριμένος αριθμός ηλεκτρονίων που λαμβάνει χώρα στους δεσμούς όπου και αυτά καταλαμβάνουν τις επιτρεπτές στάθμες του κρυσταλλικού πλέγματος. Η τελευταία ζώνη που έχει κατειλημμένα τροχιακά αποκαλείται ζώνη σθένους ενώ η πρώτη ζώνη που δεν έχει όλες τις ενεργειακές στάθμες κατειλημμένες ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας. Οπότε η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας χωρίζονται με το E_g έτσι ώστε το ενεργειακό χάσμα να είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ενέργειας E_c του κατώτερου άκρου της ζώνης αγωγιμότητας και της ενέργειας E_v της κορυφής της ζώνης σθένους, όπου:

$$E_g = E_c - E_v$$

Η ενέργεια που απαιτείται να βρεθεί εκτός κρυστάλλου ένα ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται στην κορυφή της ζώνης σθένους ονομάζεται ενεργειακό κατώφλι E_t και δίνεται από τον τύπο:

$$E_t = E_\infty - E_v$$

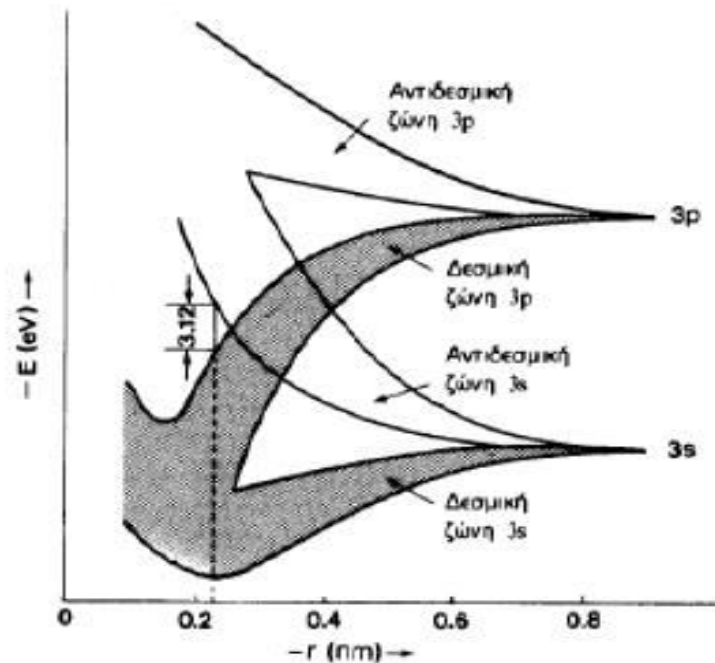
Ανάλογα με το αν η τελευταία κατειλημμένη στάθμη των ατόμων που σχηματίζουν το στερεό είναι πλήρως κατειλημμένη ή μη πλήρως, η τελευταία ενεργειακή ζώνη θα είναι επίσης πλήρως ή μη πλήρως κατειλημμένη. Αν μια ζώνη είναι πλήρως κατειλημμένη τα ηλεκτρόνια της δεν μπορούν να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού, δεν μπορούν να πάρουν ενέργεια από εξωτερική πηγή ή ηλεκτρικό πεδίο και να κινηθούν, αφού δεν υπάρχουν για αυτά διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις κοντά στις συμπληρωμένες. Έτσι, η αγωγιμότητα του κάθε υλικού (ηλεκτρική και θερμική) οφείλεται μόνο στα ηλεκτρόνια των τελευταίων ζωνών.

Η κβαντομηχανική μελέτη της κίνησης των ηλεκτρονίων στο στερεό αναφέρει ότι τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται μέσα στον όγκο του στερεού σαν να ήταν ελεύθερα, χωρίς να συγκρούονται με τα ιόντα, λόγω της κυματικής συμπεριφοράς τους. [5]

1.4 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΖΩΝΕΣ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ

Η θεωρία των ενεργειακών ζωνών ισχύει και στους ημιαγωγούς. Στο Εικόνα της Εικόνας 1.6 απεικονίζεται η διεύρυνση σε ζώνες και η αναμόρφωση των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του πυριτίου, συναρτήσει της απόστασης των ατόμων του. Από τα 4 ηλεκτρόνια σθένους του πυριτίου, τα δύο ήταν καταναμεημένα στο τροχιακό $3s$ και τα άλλα δύο στα τροχιακά $3p$. Όταν τα άτομα αρχίζουν να έρχονται σε κοντινές αποστάσεις ώστε να σχηματισθεί ο κρύσταλλος του υλικού, τα ατομικά τροχιακά μετατρέπονται σε δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά ενώ οι ενεργειακές ζώνες. Όταν η απόσταση μεταξύ των ατόμων γίνει μικρότερη από 0,4 nm οι ζώνες $3s$ και $3p$

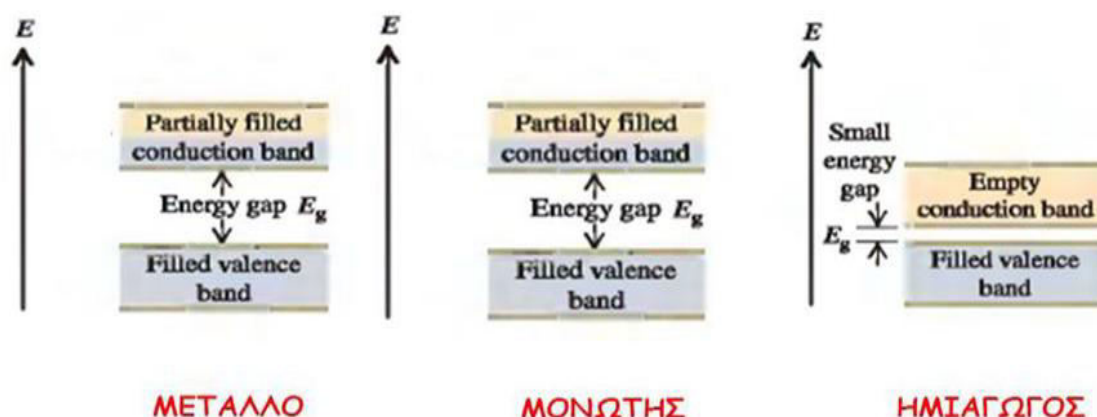
επικαλύπτονται και έτσι έχουμε υβριδοποίηση των δύο αυτών δεσμικών ζωνών, που έχει ως αποτέλεσμα μία νέα υβριδική δεσμική και αντιδεσμική ζώνη που περιέχουν 4 τροχιακά $3sp^3$ έκταση για κάθε άτομο του πυριτίου.



Εικόνα 1.6: Εφαρμογή της θεωρίας των ζωνών και διαμόρφωση των υβριδικών δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών στο κρυσταλλικό πυρίτιο [6]

Τα διάφορα άτομα του ημιαγωγού παρουσιάζουν μια κοινή δεσμική ζώνη, τη ζώνη σθένους (E_V : ενέργεια κορυφής της ζώνης) στην οποία περιέχονται τα ηλεκτρόνια σθένους. Επίσης πάνω από τη ζώνη σθένους δημιουργείται, από συνδυασμό αντιδεσμικών ζωνών, η ζώνη αγωγιμότητας. Η ενέργεια του πυθμένα της ζώνης είναι E_C και η παρουσία ηλεκτρονίου σ' αυτή προσδίδει στο στερεό ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η διαφορά ανάμεσα στην ανώτερη και την κατώτερη ζώνη ονομάζεται, όπως προαναφέρθηκε, **ενεργειακό διάκενο E_g** (eV), το μέγεθος του οποίου συνιστά την απαγορευμένη ζώνη και είναι βασικό για τον χαρακτηρισμό ενός υλικού ως ηλεκτρικά αγωγίμο ή μη. Εάν η απαγορευμένη ζώνη έχει μεγάλο εύρος, τότε το υλικό είναι μονωτής, ενώ για περιορισμένο μέγεθος ημιαγωγός (ενεργειακό διάκενο για ημιαγωγούς 0,2eV-2,5eV στους 0K ενώ για τους μονωτές 2,5eV-10eV) (Εικόνα 1.7). Η αγωγιμότητα καθορίζεται από την ευκολία μεταφοράς ηλεκτρονίων σε κενές ζώνες υπό την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού. Δηλαδή πρέπει να υπάρχουν «ζώνες μερικής πληρότητας» το οποίο συμβαίνει όταν μεταβούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας ή όταν αφαιρεθούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους δημιουργώντας έτσι φορείς θετικού φορτίου - οπές. Αντιθέτως όταν τα τροχιακά μιας ζώνης είναι κατειλημμένα και η ζώνη σθένους είναι πλήρης τότε η μεταπήδηση ηλεκτρονίων είναι αδύνατη και άρα δεν υπάρχει αγωγιμότητα. [6,7,8]

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΙΑ ΓΡΑΜΜΑ ΖΩΝΩΝ



Εικόνα 1.7: Ενεργειακό διάγραμμα ζωνών [9,12]

1.5 Η ΕΞΙΣΩΣΗ Fermi-Dirac - Η ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από δύο παράγοντες: α) την πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων $D(E)$ όπου μπορεί να υπάρξουν ηλεκτρόνια και β) τη συνάρτηση κατανομής ενέργειας $F(E, T)$ των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Η συνάρτηση κατανομής ενέργειας δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac και εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε μία κβαντική κατάσταση ενέργειας E , όταν το σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία.

$$F(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (\text{Εξίσωση 1.1})$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία σε K και E_F η ενέργεια/στάθμη Fermi.

Η στάθμη Fermi είναι μία τιμή της ενέργειας στην οποία η πιθανότητα να καταληφθεί μία ενεργειακή κατάσταση είναι 1/2.

Ανάλογα με το αν η τελευταία ενεργειακή ζώνη του στερεού είναι πλήρως κατειλημμένη ή μη πλήρως, τα υλικά διακρίνονται σε **μονωτές, αγωγούς** (μέταλλα) και **ημιαγωγούς**.

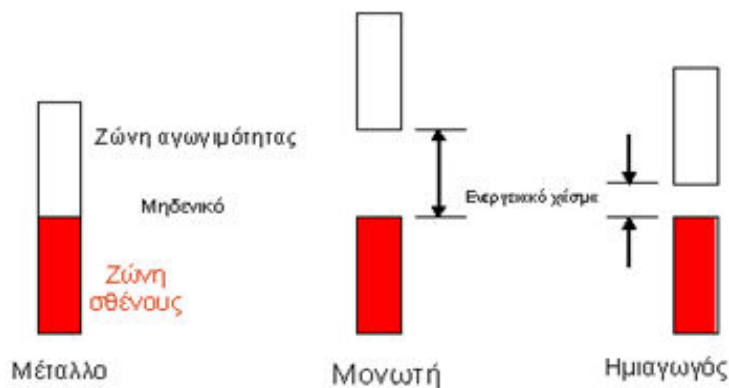
Σε θερμοκρασία 0K τα ηλεκτρόνια ενός αγωγίου στερεού τοποθετούνται στις χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες της ζώνης με την υψηλότερη απ' αυτές να ονομάζεται στάθμη Fermi. Στους αγωγούς (μέταλλα) η τελευταία ζώνη δεν είναι πλήρως κατειλημμένη. Τα ηλεκτρόνια, ειδικά αυτά που βρίσκονται κοντά στην ενέργεια Fermi, με μια πολύ μικρή θερμοκρασιακή διέγερση ή εφαρμογή

ηλεκτρικού πεδίου μπορούν να κινηθούν, έχοντας ως αποτέλεσμα το υλικό να είναι αγωγίμο. Στα *μέταλλα* τα ηλεκτρόνια, ενώ δεν συγκρούονται με τα ιόντα του κρυστάλλου, συγκρούονται με τις κρυσταλλικές ατέλειες (προσμίξεις, δομικές ατέλειες) και με τις ταλαντώσεις των ιόντων, δηλαδή με οτιδήποτε αποτελεί απόκλιση από την περιοδικότητα.

Στους *μονωτές* δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη και με μεγάλη απόσταση από τη ζώνη αγωγιμότητας (της τάξης των 5-10 eV). Έτσι, τα υλικά αυτά συμπεριφέρονται ως κακοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.

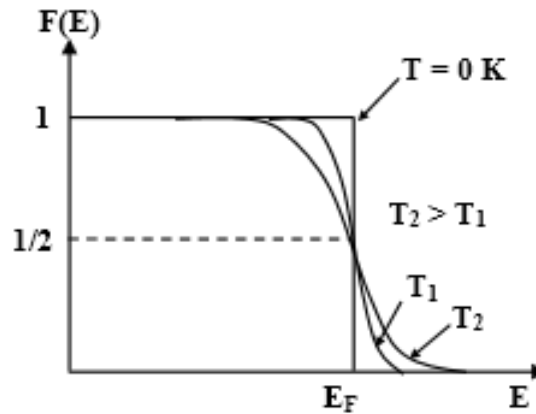
Εκτός από τους μονωτές και τους αγωγούς υπάρχει και μια ενδιάμεση κατηγορία υλικών, με σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές, οι *ημιαγωγοί*. Η ηλεκτρονική διάταξη των ημιαγωγών είναι όμοια με εκείνη των μονωτών, με διαφορά ότι το χάσμα εδώ είναι πολύ μικρότερο (0,5-3,5 eV). Έτσι, ενώ σε $T=0K$ οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες αρκετά ηλεκτρόνια έχουν μεταφερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό έχει γίνει αγωγίμο. Στα μέταλλα επιπλέον, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα, στους μονωτές είναι πολύ μεγάλο ενώ στους ημιαγωγούς η ζώνη αγωγιμότητας είναι πιο κοντά στη ζώνη σθένους από τους μονωτές (Εικόνα 1.8).

Σε υλικό που βρίσκεται στο σκοτάδι και σε θερμοδυναμική ισορροπία, $\Delta F_F = 0$ η στάθμη Fermi είναι ομοιόμορφη κατά μήκος του.



Εικόνα 1.8: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για μέταλλο, μονωτή και ημιαγωγό [10]

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η συνάρτηση κατανομής Fermi σε σχέση με τη θερμοκρασία. Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η κατανομή απλώνεται και είναι δυνατό να υπάρξουν συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων σε ενέργειες υψηλότερες από τη στάθμη Fermi και έτσι να βρεθούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν οπές στη ζώνη σθένους (Εικόνα 1.9).



Εικόνα 1.9: Συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac και στάθμη Fermi ως προς τη θερμοκρασία [9]

Τέλος, μπορούμε να διαχωρίσουμε τους ημιαγωγούς σε δύο κύριες κατηγορίες, στους ενδογενείς και στους εξωγενείς. Οι ενδογενείς ημιαγωγοί αποτελούν από υψηλής καθαρότητας ημιαγωγίμα στοιχεία όπως το Si, Ge. Σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουν μια συμπληρωμένη ζώνη σθένους και μια κενή ζώνη αγωγιμότητας. Οι εξωγενείς ημιαγωγοί ονομάζονται και ημιαγωγοί προσμίξεων. Μπορούμε να εισάγουμε ένα άτομο (πρόσμιξη) ή να υπάρχει έλλειψη κάποιου. Ανάλογα με την πρόσμιξη χωρίζονται σε, τύπου p , όπου το άτομο της πρόσμιξης είναι δέκτης ηλεκτρονίων και τύπου n όπου το άτομο της πρόσμιξης είναι δότης ηλεκτρονίων. Επομένως, έχουν καταστάσεις δότη ή δέκτη στη ζώνη αγωγιμότητας ή σθένους, αντίστοιχα. [11]

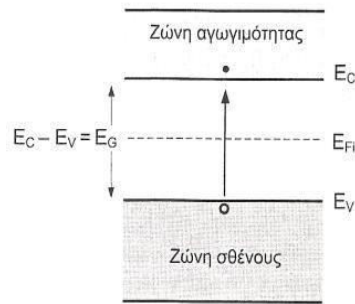
1.6 ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Η ενδογενής ημιαγωγιμότητα είναι αποτέλεσμα μεταπήδησης διεγερμένων ηλεκτρονίων από την πλήρη ζώνη σθένους στις επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες της κενής ζώνης αγωγιμότητας. Αυτά τα στερεά ονομάζονται *ενδογενείς ημιαγωγοί* (intrinsic) και συνήθως αποτελούνται από μονοκρυσταλλικά υλικά.

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί δεν περιέχουν προσμίξεις από ξένα στοιχεία. Είναι υλικά με σχετικά μικρά ενεργειακά διακένα (0,5eV).

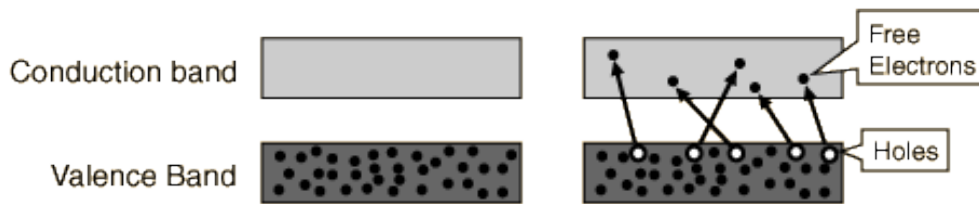
Η πιθανότητα να αποκτήσει ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους αρκετή ενέργεια ώστε να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ανάλογη προς τον εκθετικό όρο $\exp(-E_g/2kT)$ ενώ η στάθμη Fermi των αμιγών ημιαγωγών βρίσκεται περίπου στο μέσον του απαγορευμένου διακένου (Εικόνα 1.10).

Όταν το ηλεκτρόνιο μετακινείται από την πλήρη ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργεί στην ζώνη σθένους μία οπή (h), δηλαδή μία κενή ενεργειακή στάθμη, η οποία συμπεριφέρεται σαν ανεξάρτητο σωματίδιο και σαν θετικά φορτισμένος φορέας αγωγιμότητας με φορτίο $+e$.



Εικόνα 1.10: Η στάθμη Fermi. Ξεχωρίζουν ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας E_C και η κορυφή της ζώνης σθένους E_V [31]

Οι οπές μετατοπίζονται καθώς συμπληρώνεται η κενή ενεργειακή στάθμη με ηλεκτρόνια γειτονικών ατόμων, αλλά η ευκινησία τους είναι μικρότερη από αυτή των ηλεκτρονίων, για το ίδιο υλικό, ενώ η ενεργός μάζα τους εξαρτάται από την ενεργειακή κατάσταση που αποκτούν υπό την επίδραση του πεδίου (Εικόνα 1.11). Οι συγκεντρώσεις των ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου του ημιαγωγού είναι ίσες: $n_i = p_o = n_o$, όπου το i υποδηλώνει τον αμιγή ημιαγωγό.



Εικόνα 1.11: Η ηλεκτρονική διάταξη ενός ημιαγωγού σε θερμοκρασίες $T=0K$ και $T=300K$ [31]

Συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων-οπών στη ζώνη σθένους και «νόμος δράσης των μαζών»

Οι παρακάτω Εξισώσεις (1.2) και (1.2) μας δίνουν τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων και οπών στη ζώνη αγωγιμότητας αντίστοιχα:

$$n_o = n_i = 2 \left[\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{\frac{E_i - E_C}{kT}} \quad (\text{Εξίσωση 1.2})$$

$$p_o = n_i = 2 \left[\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{\frac{E_i - E_V}{kT}} \quad (\text{Εξίσωση 1.3})$$

όπου E_i η ενέργεια Fermi του ενδογενή ημιαγωγού. Η γνώση της ενέργειας Fermi είναι απαραίτητη στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των φορέων σε έναν ενδογενή ημιαγωγό. Πολλαπλασιάζοντας κατά μέλη τις παραπάνω

εξισώσεις προκύπτει η παρακάτω εξίσωση γνωστή και ως «**νόμος δράσης των μαζών**»:

$$n_o \cdot p_o = 32 \frac{\pi^3 k^3}{h^6} T^3 (m_c^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{kT}} = n_i^2 \quad (\text{Εξίσωση 1.4})$$

το γινόμενο της συγκέντρωσης των φορέων είναι ανεξάρτητο από τη θέση της στάθμης Fermi. [9,12]

Από τις Εξισώσεις (1.2), (1.3) και (1.4) υπολογίζουμε την ενέργεια Fermi ενός ενδογενή ημιαγωγού:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_h^*}{m_c^*} \quad (\text{Εξίσωση 1.5})$$

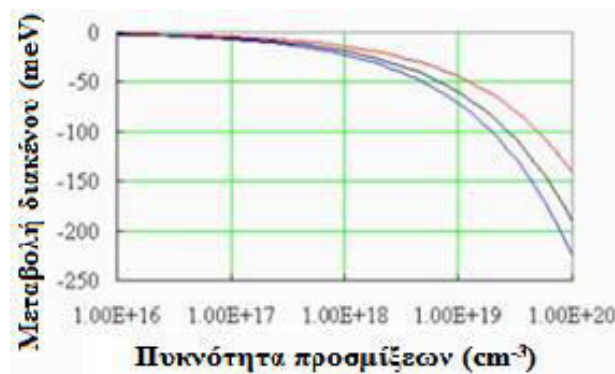
Όμως επειδή $\ln(m_h/m_e)$ και kT αρκετά μικρό ο δεύτερος όρος της (1.5) πρακτικά μηδενίζεται και καταλήγουμε ότι στους ενδογενείς ημιαγωγούς ισχύει:

$$E_F \approx \frac{E_c + E_v}{2} \quad (\text{Εξίσωση 1.6})$$

Άρα, η ενέργειά Fermi των ενδογενών ημιαγωγών είναι στο μέσο του ενεργειακού διακένου μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας και ισχύει $E_F = E_g/2$.

1.7 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί έχουν περιορισμένες εφαρμογές για το λόγο ότι η αντίστασή τους μεταβάλλεται πολύ έντονα όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία ή όταν φωτίζονται. Αν ωστόσο, σε έναν ενδογενή ημιαγωγό προστεθεί μια πολύ μικρή ποσότητα ενός στοιχείου (συνήθως της τρίτης ή της πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα), ο ημιαγωγός αποκτά προσμίξεις (Εικόνα 1.12).



Εικόνα 1.12: Μεταβολή του ενεργειακού διακένου με αύξηση ποσότητας προσμίξεων [12]

Η διαδικασία προσθήκης προσμίξεων ονομάζεται **εμπλουτισμός (doping,**

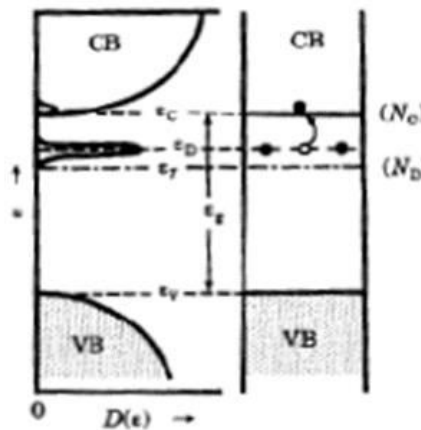
dopage) και το υλικό **ημιαγωγός προσμίξεων**. Σε ένα τέτοιο ημιαγωγό όπου οι προσμίξεις καθορίζουν τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών, ο ημιαγωγός παύει να είναι ενδογενής (intrinsic). Επειδή οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών καθορίζονται πλέον από έναν εξωγενή παράγοντα, δηλαδή τις προσμίξεις, ο ημιαγωγός ονομάζεται *εξωγενής (extrinsic)* ημιαγωγός.

Οι περισσότερες κατασκευαστικές εφαρμογές διατάξεων στηρίζονται την εισαγωγή πρόσθετων ενεργειακών σταθμών μέσα στην απαγορευμένη ζώνη με στόχο την αύξηση της αγωγιμότητας (εξωγενείς, extrinsic ημιαγωγοί), με σημαντικότερους τους ημιαγωγούς προσμίξεων (doped semiconductors) όπου έχουμε προσθήκη ξένων ατόμων (πεντασθενών-δότες ή τρισθενών- αποδέκτες) με αποτέλεσμα να καταργείται η ισότητα των συγκεντρώσεων των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και οπών (συνήθως επιλέγονται στοιχεία της 15ης ή της 13ης ομάδας του περιοδικού συστήματος). [31]

Τα δύο αυτά είδη φορέων χαρακτηρίζονται ανάλογα με τον τύπο του ημιαγωγού προσμίξεων, ως φορείς πλειοψηφίας ή μειοψηφίας.

Πιο συγκεκριμένα με την προσθήκη ατόμων ενός δότη στο κρυσταλλικό πλέγμα έχουμε παραπάνω ηλεκτρόνια αγωγιμότητας με αποτέλεσμα το επιπλέον ηλεκτρόνιο του δότη, που είναι χαλαρά συνδεδεμένο με το μητρικό άτομο, να αποσπάται με την προσθήκη θερμικής ενέργειας και να περιφέρεται ελεύθερα στο στερεό, απαιτώντας ελάχιστη ενέργεια για τη μετάβασή του στη ζώνη αγωγιμότητας. Το αποτέλεσμα είναι το πεντασθενές άτομο δότη να παρέχει ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, άρα αυτά να πλειοψηφούν έναντι των οπών. Αυτός είναι ο **ημιαγωγός τύπου n**.

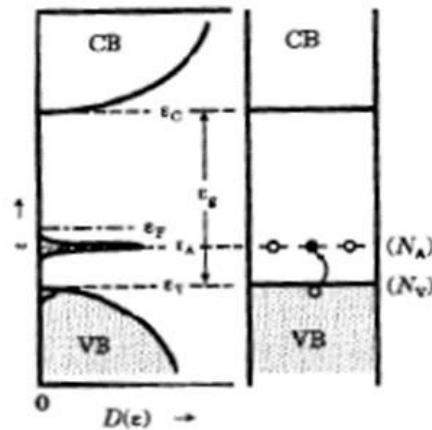
Σ' αυτούς τους ημιαγωγούς η ενέργεια ενεργοποίησης που χρειάζεται το πλεονάζον ηλεκτρόνιο του δότη είναι πολύ μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού (Εικόνα 1.13).



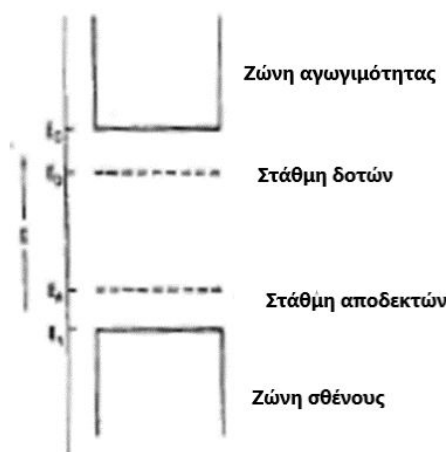
Εικόνα 1.13: Η στάθμη Fermi στους ημιαγωγούς τύπου n βρίσκεται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, στους 0K, παραμένοντας μέσα στο ενεργειακό διάκενο, υπό την προϋπόθεση ότι το ποσοστό προσμίξεων διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, άρα ο ημιαγωγός δεν έχει εκφυλιστεί. E_D : επίπεδο δότη, N_D : συγκέντρωση δότη [6]

Αντίθετα όταν προσθέτουμε άτομα αποδέκτη, χρησιμοποιείται ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο από το τετρασθενές άτομο του ημιαγωγού, για την κατασκευή δεσμού, ο οποίος εμφανίζεται μέσω οπής και μετατοπίζεται ελεύθερα στο κρυσταλλικό πλέγμα (αγωγιμότητα οπών). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι οπές να πλειοψηφούν έναντι των ηλεκτρονίων, δημιουργώντας έτσι τους **ημιαγωγούς τύπου p**. [6]

Στους ημιαγωγούς τύπου p η ενέργεια των ηλεκτρονίων στους τέσσερις δεσμούς του αποδέκτη είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια των ηλεκτρονίων σθένους στους κανονικούς δεσμούς του σώματος. Για παράδειγμα όταν το βόριο συνδέεται με το πυρίτιο, ένα ηλεκτρόνιο σθένους χρειάζεται πρόσθετη ενέργεια 0,045 eV για να μεταβεί στην κενή ηλεκτρονιακή θέση του τρισθενούς ατόμου βορίου και να δημιουργήσει μία οπή. Θεωρούμε δηλαδή ότι η προσφερόμενη στάθμη ενέργειας βρίσκεται κατά 0,045 eV πάνω από την κορυφή της ζώνης σθένους (Εικόνα 1.14).



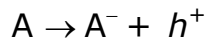
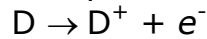
Εικόνα 1.14: Η στάθμη Fermi στους ημιαγωγούς τύπου p βρίσκεται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, στους 0K, παραμένοντας μέσα στο ενεργειακό διάκενο, υπό την προϋπόθεση ότι το ποσοστό προσμίξεων διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, άρα ο ημιαγωγός δεν έχει εκφυλιστεί. E_A : επίπεδο δότη, N_A : συγκέντρωση δότη [6]



Εικόνα 1.15: Διαμόρφωση διαγράμματος ενεργειακών ζωνών ενός ημιαγωγού που περιέχει συγχρόνως προσμίξεις από άτομα δότες και αποδέκτες

Η απελευθέρωση ηλεκτρονίων και οπών (Εικόνα 1.15) από τις ζώνες

αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα αντιπροσωπεύονται από διαδικασίες ιονισμού του δέκτη D και του αποδέκτη A αντίστοιχα, μέσω των σχέσεων:



Η θερμοκρασία περιβάλλοντος επαρκεί ώστε να αποκτήσουν οι ημιαγωγοί την ελάχιστη ενέργεια που χρειάζονται για να διεγερθούν, οπότε θεωρούμε ότι όλοι οι δέκτες και αποδέκτες έχουν ιονιστεί.

1.8 ΕΙΔΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΕ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

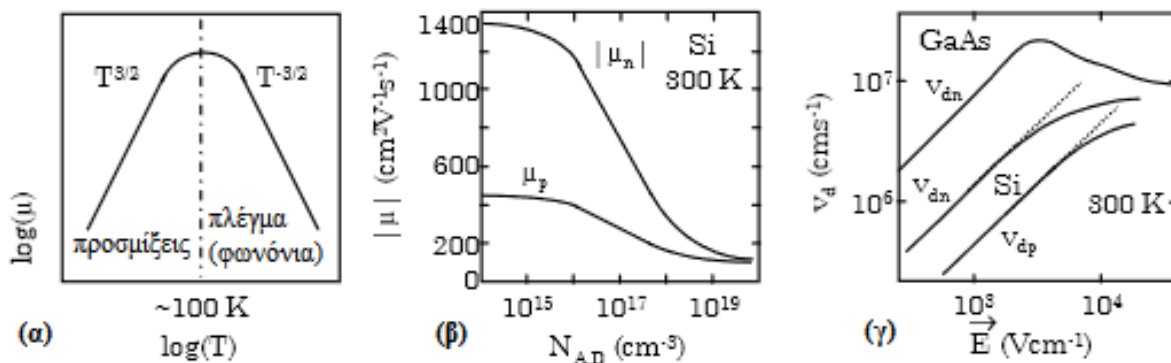
Η **ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα** (σ_n για τα ηλεκτρόνια) ενός ημιαγωγού εκφράζεται ως το πολλαπλάσιο της πυκνότητας ρεύματος και του ηλεκτρικού πεδίου:

$$\sigma_n = n \cdot |q| \cdot \mu_n \quad (\text{Εξίσωση 1.7})$$

Και αντίστοιχα για τις οπές:

$$\sigma_p = p \cdot |q| \cdot \mu_p \quad (\text{Εξίσωση 1.8})$$

Όπου μ_n και μ_p η ευκινησία των φορέων και επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τρεις παραμέτρους: τη θερμοκρασία T (μεγαλύτερη θερμοκρασία σημαίνει και περισσότερες δονήσεις (φωνόνια) και εμπόδια στην κίνηση των φορέων), την πυκνότητα των προσμίξεων και την ταχύτητα των φορέων λόγω ηλεκτρικού πεδίου (Εικόνα 1.16).



Εικόνα 1.16: Μεταβολή της ευκινησίας των φορέων συναρτήσει (α) της θερμοκρασίας (β) της πυκνότητας των προσμίξεων και (γ) της ταχύτητας των φορέων με το ηλεκτρικό πεδίο [12]

Η συγκέντρωση των φορέων πλειοψηφίας επικρατεί σημαντικά, με αποτέλεσμα η συμβολή των φορέων μειοψηφίας στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού να θεωρείται αμελητέα. Έτσι η συνολική ειδική αγωγιμότητα των ημιαγωγών προσμίξεων είναι: $\sigma_T = \sigma_i + \sigma_N$, όπου σ_N η ειδική αγωγιμότητα που οφείλεται στους φορείς πλειοψηφίας.

Στις χαμηλές θερμοκρασίες το σ_i καθίσταται αμελητέο αφού δεν υπάρχει η απαραίτητη ενέργεια πλέγματος για να συντελεστεί η ενδογενής αγωγιμότητα, η οποία σε υψηλές θερμοκρασίες είναι τόσο σημαντική που σχεδόν καταργείται ο χαρακτήρας n ή p , αφού έχουμε απ' ευθείας μεταφορά φορέων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.

Στους ημιαγωγούς τύπου n η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα δίνεται από:

$$\sigma_{ND} = N_D^+ \cdot |e| \cdot \mu_e \quad (\text{Εξίσωση 1.9})$$

Όπου N_D^+ η συγκέντρωση των ιονισμένων δοτών και μ_e η κινητικότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση των ατόμων-δοτών ανά μονάδα όγκου (συνολική συγκέντρωση) είναι N_D τότε για θερμοκρασία T ισχύει:

$$N_D^+ = N_D \cdot \exp\left(-\frac{E_g - E_d}{kT}\right) \quad (\text{Εξίσωση 1.10})$$

όπου E_d η ενεργειακή στάθμη των δοτών.

Αντίστοιχα στους ημιαγωγούς τύπου p η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι:

$$\sigma_{NA} = N_A^- \cdot |e| \cdot \mu_h \quad (\text{Εξίσωση 1.11})$$

Όπου N_A^- η συγκέντρωση των ιονισμένων αποδεκτών και μ_h η κινητικότητα των οπών.

Αν η συγκέντρωση των ατόμων-δοτών ανά μονάδα όγκου είναι N_A τότε για θερμοκρασία T ισχύει:

$$N_A^- = N_A \cdot \exp\left(-\frac{E_a - E_g}{kT}\right) \quad (\text{Εξίσωση 1.12})$$

όπου E_a η ενεργειακή στάθμη των αποδεκτών.

Σε θερμοκρασίες $T > 100\text{K}$, οι εκθετικοί όροι των παραπάνω εξισώσεων τείνουν προς τη μονάδα και οι συγκεντρώσεις παίρνουν τη μέγιστη τιμή τους και οι δότες-δέκτες (N_D , N_A) θεωρούνται πλήρως ιονισμένοι (ειδική αγωγιμότητα κόρου). Η εξίσωση αυτή όμως δεν ισχύει για πολύ υψηλές θερμοκρασίες (τυπικά άνω των 500K).

1.9 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ-ΟΠΩΝ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

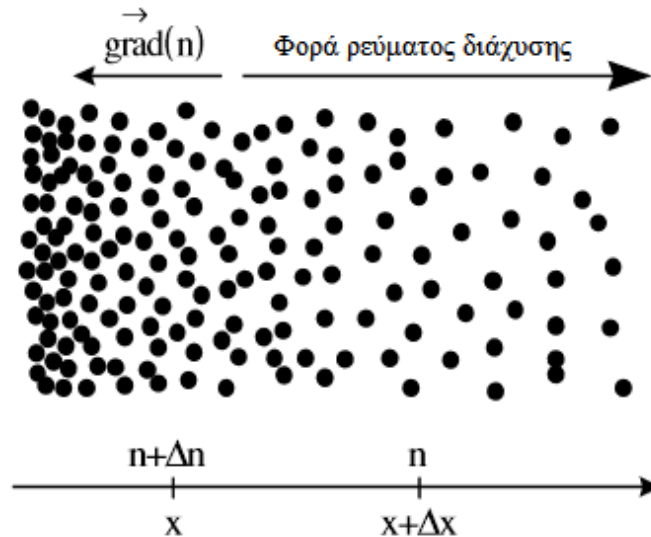
Το γινόμενο των συγκεντρώσεων των φορέων σε κάθε ημιαγωγό μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία. Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων πλειονότητας σε έναν ημιαγωγό προσμίξεων, συνοδεύεται από μείωση της συγκέντρωσης των φορέων μειονότητας, ώστε για κάθε θερμοκρασία το γινόμενο να παραμένει σταθερό. Άρα για κάθε θερμοκρασία οι συγκεντρώσεις οπών- ηλεκτρονίων βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία και υπακούν στη σχέση:

$$n \cdot p = n_i^2 \quad (\text{Εξίσωση 1.13})$$

όπου n_i η ενδογενής συγκέντρωση (αμιγής πυκνότητα φορέων) και έχει χαρακτηριστική τιμή για κάθε ημιαγωγό σε κάθε θερμοκρασία. Η Εξίσωση (1.13) αποτελεί το νόμο δράσης των μαζών, παρόλο που οι μάζες δεν παίζουν κανένα ρόλο σ αυτή την εξίσωση.

1.10 ΔΙΑΧΥΣΗ ΤΩΝ ΦΟΡΕΩΝ

Σε έναν ημιαγωγό ο οποίος δεν είναι σε κατάσταση ισορροπίας, υφίστανται περιοχές που η συγκέντρωση φορέων δεν είναι ομοιόμορφη. Χωρίς τη μεσολάβηση ηλεκτρικού πεδίου, οι φορείς κινούνται από τις περιοχές μεγάλης συγκέντρωσης προς τις περιοχές μικρότερης συγκέντρωσης, ώστε η πυκνότητα φορέων να γίνει η ίδια σε όλη τη μάζα του ημιαγωγού.



Εικόνα 1.17: Η διαφορετική συγκέντρωση των ηλεκτρονίων δημιουργεί ένα ρεύμα διάχυσης προς τις περιοχές χαμηλότερης πυκνότητας

Αυτό εκφράζεται με την παρουσία μιας διαφοράς δυναμικού λόγω συγκέντρωσης και ακολουθείται από ένα ρεύμα φορέων αντίθετης κατεύθυνσης σύμφωνα με το νόμο του Fick:

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

για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και:

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

για τις οπές, όπου $\Phi_n(x)$ και $\Phi_p(x)$ είναι η ροή των φορέων στην κατεύθυνση x , ανά μονάδα επιφάνειας και D_n , D_p οι σταθερές διάχυσης για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και τις οπές αντίστοιχα [$m^2 \cdot s^{-1}$]. Οι σταθερές διάχυσης συνδέονται με τις κινητικότητες των αντίστοιχων φορέων και δίνονται από τις σχέσεις του Einstein:

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

Το ρεύμα διάχυσης ανά μονάδα επιφάνειας προς την κατεύθυνση x γράφεται:

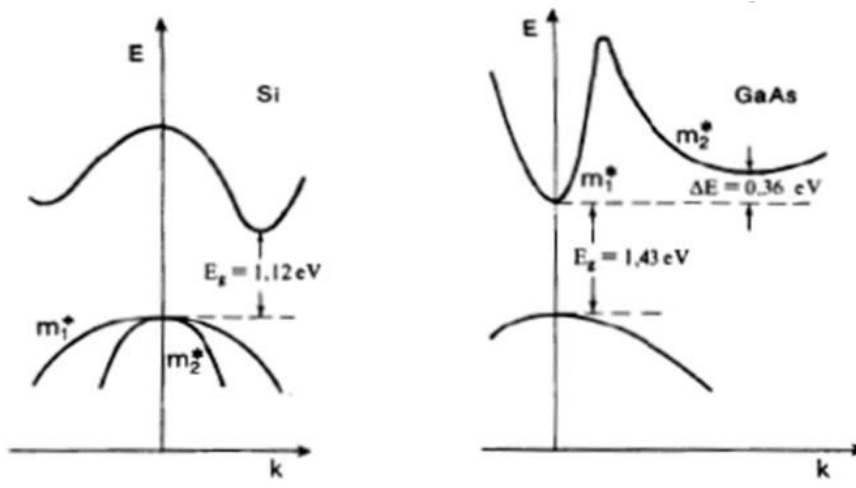
$$J_{n(\text{diff})} = qD_n \cdot \frac{dn}{dx}$$

όπου q το στοιχειώδες θετικό φορτίο. Καθοριστικός παράγοντας για την εμφάνιση ρεύματος διάχυσης είναι η ύπαρξη κλίσης στην τιμή της συγκέντρωσης των φορέων (Εικόνα 1.17).

1.11 ΑΜΕΣΟ ΚΑΙ ΕΜΜΕΣΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΙΑΚΕΝΟ

Το είδος του ενεργειακού διακένου είναι αρκετά σημαντικό στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία αφού παίζει ρόλο στην ταχύτητα των μεταβάσεων στην ζώνη αγωγιμότητας ή επανασύνδεση των φορέων μειοψηφίας.

Σε χώρο σταθερής δυναμικής ενέργειας, το κυματοδιάνυσμα περιγράφει την κίνηση ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου και ονομάζεται κυματαριθμός k . Στα ελεύθερα ηλεκτρόνια δεν παίρνει διακριτές τιμές, συνδέεται με την ενέργειά τους E , σύμφωνα με μία συνεχή παραβολική σχέση. Όταν η υψηλότερη ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους χαρακτηρίζεται από το ίδιο κυματοδιάνυσμα (συνήθως μηδενικό) με τη χαμηλότερη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας το ενεργειακό διάκενο είναι **άμεσο**, αλλιώς **έμμεσο** (Εικόνα 1.18).



Εικόνα 1.18: Τα διαγράμματα $E-k$ των ενεργειακών ζωνών του πυριτίου (Si) και του αρσενικούχου γαλλίου (GaAs)

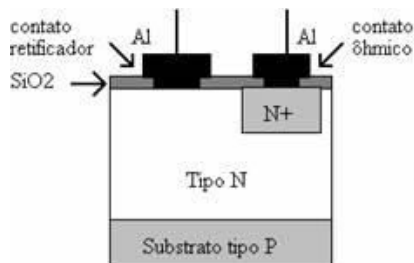
Όταν ο ημιαγωγός έχει άμεσο ενεργειακό διάκενο είναι πιθανότερο να απορροφηθεί ένα φωτόνιο σε ένα δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο, απ' ότι αν είχε έμμεσο, αφού οι μεταβάσεις σ' αυτή την περίπτωση είναι πιο γρήγορες. Άρα σε ημιαγωγούς με άμεσο ενεργειακό διάκενο (CdSe) η διέγερση γίνεται απλά με την ακτινοβολία μέσω φωτονίων κατάλληλης ενέργειας, ενώ στην περίπτωση του έμμεσου ενεργειακού διακένου, απαιτείται η και συμμετοχή άλλου σωματιδίου, του φωνονίου, για να διατηρηθεί η ορμή του συστήματος, αφού κατά τη διέγερση του ηλεκτρονίου μεταβάλλεται ο κυματικός αριθμός k , άρα και η ενεργός μάζα του φορέα.

Τέλος, στην περίπτωση του άμεσου ενεργειακού διακένου, η επανασύνδεση των φορέων μειοψηφίας γίνεται ταχύτατα, καθώς περιβάλλονται από το πολύ μεγάλο πλήθος των φορέων πλειοψηφίας. Για παράδειγμα, ο μέσος χρόνος ζωής των φορέων μειοψηφίας στο αρσενικούχο γάλλιο είναι της τάξης του ns, ενώ σε ημιαγωγό με έμμεσο ενεργειακό διάκενο ο μέσος χρόνος ζωής είναι της

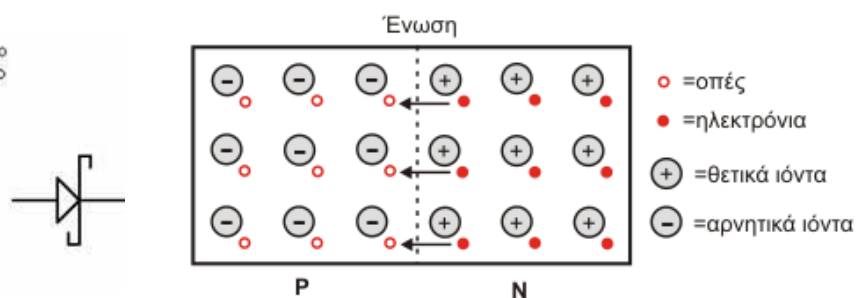
τάξης του χιλιοστοδευτερόλεπτου για το γερμάνιο και των 100 μ s για το Si.

1.12 ΔΙΟΔΟΣ p-n

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο συνίσταται στη μετατροπή μέρους του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια. Οι μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών επιτρέπουν τη χρήση τους σε διατάξεις όπου εκτελούν ειδικές ηλεκτρονικές λειτουργίες. Η μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική γίνεται συνήθως με την απορρόφηση του φωτός από διατάξεις, όπως είναι η δίοδος p-n της Εικόνας 1.19, και σε ειδικές περιπτώσεις χρησιμοποιείται η δίοδος Schottky μη ημιδιαφανή κάλυψη μετάλλου, όπως στην Εικόνα 1.20.



Εικόνα 1.20: Δίοδος Schottky



Εικόνα 1.19: Τομή της επαφής p-n

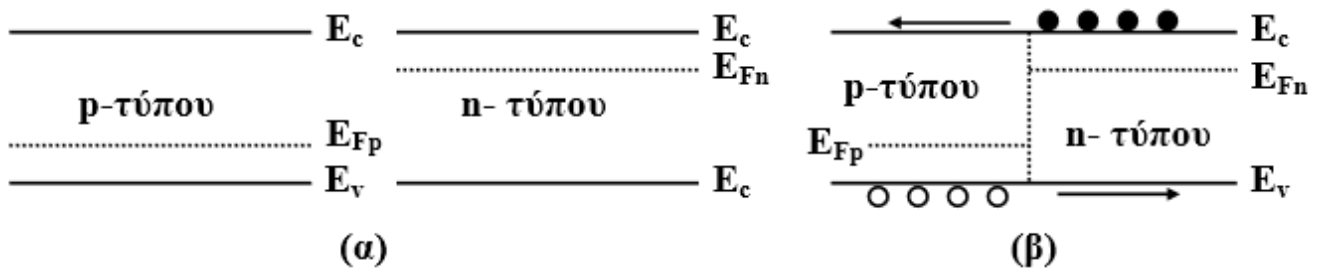
Τα πλεονεκτήματα των ημιαγωγικών διατάξεων (αποκαλούνται και διατάξεις στερεάς κατάστασης) περιλαμβάνουν το μικρό μέγεθος, τη μικρή κατανάλωση ισχύος και την έλλειψη χρόνου προθέρμανσης. Η εφεύρεση των διατάξεων των ημιαγωγών, έδωσε το έναυσμα για την ελαχιστοποίηση των κυκλωμάτων και είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση και την υπερβολικά γρήγορη ανάπτυξη μιας στρατιάς νέων βιομηχανιών τα τελευταία δέκα χρόνια. Οι διεπιφάνειες που σχηματίζονται με τη συμμετοχή ημιαγωγών έχουν τεράστια σημασία σε μικροηλεκτρονικές και οπτικές εφαρμογές και συνιστούν τη βάση όλων των ημιαγωγικών διατάξεων. Η μελέτη επικεντρώνεται στη δημιουργία επαφών ανάμεσα σε κρυσταλλικά στερεά σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ή μη. Η μαθηματική ανάλυση των φαινομένων που σχετίζονται με τις επαφές αυτές, δανείζεται στοιχεία από τη φυσική και την κρυσταλλογραφία των στερεών σωμάτων, τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών και την ηλεκτροχημεία.

Ο ανορθωτής, ή **δίοδος**, είναι μια ηλεκτρονική διάταξη που επιτρέπει στο ρεύμα να ρέει στη μία μόνο διεύθυνση, για παράδειγμα ένας ανορθωτής μπορεί να μετατρέψει το εναλλασσόμενο ρεύμα σε συνεχές. Πριν την εμφάνιση της δίοδου p-n τη λειτουργία αυτή επιτελούσε η δίοδος λυχνία κενού. [49]

Η ομοένωση p-n από ένα μοναδικό τμήμα ημιαγωγού που δέχεται προσμίξεις, ώστε να είναι p-τύπου στη μία πλευρά n- τύπου στην άλλη. Όταν τα τμήματα αυτά έρθουν σε επαφή επιτελείται διάχυση ενός μέρους των οπών από τον ημιαγωγό τύπου p προς το τεμάχιο τύπου n, όπου η συγκέντρωση οπών είναι

μικρότερη, ενώ ένα μέρος των ελεύθερων ηλεκτρονίων διαχέεται από το κομμάτι ημιαγωγού τύπου n στο τεμάχιο τύπου p , όπου υπάρχουν λιγότεροι τέτοιοι φορείς.

Το σημείο της ένωσης παρίσταται με μια κάθετη διακεκομμένη γραμμή. Το τμήμα τύπου n αποτελείται από θετικά ιόντα πεντασθενούς στοιχείου και ελεύθερα ηλεκτρόνια (Εικόνα 1.21). Συγκρίνοντας τις ενεργειακές ζώνες έχουμε το παρακάτω διάγραμμα γνωστό ως επίπεδο ενεργειακό διάγραμμα:



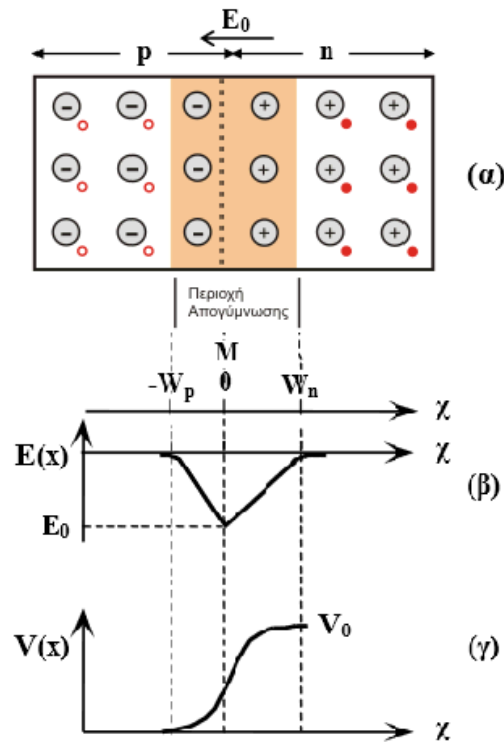
Εικόνα 1.21: Ενεργειακό διάγραμμα επαφής $p-n$ (α) πριν και (β) μετά την ένωση των περιοχών n τύπου και p τύπου [12]

1.13 ΑΝΟΙΧΤΟ ΚΥΚΛΩΜΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΧΗ ΕΞΑΝΤΛΗΣΗΣ

Αρχικά, η ανάμιξη των φορέων καθώς και η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων μειοψηφίας κοντά στο σημείο επαφής των δύο τεμαχίων, ανατρέπουν την κατάσταση ισορροπίας που υπήρχε πριν την επαφή και οδηγούν σε διαδοχικές επανασυνδέσεις φορέων, ώστε οι συγκεντρώσεις να ικανοποιούν τον νόμο δράσης των μαζών.

Για να αποκατασταθεί η ισορροπία τα ηλεκτρόνια και οι οπές πρέπει να μετακινηθούν διαπερνώντας την επαφή. Τη στιγμή της δημιουργίας της επαφής $p-n$ και χωρίς εξωτερική πόλωση (ανοιχτό κύκλωμα), τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού τύπου n που βρίσκονται κοντά στο σημείο της ένωσης θα κινηθούν προς τον ημιαγωγό τύπου p με σκοπό να επανασυνδεθούν με τις οπές που υπάρχουν εκεί. Ομοίως, οι οπές διαχέονται από την περιοχή p προς την περιοχή n και επανασυνδέονται με τα ηλεκτρόνια που είναι φορείς πλειοψηφίας. Δημιουργείται έτσι επανασύνδεση οπών και ηλεκτρονίων στα δυο τμήματα με ένα τμήμα στα δεξιά (τύπου n) με θετικά μόνο ιόντα χωρίς ηλεκτρόνια και στα αριστερά (τύπου p) ένα τμήμα με αρνητικά μόνο ιόντα, χωρίς οπές.

Στα δυο τμήματα αυτά δεν υπάρχουν ελεύθεροι φορείς και αποτελούν μαζί την περιοχή εξάντλησης $W_o = W_p + W_n$ ή ζώνη αποκοπής.



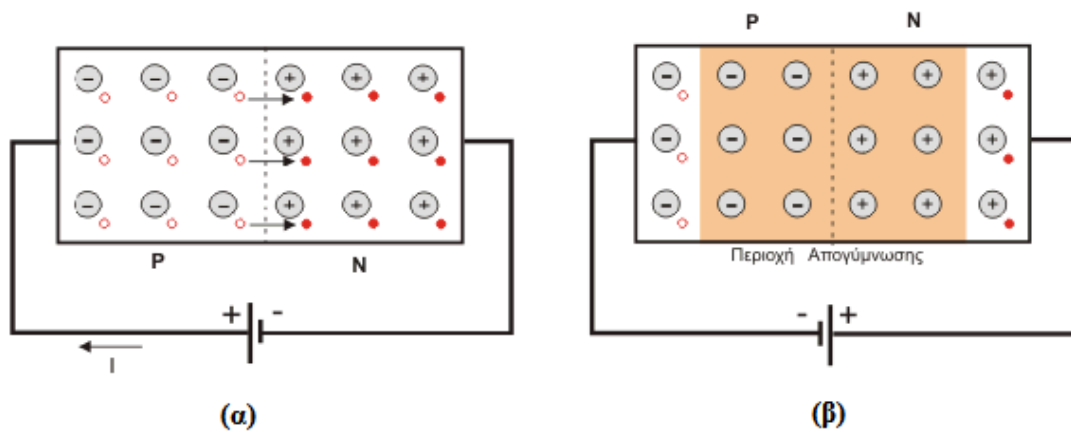
Εικόνα 1.22: Χαρακτηριστικές ιδιότητες της επαφής $p-n$

Έξω από την περιοχή εξάντλησης η δομή των ημιαγωγών παραμένει ίδια (αποτελείται από ιόντα και φορείς). Για να μπορέσει ένα ηλεκτρόνιο να επανασυνδεθεί με μια οπή ή αντίστροφα, πρέπει να υπερπηδήσει την περιοχή εξάντλησης, η οποία όμως με τη συγκέντρωση των ιόντων σ' αυτήν, αποτελεί ένα εμπόδιο και δημιουργεί ένα δυναμικό φράγμα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.22 (β), το ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλεται κατά μήκος της επαφής με μέγιστη τιμή του E_0 στο M . Αν θεωρηθεί ότι το δυναμικό $V(x)$ στην περιοχή p είναι μηδέν, τότε αυξάνεται προς την κατεύθυνση n μέχρι τη μέγιστη τιμή V_0 που αποτελεί μια διαφορά δυναμικού ($V_0=0,3V$ για γερμάνιο και $0,5V$ για πυρίτιο) και καλείται ενσωματωμένο δυναμικό:

$$V_0 = \frac{kT}{q} \ln \left(N_A \frac{N_D}{n_i^2} \right) \quad (\text{Εξίσωση 1.14})$$

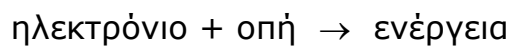
όπου q (αναφέρεται και ως e σε ορισμένες βιβλιογραφίες) είναι το στοιχειώδες φορτίο ($q+$ και $q-$).

Το εξωτερικό ηλεκτρικό δυναμικό μπορεί να εφαρμοστεί στα άκρα της επαφής $p-n$ με δύο διαφορετικές πολικότητες (Εικόνα 1.23). Όταν χρησιμοποιείται μπαταρία (πηγή συνεχούς ρεύματος) ο θετικός ακροδέκτης μπορεί να συνδεθεί με την p - πλευρά και ο αρνητικός με τη n - πλευρά, όπου το είδος της σύνδεσης αναφέρεται ως *ορθή πόλωση*. Η αντίθετη πολικότητα αποκαλείται *ανάστροφη πόλωση*.

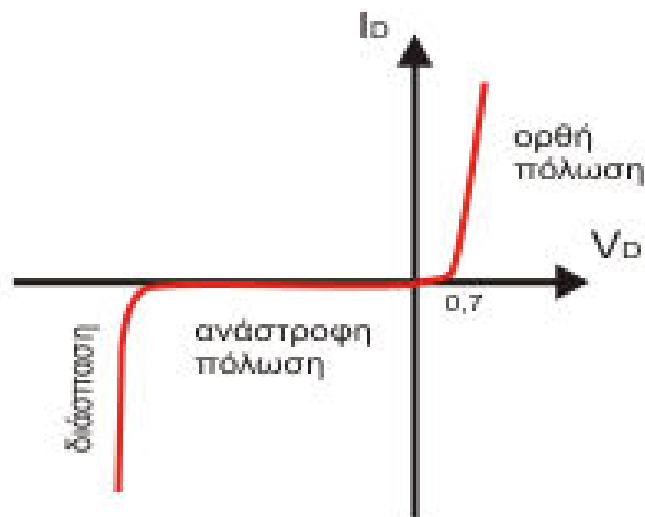


Εικόνα 1.23: Δίοδος $p-n$ σε (α) ορθή και (β) ανάστροφη πόλωση [12]

Οι οπές στην p - πλευρά και τα ηλεκτρόνια στη n - πλευρά έλκονται στην επαφή. Καθώς τα ηλεκτρόνια και οι οπές συναντώνται κοντά στην επαφή, συνεχώς επαναδιατάσσονται και αλληλοεξουδετερώνονται, σύμφωνα με την αντίδραση



Για το δυναμικό πόλωσης, μεγάλος αριθμός φορέων φορτίου ρέει δια μέσου τους ημιαγωγού προς την επαφή, όπως φαίνεται από ένα υπολογίσιμο ρεύμα και μία μικρή ειδική αντίσταση. Η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος τάσης για την ορθή πόλωση φαίνεται στο δεξιό μέρος της παρακάτω Εικόνας 1.24:



Εικόνα 1.24: Χαρακτηριστική καμπύλη $I-V$ της $p-n$ επαφής για ορθή και ανάστροφη πόλωση. Απεικονίζεται επίσης το φαινόμενο της κατάρρευσης

Για την ανάστροφη πόλωση (Εικόνα 1.23 β) τόσο οι οπές όσο και τα ηλεκτρόνια, ως φορείς πλειονότητας, απομακρύνονται γρήγορα από την επαφή. Ο διαχωρισμός θετικών και αρνητικών φορτίων την περιοχή επαφής σχετικά

ελεύθερη από ευκίνητα φορτία. Επαναδιάταξη δε θα γίνεται σε υπολογίσιμο βαθμό, έτσι ώστε η επαφή να εμφανίζεται ως ιδιαίτερα μονωτική.

Τελικά, η δίοδος ημιαγωγού ορίζεται ως η διάταξη ημιαγωγών που αποτελείται από μία επαφή $p-n$ και μία ηλεκτρική σύνδεση στο κάθε τμήμα της. Η πιο χρήσιμη πληροφορία είναι το γεγονός ότι η στάθμη Fermi είναι επίπεδη μετά την αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, υπό την προϋπόθεση ότι έχουν τις ίδιες συγκεντρώσεις δοτών- αποδεκτών. Οι δύο πλευρές της ένωσης έχουν το ίδιο εύρος απαγορευμένης ζώνης, αλλά διαφορετικού τύπου εξωγενή ημιαγωγιμότητα. Δηλαδή οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας κάμπτονται παράλληλα στην διεπιφανειακή περιοχή εξάντλησης.

Τέλος μία επαφή $p-n$, μπορεί να αποτελείται και από τμήματα διαφορετικών αγωγών με διαφορετικές τιμές ενεργειακού διάκενου (*ετεροένωση*). Στην κατηγορία αυτή, τα τμήματα $p-n$, έχουν συνήθως διαφορετική νόθευση στις περισσότερες εφαρμογές, παρουσιάζουν ασυνέχεια λόγω του διαφορετικού εύρους απαγορευμένης ζώνης και έχουν ως κυριότερο σύγχρονο εκπρόσωπό τους την ετεροένωση ανάμεσα στα GaAs και AlGaAs, με στόχο τις εφαρμογές laser στερεάς κατάστασης.

1.14 ΕΠΑΦΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ - ΔΙΟΔΟΣ Schottky

Οι επαφές μετάλλου-ημιαγωγού μπορεί να είναι είτε ανορθωτικές είτε ωμικές ανάλογα με τη φύση του μετάλλου (έργο εξόδου των ηλεκτρονίων του μετάλλου) και τον ημιαγωγό που συμμετέχει στην ένωση (p ή n). Οι ανορθωτικές ενώσεις μετάλλου-ημιαγωγού ονομάζονται δίοδοι Schottky, ενώ οι ωμικές ενώσεις μετάλλου-ημιαγωγού ωμικές επαφές. Η δίοδος Schottky είναι μία ετεροένωση και για τη μελέτη της πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν οι κανόνες που αφορούν το διάγραμμα ενεργειακών σταθμών, ήτοι η στάθμη Fermi οφείλει να είναι επίπεδη και μακριά από την ένωση τα δύο υλικά πρέπει να ακολουθούν τις μεμονωμένες ενεργειακές ιδιότητές τους.

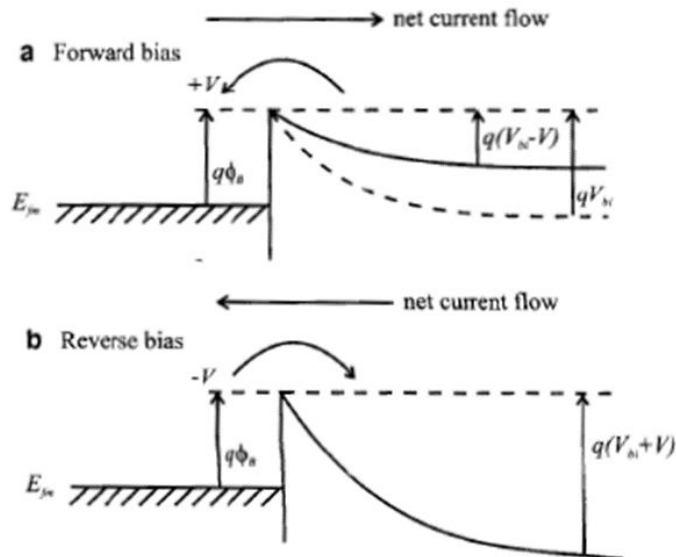
Το δυναμικό φραγμού δημιουργείται λόγω των διαφορετικών επιπέδων των ενεργειών Fermi. Οι βασικές ιδιότητες μιας επαφής μεταξύ δύο υλικών με διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες χαρακτηρίζονται από τη διαφορά στα έργα εξαγωγής. Όταν τα υλικά έρθουν σε επαφή, οι ενέργειες Fermi πρέπει να εξισωθούν κατά μήκος της επαφής. Η εξίσωση αυτή της ενέργειας Fermi μπορεί να απαιτήσει μια μεταφορά φορτίου από το ένα υλικό στο άλλο, το οποίο με τη σειρά του έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Όταν δύο υλικά με διαφορετικά έργα εξαγωγής έρθουν σε επαφή, δημιουργείται μεταξύ τους μια διαφορά δυναμικού, γνωστή ως φράγμα δυναμικού. Το έργο εξόδου είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ της στάθμης του κενού και της στάθμης Fermi στον ημιαγωγό. Το φράγμα Schottky μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού τύπου n που σχηματίζεται όταν το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από αυτό του ημιαγωγού.

Στις δίοδους Schottky, οι βασικοί μηχανισμοί της ροής του ηλεκτρικού

ρεύματος, απορρέουν κυρίως από την διαδικασία της θερμιονικής εκπομπής (υπερπήδηση του φράγματος δυναμικού από τους φορείς).

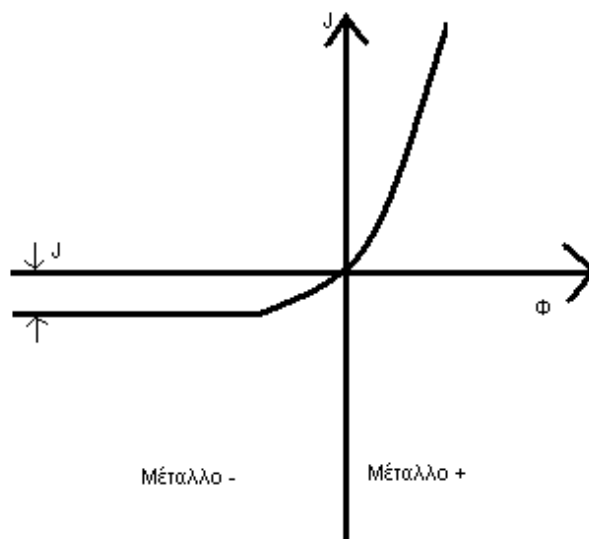
Όταν επιβάλλεται θετική τιμή δυναμικού V (eV) στο μέταλλο σε σχέση με τον ημιαγωγό, η διόδος Schottky πολώνεται ορθά. Η εφαρμοζόμενη αυτή τάση προκαλεί ελάττωση του φαινομένου φράγματος, ενώ αντίθετα στην αντίστροφη πόλωση, το φράγμα δυναμικού αυξάνεται (Εικόνα 1.25).



Εικόνα 1.25: Ενεργειακά διαγράμματα διόδου Schottky (a) σε ορθή πόλωση και (b) σε ανάστροφη πόλωση

Στη διόδο Schottky το ρεύμα καθορίζεται σχεδόν αποκλειστικά από την κίνηση των ηλεκτρονίων. Παρόλο που θεωρητικά υφίσταται ρεύμα από τις οπές, αυτό αγνοείται, χωρίς σημαντική βλάβη της γενικότητας. Έτσι το ολικό ρεύμα της (J_n) προέρχεται από δύο συνιστώσες κίνησης ηλεκτρονίων, την μετάβασή τους από το μέταλλο στον ημιαγωγό και την κίνησή τους από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο.

Στην ορθά πολωμένη διόδο Schottky, η ροή των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο υπερπηδά το μειωμένο φράγμα δυναμικού και έτσι το ρεύμα που προέρχεται από τη μετάβαση αυτή αυξάνεται δραματικά καθώς αυξάνεται και η τιμή της ορθής πόλωσης. Αντίθετα, τα ηλεκτρόνια που κινούνται από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό, υπερπηδούν το ίδιο φράγμα δυναμικού που υπήρχε και στην ισορροπία της διόδου Schottky, και επομένως το ρεύμα είναι ανεξάρτητο από το επιβαλλόμενο δυναμικό. Για το λόγο αυτό, το ολικό ρεύμα είναι αντισυμμετρικό σε σχέση με την εφαρμοζόμενη ορθή πόλωση (Εικόνα 1.26).



Εικόνα 1.26: Αντιπροσωπευτική μεταβολή του ρεύματος με την εφαρμοζόμενη τάση για ένα φράγμα Schottky πάνω σ' έναν ημιαγωγό τύπου n

Στην πόλωση της διόδου Schottky, όταν τα ηλεκτρόνια που υπερπηδούν το φράγμα δυναμικού εισέλθουν στο χώρο του μετάλλου, βρίσκονται απότομα σε περιβάλλον με στάθμη Fermi κατά πολύ χαμηλότερη από την ενέργειά τους, γεγονός που σημαίνει ότι έχουν πολύ υψηλότερες ενέργειες από τα υπόλοιπα και για τον λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως θερμά. Τα θερμά αυτά ηλεκτρόνια μετατρέπουν την επιπλέον ενέργεια σε ταχύτητα, με διαδοχική εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, προκειμένου να αποκτήσουν ενέργεια ίση με τη στάθμη Fermi του μετάλλου. Η θερμιονική λοιπόν εκπομπή είναι μια συνιστώσα ρεύματος που προέρχεται από φορείς πλειονότητας, κατά την οποία μόνο τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας (πάνω απ' το φράγμα δυναμικού) μπορούν να περάσουν από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Η διαφυγή αυτή των ηλεκτρονίων γίνεται από μία ζεστή επιφάνεια ή καθ' οδόν και γι αυτό εμφανίζεται στη δίοδο Schottky, όπου η μεταλλική επαφή είναι παρούσα.

Στην ορθή πόλωση το ρεύμα θερμιονικής εκπομπής που προέρχεται από ηλεκτρόνια που μεταβαίνουν από τον ημιαγωγό στο μέταλλο, κυριαρχεί και αυξάνεται εκθετικά σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$J_n = J_{st} \cdot \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{Εξίσωση 1.15})$$

όπου J_{st} το ανάστροφο ρεύμα κόρου κατά αντιστοιχία προς τις αρχές λειτουργίας των ομοενώσεων υπό επιβολή τάσης. Αντίθετα, στην ανάστροφη πόλωση, ο εκθετικός όρος τείνει να μηδενιστεί και έτσι η Εξίσωση (1.15) δίνει το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης $-J_{st}$.

1.15 ΑΛΛΟΙ ΤΥΠΟΙ ΔΙΟΔΩΝ

Υπάρχουν πολλοί τύποι διόδων ημιαγωγών, που είτε τονίζουν κάποια

διαφορετικά φυσικά στοιχεία μιας διόδου συχνά με κλιμάκωση της γεωμετρίας και του επιπέδου νόθευσης, επιλέγοντας τα κατάλληλα ηλεκτρόδια, ή είναι τελείως διαφορετικές συσκευές. Αναφορικά οι πιο συνήθεις είναι:

- *Δίοδος Zener*: Με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προσμίξεων, λειτουργεί σαν κανονική δίοδος $p-n$ αλλά συνδέεται ανάποδα στο κύκλωμα με σκοπό τον προσδιορισμό της τάσης Zener.

- *Δίοδοι εκπομπής φωτός (LEDs)*: Εκπέμπουν φωτεινή ακτινοβολία στενού φάσματος όταν τους παρέχεται μία ηλεκτρική τάση κατά τη φορά ορθής πόλωσης και χρησιμοποιούνται ευρύτατα από το 1990 και ως λάμπες χαμηλής κατανάλωσης.

- *Δίοδοι Gunn*: Συνήθως παρασκευάζεται από GaAs. Σε αντίθεση με την δίοδο $p-n$, με φορείς ηλεκτρόνια και οπές, η δίοδος αυτή έχει μόνο μία περιοχή τύπου n χωρισμένη με βάση το ποσοστό προσμίξεων σε $(n+)$, (n) και $(n-)$. Η διάχυση των ηλεκτρονίων γίνεται ανά διαστήματα και με διαφορετικές ταχύτητες με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα παλμικό ρεύμα και επιτρέπει την κατασκευή ταλαντωτών.

- *Φωτοδιόδοι*: Η πρόσπτωση φωτονίων προσφέρει αρκετή ενέργεια (έναντι της θερμικής) για να διεγερθεί το κρυσταλλικό πλέγμα και να σχηματίσει ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών δημιουργώντας έτσι ηλεκτρικό ρεύμα. Μπορεί να λειτουργήσει και ως φωτοευαίσθητος διακόπτης. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία μελετώνται αναλυτικότερα στη συνέχεια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο - ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η ισχύς που ακτινοβολεί ο Ήλιος προς όλες τις κατευθύνσεις είναι ίση με $4 \cdot 10^{26}$ W, η περισσότερη από την οποία διασκορπίζεται στο σύμπαν ενώ ένα πολύ μικρό μέρος της φτάνει στη Γη (1kW για κάθε τετραγωνικό μέτρο). Παρόλο το μικρό μέγεθος αυτής της ισχύος, η ενέργεια που δέχεται η Γη σε όλη την επιφάνεια είναι 20.000 φορές μεγαλύτερη από την ενέργεια που ξοδεύει όλη η ανθρωπότητα για τις ανάγκες της με οποιαδήποτε μορφή. Ένα τόσο μεγάλο ποσό ενέργειας είναι κρίμα να πηγαίνει χαμένο, για δύο βασικούς λόγους, ότι παρέχεται δωρεάν και δεν μολύνει το περιβάλλον.

Μέχρι σήμερα εκμεταλλευόμαστε κατά ένα πολύ μικρό μέρος την ηλιακή ενέργεια μόνο ως θερμότητα (ηλιακός θερμοσίφωνας). Επειδή όμως το ζεστό νερό δεν αρκεί για να ικανοποιηθούν οι ενεργειακές ανάγκες μας η επιστήμη αναζήτησε μεθόδους μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Από τον 19ο αιώνα (περίπου από το 1840) διαπιστώθηκε ότι αυτό είναι δυνατό να συμβεί με τη βοήθεια των ημιαγωγών.

Το φαινόμενο της μετατροπής αυτής, ονομάστηκε φωτοβολταϊκό φαινόμενο και οι αντίστοιχες συσκευές φωτοβολταϊκές γεννήτριες.

Η σύγχρονη τεχνολογία έδωσε τη δυνατότητα εκμετάλλευσης της ενέργειας της ηλιακής ακτινοβολίας με τη χρήση των ηλιακών φωτοβολταϊκών συστημάτων, η λειτουργία των οποίων στηρίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, δηλαδή την άμεση μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα. Όπως τα φυτά μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε χημική έτσι και τα φωτοβολταϊκά μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική.

Τα φωτοβολταϊκά μπορούν να σχεδιαστούν για μια πληθώρα εφαρμογών και λειτουργικών απαιτήσεων και παράλληλα να χρησιμοποιηθούν είτε για κεντρική είτε για κατανεμημένη παραγωγή ισχύος. Τα συστήματα αυτά δεν έχουν κινούμενα μέρη, είναι εύκολα επεκτάσιμα, ακόμη και μεταφέρσιμα σε μερικές περιπτώσεις. Η ενεργειακή ανεξαρτησία και η συμβατότητα με το περιβάλλον είναι δύο από τα ελκυστικότερα χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών συστημάτων. Το καύσιμο «ηλιακό φως» είναι δωρεάν και δεν παράγεται θόρυβος ή μόλυνση από τη λειτουργία του συστήματος. Γενικά, τα φωτοβολταϊκά συστήματα που είναι καλά σχεδιασμένα και σωστά εγκατεστημένα, απαιτούν ελάχιστη συντήρηση και έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής. Οι επιστήμονες αντιμετωπίζουν τις νέες προκλήσεις της τεχνολογίας με ενθαρρυντικά αποτελέσματα, αφού τα φωτοβολταϊκά εξελίσσονται σε ένα υλικό που προσφέρει ολοένα και περισσότερα οικολογικά, τεχνολογικά, αισθητικά-αρχιτεκτονικά και κοινωνικοοικονομικά οφέλη. [13]

Σήμερα, τα φωτοβολταϊκά έχουν γίνει μέρος της καθημερινής μας ζωής. Το φάσμα των εφαρμογών τους κυμαίνεται από μικρής κλίμακας συστήματα σε ρολόγια και υπολογιστές τσέπης, μέχρι εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικού

ρεύματος και ισχύος. Η αργή διείσδυση των φωτοβολταϊκών στην αγορά οφείλεται κυρίως στις τεχνικές και οικονομικές δυσκολίες που αντιμετωπίζουν οι κατασκευαστές στην παραγωγική διαδικασία κατά την προσπάθεια τους να δημιουργήσουν καθαρά ημιαγώγιμα υλικά (όπως το κρυσταλλικό πυρίτιο). Οι νέες τεχνολογίες των λεπτών υμενίων (thin films) έχουν επιτύχει σημαντική μείωση του απαιτούμενου όγκου πυριτίου ή των άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται και συνεπώς μείωση στις τιμές των φωτοβολταϊκών.

Παρουσιάζεται μια σύντομη ιστορική αναδρομή στη χρήση φωτοβολταϊκών:

- 1839** Παρατήρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε μεταλλικά ηλεκτρόδια Pt, Ag μέσα σε ηλεκτρολύτη (E. Becquerel).
- 1937** Κατασκευή φωτοβολταϊκού στοιχείου από PbS (Fischer & Godden).
- 1939** Κατασκευή φωτοβολταϊκού στοιχείου από από Se με απόδοση 1%.
- 1941** Κατασκευή του πρώτου φωτοβολταϊκού στοιχείου από Si.
- 1954** Κατασκευή φωτοβολταϊκού στοιχείου από Si με σχηματισμό επαφής *p-n* και απόδοση 6%.
- 1956** Η πρώτη εμπορική παραγωγή ηλιακών στοιχείων από την εταιρία Hoffmann.
- 1958** Εκτόξευση Σοβιετικού δορυφόρου με μοναδική πηγή ενέργειας τα ηλιακά στοιχεία.
- 1958** Εκτόξευση αμερικανικού δορυφόρου Vanguard I, ο οποίος είχε ως βοηθητική πηγή ενέργειας 6 στοιχεία Si.
- 1959** Κατασκευή φωτοβολταϊκού στοιχείου από CdSe με απόδοση 5%.
- 1972** Κατασκευή ιώδους ηλιακού στοιχείου Si με απόδοση 14% (Lindmayer & Allison).
- 1976** Κατασκευή φωτοβολταϊκού στοιχείου από άμορφο πυρίτιο (a-Si) με απόδοση 0,01% (Carlson & Wronski).
- 1977** Κατασκευή ηλιακού στοιχείου από GaAs με απόδοση 16% (Kameth).
- 1981** Πτήση πάνω από τη Μάγχη του αεροπλάνου Solar Challenger εξοπλισμένου με 16.128 φωτοβολταϊκά στοιχεία Si συνολικής ισχύος 2,7kW.
- 1983** Έναρξη λειτουργίας του φωτοβολταϊκού σταθμού ισχύος 1MW στην Βικτροβίλ.

Τις τελευταίες δεκαετίες δίνεται μεγάλη έμφαση στις ήπιες μορφές ενέργειας και κυρίως στα φωτοβολταϊκά στοιχεία διότι παρουσιάζουν πολλά και σημαντικά πλεονεκτήματα, τα βασικότερα απ τα οποία είναι:

- ◆ Αξιοπιστία - Μεγάλη διάρκεια ζωής.
- ◆ Η αρχική τους κατασκευή ήταν για χρήση στο διάστημα όπου οι επισκευές είναι δαπανηρές έως ακατόρθωτες. Οι φωτοβολταϊκοί συλλέκτες σήμερα τροφοδοτούν με ρεύμα σχεδόν όλους τους δορυφόρους.
- ◆ Μηδενικό κόστος λειτουργίας.
- ◆ Χρησιμοποιούν το φως του Ήλιου για να παράγουν ηλεκτρισμό. Δεν καταναλώνουν πρώτες ύλες.
- ◆ Δεν χρειάζονται συντήρηση.
- ◆ Δεν μολύνουν το περιβάλλον.
- ◆ Δεν παράγουν υποπροϊόντα ούτε χρειάζονται καύσιμα για να λειτουργήσουν.

Επίσης δεν προκαλούν ηχορύπανση αφού η λειτουργία τους είναι εντελώς αθόρυβη. Επίσης κατασκευάζονται από ανακυκλώσιμα υλικά (γυαλί, αλουμίνιο, πυρίτιο) συνεπώς είναι περιβαλλοντικά καθαρά.

- ◆ Ευελιξία – Επεκτασιμότητα.

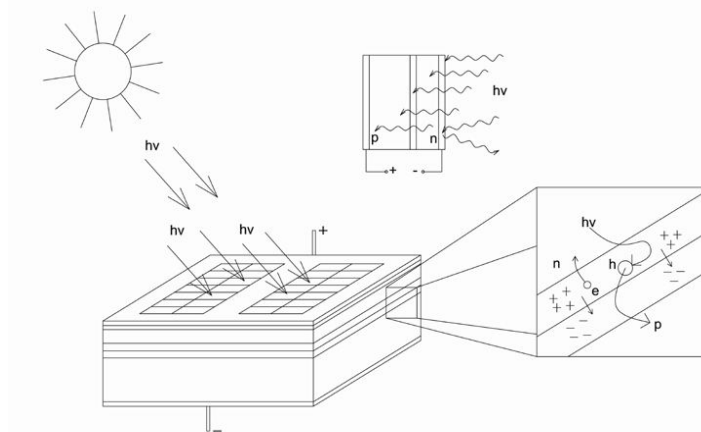
- ◆ Τα φωτοβολταϊκά συστήματα τοποθετούνται ανάλογα με τις απαιτήσεις σε ενέργεια. Αν οι ανάγκες αυξηθούν πολύ εύκολα το σύστημα αναβαθμίζεται για να καλύψει ενεργειακά τη νέα ζήτηση.

- ◆ Αυτονομία.

- ◆ Παρέχουν πλήρη ενεργειακή αυτονομία. Μπορούν να τοποθετηθούν σε δύσβατες περιοχές, σε πλωτές εξέδρες και γενικά όπου το δίκτυο της ΔΕΗ είναι οικονομικά ασύμφορο να φτάσει.

2.2 ΤΟ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Η άμεση μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρισμό γίνεται με τα ηλιακά κύτταρα και βασίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Το φαινόμενο αυτό στηρίζεται στην εμφάνιση διαφοράς δυναμικού όταν τα φωτόνια του φωτός προσπέσουν σε ημιαγώγιμα υλικά στα οποία υπάρχει εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (Εικόνα 2.1) Όταν το φως προσπίπτει σε μια επιφάνεια είτε ανακλάται, είτε την διαπερνά, είτε απορροφάται από το υλικό της επιφάνειας. Η απορρόφηση του φωτός ουσιαστικά σημαίνει την μετατροπή του σε μια άλλη μορφή ενέργειας, σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας. Οι ημιαγωγοί είναι υλικά τα οποία έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρική.



Εικόνα 2.1: Δομή ενός τυπικού φωτοβολταϊκού στοιχείου. Εγκάρσια τομή του κυττάρου/ σχηματική παράσταση σε τρεις διαστάσεις του φωτοβολταϊκού στοιχείου

Εάν φέρουμε σε επαφή δύο ημιαγωγούς **τύπου p** και **τύπου n**, δημιουργείται μια δίοδος, ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στην επαφή των δύο υλικών το οποίο επιτρέπει την κίνηση ηλεκτρονίων προς μια κατεύθυνση μόνο. Τα δύο αυτά υλικά αποκτούν τις ημιαγώγιμες ιδιότητές τους με πρόσμειξη άλλων στοιχείων (πχ. βόριο και φωσφόρο) δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών.

Οι προσμείξεις χαρακτηρίζουν τον κρύσταλλο δεκτικό είτε σε θετικά φορτία, υλικό **τύπου p**, που έχει πλεόνασμα ηλεκτρονίων, είτε σε αρνητικά φορτία, υλικό **τύπου n**, που έχει πλεόνασμα οπών (άτομα με έλλειμμα ηλεκτρονίων). Τα επιπλέον ηλεκτρόνια της επαφής **τύπου n** έλκονται από τις οπές της επαφής **τύπου p**. Αυτό το ζευγάρι των δύο υλικών είναι το δομικό στοιχείο του φωτοβολταϊκού κελιού και η βάση της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

Όταν μία επαφή δέχεται ηλιακή ακτινοβολία κάθε φωτόνιο της με ενέργεια $h\nu$ μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό χάσμα E_g του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώνει ένα ηλεκτρόνιο.

Το ηλιακό φως προσπίπτει στο φωτοβολταϊκό κελί (επαφή $p-n$) και ένα μέρος από τα φωτόνια της ηλιακής ακτίνας φτάνει στην διεπιφάνεια των δύο υλικών, διεγείροντας τα ηλεκτρόνια στον κρύσταλλο του ημιαγωγού. Αφού ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα της περιοχής, απελευθερώνονται και μέσω των ατόμων του ημιαγωγού κινούνται στο κελί και στη συνέχεια στο εξωτερικό κύκλωμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Καθώς τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, απελευθερώνουν την ενέργειά τους με τη μορφή ωφέλιμου έργου και επιστρέφουν στην ηλιακό κελί. Για τη δημιουργία μιας επαφής $p-n$, παρασκευάζεται αρχικά το βασικό υλικό, του καθαρού ημιαγωγού, όπως το πυρίτιο ή το γερμάνιο κ.ά. Στη συνέχεια δημιουργούνται οι περιοχές τύπου n και p , προσθέτοντας, με κατάλληλες μεθόδους άλλα στοιχεία.

Πάνω από την περιοχή n , η οποία προσανατολίζεται στον Ήλιο, κατασκευάζεται ένα δίκτυο μεταλλικών ηλεκτροδίων για να συλλέγει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και ένα αντανάκλαστικό επίστρωμα SiO_2 , το οποίο αντανάκλα την ηλιακή ακτινοβολία, επομένως αυξάνει την απορροφούμενη ακτινοβολία.



Εικόνα 2.2: Διάγραμμα κατασκευής φωτοβολταϊκού, <http://solarphotovoltaic.blogspot.com/>

2.3 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα (Εικόνα 2.2) έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, που προσπίπτει πάνω τους

και διεισδύει στον ημιαγωγό, σε ηλεκτρική ενέργεια. Το υπόλοιπο ανακλάται και διαχέεται πάλι προς το περιβάλλον. Από την ακτινοβολία που διεισδύει μόνο ένα μέρος της είναι χρήσιμο. Προφανώς, δεν μπορεί να απορροφηθεί το μέρος που αποτελείται από φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού και έτσι γι' αυτά τα φωτόνια ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν διαφανές σώμα. Άρα, το μέρος της ακτινοβολίας που διεισδύει στο ημιαγωγίμο στοιχείο απορροφάται σε ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο που βρίσκεται στο πίσω μέρος του, με αποτέλεσμα να το θερμαίνει. Ακόμη, όμως και με τα φωτόνια που απορροφούνται, μόνο με το μέρος εκείνο της ενέργειας τους που ισούται με το ενεργειακό διάκενο συμβάλλει ο ημιαγωγός στην εκδήλωση του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Το υπόλοιπο μεταφέρεται σαν κινητική ενέργεια στο ηλεκτρόνιο που ελευθερώθηκε από τον δεσμό και τελικά μετατρέπεται επίσης σε θερμότητα. Όμως η αύξηση της θερμοκρασίας στα φωτοβολταϊκά στοιχεία επιδρά αρνητικά στην απόδοσή τους.

Φωτομετατροπή ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία έχουμε μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με ταυτόχρονη δημιουργία οπής στη ζώνη σθένους. Η μετάπτωση αυτή του ηλεκτρονίου γίνεται με την απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα στερεό υλικό και για να συμβεί απαιτείται η ενέργεια του ($E = h\nu$) να είναι ίση ή μεγαλύτερη του εύρους E_g . Οι φωτοεπαγόμενοι φορείς αγωγιμότητας είναι δυνατόν να επανασυνδεθούν ή μέσω διάχυσης ή της επίδρασης ενός ηλεκτρικού πεδίου να διαχωριστούν αποδίδοντας ηλεκτρική ή χημική ενέργεια. Αυτό προϋποθέτει τα υλικά που χρησιμοποιούνται να έχουν τα εξής χαρακτηριστικά: α) να απορροφούν με καλή απόδοση φωτόνια και β) να επιτρέπουν την ανάπτυξη μηχανισμού που θα διαχωρίζει τα φωτοδιεγερμένα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών και θα εμποδίζει την επανασύνδεσή τους (Εικόνα 2.3).

Το μέγιστο μήκος κύματος (λ_{\max}) ακτινοβολίας, που θα οδηγήσει σε διέγερση, υπολογίζεται ως εξής:

$$E_g = \Delta E = h \cdot \nu_{\max} = (h \cdot c) / \lambda_{\max} \rightarrow \lambda_{\max} = (h \cdot c) / E_g = 1.240 / E_g$$

όπου c : η ταχύτητα του φωτός στο κενό ($h \cdot c = 1.200$, καθώς το ενεργειακό διάκενο E_g είναι σε eV και το λ σε μm).

Η ενέργεια E ενός φωτονίου συνδέεται με τη συχνότητα ακτινοβολίας ν και με το μήκος κύματος λ με την παρακάτω σχέση:

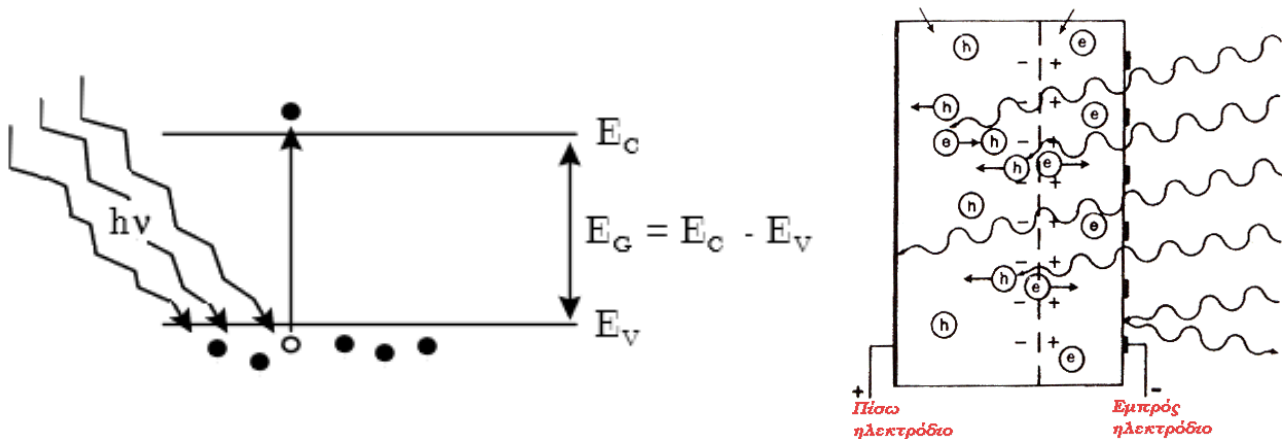
$$E = h \cdot \nu \quad (\text{Εξίσωση 2.1})$$

όπου h η σταθερά του Planck.

Το μέγιστο μήκος κύματος ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται σε έναν ημιαγωγό ενεργειακού διακένου E_g θα είναι:

$$\lambda \leq h \cdot c / E_G \approx 1.24 / E_G$$

(Εξίσωση 2.2)



Εικόνα 2.3: Μηχανισμός εκδήλωσης του φωτοηλεκτρικού φαινομένου σε ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο με τη δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής από τα προσπίπτοντα φωτόνια

Καθώς λοιπόν κινούμαστε προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (υπέρυθρες) θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν αντίστοιχα ημιαγωγοί με μικρότερα ενεργειακά διακένα.

Η απορρόφηση της προσπίπτουσας δέσμης φωτός από τον ημιαγωγό ακολουθεί την Εξίσωση Beer-Lambert:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-ax} \Leftrightarrow \Phi(x) = \Phi_0 \cdot e^{-ax} \quad (\text{Εξίσωση 2.3})$$

Όπου $I(x)$ η ένταση της ακτινοβολίας, $\Phi(x) = \frac{I(x)}{h\nu}$ η ροή των φωτονίων, a ο συντελεστής απορρόφησης.

Η τιμή του συντελεστή απορρόφησης μηδενίζεται όταν το μήκος κύματος υπερβαίνει την τιμή λ_G του μέγιστου χρήσιμου μήκους κύματος, αφού για αυτά τα μήκη κύματος δεν πραγματοποιείται καμία απορρόφηση φωτονίων. Αντίθετα, παίρνει μεγάλες τιμές προς την πλευρά των μικρών μηκών κύματος που σημαίνει ότι η απορρόφηση πρακτικά όλων των φωτονίων γίνεται πολύ κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

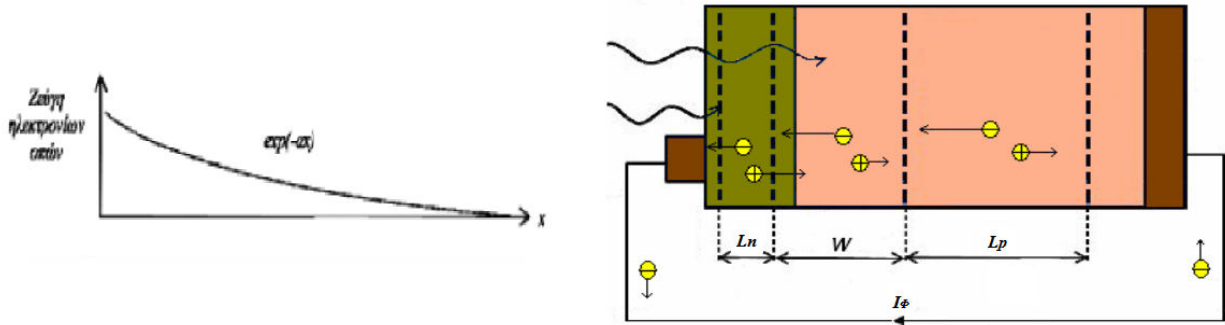
2.4 ΦΩΤΟΡΕΥΜΑ

Όταν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο δέχεται κατάλληλη ακτινοβολία δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα, το φωτόρευμα I_Φ (Εικόνα 2.4). Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το ρεύμα αυτό δημιουργείται από τη διάχυση των φορέων εντός του ημιαγωγού και η τιμή του είναι ανάλογη προς τα φωτόνια που απορροφά το στοιχείο. Τότε η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$J_\Phi = e \cdot g \cdot (L_p + L_n) \quad (\text{Εξίσωση 2.4})$$

όπου e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο, g ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας (πλήθος ζευγών ηλεκτρονίων-οπών ανά μονάδα χρόνου και μονάδα όγκου του ημιαγωγού) και L_n, L_p τα μέσα μήκη

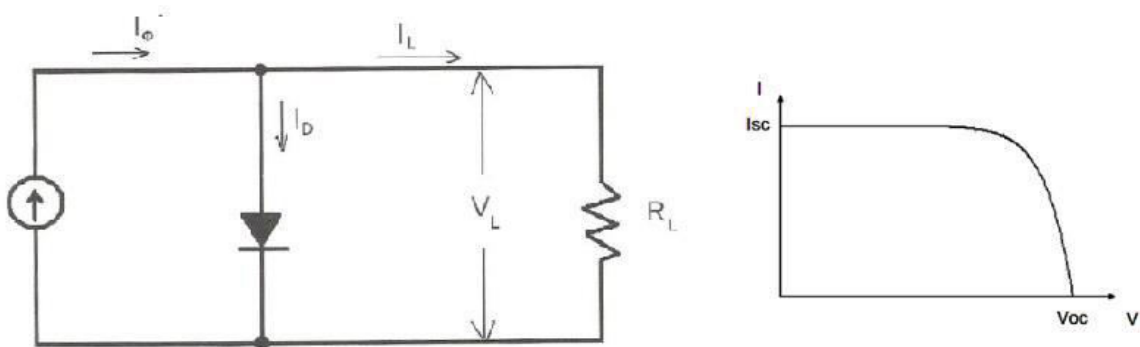
διάχυσης των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα.



Εικόνα 2.4: Φωτοδιέγερση των φορέων (εντός της περιοχής μήκους L_n+W+L_p δημιουργώντας το φωτόρρευμα (I_ϕ) και διακύμανση της συγκέντρωσης των φωτοδιεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίων – οπών

2.5 ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Με στόχο την εκτίμηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών και της λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι αυτό αποτελείται από μια πηγή ρεύματος που ελέγχεται από μία διόδο και περιγράφεται από το πολύ απλοποιημένο διάγραμμα της παρακάτω Εικόνας 2.5:



Εικόνα 2.5: Απλοποιημένο κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου και η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης

Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, θα αποκατασταθεί η ισορροπία, όταν η τάση που θα αναπτυχθεί ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου θα δημιουργεί ένα αντίθετο ρεύμα που θα αντισταθμίζει το φωτόρρευμα. Δηλαδή θα ισχύει η σχέση που διατυπώθηκε προηγούμενα:

$$I_\phi = I_0 \cdot \exp \left[\left(\frac{qV}{\gamma kT} \right) - 1 \right] \quad (\text{Εξίσωση 2.5})$$

Το μέγεθος $\mu = \frac{\gamma kT}{q}$ είναι γνωστό και ως θερμική τάση (διαστάσεις V). Η τιμή του εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία T και την ποιότητα της διόδου (τιμή του γ). Από τη σχέση αυτή βρίσκουμε την τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος V_{oc} (open circuit voltage) του στοιχείου:

$$V_{oc} = \frac{\gamma kT}{q} \cdot \ln \left(\frac{I_\phi}{I_0} - 1 \right) \quad (\text{Εξίσωση 2.6})$$

Κατά τη λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων, $I_{\Phi} \gg I_0$ και επομένως η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$V_{OC} = \frac{\gamma kT}{q} \cdot \ln \left(\frac{I_{\Phi}}{I_0} \right) \quad (\text{Εξίσωση 2.7})$$

Η Εξίσωση 2.7 δείχνει τη λογαριθμική μεταβολή της τάσης ανοικτού κυκλώματος συναρτήσει του φωτορεύματος, δηλαδή την ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται το φωτοβολταϊκό στοιχείο.

Σε συνθήκες ρεύματος βραχυκύκλωσης (short circuit current) ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου το ρεύμα I_{SC} θα ισούται με το παραγόμενο φωτόρευμα:

$$I_{SC} = I_{\Phi} \quad (\text{Εξίσωση 2.8})$$

Όταν όμως το κύκλωμα του φωτοβολταϊκού στοιχείου κλείσει διαμέσου μιας εξωτερικής αντίστασης R_i , το ρεύμα θα πάρει μια μικρότερη τιμή I_i που βρίσκεται λύνοντας την εξίσωση:

$$I_i = I_{\Phi} - I_0 \cdot \exp \left[\left(\frac{qR_i I_i}{\gamma kT} \right) - 1 \right] \quad (\text{Εξίσωση 2.9})$$

Διότι ισχύει ο νόμος του Kirchhoff $V_i = R_i I_i$

Υπάρχει και κάποια τιμή της αντίστασης για την οποία η ισχύς που παράγει το φωτοβολταϊκό στοιχείο θα γίνεται μέγιστη $P_m = V_m I_m = R_m I_m^2$. Η αντίστοιχη τάση V_m δίνεται από τη λύση της εξίσωσης:

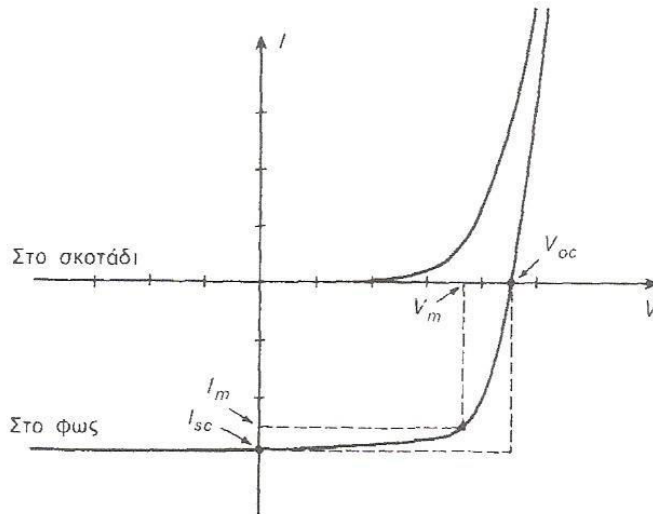
$$\frac{I_{\Phi}}{I_0} + 1 = \left[1 + \left(\frac{qR_m}{\gamma kT} \right) \right] \cdot \exp \left(\frac{qR_m}{\gamma kT} \right) \quad (\text{Εξίσωση 2.10})$$

Ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος $P_m = V_m \cdot I_m$ προς το γινόμενο του ρεύματος βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοικτού κυκλώματος $I_{SC} V_{OC}$ ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, ονομάζεται **συντελεστής πλήρωσης (fill factor)**:

$$FF = \frac{V_m I_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (\text{Εξίσωση 2.11})$$

Οι τρεις παραπάνω παράμετροι: FF, V_{OC} και I_{SC} είναι τα κυριότερα μεγέθη για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της λειτουργίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων και καθορίζουν την απόδοσή τους.

Στο διάγραμμα της παρακάτω Εικόνας 2.6 φαίνεται η χαρακτηριστική καμπύλη έντασης-τάσης. Πρέπει να σημειώσουμε ότι στο διάγραμμα δεν φαίνεται το ανάστροφο ρεύμα κόρου διότι $I_{\Phi} \gg I_0$.



Εικόνα 2.6: Χαρακτηριστική καμπύλη έντασης-τάσης φωτοβολταϊκού στοιχείου στο σκοτάδι και το φως

Ο συντελεστής απόδοσης η ορίζεται από τη σχέση:

$$\eta = \frac{P_m}{H \cdot A} = \frac{V_m I_m}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{H \cdot A} \quad (\text{Εξίσωση 2.12})$$

Όπου η (γράφεται και G σε μερικές βιβλιογραφίες, σε W/m^2) είναι η ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται η επιφάνεια φωτοβολταϊκού στοιχείου, A το εμβαδόν της επιφάνειας του.

Ο συντελεστής απόδοσης η δεν είναι σταθερός αλλά επηρεάζεται σημαντικά από την σύσταση της ακτινοβολίας, από το φορτίο του κυκλώματος και από την θερμοκρασία του στοιχείου. Για καλύτερη απόδοση, επιδιώκεται οι τιμές των FF , V_{oc} και I_{sc} να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερες.

2.6 ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται σε σχέση με την προσπίπτουσα ηλιακή ενέργεια προσδιορίζει τον **συντελεστή απόδοσης** του υλικού. Οι δύο βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση ενός φωτοβολταϊκού υλικού είναι το ενεργειακό χάσμα του υλικού και ο συντελεστής μετατροπής. Ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιούμε μπορούμε να εκμεταλλευτούμε μόνο εκείνο το φάσμα της ακτινοβολίας που αντιδρά με το συγκεκριμένο υλικό. Το κάθε ημιαγώγιμο υλικό αντιδρά σε διαφορετικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας. Κάποια υλικά αντιδρούν σε ευρύτερα φάσματα ακτινοβολίας από κάποια άλλα.

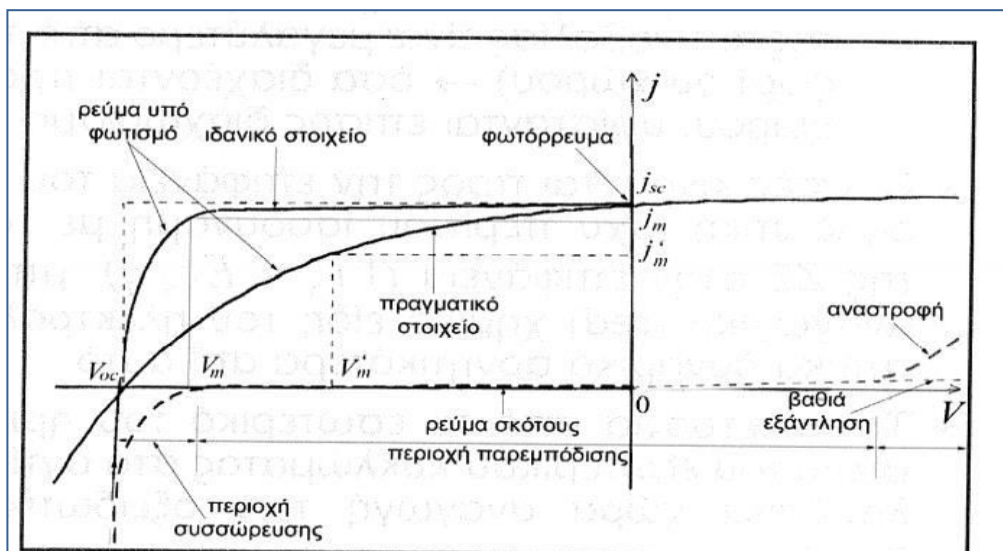
Η ηλεκτρική ισχύς P ορίζεται ως το γινόμενο της έντασης I επί την τάση V του ρεύματος ($P=I \cdot V$). Το μέγιστο ορθογώνιο παραλληλόγραμμο μέσα στην καμπύλη $I-V$ με πλευρές I_m και V_m , έχει εμβαδόν ίσο με τη μέγιστη αποδιδόμενη ισχύ P_m από το φωτοβολταϊκό στοιχείο, με μέγιστη τιμή την P_m για ένα ορισμένο

ζεύγος έντασης I_m και V_m .

Το ορθογώνιο παραλληλόγραμμο με πλευρές I_{sc} (ρεύμα βραχυκύκλωσης) και V_{oc} (τάση ανοιχτού κυκλώματος), που βρίσκεται εξωτερικά της καμπύλης $I-V$ στο Εικόνα 2.6, περιγράφει την ιδανική συμπεριφορά του ΦΒ στοιχείου ως πηγή σταθερού ρεύματος. Το ηλίκο των εμβαδών των δύο παραλληλογράμμων ονομάζεται συντελεστής πλήρωσης FF του φωτοβολταϊκού στοιχείου (fill factor) και δίνει το μέτρο προσέγγισης της λειτουργίας ενός στοιχείου προς την ιδανική συμπεριφορά. Η τιμή του FF κυμαίνεται από 0 έως 1. Μία τιμή από 0,7 έως 0,9 χαρακτηρίζει ένα ΦΒ στοιχείο με αποδεκτή έως πολύ καλή ενεργειακή απόδοση. Για τον έλεγχο της αποδοτικής λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, αλλά και για τον σχεδιασμό των ηλεκτρονικών που συνδυάζονται με αυτό, προσδιορίζουμε τα σημεία μέγιστης ισχύος, τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του στοιχείου. Επιδιώκουμε το σημείο λειτουργίας του, σε κάθε διαφορετική κατάσταση που θα προκύψει π.χ. από αλλαγή της πυκνότητας ισχύος ακτινοβολίας, E , να αποτελεί και το σημείο μέγιστης ισχύος, P_m για τη δεδομένη κατάσταση.

Όταν το κύκλωμα είναι βραχυκυκλωμένο, η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος παίρνει τη μέγιστη τιμή I_{sc} και η ηλεκτρική τάση μηδενίζεται ($V=0$). Αντίθετα, όταν το κύκλωμα είναι ανοιχτό, η ένταση του ρεύματος μηδενίζεται ($I=0$) και η τάση παίρνει τη μέγιστη τιμή V_{oc} .

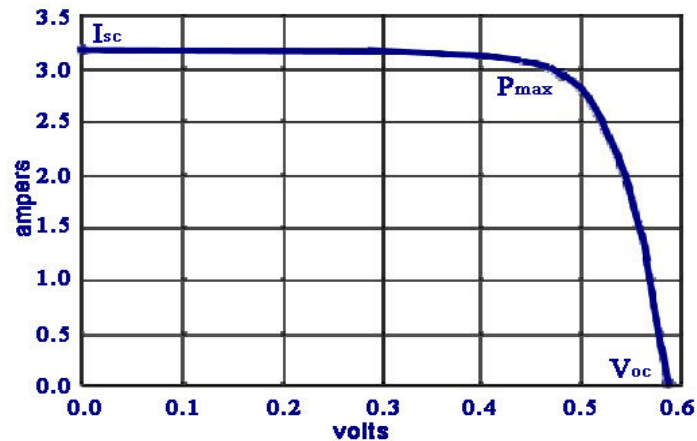
Οι μεταβολές έντασης και τάσεως φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα της Εικόνας 2.7, που αποτελεί τη χαρακτηριστική καμπύλη του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Η καμπύλη αυτή ισχύει σε συνθήκες σταθερής ηλιακής ακτινοβολίας και θερμοκρασίας και για μεταβαλλόμενη αντίσταση του κυκλώματος από μηδέν (βραχυκύκλωμα) μέχρι άπειρη (ανοιχτό κύκλωμα). Είναι προφανές ότι ανάμεσα στις παραπάνω ακραίες καταστάσεις, η τάση και η ένταση του ρεύματος παίρνουν ενδιάμεσες τιμές.



Εικόνα 2.7: Καμπύλη έντασης-τάσης φωτοβολταϊκού στοιχείου

Η λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου και κατά συνέπεια η ποσότητα της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, εξαρτώνται από τρεις μεταβλητούς παράγοντες:

- α) την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας,
- β) τη θερμοκρασία του στοιχείου και
- γ) την αντίσταση του κυκλώματος.

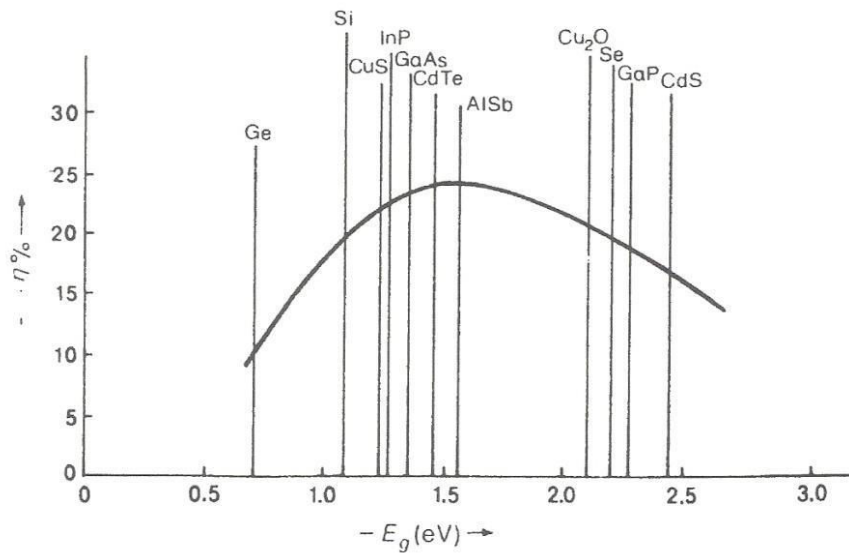


Εικόνα 2.8: Γραφική παράσταση της καμπύλης $I-V$

2.7 ΧΡΗΣΗ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΣΕ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Για την επιλογή κατάλληλων ημιαγωγών για φωτοβολταϊκές εφαρμογές πρέπει να λάβουμε υπ όψη μας κάποια κριτήρια:

- Την τιμή του ενεργειακού διακένου E_g . Ένας ημιαγωγός μπορεί να απορροφήσει μόνο τα φωτόνια που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό του διάκενο. Από τα φωτόνια αυτά αξιοποιείται φωτοβολταϊκά το μέρος μόνο της ενέργειάς τους που ισούται με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, ενώ η υπόλοιπη ενέργεια μετατρέπεται συνήθως σε ανεπιθύμητη θερμότητα. Επομένως, η τιμή του ενεργειακού διακένου των ημιαγωγών είναι ένα από τα κυριότερα κριτήρια που καθορίζουν την καταλληλότητά τους, για να χρησιμοποιηθούν ως υλικά κατασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων. Στην Εικόνα 2.8 βλέπουμε ότι οι μεγαλύτερες θεωρητικές αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας (περίπου 25%) μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φωτοβολταϊκά στοιχεία από ημιαγωγούς με ενεργειακό διάκενο περίπου 1,5 eV.



Εικόνα 2.9: Θεωρητική απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων συναρτήσει με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού από το οποίο είναι κατασκευασμένα

- Το είδος του ενεργειακού διακένου. Τα φωτόνια απορροφούνται ευκολότερα στους ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού διακένου και έτσι το φωτοβολταϊκό στοιχείο δεν χρειάζεται να έχει μεγάλο πάχος με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει μεγάλη εξοικονόμηση υλικού.
- Το κόστος παραγωγής.
- Η σταθερότητά τους. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πρέπει να παρουσιάζουν σταθερές ιδιότητες και να μην επηρεάζονται από τις εξωτερικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, η υγρασία, η τοξικότητα των συστατικών τους κ.ά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο - ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η επιστήμη των ημιαγωγών έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων από τα τέλη της δεκαετίας του '40 οπότε και έγινε εκτενής μελέτη του transistor αλλά και τω ιδιοτήτων του γερμανίου. Οι συνεχείς απαιτήσεις απαιτήσεις για βελτιωμένες ιδιότητες των ημιαγωγών οδήγησε στη δημιουργία πολλών και διαφορετικών τεχνικών απόθεσης πάνω στα κατάλληλα υποστρώματα. Η κατηγοριοποίηση των τεχνολογιών απόθεσης ποικίλει ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της μεθόδου που θεωρούνται κάθε φορά πιο σημαντικά.

Η κατάταξη των μεθόδων σύμφωνα με τους Charman και Anderson έχει ως εξής:

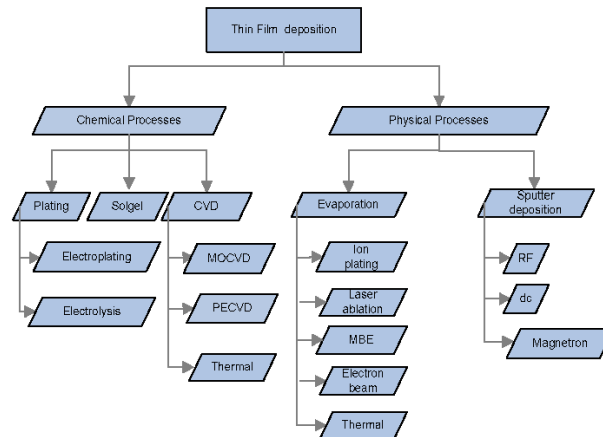
- Διεργασίες αγωγής και διάχυσης
- Χημικές διεργασίες
- Χημική τροποποίηση επιφανειών
- Πυρόλυση
- Μη ηλεκτρολυτική απόθεση
- CVD (χημική απόθεση από την αέρια φάση)
- CVD με πλάσμα
- PVD (φυσική απόθεση από την αέρια φάση)
- Διεργασίες διαβροχής (εφύγρανση)
- Διεργασίες ψεκασμού
- Εξαέρωση
- Ψεκασμός με ηλεκτρικό τόξο ή τόξο πλάσματος
- Επίταξη μοριακής δέσμης
- Επίταξη ιοντικής δέσμης
- Εμφύτευση ιόντων
- Πολυμερισμός πλάσματος

Η ανάγκη για νέα, προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες και συμπεριφορά, οδήγησε στη ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας *λεπτών υμενίων* (*Thin Film Technology*), με εφαρμογή σε ποικίλους τομείς όπως: η μικροηλεκτρονική, οι αισθητήρες (sensors), η οπτοηλεκτρονική, οι Η/Υ, η επιφανειακή κατεργασία-προστασία υλικών, τα χημικώς ενεργά υλικά (καταλυτικές επικαλύψεις, αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις) και η φωτοβολταϊκή τεχνολογία. Με τον όρο **λεπτό υμένιο (thin film)** χαρακτηρίζουμε την μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υποστρώματος (bulk) και που η διάστασή του είναι τάξης μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο (λίγα nm έως μερικά μm).

Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών λεπτών υμενίων προσδίδει στο συνολικό σύστημα ιδιότητες (φυσικές, χημικές ή βιολογικές) που αξιοποιούνται ανάλογα με τη χρήση του ή άλλες οι οποίες επεκτείνουν το πεδίο

εφαρμογών του και τη διάρκεια ζωής του.

Η ανάπτυξη λεπτών υμενίων πραγματοποιείται μέσω ποικίλων τεχνικών (τόσο φυσικές όσο και χημικές) (Εικόνα 3.1):



Εικόνα 3.1: Τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων

Για την παρασκευή ημιαγωγών υπό τη μορφή λεπτών υμενίων (thin film semiconductors), τόσο εργαστηριακά όσο και στις βιομηχανίες ηλεκτρονικής, οπτικοηλεκτρονικής και παραγωγής ενέργειας, επιλέγεται πολύ συχνά και μελετάται με ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως τεχνική η **ηλεκτρολυτική απόθεση**.

Με την ηλεκτρολυτική απόθεση των ημιαγωγών επιτυγχάνεται η οικονομική κατασκευή ηλιακών στοιχείων μεγάλης επιφάνειας με ευκόλως εφαρμόσιμες μεθόδους στη βιομηχανία. Επίσης, η ηλεκτραπόθεση μπορεί να αποτελέσει μία εναλλακτική μέθοδο παρασκευής λεπτών υμενίων ημιαγωγίμων ηλεκτρονικών και οπτικοηλεκτρονικών διατάξεων.

Η τεχνική αυτή υπερτερεί των υπολοίπων για τους ακόλουθους λόγους:

- Οικονομικοί λόγοι.
- Δεν απαιτούνται υπερκαθαρές πρώτες ύλες και κατά την απόθεση γίνεται καθαρισμός και διαχωρισμός υλικού.
- Με τον καθορισμό των βασικών παραμέτρων της απόθεσης επιτυγχάνεται ο πλήρης έλεγχος των ιδιοτήτων των αποθεμάτων.
- Λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να έχουμε καλύτερη επαφή ημιαγωγού αποθέματος και ηλεκτροδίου εργασίας και έτσι αποφεύγονται φαινόμενα διάχυσης των ατόμων και ανακατανομής των προσμίξεων.
- Είναι δυνατή η παρασκευή:
 - ➔ Στοιχειακών ημιαγωγών
 - ➔ Ημιαγωγικών δυαδικών ενώσεων
 - ➔ Ημιαγωγικών τριαδικών ενώσεων
 - ➔ Ημιαγωγικών κραμάτων
 - ➔ Ηλιακών στοιχείων ετεροενώσεων με απλή αλλαγή του ηλεκτρολύτη ή με κατάλληλη τροποποίηση του δυναμικού κατά τη διάρκεια της παρασκευής

3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

Βασικές αρχές της ηλεκτρόλυσης-Νόμοι του Faraday-Παλμικά ρεύματα

Η *ηλεκτρόλυση* είναι μη αυθόρμητη (απαιτείται προσφορά ενέργειας), ηλεκτροχημική διαδικασία κατά την οποία προκαλούνται χημικές αντιδράσεις, ως αποτέλεσμα απορρόφησης ηλεκτρικής ενέργειας. Η ηλεκτρολυτική κυψελίδα αποτελείται από ένα δοχείο που περιέχει το ηλεκτρολυτικό λουτρό, δηλαδή ένα διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη. Σ' αυτό εμβαπτίζονται δύο ηλεκτρόδια (κατασκευασμένα συνήθως από μέταλλο), τα οποία συνδέονται εξωτερικά μέσω ενός μεταλλικού αγωγού με πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Κατά την επιβολή ηλεκτρικής τάσης, τα ιόντα του ηλεκτρολύτη έλκονται από τα αντιθέτως προς αυτά φορτισμένα ηλεκτρόδια. Η άνοδος (ημιαντίδραση της οξειδωσης) αποτελεί τον θετικό πόλο ενώ η κάθοδος (αναγωγή) τον αρνητικό πόλο.

Νόμοι της ηλεκτρόλυσης (Faraday): Ο Faraday (1831) διατύπωσε τους εξής νόμους με τους οποίους υπολογίζονται οι μάζες των ουσιών που αποτίθενται στην άνοδο και στην κάθοδο (ποσοτική περιγραφή της ηλεκτρόλυσης):

➤ Οι μάζες των ουσιών που αποτίθενται στην άνοδο ή στην κάθοδο, είναι ανάλογες προς το φορτίο (q) που διέρχεται από το ηλεκτρολυτικό λουτρό:

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

όπου k σταθερά αναλογίας, i το διερχόμενο ηλεκτρικό ρεύμα και t η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

➤ Οι μάζες (m) των ουσιών, που αποτίθενται στην άνοδο ή στην κάθοδο, όταν διέρχεται το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο (q) μέσα από διαφορετικά ηλεκτρολυτικά λουτρά, είναι χημικώς ισοδύναμες:

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

όπου M το ατομικό βάρος του αποτιθέμενου στοιχείου, n ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων και F η σταθερά του Faraday ($F=9,6485 \cdot 10^4$ C/mol). Η έκφραση $\frac{M}{n \cdot F}$ ονομάζεται ηλεκτροχημικό ισοδύναμο και εκφράζει τη μάζα της ουσίας που αποτίθεται από την διέλευση ηλεκτρικού φορτίου ίσου με 1C.

Μία απλοποιημένη θερμοδυναμική περιγραφή της ηλεκτραπόθεσης των ημιαγωγών από υδατικά διαλύματα μπορεί να χρησιμοποιήσει την εξίσωση του Nernst ως σημείο εκκίνησης. Έτσι, σε ένα υδατικό διάλυμα ιόντων M^{m+} στο οποίο εμβαπτίζεται μεταλλικό ηλεκτρόδιο M , (η περίπτωση ισχύει και για απόθεση στοιχειακού ημιαγωγού) είναι:

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

όπου E_M το δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου M

E_M° το πρότυπο δυναμικό

a_M η ενεργότητα του M στο απόθεμα

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

Η ηλεκτραπόθεση του M πραγματοποιείται σε δυναμικά E αρνητικότερα από την τιμή ισορροπίας E_M , σε δεδομένες συνθήκες. Η διαφορά ($E - E_M$) είναι γνωστή ως πόλωση ή υπέρταση. Τα δυναμικά αυτά θεωρούνται θερμοδυναμικά αντιστρεπτά, μόνο όταν ικανοποιούνται οι εξής προϋποθέσεις:

- Όλες οι διεργασίες που συνδέονται με την ηλεκτραπόθεση του M, είναι ταχύτατες, εάν συγκριθούν με άλλες ανταγωνιστικές δράσεις.
- Όλα τα ενδιάμεσα προϊόντα των αντιδράσεων βρίσκονται στο διάλυμα σε συγκεντρώσεις ισορροπίας.
- Το στοιχείο M είναι καθαρό και αποτελεί μια καλά ορισμένη φάση. Οι υποτιθέμενοι κρυσταλλίτες κατέχουν τη δομή ισορροπίας τους.
- Το μέγεθος των κρυσταλλιτών δεν είναι πολύ μικρό.

Οι συνθήκες αυτές σπανίως συναντώνται στην πράξη και έτσι έχουν αναπτυχθεί μοντέλα που προβλέπουν αποτελεσματικότερα την κατάσταση μηδενικού ρεύματος (συνθήκη ισορροπίας) για τις διεργασίες αυτές.

Οι παράμετροι που σχετίζονται με την κινητική της ηλεκτρόλυσης επιδρούν σε μεγάλο βαθμό στην απόθεση στοιχειακών ημιαγωγών. Έτσι, για παράδειγμα, η φύση και η μορφολογία των αποθεμάτων επηρεάζεται από το ρεύμα ανταλλαγής, το ρυθμό μεταφοράς μάζας από τον ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα και τέλος από το ρυθμό ανάπτυξης του κρυστάλλου [6].

3.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

Πρόκειται για μία ηλεκτροχημική διαδικασία ταυτόχρονης απόθεσης από ηλεκτρολυτικό λουτρό το οποίο περιέχει, εκτός από τα απαραίτητα χημικά είδη για την απόθεση του ανόργανου ημιαγωγού, μία ευδιάλυτη οργανική ένωση, η οποία δύναται να συναποτεθεί ηλεκτρολυτικά. Χαρακτηρίζεται από ευελιξία, αφού είναι δυνατόν να επηρεαστούν άμεσα οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος, μεταβάλλοντας είτε τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είτε τις επιβαλλόμενες ηλεκτρολυτικές παραμέτρους. Τα δύο σημαντικότερα μοντέλα στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων αποτελούν το *μοντέλο του Brenner* και το *μοντέλο του Kröger*.

3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Η ηλεκτρολυτική απόθεση εφαρμόζεται παραδοσιακά στο σχηματισμό επιστρώσεων πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα, με σκοπό τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής τους ικανότητας ή και την ανάπτυξη επιθυμητών φυσικοχημικών ιδιοτήτων όπως η σκληρότητα. Ωστόσο, σήμερα χρησιμοποιείται για την σύνθεση και παραγωγή ποικίλων υλικών όπως ημιαγωγών, υπεραγωγών, αγώγιμων πολυμερών και σύνθετων υλικών με χρήσιμες ηλεκτρικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες.

Γενικά η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μία ήπια διεργασία, που εφαρμόζεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (υδατικά διαλύματα), εμφανίζοντας έτσι μειωμένο ενεργειακό κόστος. Στον χαρακτηρισμό της ως οικονομική τεχνική συντελεί και η δυνατότητα της, να παράγει υλικό με ελάχιστες ή μηδενικές απώλειες, ενώ

οδηγεί σε αποτελεσματικό διαχωρισμό των αντιδραστηρίων επιτρέποντας έτσι τη χρήση μη υπερκαθαρών πρώτων υλών. Παράλληλα, η ηλεκτρολυτική απόθεση επιτρέπει την παραγωγή δειγμάτων μεγάλης επιφάνειας με την χρήση τεχνολογίας που εφαρμόζεται εύκολα σε βιομηχανική κλίμακα.

Η ανάπτυξη λεπτών φιλμ ημιαγωγών με ηλεκτραπόθεση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες φυσικές και χημικές μεθόδους παρασκευής. Πιο συγκεκριμένα:

- Παρέχει ευκολία και ακρίβεια στον έλεγχο των σημαντικών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, δηλαδή του δυναμικού, του ηλεκτρικού φορτίου και του χρόνου απόθεσης

- Προσδίδει την επιθυμητή ευελιξία και απλότητα στη ρύθμιση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των παραγόμενων ημιαγωγικών επιστρωμάτων (εύρος ενεργειακού διακένου, n ή p -τύπου αγωγιμότητα, σύσταση, ποσοστό προσμίξεων).

- Οδηγεί σε σχηματισμό καλύτερων επαφών ημιαγωγίου αποθέματος και υποστρώματος εργασίας σε σύγκριση με τις διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών, χωρίς εκτεταμένα φαινόμενα διαχύσεων ατόμων και ανακατανομής προσμίξεων.

- Τέλος, οι τεχνικές ηλεκτραπόθεσης μπορούν να εφαρμοστούν με μικρότερη ή μεγαλύτερη επιτυχία στην παρασκευή στοιχειακών ημιαγωγών (όπως Si, Ge, Se, Te), ημιαγωγικών δυαδικών ενώσεων (όπως CdTe, CdSe, InSb, PbTe, HgTe, ZnSe, GaAs, InP), ημιαγωγικών τριαδικών ενώσεων (όπως CuInSe₂, AgInSe₂, HgCdTe) και ημιαγωγικών κραμάτων (όπως CdSe_xTe_{1-x}, Hg_{1-x}Cd_xTe).

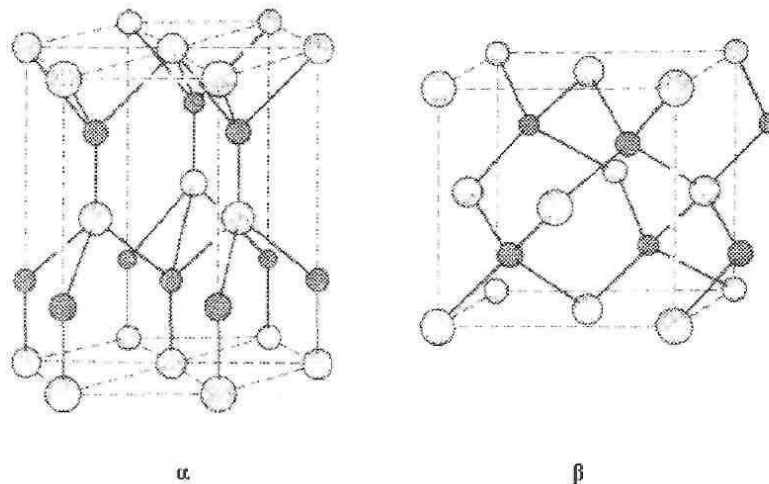
3.5 ΤΟ ΚΑΔΜΙΟ (Cd), ΤΟ ΣΕΛΗΝΙΟ (Se) ΚΑΙ ΤΟ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟ ΚΑΔΜΙΟ (CdSe)

Το **κάδμιο (Cd)** είναι μεταλλικό στοιχείο που ανήκει στην ομάδα IIB και στην περίοδο 5 του περιοδικού πίνακα (ή αλλιώς στην ομάδα 12). Οι ομάδες που συμβολίζονται με το γράμμα B είναι οι δευτερεύουσες ομάδες, για τις οποίες οι εσωτερικές στιβάδες των ατόμων δεν είναι συμπληρωμένες. Το κάδμιο έχει ατομικό αριθμό 48 και η εξωτερική ηλεκτρονική κατανομή του στην θεμελιώδη κατάσταση είναι $4d^{10}5s^2$. Το κάδμιο είναι σχετικά σπάνιο, μαλακό στην αφή, λευκό και ανήκει στα τοξικά μέταλλα. Συναντάται στον ορυκτό ψευδάργυρο και χρησιμοποιείται κυρίως στην ηλεκτραπόθεση (επιμετάλλωση για την αποφυγή της διάβρωσης), ως σταθεροποιητής σε πλαστικά και βαφές καθώς και ευρύτατα σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-καδμίου.

Το **σελήνιο (Se)** είναι ημιαγωγός που ανήκει στην περίοδο 4 και στην ομάδα VIA (ομάδα 16 με την σύγχρονη ονομασία) του περιοδικού πίνακα που σημαίνει ότι οι εσωτερικές του στιβάδες είναι συμπληρωμένες (κύρια ομάδα). Έχει ατομικό αριθμό 34 και η εξωτερική ηλεκτρονική του κατανομή είναι $3d^{10}4s^24p^4$. Το σελήνιο είναι ιδιαίτερα σημαντικός ημιαγωγός για τα φωτοβολταϊκά, ανήκει στην ομάδα των χαλκογόνων και έχει ενεργειακό διάκενο ίσο με 1,7 eV στους 300K.

Το **σεληνιούχο κάδμιο (CdSe)** είναι ένας σημαντικός ημιαγωγός, που εμφανίζει εξαγωνική κρυσταλλική δομή (βουρτσίτη). Έχει καφέ-πράσινο χρώμα ή εμφανίζεται ως σκούρα κόκκινη στερεή πούδρα. Ως ημιαγωγός είναι τύπου- n και μάλιστα χαρακτηρίζεται από δυσκολία νόθευσης του, ώστε να γίνει τύπου-

ρ . Κρυσταλλώνεται στην εξαγωνική δομή βουρτσιτή (Εικόνα 3.2.α) καθώς και τη μετασταθή κυβική δομή του σφαλερίτη (Εικόνα 3.2.β). Η στοιχειώδης κυψελίδα του σεληνιούχου καδμίου περιλαμβάνει 4 άτομα καδμίου και 4 άτομα σεληνίου, η πυκνότητα του εξαγωνικού CdSe είναι $5,816 \text{ g/cm}^3$ και παρουσιάζει ενεργειακό διάκενο $1,74 \text{ eV}$ στους 300K . Η ένωση αυτή είναι διαφανής σε υπέρυθρη ακτινοβολία και χρησιμοποιείται σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές, διόδους και βιοϊατρικές απεικονίσεις.



Εικόνα 3.2: Εξαγωνική δομή βουρτσιτή (α) και κυβική δομή σφαλερίτη (β)

3.6 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (CdSe)

Η πρώτη ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου έγινε το 1968 από Λιθουανούς ερευνητές. Το λουτρό που χρησιμοποίησαν ήταν όξινο υδατικό διάλυμα με $\text{pH}=0$, και περιείχε θειϊκό κάδμιο (CdSO_4) και σεληνιώδες οξύ (H_2SeO_3) σε θερμοκρασία $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Ως υπόστρωμα (substrate) χρησιμοποίησαν χαλκό (Cu) και μόλυβδο (Pb) και τα αποθέματα παρουσίαζαν n ή p αγωγιμότητα ανάλογα με την σύσταση του Cd:Se. [14]

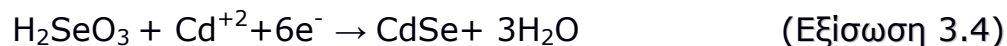
Αργότερα, το 1976, οι Hodes *et al* υπέβαλλαν ημιαγώγιμα φιλμ σεληνιούχου καδμίου σε θερμική κατεργασία μέσα σε αδρανή ατμόσφαιρα για την απομάκρυνση της περίσσειας σεληνίου και τα χρησιμοποίησαν σε φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο (Photo-electrochemical cell, PEC) χωρίς όμως ικανοποιητικά αποτελέσματα αφού ο συντελεστής πλήρωσης ήταν χαμηλός ($\text{FF} = 0,3$). [15]

Το 1979, Καναδοί ερευνητές χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των Hodes *et al*, παρασκεύασαν φωτοηλεκτρόδια CdSe επιφάνειας $25\text{-}100 \text{ cm}^2$ σε διατάξεις φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων, με στόχο να αυξήσουν την απόδοση στο 1-2%, χωρίς όμως αποτέλεσμα. [16]

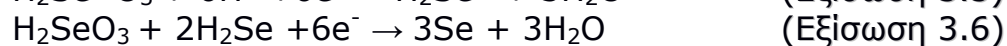
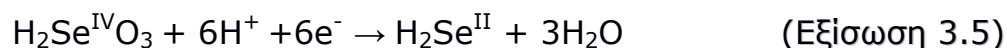
Το 1976, οι Miller *et al*, κατάφεραν να παρασκευάσουν σεληνιούχο κάδμιο από αλκαλικό ηλεκτρολύτη που περιείχε ιόντα Se^{-2} . Κατά τη μέθοδο όμως αυτή, υπήρχε πρόβλημα στη μεταφορά ιόντων μέσω του ανοδικού ηλεκτρολυτικού φιλμ. Με αυτή τη μέθοδο, η απόδοση των φιλμ CdSe δεν ξεπερνά το 0,6%.

Χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο παρασκευής σεληνιούχου καδμίου, οι Murthy και Reddy, αύξησαν την απόδοση των φιλμ σε 0,9%. [17]

Η καθοδική απόθεση σεληνιούχου καδμίου στηρίζεται στην ταυτόχρονη αναγωγή μιας ένωσης του Se και των ιόντων του καδμίου Cd^{+2} , σε τέτοιες συνθήκες ώστε να συναποτίθενται και τα δύο. Επομένως, αν χρησιμοποιηθεί το σεληνιώδες οξύ, η αντίδραση σχηματισμού του ημιαγωγού είναι:



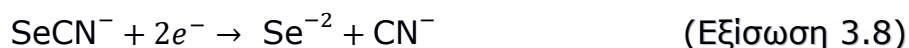
Ο μηχανισμός αυτός της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης, μελετήθηκε από τους Skyllas-Kazacos-Miller [6] σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου και σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου-δακτυλίου. Σύμφωνα με αυτούς οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Το στοιχειακό σελήνιο στην Εξίσωση 3.6, παθητικοποιεί την κάθοδο και η παραγωγή του ανταγωνίζεται την παραγωγή των ανιόντων του σεληνίου της Εξίσωσης 3.5. Σε αυτήν την περίπτωση, χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες σεληνιώδους οξέος, γιατί ο σχηματισμός του σεληνίου επηρεάζει τη μορφολογία του αποθέματος καθώς και την εξέλιξη της απόθεσης. Η καθοδική ηλεκτραπόθεση του σεληνιούχου καδμίου σε όξινα διαλύματα (HCl , $CdCl_2$, SeO_2) έχει αποδειχτεί πειραματικά ότι οδηγεί σε άμορφα αποθέματα.

Αργότερα, οι Houston *et al*, βελτίωσαν χημικά τα υποστρώματα και διερευνώντας το δυναμικό απόθεσης με ποτενσιοστατική καθοδική ηλεκτραπόθεση, κατάφεραν να παράγουν ημιαγωγίμο φιλμ σεληνιούχου καδμίου σε φωτοχημικό κελί, με απόδοση έως 4,2%. Οι Chandra και Panday, ερεύνησαν την καθοδική ηλεκτραπόθεση του σεληνιούχου καδμίου και προσδιόρισαν την αξία του οξειδίου του σεληνίου (SeO_2) στο λουτρό, καθώς και την σημασία της καθοδικής επιφάνειας στις ιδιότητες που αναπτύσσονται στα ημιαγωγίμο φιλμ. [17,19]

Μια άλλη τεχνική παρασκευής ημιαγωγίμων φιλμ, προτάθηκε από τους Skyllas-Kazacos, οι οποίοι παρασκεύασαν φιλμ σεληνιούχου καδμίου και τελλουριούχου καδμίου ($CdTe$), χρησιμοποιώντας λουτρά με ιόντα $SeCN^-$ και $TeCN^-$, τα οποία προκύπτουν με την διάλυση σεληνίου ή τελλουρίου σε πυκνό διάλυμα KCN . Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτήν την μέθοδο είναι:



Σε αυτήν την τεχνική, αποφεύγεται η παρουσία των υψηλού αριθμού οξειδωσης ιόντων Se^{+IV} και η πιθανή αναγωγή τους σε Se . Ωστόσο, οι αποδόσεις των φιλμ σε φωτοχημικό κελί είναι πολύ χαμηλές (περίπου 0,2 %).

Προτάθηκε επίσης και μία άλλη μέθοδος από τους Kazacos και Miller, κατά την οποία χρησιμοποιούνται ιόντα $SeSO_3^{-2}$, πετυχαίνοντας με αυτόν τον τρόπο την

απελευθέρωση ιόντων σεληνίου Se^{-2} σύμφωνα με την αντίδραση [6]:



Καθώς το κανονικό δυναμικό του καδμίου είναι ηλεκτροθετικότερο από τα κανονικά δυναμικά των Εξισώσεων 3.9 και 3.10, υπάρχει πιθανότητα ύπαρξης στοιχειακού καδμίου στην κάθοδο. Αυτό το γεγονός, αποφεύγεται με την προσθήκη συμπλόκου, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση των κατιόντων καδμίου και μετατοπίζοντας το κανονικό δυναμικό αναγωγής του καδμίου πιο ηλεκτραρνητικά. Οι αποδόσεις της τεχνικής αυτής σε PEC είναι 1%. Με την βελτίωση που υπέστη από τον Cocivera, απόδοση έφτασε το 5,9%, χρησιμοποιώντας τριοξικό νιτρίλιο για την συμπλοκοποίηση των ιόντων του καδμίου. [19]

Ο μηχανισμός της γαλβανοστατικής απόθεσης του σεληνιούχου καδμίου από όξινο διάλυμα θειικού καδμίου και οξειδίου του σεληνίου, καθώς και οι ιδιότητες και η μορφολογία των αποθεμάτων μελετήθηκαν από τους Tomkiewicz *et al* και οι αποδόσεις σε φωτοχημικό κελί έφτασαν το 5,5%. [22]

Οι Boudreau και Rauh προσδιόρισαν τις κατάλληλες περιοχές τιμών του ρεύματος για την λήψη ομογενών αποθεμάτων σεληνιούχου καδμίου σε συνθήκες γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης, ενώ διερεύνησαν επίσης την εξάρτηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των δειγμάτων από τον ρυθμό της ηλεκτραπόθεσής τους. Η σταθερή πάντως ένταση ρεύματος ηλεκτρόλυσης οδηγεί στην λήψη άμορφων φιλμ. [23, 24]

Οι Pandey *et al* παρασκεύασαν ημιαγώγιμο φιλμ CdSe με καθοδική ηλεκτραπόθεση από όξινο διάλυμα περίσσειας Cd^{+2} , SeO_2 και EDTA (σύμπλοκο) σε τρία στάδια με αποδόσεις πολύ καλύτερες. [25, 26]

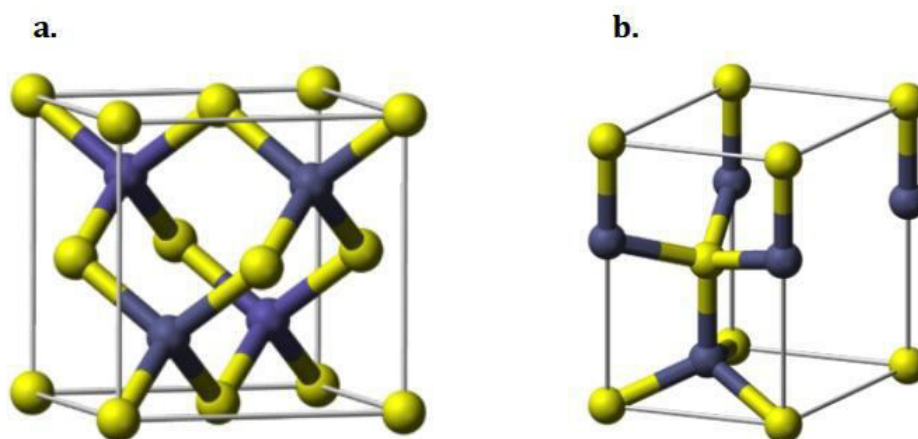
Οι Kressin *et al* με παρόμοια τεχνική, παρασκεύασαν πολυκρυσταλλικά φιλμ CdSe μικτής κυβικής και εξαγωνικής δομής, κάνοντας σάρωση του δυναμικού σε ηλεκτρόδια τιτανίου (Ti) και νικελίου (Ni) με ρυθμό 10V/s, μεταξύ -0,4 και -0,8 V/SCE σε όξινο λουτρό κατάλληλης περιεκτικότητας σε Cd^{+2} , SeO_2 . Κατά τη μέθοδο αυτή, εξασφαλιζόταν η συσσώρευση στοιχειακού σεληνίου στα αποθέματα. [27]

Τέλος, οι Lade, Uplane και Lokhande έκαναν ηλεκτροχημική απόθεση σεληνιούχου καδμίου CdSe, θειούχου καδμίου και τελλουριούχου καδμίου από υδατικά λουτρά, καθώς και από λουτρά αιθυλενογλυκόλης. Από τη σύγκριση των αποθεμάτων, προέκυψε ότι τη μέγιστη φωτοηλεκτροχημική απόδοση παρουσίαζαν τα αποθέματα σεληνιούχου καδμίου (απόδοση 3,8%) η οποία παρέμεινε σταθερή και σε αποθέματα προερχόμενα από υδατικά λουτρά και από λουτρά αιθυλενογλυκόλης [28].

3.7 ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ(ZnSe) ΚΑΙ ΤΡΙΜΕΡΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-ΚΑΔΜΙΟΥ-ΣΕΛΗΝΙΟΥ, ZnCdSe

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38, έχει θερμοκρασία τήξης 419,58 °C και θερμοκρασία βρασμού 907 °C. Ο ψευδάργυρος, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο, αν

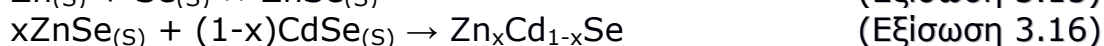
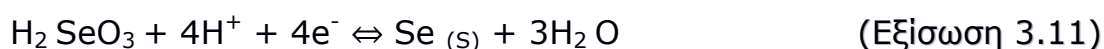
και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Είναι λιγότερο πυκνό από το σίδηρο και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου. Πέντε ισότοπα ψευδάργυρου εμφανίζονται στη φύση. Σε μεγαλύτερη αφθονία (48,63%) εμφανίζεται το ^{64}Zn με χρόνο ημιζωής $4,3 \times 10^{16}$ χρόνια, οπότε η αστάθεια του μπορεί να αγνοηθεί. Ομοίως, το ^{70}Zn (0,6%), με χρόνο ημιζωής $1,3 \times 10^{16}$ χρόνια, δεν θεωρείται συνήθως ραδιενεργό ισότοπο. Τα άλλα ισότοπα που βρίσκονται στη φύση είναι ^{66}Zn (28%), ^{67}Zn (4%) και ^{68}Zn (19%). Η δομή του πλέγματος του CdSe και του ZnSe μπορεί να βρίσκεται είτε σε κυβική (σφαλερίτη) είτε σε εξαγωνική (βουρτσιτή) μορφή (Εικόνα 3.3). Βρέθηκε ότι τα δείγματα των ZnCdSe είναι σε κυβική μορφή για υποκατάσταση μεγαλύτερη του 70% του καδμίου, ενώ εμφανίζονται σε εξαγωνική μορφή για υποκατάσταση κάτω του 60%. Για τιμές υποκατάστασης από 60% έως 70% η δομή του πλέγματος είναι υπό έρευνα.



Εικόνα 3.3: α. Μορφή σφαλερίτη και β. Μορφή βουρτσιτή

Η ηλεκτρολυτική σύνθεση ZnCdSe έχει πολλά προβλήματα και οδηγούμαστε στο τριμερές για να τα αποφύγουμε και να συνδυάσουμε θετικά στοιχεία των 2 διμερών ενώσεων.

Για την παρασκευή τριμερούς στερεού διαλύματος ZnCdSe σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα το δυναμικό που εφαρμόζεται είναι από -1,1V έως -1,4V. Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε εφαρμόστηκε δυναμικό από -1,1V μέχρι -1,3V και τελικά επιλέχτηκε δυναμικό -1,25V, έτσι ώστε να αποφευχθεί τόσο ο σχηματισμός στοιχειακού καδμίου, όσο και να περιοριστεί σε μεγάλο βαθμό ο στοιχειακός ψευδάργυρος σε μεγαλύτερα δυναμικά. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα απλοποιημένο Εικόνα που περιέχει την ταυτόχρονη αναγωγή Se(IV), Cd(II) και Zn(II) προς σχηματισμό του $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, σε όξινα διαλύματα, όπου το οξειδίο του σεληνίου θεωρείται ότι έχει τη μορφή σεληνιώδους οξέος [29], [30]:

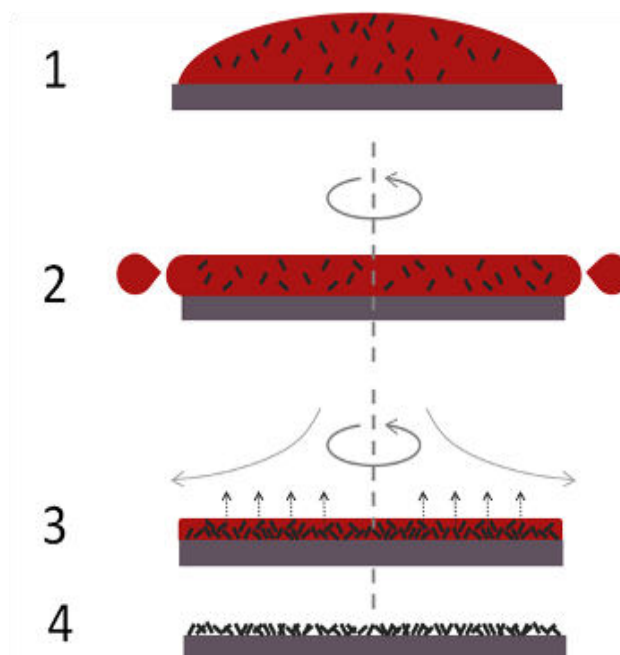


3.8 ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Οι **υβριδικοί ημιαγωγοί** είναι αποτέλεσμα συνδυασμού ανόργανων και οργανικών ενώσεων (κυρίως με ενσωμάτωση του οργανικού μέρους σε ανόργανο ημιαγωγό), μέσω διάφορων χημικών και φυσικών αλληλεπιδράσεων, σε ενιαία δομή με εφαρμογές σε φωτοβολταϊκά στοιχεία, φωτοαγωγούς και στην οπτοηλεκτρονική (OLED, FET, αισθητήρες, φωτοανιχνετές). Στόχος είναι οι τροποποιημένες φυσικοχημικές ιδιότητες και η λειτουργικότητα του τελικού μας συστήματος να οδηγήσουν σε καλύτερες αποδόσεις των στοιχείων ή ενίσχυση χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των μεμονωμένων ενώσεων. Αυτό συμβαίνει λόγω των χαρακτηριστικών των οργανικών και των ανόργανων ενώσεων. Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις μπορούν να λειτουργήσουν ως δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων, ανάλογα και με τις λειτουργικές ομάδες που η κάθε μία ενσωματώνει στο μόριο της. Από την άλλη, οι ιδιαίτερες εφαρμογές των ανόργανων ημιαγωγών αποδίδονται στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους όπως το εύρος του ενεργειακού διάκενου,, τον χαρακτήρα τους ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων και την ικανότητά τους να μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε άλλες μορφές όπως η ηλεκτρική ή η χημική ενέργεια. Η ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων με βάση ανόργανους ημιαγωγούς γίνεται με δύο τρόπους:

1) Εναπόθεση πολλαπλών στρωμάτων.

Λεπτό στρώμα μιας οργανικής ένωσης αποτίθεται στην επιφάνεια λεπτού υμενίου ανόργανου ημιαγωγού, που έχει αρχικά αποτεθεί ηλεκτροχημικά με την τεχνική *spin coating*.



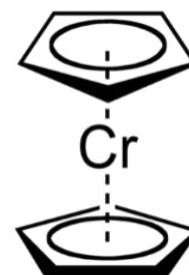
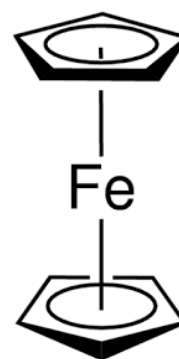
Εικόνα 3.4: Παράδειγμα εφαρμογής spin coating μέσω ενστάλαξης διαλύματος ένωσης σε περιστρεφόμενο υπόστρωμα

Η μέθοδος του spin coating (Εικόνα 3.4) περιλαμβάνει την ομοιογενή απόθεση του υμενίου μέσω ενστάλαξης διαλύματος της επιθυμητής ουσίας σε πτητικό διαλύτη, καθώς το υπόστρωμα περιστρέφεται, με μία συγκεκριμένη ταχύτητα περιστροφής. Λόγω της φυγόκεντρου δύναμης σε συνδυασμό με την επιφανειακή τάση, το διάλυμα ανακατανέμεται ομοιόμορφα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Σε υψηλές ταχύτητες περιστροφής ο διαλύτης εξατμίζεται πλήρως, αφήνοντας μόνο τα μόρια της ουσίας στην επιφάνεια του υποστρώματος. Τη δημιουργία κατ' αυτόν τον τρόπο μιας δομής δύο στρωμάτων(double-layer) μπορεί να ακολουθήσει δεύτερη ηλεκτροχημική απόθεση ανόργανου ημιαγωγού, καταλήγοντας σε δομή τριών στρωμάτων(three-layer «sandwich»).

Στο πλαίσιο των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν οι οργανικές ενώσεις **φερροκένιο (Fc)**, **χρωμοκένιο (Cc)** και **νικελοκένιο (Nc)**. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στα **μεταλλοκένια**. Τα μεταλλοκένια είναι ενώσεις «sandwich», σύμπλοκα τύπου $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{M}$ που περιέχουν υποκαταστάτες η^5 -κυκλοπενταδιενυλίου. Λόγω αυτής της δομής τους αλλά και της ηλεκτρονικής πυκνότητας αποτελούν ενδεχομένως και δότες ηλεκτρονίων, καθώς και μία απ' τις μεγαλύτερες ανακαλύψεις του 20^{ου} αιώνα. Ανακαλύφθηκαν το 1951 από τον Kealy Pauson με σημαντικότερο το φερροκένιο. Σε ένα σύμπλοκο sandwich, το κέντρο του μετάλλου βρίσκεται μεταξύ δύο *p*-δεσμευμένων υποκαταστατών υδρογονάνθρακα (ή παραγώγου). Αμέσως μετά ακολούθησαν πολλές ενώσεις sandwich, κάποιες από αυτές το χρωμοκένιο ή το νικελοκένιο.

Το **φερροκένιο (Fc)- $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$** : Είναι παραμαγνητικό, στερεό με πορτοκαλί χρώμα και σημείο τήξης 174 °C και αποτελεί τη μητρική ένωση χιλιάδων ενώσεων. Πρακτικά αδιάλυτο στο νερό, διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Το φερροκένιο έχει αρωματικό χαρακτήρα και παρουσιάζει τις τυπικές αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης που παρέχουν οι αρωματικές ενώσεις και κατά κανόνα με πολύ μεγαλύτερη ευκολία (μερικά εκατομμύρια φορές ταχύτερες).

Το **χρωμοκένιο (Cc)- $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cr}$** : Είναι και αυτό στερεό με ερυθρό χρώμα και έχει αρωματικό χαρακτήρα.



Το **νικελοκένιο (Nc)-C₁₀H₁₀Nc**: Είναι και αυτό στερεό με πράσινο χρώμα και έχει αρωματικό χαρακτήρα.



2) Ηλεκτροχημική συναπόθεση (electrochemical codeposition)

Κατά τη διαδικασία αυτή η ανάπτυξη του υβριδικού συστήματος γίνεται σε ένα βήμα αφού γίνεται ταυτόχρονα απόθεση από ηλεκτρολυτικό λουτρό στο οποίο υπάρχουν, τόσο τα χημικά είδη για την απόθεση του ανόργανου ημιαγωγού, αλλά και μία ευδιάλυτη οργανική ένωση, η οποία μπορεί να συναποτεθεί ηλεκτρολυτικά. Κατά τη διαδικασία αυτή μπορούν να επηρεαστούν άμεσα οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος, μεταβάλλοντας είτε τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είτε τις επιβαλλόμενες ηλεκτρολυτικές παραμέτρους.

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια εισαγωγή του πειραματικού μέρους αυτής της εργασίας. Θα περιγράψουμε την προετοιμασία του δοκιμίου και των διαλυμάτων, τη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των λεπτών υμενίων και τις συνθήκες που εφαρμόστηκαν.

4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

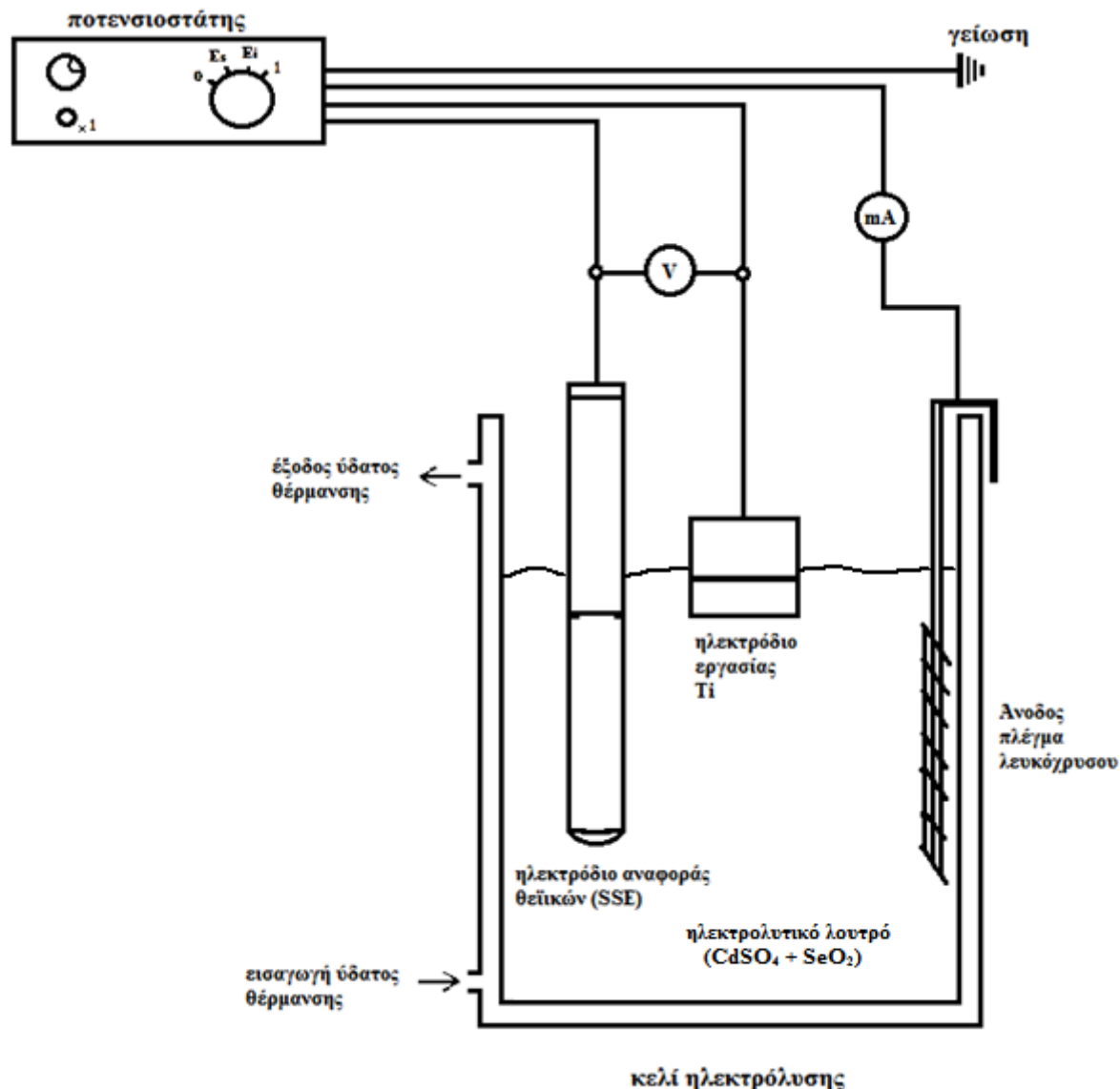
Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο των πειραμάτων αναφέρονται παρακάτω:

A. Για τη διαδικασία της απόθεσης:

- ◆ Ηλεκτρολυτική κυψελίδα
- ◆ Ποτενσιοστάτης Metrohm Autolab PGSTAT302N
- ◆ Υδατόλουτρο για την κυκλοφορία θερμού νερού
- ◆ Ηλεκτρονικό πεχάμετρο
- ◆ Θερμόμετρο
- ◆ Ηλεκτρόδια εργασίας (τιτανίου),
- ◆ Αντίθετο ηλεκτρόδιο (πλέγματος λευκόχρυσου στο μεταλλικό πλέγμα)
- ◆ Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Saturated Sulphate Electrode Pt/Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄)
- ◆ Μαγνητικός αναδευτήρας
- ◆ Συσκευή περιστροφής ηλεκτροδίου εργασίας
- ◆ Η/Υ
- ◆ Μαγνητικός αναδευτήρας

B. Για την προετοιμασία των δοκιμίων

- Τροχός λείανσης
- Συσκευή υπέρηχων
- Γυαλόχαρτο
- Ποτήρια ζέσεως
- Θερμοσυστελλόμενο πλαστικό



Εικόνα 4.1: Πειραματική διάταξη

4.2.1 Ηλεκτροχημική Κυψελίδα

Η ηλεκτρολυτική κυψελίδα είναι ένα γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος και όγκου 500 mL με διπλά τοιχώματα (Εικόνα 4.1). Εντός των τοιχωμάτων, με σκοπό τη θέρμανση της κυκλοφορεί ζεστό νερό που προέρχεται από τη θερμαντική συσκευή. Η επιθυμητή θερμοκρασία στην κυψελίδα ($85 \pm 0,2$ °C) επιτυγχάνεται μέσω εξωτερικού κυκλώματος υδατόλουτρο με θερμοστάτη, το οποίο μέσω συστήματος εισόδου- εξόδου ρυθμίζει τη θερμοκρασία που θέλουμε.

Για την καλύτερη ανάδευση του λουτρού εφαρμόσαμε σύστημα ανάδευσης με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα στον πυθμένα της κυψελίδας. Το σύστημα είναι απαραίτητο μόνο στο στάδιο της προετοιμασίας του λουτρού και όχι κατά τη

διάρκεια της ηλεκτροπόθεσης.

Η κυψελίδα κλείνει με καπάκι, στο οποίο υπάρχουν δύο οπές με κατάλληλο μέγεθος ώστε να μπαίνουν τα ηλεκτρόδια εντός του λουτρού, σκοπό να μην εξατμίζεται το λουτρό και άρα να μεταβάλλεται η σύστασή του (Εικόνα 4.2).



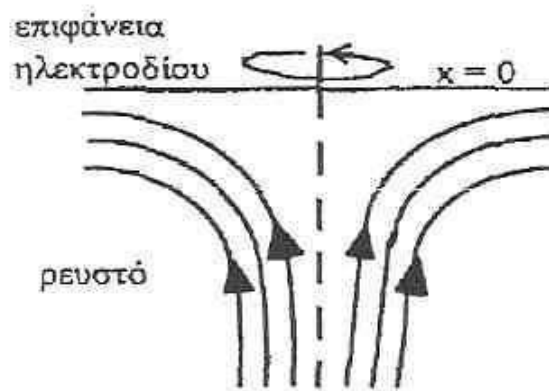
Εικόνα 4.2: Ηλεκτροχημική κυψελίδα

4.2.2 Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια τα οποία χρησιμοποιούμε στη διάταξη αυτή είναι τα εξής:

- Ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode)
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode)
- Ηλεκτρόδιο μέτρησης ή αντίθετο (Counter Electrode)

Το **ηλεκτρόδιο εργασίας (W.E.)**, το οποίο αποτελεί την κάθοδο, είναι ένας άξονας που στη μία άκρη έχει σπείρωμα, ενώ στην άλλη στερεώνεται ένα περιστρεφόμενο στέλεχος ενός ηλεκτρονικού κινητήρα με δυνατότητα επιλογής της ταχύτητας περιστροφής. Εμείς έχουμε επιλέξει για τις αποθέσεις να είναι 500 rpm. Η δυνατότητα ρύθμισης της ταχύτητας περιστροφής βοηθάει ώστε να ελέγχεται η μεταφορά μάζας στο διάλυμα και κατά συνέπεια η κινητική του ηλεκτροχημικού συστήματος. Το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο τοποθετείται κάθετα και δρα σαν αντλία που έλκει στην επιφάνεια του το διάλυμα, εξακοντίζοντας το στη συνέχεια στην περιφέρεια (Εικόνα 4.3). Τα αποθέματα που παρασκευάζονται έχουν μικρότερο πάχος στο κέντρο του δοκιμίου παρά στην περιφέρεια.



Εικόνα 4.3: Ροή του ηλεκτρολύτη στο περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εργασίας

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

Το **ηλεκτρόδιο αναφοράς (R.E.)** είναι αυτό προς το οποίο συγκρίνεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Σ' αυτή τη διάταξη χρησιμοποιείται το Pt/Hg/Hg₂SO_{4(sat)}/K₂SO_{4(sat)} (κορεσμένο ηλεκτρόδιο θειικών, Saturated Sulphate Electrode, SSE) και το δυναμικό του σε θερμοκρασία 25 °C είναι 0,64 V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο H₂. Στους 85 °C όπου γίνονται οι αποθέσεις το δυναμικό του SSE είναι 0,64 V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο H₂.

Τέλος, το **ηλεκτρόδιο μέτρησης (C.E.)** αποτελείται από επιπλατινομένου τιτανίου Pt.

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

4.2.3 Ποτενσιοστάτης

Ο ποτενσιοστάτης είναι το όργανο μέσω του οποίου εφαρμόζεται το δυναμικό στην κάθοδο της διάταξης. Δίνει τη δυνατότητα να εφαρμοστεί μια σταθερή τιμή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας ή να σαρωθεί μια συγκεκριμένη περιοχή δυναμικού. Η έξοδος του οργάνου τροφοδοτεί το ηλεκτρολυτικό κελί με ρεύμα διατηρώντας σταθερή τη τάση μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης Autolab PGSTAT302N MBA της Metrohm (Εικόνα 4.4).



Εικόνα 4.4: Ποτενσιοστάτης Metrohm Autolab PGSTAT302N

4.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν είναι δοκίμια τιτανίου (Ti). Σε πολλά από αυτά η λείανση της επιφάνειας τους έγινε με χρήση γυαλόχαρτου μειωμένου μεγέθους κόκκου.

Η λείανση της επιφάνειας των δοκιμίων συνεχίζεται σε περιστρεφόμενο τροχό. Εκεί απλώνεται λίγη σκόνη αλουμίνας, συγκεκριμένης διαμέτρου κόκκου (Al_2O_3 , Aluminum oxide, α -phase 0,25-0,45 Micron APS Powder). Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας λείανσης των δοκιμίων τοποθετείται περιφερειακά στα ηλεκτρόδια θερμοσυστελόμενο πλαστικό, ώστε να μονωθεί η παράπλευρη επιφάνεια τους, το οποίο θερμαίνεται μέχρι να κολλήσει καλά. Το δείγμα ψύχεται με νερό και αφαιρούνται, προσεκτικά με κοπτικό, τυχόν περίσσειες θερμοσυστελόμενου.



Εικόνα 4.5: Τροχός λείανσης περιστρεφόμενης βάσης με βελούδινη επιφάνεια



Εικόνα 4.6: Συσκευή υπερήχων

Στο αρχικό στάδιο καθαρισμού η επιφάνεια καθαρίζεται με βαμβάκι που είναι εμβαπτισμένο σε ακετόνη.

Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει διάλυμα αιθανόλης 10% και εμβαπτίζεται στη συσκευή υπερήχων για πέντε λεπτά. Μεταφέρεται σε ποτήρι που περιέχει υπερκαθαρό νερό και τοποθετείται ξανά στη συσκευή υπερήχων για πέντε λεπτά (2 επαναλήψεις).

Ακριβώς πριν την τοποθέτηση του ηλεκτροδίου στο λουτρό και την έναρξη της απόθεσης, το ηλεκτρόδιο καθαρίζεται με τη βοήθεια διαλύματος υδροφθορικού οξέος 10% (HF) (Εικόνα 4.7) ώστε να αφαιρεθεί το παθητικό στρώμα οξείδωσης TiO_2 , Ti_2O_3 . Τέλος το ηλεκτρόδιο καθαρίζεται σε ποτήρι ζέσεως με υπερκαθαρό νερό και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 1 λεπτό (Εικόνα 4.8).



Εικόνα 4.7: Διάλυμα HF 10%



Εικόνα 4.8: Καθαρισμένο δοκίμιο

Το Ti παρουσιάζει εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση, κάτι που οφείλεται στην ύπαρξη ενός συμπαγούς και συνεκτικού στρώματος οξειδίου που καθιστά την επιφάνεια του παθητική. Η προσρόφηση αερίων όπως O_2 , N_2 , H_2 στην επιφάνεια του οδηγεί αρχικά στο σχηματισμό ενώσεων στις οποίες το Ti συμμετέχει με μικρούς αριθμούς οξείδωσης (π.χ. Ti_2O_3 , TiN , TiH_x), ενώ η παρατεταμένη έκθεση του μετάλλου στην ατμόσφαιρα ή σε κατάλληλο χημικό περιβάλλον οδηγεί συνήθως στην παρουσία περίσσειας O_2 και περαιτέρω οξείδωση του Ti_2O_3 σε TiO_2 . Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του προστατευτικού οξειδίου, τόσο πιο θετικό είναι το δυναμικό ισορροπίας του μετάλλου σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Βέβαια, το δυναμικό του μετάλλου δεν είναι ομοιόμορφο σε όλη την έκταση της επιφάνειάς τους. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ότι το στρώμα του οξειδίου είναι μικρο-πορώδες και η πρόσβαση του ηλεκτρολύτη στο μεταλλικό Ti είναι δυνατή μόνο μέσω αυτών των πόρων. Άλλωστε όταν προστίθενται στον ηλεκτρολύτη άλατα ευγενέστερων (λιγότερο ηλεκτροθετικών) μετάλλων έχουμε μια ισχυρή απόκλιση του ηλεκτροδιακού δυναμικού του Ti προς την θετική κατεύθυνση. Η συμπεριφορά αυτή συνηγορεί με την υπόθεση του πορώδους του επιφανειακού στρώματος καθώς θεωρείται ότι τα ευγενή μέταλλα αποτίθενται και καλύπτουν μερικώς τους πόρους της επιφάνειας. Αλλιώς η παρουσία των ευγενών στοιχείων δεν θα είχε καμία επίδραση στην ηλεκτρική συμπεριφορά του Ti.

Το ηλεκτρόδιο Ti παρουσιάζει ένα συνεχώς αυξανόμενο αρνητικό δυναμικό όταν εμβαπτίζεται σε οξύ, το οποίο σταδιακά διαλύει το επιφανειακό στρώμα οξειδίου. Το υδροφθορικό οξύ προσβάλλει δραστικά το επιφανειακό οξείδιο και γιαυτό αποτελεί το καλύτερο μέσο. Η χημεία της επίδρασης αυτής είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η συγκέντρωση του οξέως, η φύση της επιφάνειας (βαθμός λείανσης, παρουσία προσμίξεων κλπ).

4.4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΛΟΥΤΡΟΥ

● Για το CdSe:

Το ένα ηλεκτρολυτικό λουτρό από το οποίο αποτίθεται CdSe περιέχει $[CdSO_4]=0,2M$ και $[SeO_2]=2mM$ ενώ έχει οξυνθεί με H_2SO_4 έτσι ώστε να έχει $pH=2,2$. Για την παρασκευή του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε $CdSO_4$ και υπερκαθαρό νερό (σε 300mL νερού προσθέτουμε 15,39g $CdSO_4$) και στη συνέχεια προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα διαλύματος $[SeO_2]=0,1M$.

Από τα παραπάνω διαλύματα λαμβάνονται 300mL $[CdSO_4]=0,2M$ και 6mL SeO_2 0,1 M για τη σωστή αναλογία και τοποθετούνται στην ηλεκτροχημική κυψελίδα 500mL όπου θα γίνει η απόθεση.

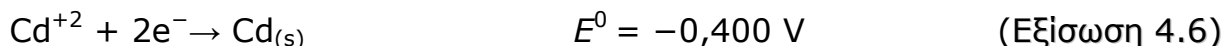
● Για το ZnCdSe:

Στο ηλεκτρολυτικό λουτρό όπου γίνεται απόθεση ZnCdSe περιέχεται $[ZnSO_4]=0,2M$, $[H_2SeO_3]=0,2mM$ και $[CdSO_4]=0,2mM$ το οποίο επίσης έχει οξυνθεί με προσθήκη H_2SO_4 έτσι ώστε να έχει και αυτό $pH=2,2$. Για την παρασκευή του διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν 14,38g σκόνης $ZnSO_4$ τα οποία διαλύθηκαν σε 250mL υπερκαθαρό νερό και τα οποία τοποθετήθηκαν σε ογκομετρική φιάλη 250mL μαζί με 5mL H_2SeO_3 και 2mL $CdSO_4$ και υπερκαθαρό νερό. Το διάλυμα τοποθετείται στην ηλεκτροχημική κυψελίδα 500mL όπου θα γίνει η απόθεση.

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

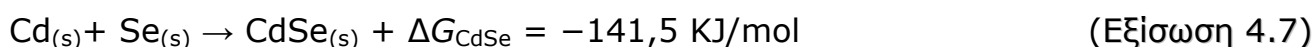


Λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:



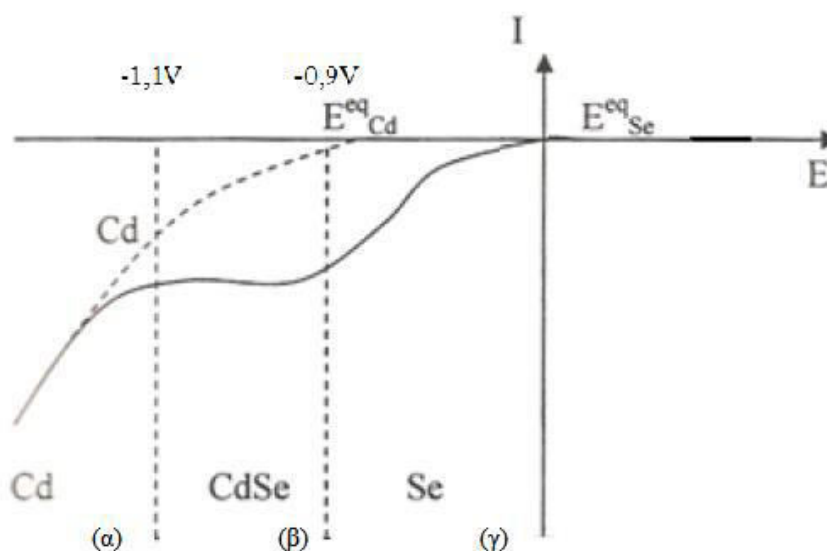
Η δράση αναγωγής του H^+ δεν ευνοείται κινητικά και συνεπώς αγνοείται. Επίσης

σχηματίζεται σεληνιούχο κάδμιο ως αποτέλεσμα αυθόρμητης μη ηλεκτρολυτικής αντίδρασης:



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

Στην Εικόνα 4.9 φαίνονται οι τρεις περιοχές απόθεσης: στην περιοχή (α) αποτίθεται μόνο Cd, στην περιοχή (γ) μόνο Se και για δυναμικά μεταξύ -0,9 V και -1,1 V περιοχή (β), γίνεται συναπόθεση Cd και Se:



Εικόνα 4.9: Γραμμική σάρωση δυναμικού

Στην ηλεκτροχημική κυψελίδα:

Όπως αναφέρθηκε στο τοίχωμα κυκλοφορεί ζεστό νερό στους 85 °C. Αρχικά το λουτρό αναδεύεται με τη βοήθεια της μαγνητικής συσκευής ανάδευσης για τη ρύθμιση θερμοκρασίας και pH. Αφού μετρηθεί και επιβεβαιωθεί η θερμοκρασία του λουτρού ακολουθεί ρύθμιση του pH. Με διάλυμα H₂SO₄ και τη βοήθεια σταγονόμετρου ρυθμίζεται σε pH=2,2 με χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου το οποίο έχει μόλις βαθμονομηθεί.

Το δοκίμιο είναι πλέον έτοιμο για απόθεση: τοποθετείται στην περιστροφική συσκευή και εμβαπτίζεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ώστε να καλυφθεί η επιφάνεια που θα αποτεθεί το CdSe ή το ZnCdSe. Η ανάδευση του λουτρού έχει σταματήσει και μόνο το ηλεκτρόδιο εργασίας περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα ως αποτέλεσμα να δρα σαν αντλία και να επιτυγχάνεται μεταφορά των στοιχείων στην επιφάνεια του δείγματος. Οι τιμές I-V καταγράφονται με τη βοήθεια Η/Υ με το κατάλληλο πρόγραμμα.

4.5 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ

Μετά τη διαδικασία ηλεκτρολυτικής απόθεσης, τα δείγματα καλύπτονται με ένα οργανικό στρώμα.

Η διαδικασία αυτή γίνεται επίσης περιστροφικά (*spin coating technique*): Το δείγμα τοποθετείται σε περιστρεφόμενη βάση και με χρήση σταγονόμετρου απλώνεται μια σταγόνα οργανικού διαλύματος η οποία προσροφάται στην επιφάνεια.

Στο σύνολο τοποθετούνται 5mg Fc (20 σταγόνες περίπου) και 0,8mg Cc, με το σταγονόμετρο. Για πιο ομοιόμορφη επικάλυψη οι επιλέχθηκαν στροφές και η τοποθέτηση των σταγόνων γίνεται με τον πιο συνεχή τρόπο, προσέχοντας να μην υπερχειλίσουν οι σταγόνες από την επιφάνεια του δείγματος. Κατόπιν προσθήκης του οργανικού στρώματος, ακολουθεί σταθεροποίηση του συστήματος με ξήρανση σε φούρνο σε θερμοκρασία 80 °C για 24 ώρες και δεύτερη ηλεκτρολυτική απόθεση ανόργανου ημιαγωγού.

Στη συγκεκριμένη εργασία έγιναν 6 σειρές μετρήσεων και μετρήθηκαν οι αποδόσεις για κάθε ουσία σε σύγκριση με ένα δείγμα αναφοράς, με μεταβολή της τιμής της επιβαλλόμενης τάσης (V) και του χρόνου απόθεσης (t), ενώ όλες οι σειρές έγιναν με χρήση συνεχούς ρεύματος:

1. CdSe-Fc-CdSe
2. CdSe-Cc-CdSe
3. CdSe-Nc-CdSe

Οι τρεις πρώτες έγιναν σε δυναμικό $V=-1,0V$.

4. ZnCdSe-Fc-ZnCdSe
5. ZnCdSe-Cc-ZnCdSe
6. ZnCdSe-Nc-ZnCdSe

Ενώ οι τρεις τελευταίες έγιναν σε δυναμικά $V=-1,2V$, $-1,25V$.

4.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στην εργασία παρουσιάζονται συνολικά 15 δοκίμια με υπόστρωμα τιτανίου που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές συνθήκες. Τα πρώτα 6 δοκίμια ήταν αποτέλεσμα συνδυασμού οργανικών ενώσεων. Τα υπόλοιπα 9 δοκίμια ήταν αποτέλεσμα συναπόθεσης του CdSe και του ZnCdSe με μεταλλοκένια (Fc, Cc, Nc) όπως περιγράφεται πιο πάνω. Για τις αποθέσεις χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε $[CdSO_4]=0,2M$ και $[SeO_2]=2mM$. Επίσης λουτρό όπου γίνεται απόθεση με $[ZnSO_4]=0,2M$, $[H_2SeO_3]=0,2mM$ και $[CdSO_4]=0,2mM$ και τα δύο με $pH=2,2$ και θερμοκρασία 85 °C. Στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί γίνεται η παρουσίαση των δειγμάτων 1 έως 15.

Πίνακας 4.1: Κωδικοποίηση δειγμάτων, σύσταση και δυναμικό απόθεσης

Inorganic (Σειρά Α)

A.1	CdSe	V= -1,0 V
A.2	ZnCdSe	V= -1,1 V
A.3	ZnCdSe	V= -1,15 V
A.4	ZnCdSe	V= -1,20 V
A.5	ZnCdSe	V= -1,25 V
A.6	ZnCdSe	V= -1,30 V

Hybrid (Σειρά Β)

B.1	CdSe - Fe	V= -1,0 V
B.2	CdSe - Cc	V= -1,0 V
B.3	CdSe - Nc	V= -1,0 V

Hybrid (Σειρά Γ)

Γ.1	ZnCdSe - Fe	V= -1,20 V
Γ.2	ZnCdSe - Fe	V= -1,25 V
Γ.3	ZnCdSe - Cc	V= -1,20 V
Γ.4	ZnCdSe - Cc	V= -1,25 V
Γ.5	ZnCdSe - Nc	V= -1,20 V
Γ.6	ZnCdSe - Nc	V= -1,25 V

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο - ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Μετά την παρασκευή αποθεμάτων για τον χαρακτηρισμό και τη μελέτη της δομής τους αλλά και για τον καθορισμό των ημιαγώγιμων ιδιοτήτων τους ακολουθείται η διαδικασία του χαρακτηρισμού των δειγμάτων με τις παρακάτω μεθόδους και οι οποίες θα περιγραφούν αναλυτικά στη συνέχεια:

- ◆ Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης
- ◆ Χαρακτηρισμός της δομής με χρήση περιθλασιόμετρου ακτίνων Χ (XRD)
- ◆ Οπτικός χαρακτηρισμός και στοιχειακή ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM- EDAX)
- ◆ Μέτρηση φωτοβολταϊκής απόδοσης με χρήση φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC).

5.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ UV-VIS-NIR

Για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου ημιαγώγιμων υλικών, έχουν εφαρμοστεί διάφορες μέθοδοι με πιο συνήθεις εκείνες της **φασματοσκοπίας απορρόφησης**, φωτοφωταύγειας και ανάκλασης, ελλειψομετρίας, φωτοακουστικής φασματοσκοπίας και η μελέτη φωτοαγωγιμότητας. Οι μέθοδοι που αναφέρονται στην φασματοσκοπία ανάκλασης είναι πολύ χρήσιμες σε περιπτώσεις όπου τα υμένα του ημιαγώγιμου ή/και το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα εμφανίζουν έντονη απορρόφηση.

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

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad (\text{Εξίσωση 5.1}) \quad \text{και} \quad R = \frac{I_2}{I_0} \quad (\text{Εξίσωση 5.2})$$

όπου I_0 : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

I_1 : η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα

I_2 : η ένταση της ακτινοβολίας που ανακλάται από το δείγμα.

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

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \quad (\text{Εξίσωση 5.3})$$

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer. Για να ισχύει ο Νόμος του Beer, θα πρέπει η ακτινοβολία να είναι μονοχρωματική, η απορρόφηση να γίνεται σε έναν όγκο ομοιόμορφης διατομής και τα σωματίδια που απορροφούν να δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο και άσχετα προς τον αριθμό και το είδος τους.

Το οπτικό σύστημα του φασματοφωτόμετρου αποτελείται από τρία κυρίως μέρη:

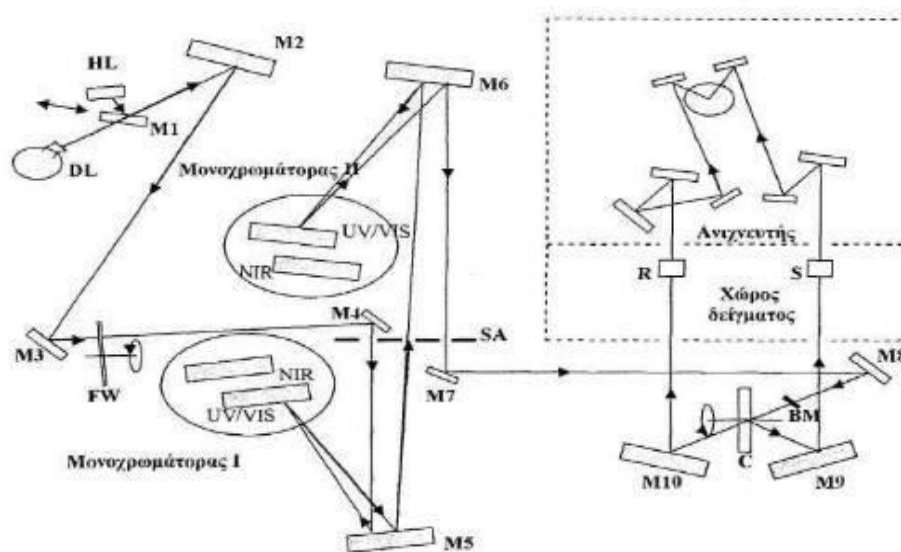
- 1) Το σύστημα επιλογής του μήκους κύματος της ακτινοβολίας
- 2) Τον χώρο τοποθέτησης του δείγματος
- 3) Το σύστημα ανίχνευσης

Με την εγκατάσταση ενός ειδικού εξαρτήματος στο χώρο του δείγματος, είναι δυνατόν να μετρηθεί η ανακλαστικότητα της επιφάνειας του υμενίου. Για να καλυφθεί όλο το φάσμα των μηκών κύματος, από το εγγύς υπέρυθρο (NIR), το ορατό (VIS), έως το υπεριώδες (UV), χρησιμοποιούνται ως πηγές ακτινοβολίας μια λάμπα δευτερίου και μια αλογόνου (Εικόνα 5.1).

Αρχή λειτουργίας

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

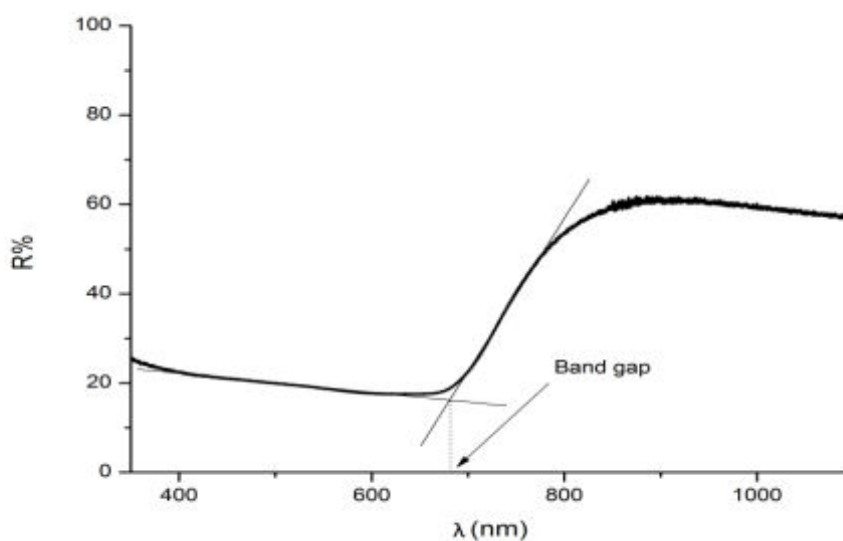
Πιο αναλυτικά, το κάτοπτρο M1 κινείται έτσι ώστε να επιτρέπει τη διέλευση της ακτινοβολίας της χρησιμοποιούμενης πηγής προς τα υπόλοιπα οπτικά στοιχεία. Τα υπόλοιπα κάτοπτρα οδηγούν διαδοχικά την δέσμη στους δύο μονοχρωμάτορες οι οποίοι αποτελούνται από δύο ανακλαστικά φράγματα περίθαλψης, ένα για την περιοχή ορατού – υπεριώδους και ένα για την περιοχή του κοντινού υπέρυθρου. Η περιστροφική θέση του ανακλαστικού φράγματος του πρώτου μονοχρωμάτορα, ανακλά μια συγκεκριμένη περιοχή του αναλυμένου φάσματος πίσω στο κάτοπτρο M5, η οποία και οδηγείται στο μονοχρωμάτορα II δια μέσω της σχισμής εξόδου–εισόδου. Η περιστροφική θέση του δεύτερου φράγματος είναι συγχρονισμένη με εκείνη του πρώτου. Η τελικά εξερχόμενη δέσμη από την σχισμή εξόδου οδηγείται μέσω των M7 και M8 σε ένα περιστρεφόμενο διάφραγμα του οποίου το ένα τρίτο είναι ένα κάτοπτρο, το δεύτερο ένα άνοιγμα εξόδου και το τρίτο μέρος είναι καλυμμένο. Η περιοχή του κατόπτρου στέλνει ένα κομμάτι της δέσμης στον M9 η οποία προσπίπτει στη συνέχεια στο δείγμα, ενώ η περιοχή του ανοίγματος οδηγεί κομμάτι της δέσμης, η οποία αποτελεί πλέον την δέσμη αναφοράς, στον M10 και στη συνέχεια στο σύστημα ανίχνευσης. Η σκοτεινή περιοχή δεν στέλνει σήμα και επιτρέπει στον ανιχνευτή να καθορίσει το μηδέν της μέτρησης. Οι δέσμες αναφοράς και δείγματος μέσω ανακλάσεων στα οπτικά του συστήματος ανίχνευσης, οδηγούνται σε φωτοπολλαπλασιαστή για την περιοχή UV-VIS ή σε κατάλληλο ανιχνευτή για την περιοχή NIR και στη συνέχεια αναλύονται στο λογισμικό του συνδεδεμένου με το σύστημα υπολογιστή.



Εικόνα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής διάταξης του φασματοφωτόμετρου. Διακρίνονται οι λάμπες αλογόνου (HL) και δευτερίου (DL), οι δύο μονοχρωμάτορες, τα διάφορα κάτοπτρα M, ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος S και του υποστρώματος R

Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης

Οι πιο απλές οπτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου (Εικόνα 5.2) εκμεταλλεύονται την απότομη αύξηση της απορρόφησης όταν στον ημιαγωγό προσπίπτει ακτινοβολία με ενέργεια κοντά σ' αυτή του ενεργειακού διακένου, η οποία εκδηλώνεται με ακμή της απορρόφησης (Abs %) ή ελαχιστοποίηση της ανακλαστικότητας (Ref %) εντός της περιοχής UV-Vis κατά τη λήψη του αντίστοιχου φάσματος. Με βάση αυτήν την αρχή είναι δυνατό ο υπολογισμός της τιμής του ενεργειακού διακένου με απλή γραφική επεξεργασία του φάσματος ανάκλασης και χρήση της Εξίσωσης 5.4:

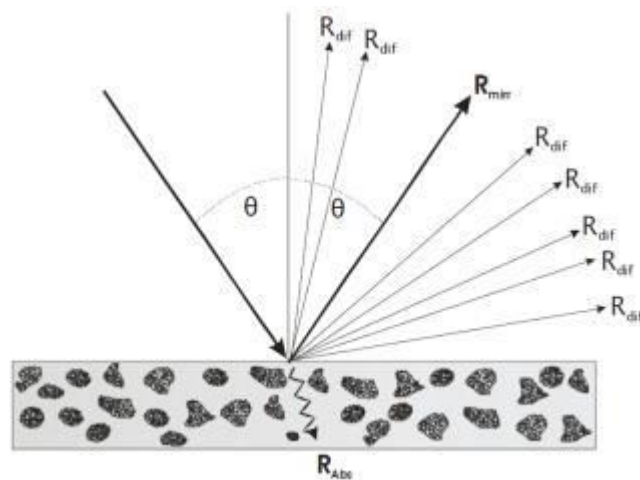


Εικόνα 5.2: Υπολογισμός ενεργειακού διακένου με γραφική επεξεργασία φάσματος ανάκλασης

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

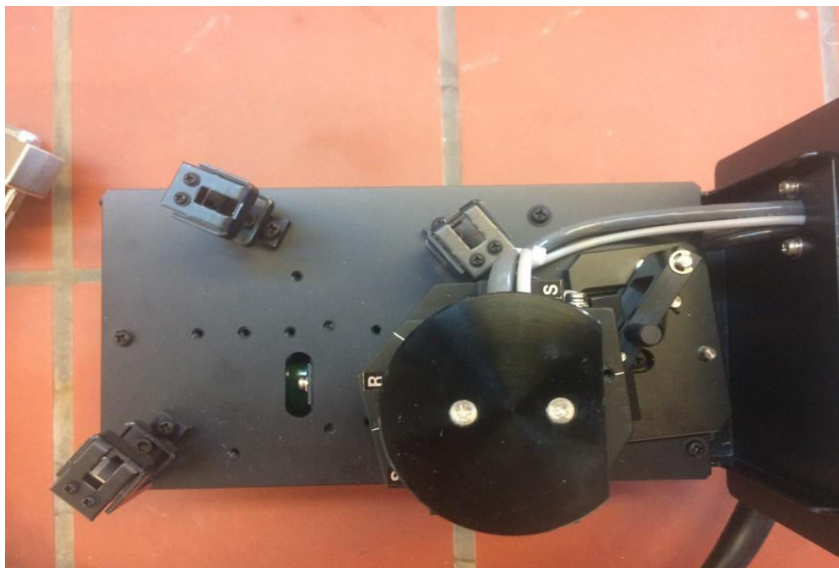
(Εξίσωση 5.4)

Στην περίπτωση αυτή έχουμε διάχυτη ανάκλαση (diffuse reflection, reflectance) η οποία αντιστοιχεί σε πολλαπλές ανακλάσεις πάνω σε τραχείες και θαμπές επιφάνειες που αποτελούνται από μικρά σωματίδια και όχι κατοπτρική ανάκλαση (specular reflection, reflectivity), η οποία πραγματοποιείται πάνω σε λείες και εντελώς επίπεδες επιφάνειες (που μοιάζουν με καθρέφτη). Αυτό συμβαίνει γιατί η δέσμη της ακτινοβολίας ανακλάται τόσο από την επιφάνεια του ημιαγωγού στον οποίο προσπίπτει, όσο και από τα εσωτερικά συνοριακά στρώματα που συναντά καθώς διέρχεται μέσα αυτόν αλλά και το υπόστρωμα T_i .



Εικόνα 5.3: Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας κατά την πρόσπτωση σε αδιαφανές στερεό δείγμα (R_{mirr} κατοπτρικά ανακλώμενη ακτινοβολία, R_{dif} διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία, R_{abs} ακτινοβολία που απορροφάται από το δείγμα)

Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούμε στο φασματομέτρο μίας σφαιρικής πλήρως ανακλαστικής επιφάνειας, της σφαίρας ολοκλήρωσης (integrating sphere). Η σφαίρα ολοκλήρωσης είναι μια οπτική διάταξη που αποτελείται από μια κοιλότητα της οποίας το εσωτερικό είναι ομοιόμορφα επικαλυμμένο με ένα υλικό υψηλής ανακλαστικότητας (π.χ. $BaSO_4$), εξαιρετικής σημασίας για στερεά δείγματα, κονιορτοποιημένα, αδιαφανή υλικά και υμένα. Διαθέτει μικρές οπές που λειτουργούν ως θύρες εισόδου και εξόδου ούτως ώστε η ακτινοβολία να εισέρχεται στο εσωτερικό της, να προσπίπτει στο εξεταζόμενο δείγμα και εν συνεχεία να συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Πιο αναλυτικά, οι ακτίνες φωτός προσπίπτουν σε ένα σημείο του εσωτερικού τοιχώματος και ύστερα από πολλαπλές σκεδαζόμενες ανακλάσεις διαχέονται ομοιόμορφα στα υπόλοιπα σημεία της σφαίρας (Εικόνα 5.3). Η διάχυση της ακτινοβολίας εντός της κοιλότητας είναι πλήρης και συμμετρική, εξαιτίας του γεωμετρικού σχήματος της σφαίρας και της ανακλαστικής επιφάνειας που καλύπτει το εσωτερικό της, οπότε στον ανιχνευτή φτάνει ένα ολοκληρωμένο σήμα.



Εικόνα 5.4: Η σφαίρα ολοκλήρωσης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα

Αντί δείγματος αναφοράς, που να φέρει τα χαρακτηριστικά του πλήρως ανακλαστικού δείγματος, χρησιμοποιείται το υπόστρωμα Τι, πάνω στο οποίο αναπτύσσεται το υμένιο. Με τον τρόπο αυτό αφαιρείται η απορρόφηση ακτινοβολίας που οφείλεται σε αυτό, η οποία μπορεί να παρεμποδίζει ή να επικαλύπτει απορροφήσεις που οφείλονται στον ημιαγωγό. Αναφορά και δείγμα τοποθετούνται αντιδιαμετρικά από το «παράθυρο» που εισέρχεται η ακτινοβολία μέσα στη σφαίρα ολοκλήρωσης. Καταγράφεται έτσι ο λόγος της διάχυτα ανακλώμενης ακτινοβολίας του ημιαγωγού ως προς τη διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία από το υπόστρωμα, ως συνάρτηση του μήκους κύματος λ . Ο λόγος των δύο εντάσεων ακτινοβολίας συνιστά την ανακλαστικότητα του δείγματος, R . Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV/Vis/NIR V-770 της Jasco με σφαίρα ολοκλήρωσης ISV-922/ISN-901i 60 mm (Εικόνες 5.4 και 5.5).



Εικόνα 5.5: Φασματοφωτόμετρο UV/Vis/NIR V-770

Εφαρμογές της φασματοσκοπίας UV-Vis

Η φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού χρησιμοποιείται κυρίως στην ποσοτική

ανάλυση σε ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών, το οποίο καλύπτει τη Χημεία, την Κλινική Χημεία, τη Φαρμακευτική Ανάλυση, την Ανάλυση Τροφίμων, τη Χημεία Περιβάλλοντος, τη Μεταλλουργία για τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων προσμείξεων σε μέταλλα υψηλής καθαρότητας, κλπ. Η φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού βρίσκει ευρύτατες εφαρμογές τόσο σε ότι αφορά τη διερεύνηση της δομής μιας ένωσης αλλά και όσο και σε ό,τι έχει να κάνει με την ποιοτική ανάλυση (ταυτοποίηση ουσιών).

5.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)

Από ιστορικής πλευράς, πολλά από αυτά που γνωρίζουμε σχετικά με τη διάταξη των ατόμων και των μορίων στα στερεά, έχει προέλθει από εξέταση με περίθλαση των ακτίνων Χ, οι οποίες εξακολουθούν να είναι πολύ σημαντικές στην ανάπτυξη νέων υλικών, αφού μπορούν να γίνουν γνωστές οι κρυσταλλικές δομές και οι αποστάσεις μεταξύ των ατομικών επιπέδων.

5.3.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ (Σκέδαση Bragg)

Περίθλαση έχουμε όταν ένα κύμα συναντά μία σειρά από εμπόδια τοποθετημένα σε τακτική διάταξη τα οποία είναι ικανά να σκεδάζουν το κύμα και έχουν αποστάσεις που είναι συγκρίσιμες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας Χ. Επιπλέον, η περίθλαση είναι συνέπεια μιας ειδικής σχέσης των φάσεων μεταξύ δύο ή περισσότερων κυμάτων, τα οποία έχουν σκεδαστεί από τα εμπόδια. Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν το 1895 από το Γερμανό φυσικό W. Rontgen, ενώ η κυματική τους φύση αποδείχθηκε με τα πειράματα περίθλασης του Max von Laue το 1913. Αργότερα ο Barlkia επαλήθευσε και την ηλεκτρομαγνητική φύση των ακτίνων Χ αφού απέδειξε ότι είναι εγκάρσια κύματα. Η ανάπτυξη της τεχνικής της περίθλασης των ακτίνων Χ για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής αναπτύχθηκε από τους W. και L. Bragg.

Η περίθλαση ακτίνων Χ και ο νόμος του Bragg

Οι ακτίνες Χ είναι μία μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας η οποία έχει υψηλές ενέργειες και μικρά μήκη κύματος- της τάξης των αποστάσεων μεταξύ ατόμων στα στερεά. Όταν μια δέσμη ακτίνων Χ εισχωρήσει σε ένα στερεό υλικό, ένα τμήμα αυτής της δέσμης θα σκεδαστεί προς όλες τις κατευθύνσεις από τα ηλεκτρόνια που αντιστοιχούν σε κάθε άτομο ή ιόν που βρίσκεται στην πορεία της. Αυτές οι κατευθύνσεις εξαρτώνται από το μήκος κύματος τις προσπίπτουσας ακτινοβολίας και από τη συμμετρία του κρυσταλλικού δείγματος.

Έστω άτομα σε ένα κρυσταλλικό δείγμα με παράλληλα και ισαπέχοντα πλεγματικά επίπεδα, στο οποίο προσπίπτει υπό γωνία θ μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος λ (Εικόνα 5.6).

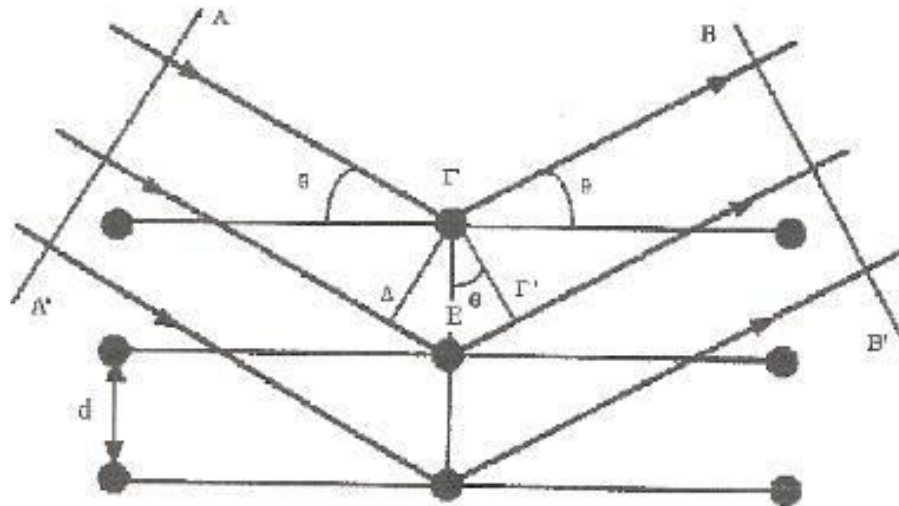
Η γωνία ανάκλασης θα ισούται με τη γωνία πρόσπτωσης και θα είναι θ . Η προϋπόθεση για να υπάρχει περιθλώμενη δέσμη είναι οι σκεδαζόμενες ακτίνες Χ να βρίσκονται σε φάση κατά μήκος ενός μετώπου κύματος, όπως το BB' . Για να

συμβαίνει αυτό πρέπει οι διαδρομές των ακτίνων X μεταξύ των μετώπων AA' και BB' να διαφέρουν ακριβώς κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας.

Επομένως η διαφορά δρόμου δ πρέπει να είναι:

$$\delta = n \cdot \lambda \quad (\text{Εξίσωση 5.5})$$

όπου n ακέραιος αριθμός και αποτελεί την τάξη του μήκους κύματος.



Εικόνα 5.6: Περίθλαση ακτίνων X σε κρυσταλλικό δείγμα

Καθώς ΓΓ' και ΓΔ είναι επίσης μέτωπα του κύματος, γράφεται $\delta = \Delta E + E\Gamma' = 2E\Gamma'$ και από τριγωνομετρία προκύπτει $\delta = 2 \cdot GE \cdot \sin\theta$, όπου GE η απόσταση των πλεγματικών επιπέδων d_{hkl} . Άρα

$$\delta = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{Εξίσωση 5.6})$$

Έτσι από τις Εξισώσεις 5.5 και 5.6 καταλήγουμε στο **νόμο του Bragg**:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

όπου hkl είναι οι δείκτες Miller των παραλλήλων και ισαπεχόντων πλεγματικών επιπέδων.

Συνεπώς για να εκδηλωθεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X, θα πρέπει να ισχύει:

$$d_{hkl} > \lambda/2$$

Έτσι έχουμε μια απλή έκφραση που συσχετίζει το μήκος κύματος της ακτίνας X και την απόσταση μεταξύ των ατόμων, με τη γωνία περιθλώμενης ακτίνας. Εάν δεν ικανοποιείται ο νόμος του Bragg τότε η περίθλαση θα είναι αναιρετική στη φύση της και θα παρέχει μια περιθλώμενη ακτίνα πολύ χαμηλής έντασης.

Η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών και παράλληλων ατομικών επιπέδων (δηλ. η d_{hkl}) είναι συνάρτηση των δεικτών Miller και των παραμέτρων του πλέγματος. Για παράδειγμα, στην περίπτωση κρυσταλλικών δομών οι οποίες έχουν κυβική

συμμετρία, ισχύει:

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2+k^2+l^2)^{1/2}} \quad (\text{Εξίσωση 5.7})$$

στις οποίες a είναι η παράμετρος πλέγματος (το μήκος της πλευράς της μοναδιαίας κυψελίδας). Σχέσεις παρόμοιες με την Εξίσωση 5.7 αλλά πιο σύνθετες, ισχύουν για τα άλλα έξι κρυσταλλικά συστήματα.

Η εξίσωση Bragg είναι μία αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη για να συμβεί περίθλαση από πραγματικούς κρυστάλλους. Καθορίζει πότε θα συμβεί περίθλαση για μοναδιαίες κυψελίδες με άτομα που τοποθετούνται μόνο σε γωνίες της κυψελίδας. Όμως, τα άτομα που τοποθετούνται σε άλλες θέσεις (π.χ. στις έδρες και στο κέντρο του μοναδιαίου κρυστάλλου όπως συμβαίνει με τα συστήματα FCC και BCC), δρουν σαν επιπλέον κέντρα σκέδασης τα οποία μπορούν να προκαλέσουν σκέδαση εκτός φάσης σε συγκεκριμένες γωνίες Bragg. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απουσία ορισμένων περιθλώμενων δεσμών, οι οποίες σύμφωνα με την Εξίσωση 5.7 έπρεπε να είναι παρούσες. Για παράδειγμα στην κρυσταλλική δομή BCC το $h+k+l$ πρέπει να είναι άρτιο για να συμβεί περίθλαση, ενώ για την FCC πρέπει τα h, k, l να είναι όλα άρτια ή περιττά.

Τεχνικές Περίθλασης

Μια κοινή τεχνική περίθλασης χρησιμοποιεί ένα κονιοποιημένο ή πολυκρυσταλλικό δείγμα που αποτελείται από πολλά λεπτά και τυχαία προσανατολισμένα σωματίδια που εκτίθενται σε μονοχρωματική ακτινοβολία X. Κάθε σωματίδιο σκόνης ή κόκκου είναι κρύσταλλος, και δεδομένου ότι έχουμε ένα μεγάλο αριθμό από αυτούς με τυχαίο προσανατολισμό, σημαίνει ότι κάποιιοι θα είναι σωστά προσανατολισμένοι, έτσι ώστε κάθε πιθανό κρυσταλλογραφικό επίπεδο θα είναι διαθέσιμο για περίθλαση.

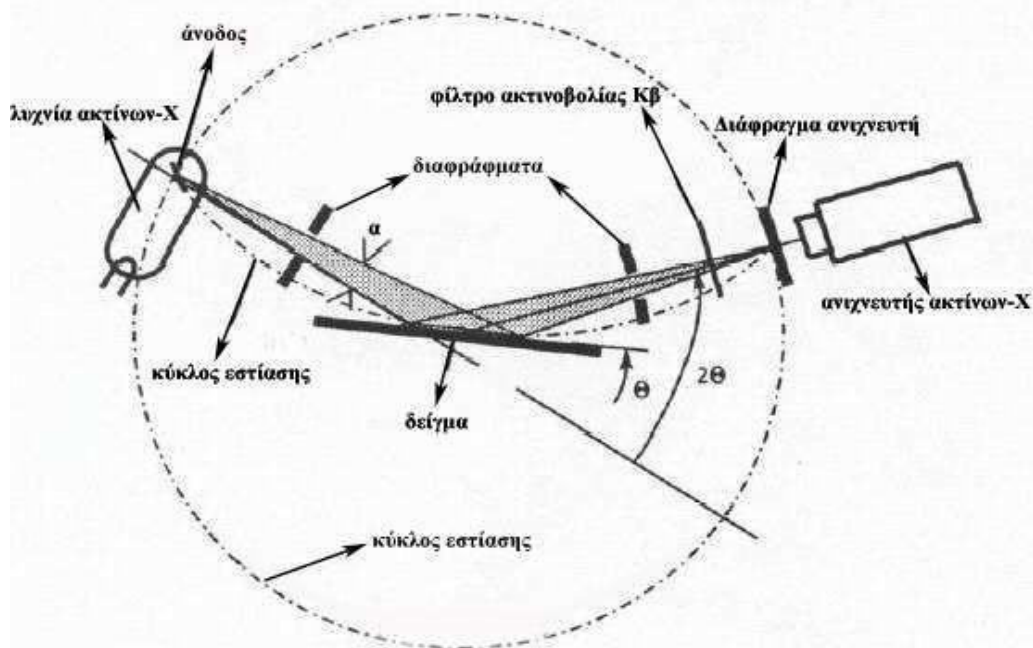
5.3.2 Περιθλασίμετρο Ακτίνων-X ή XRD

Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X ή XRD (X-Ray power Diffraction), είναι ένα όργανο προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής του δείγματος. Η λειτουργία του βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων-X που προκαλείται από τα περιθλαστικά κέντρα του.

Τα τρία βασικά τμήματα ενός περιθλασίμετρου είναι:

- η πηγή των ακτίνων X
- ο δειγματοφορέας πάνω στον οποίο τοποθετείται το δείγμα
- ο ανιχνευτής της περιθλώμενης δέσμης

Και τα τρία αυτά τμήματα βρίσκονται στην περιφέρεια κύκλου, ο οποίος ονομάζεται κύκλος εστίασης.



Εικόνα 5.7: Γεωμετρία γωνιομέτρου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X τύπου Bragg Brentano

Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου και βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο ανιχνευτής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα. Ταυτόχρονα περιστρέφεται και το επίπεδο του δείγματος, με γωνιακή ταχύτητα ίση με το μισό εκείνης του ανιχνευτή (Εικόνα 5.7).

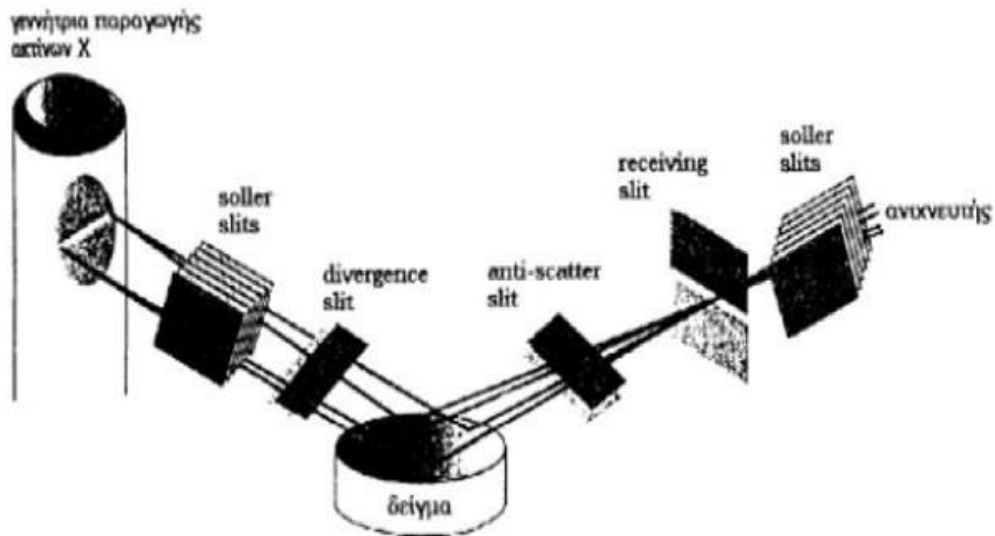
Με την ταυτόχρονη αυτή κίνηση, η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του επιπέδου του δείγματος και της πηγής των ακτίνων X είναι θ , ενώ η γωνία μεταξύ της πηγής και του ανιχνευτή είναι 2θ . Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ώστε να πληρείται η *εξίσωση του Bragg*.

Κατά την περιφορά του ανιχνευτή, γίνεται δυνατή η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων αυτών.

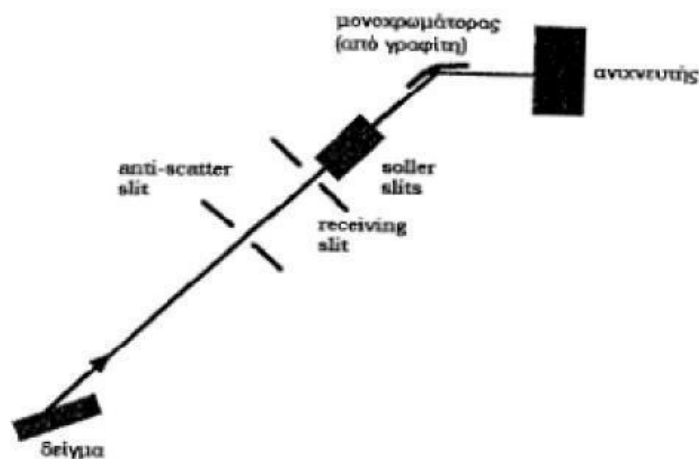
Αρχικά, η δέσμη περνάει από τα soller slits, τα οποία είναι μια σειρά μεταλλικών διαφραγμάτων, που την ευθυγραμμίζουν. Τα διαφράγματα αυτά κατασκευάζονται από μέταλλα με μεγάλο ατομικό αριθμό, όπως το ταντάλιο, λόγω της μεγάλης τους απορροφητικής ικανότητας. Ακολούθως υπάρχει το divergence slit που καθορίζει την απόκλιση (ή το εύρος) της προσπίπτουσας δέσμης.

Αφού η δέσμη υποστεί περιθλαση από το δείγμα περνάει από την άλλη σειρά διαφραγμάτων. Το anti-scatter slit μειώνει την ακτινοβολία υποβάθρου έτσι ώστε ο ανιχνευτής να δεχθεί ακτίνες X μόνο από την περιοχή του δείγματος. Έπειτα η δέσμη συγκλίνει περνώντας από το receiving slit το οποίο καθορίζει το εύρος της δέσμης που εισέρχεται στον ανιχνευτή. Μια ακόμη σειρά soller slit είναι μετά το receiving slit και πριν από τον μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωμάτορας (Εικόνες 5.8 και 5.9), ο οποίος είναι κατασκευασμένος από κρύσταλλο-γραφίτη, χρησιμεύει στην αποκοπή της K_{β} ακτινοβολίας ώστε να επιτευχθεί μονοχρωματική ακτινοβολία. Τοποθετείται μετά το δείγμα εξαφανίζει την ακτινοβολία υποβάθρου,

που προέρχεται από δείγμα. Ο μονοχρωμάτορας είναι προσανατολισμένος με τέτοιο τρόπο, ώστε να περιθλά μόνο την K_{α} ακτινοβολία.



Εικόνα 5.8: Σχηματική αναπαράσταση περιθλασίμετρου



Εικόνα 5.9: Θέση μονοχρωμάτορα στην διάταξη

Μία από τις πρωταρχικές χρήσεις της περιθλασιμετρίας ακτίνων X είναι ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής. Από τη γωνιακή θέση των κορυφών περίθλασης μπορεί να βρεθεί το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας και η γεωμετρία της, ενώ η τοποθέτηση των ατόμων μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα συνδέεται με τις σχετικές εντάσεις των κορυφών αυτών.

Οι ακτίνες X όπως και οι δέσμες ηλεκτρονίων και νετρονίων, χρησιμοποιούνται ακόμη και σε άλλα είδη αναλύσεων στα υλικά. Για παράδειγμα είναι δυνατόν να βρεθούν οι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί των μοναδιαίων κρυστάλλων χρησιμοποιώντας φωτογράφιση (Laue) περίθλασης ακτίνων X . Άλλες χρήσεις των ακτίνων X περιλαμβάνουν ποιοτικές και ποσοτικές χημικές αναλύσεις, καθώς και την εξακρίβωση της παραμένουσας τάσης και του μεγέθους των κρυστάλλων.

Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιείται περιθλασίμετρο Bruker D8 Advance με πηγή CuKα X-ray.

5.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Το μέγιστο όριο μεγέθυνσης ενός οπτικού μικροσκοπίου είναι περίπου 2000 διάμετροι. Συνεπώς, μερικά δομικά στοιχεία είναι αρκετά λεπτόκοκκα ή μικρά για να είναι δυνατή η παρατήρησή τους χρησιμοποιώντας οπτική μικροσκοπία. Έτσι επιβάλλεται η χρήση ηλεκτρονικών μικροσκοπίων, τα οποία είναι ικανά για πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις.

Η εικόνα της υπό διερεύνησης δομής σχηματίζεται με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων αντί της ακτινοβόλησης με φως. Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, ένα ηλεκτρόνιο υψηλής ταχύτητας θα αποκτήσει κυματική μορφή με ένα μήκος κύματος το οποίο είναι αντιστρόφως ανάλογο με την ταχύτητά του. Όταν δεν επιταχύνεται μέσα σε υψηλά δυναμικά τότε εξαναγκάζεται να αποκτήσει μήκη κύματος της τάξης των 0.003 nm (3pm). Έτσι, η υψηλή μεγέθυνση και αναλυτική ισχύς αυτών των μικροσκοπίων είναι συνέπεια των μικρών μηκών κύματος της δέσμης ηλεκτρονίων. Η δέσμη ηλεκτρονίων εστιάζεται και η εικόνα σχηματίζεται με μαγνητικούς φακούς. Κατά τα άλλα, η γεωμετρία συστατικών τμημάτων του μικροσκοπίου είναι περίπου ίδια με αυτή των οπτικών συστημάτων. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι δυνατόν να λειτουργήσουν τόσο σε κατάσταση διερχόμενης όσο και ανακλώμενης δέσμης φωτός.

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις πιο σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα (μεγαλύτερες του $\times 10000$ έναντι των οπτικών μικροσκοπίων που περιορίζονται σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως $\times 1000$ και σε διακριτική ικανότητα έως 0,2 μm λόγω της φύσης του φωτός).

Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (πχ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες-X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών

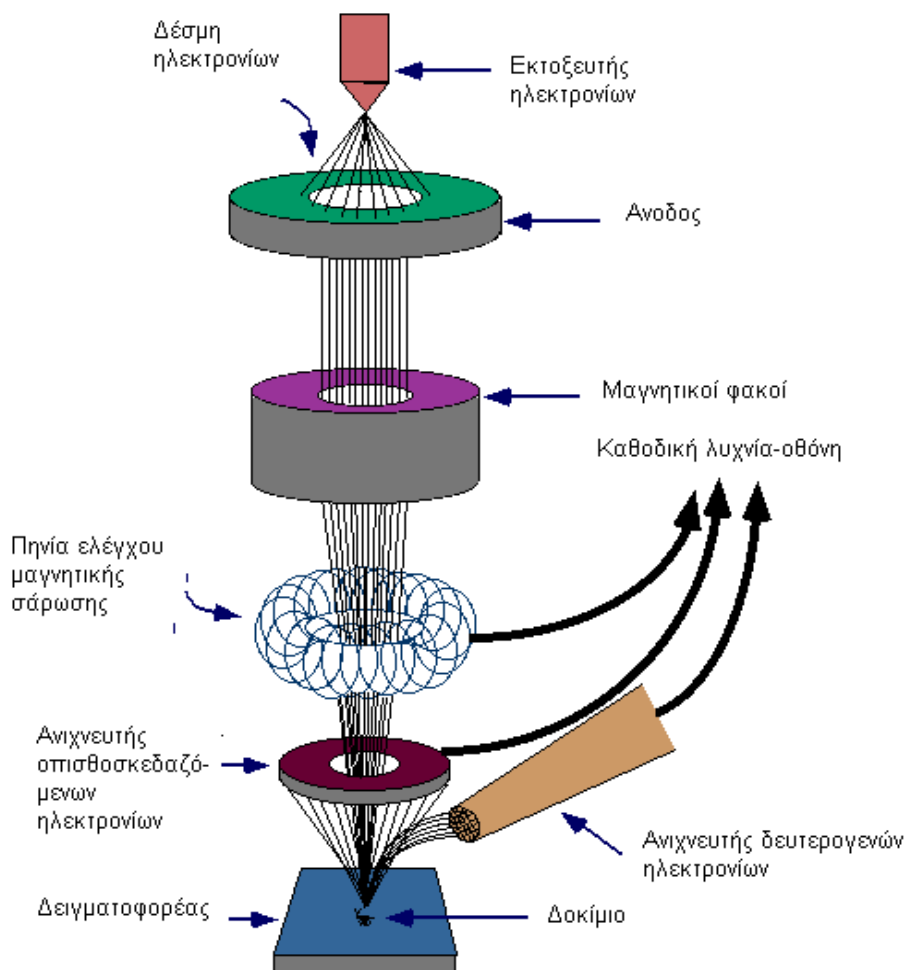
δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε το FEI-Quanta 200.

5.4.1 Περιγραφή Της Τεχνικής - Οργανολογία

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων (Εικόνα 5.10). Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια (ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων) λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

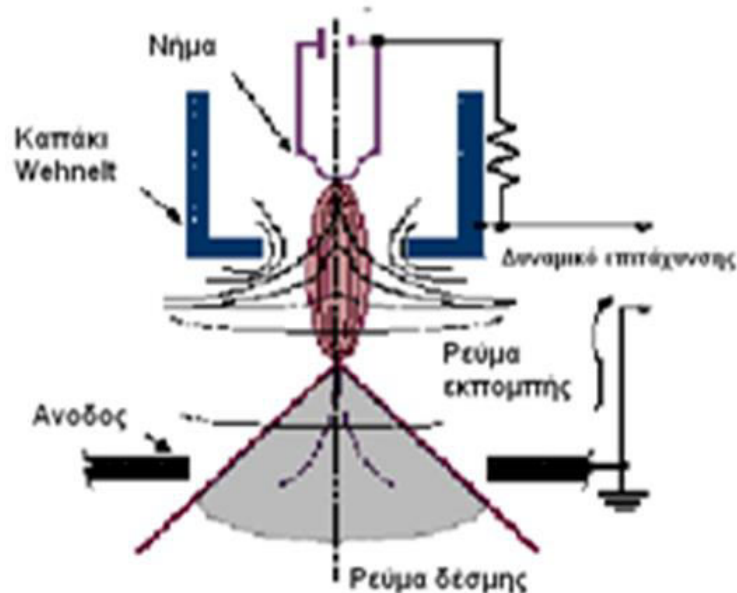
- Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
- Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.



Εικόνα 5.10: Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

Πηγή ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου (υπάρχουν και άλλα υλικά), το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current) (Εικόνα 5.11). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική όπως και το κύκλωμα δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους. Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει.



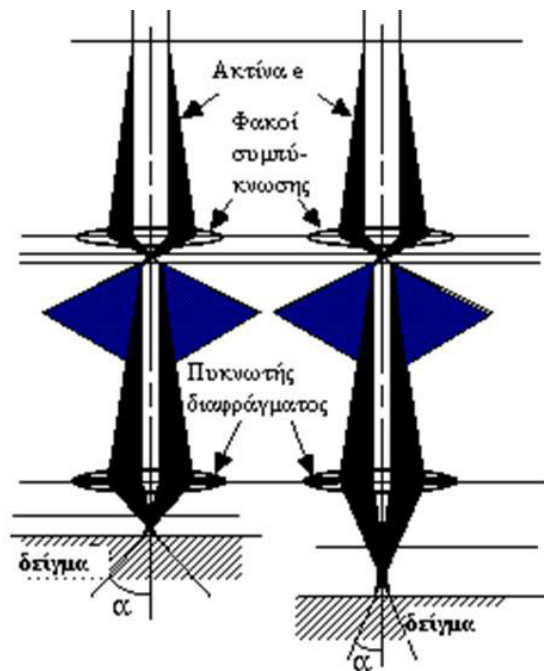
Εικόνα 5.11: Διάγραμμα εκπομπής δέσμης

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current–100 μA). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size).

Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Οι παρακάτω Εικόνες παρουσιάζουν δύο διαφορετικές συνθήκες εστίασης της δέσμης των ηλεκτρονίων: σε μικρή απόσταση εργασίας

από το δείγμα (αριστερά) και σε μεγαλύτερη (δεξιά). Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ίδιοι φακοί και με το ίδιο μέγεθος διαφράγματος. Όμως, καθώς μετακινείται το δείγμα μακριά από τους φακούς παρατηρούνται τα εξής:

- Η απόσταση εργασίας S αυξάνει
- Η απομεγέθυνση ελαττώνεται
- Το μέγεθος του σημείου αυξάνει
- Η γωνία απόκλισης α ελαττώνεται.



Εικόνα 5.12: Διάγραμμα εστίασης σε διαφορετικές αποστάσεις εργασίας

Μαγνητικοί Φακοί

Σε κάθε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιούνται για την εστίαση ηλεκτρονίων σωληνοειδή πηνία που παράγουν μαγνητικά πεδία, τα οποία είναι γνωστά ως κυλινδρικοί μαγνητικοί φακοί. Δεν χρησιμοποιούνται φακοί από γυαλί αφού τα ηλεκτρόνια δε διαθλώνται σε αυτό (Εικόνα 5.12).

Σε σχέση με τους συνήθεις οπτικούς, οι μαγνητικοί φακοί έχουν το πλεονέκτημα ότι επιτρέπουν τη ρύθμιση της εστιακής απόστασης f , ανάλογα με το ρεύμα που διαρρέει το πηνίο και την τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων στη στήλη του μικροσκοπίου. Η απόσταση αυτή εξαρτάται από την ακτινική δύναμη Lorentz του μαγνητικού πεδίου ($F_L = v \cdot B$), όπου v η ταχύτητα των ηλεκτρονίων σε κάποιο σημείο της στήλης εξαρτώμενη από την τάση, και B η πυκνότητα μαγνητικής ροής που καθορίζεται από την ένταση του ρεύματος. Οι μαγνητικοί φακοί συγκεντρώνουν τη δέσμη των ηλεκτρονίων σε μια κηλίδα μικρής διαμέτρου και επομένως σμικρύνουν (δε μεγεθύνουν).

Σύστημα κενού

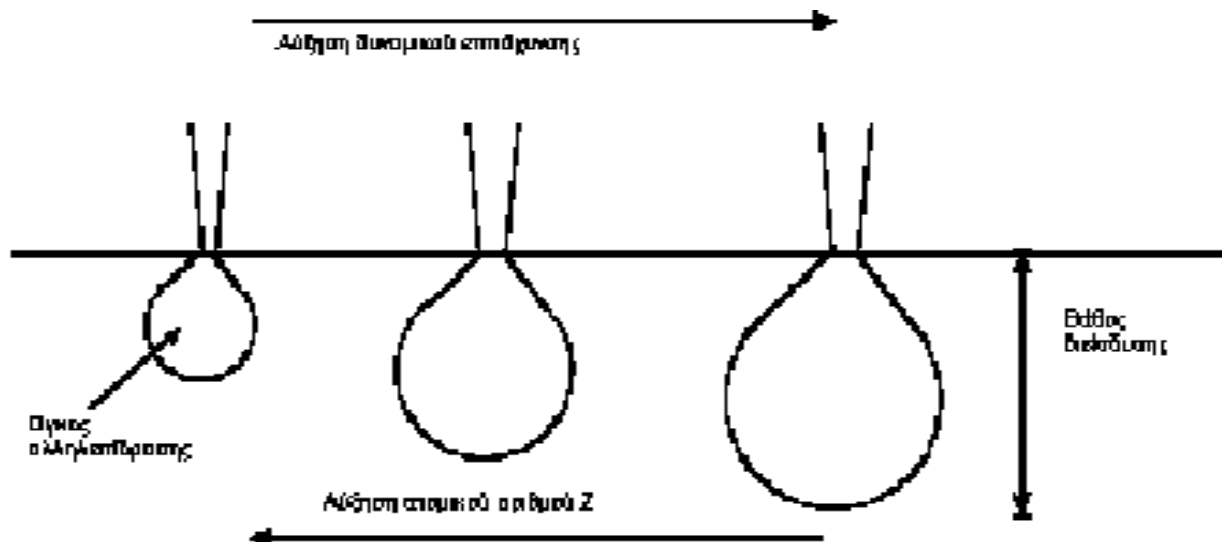
Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των 2×10^{-3} Pa.

Σύστημα πληροφοριών

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

5.4.2 Αλληλεπιδράσεις Δέσμης- Δείγματος

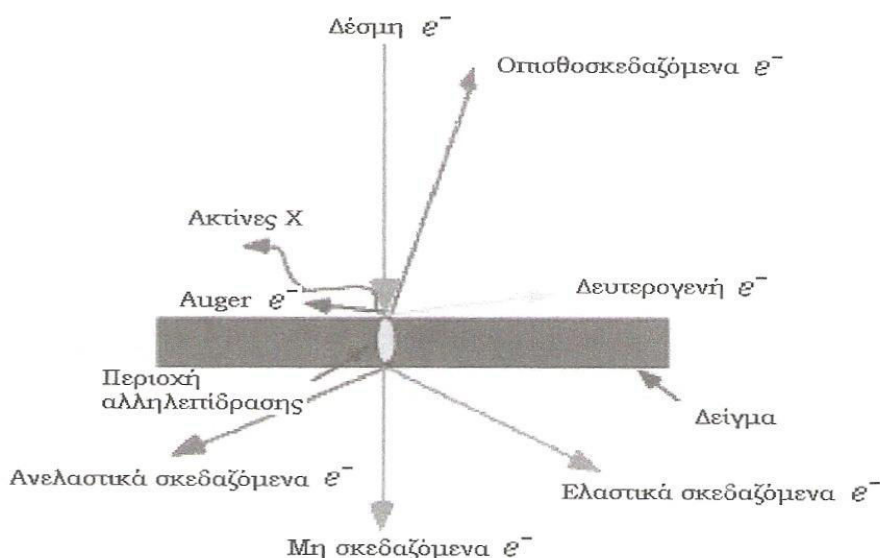
Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε, ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης (Εικόνα 5.13).



Εικόνα 5.13: Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες:

- ◆ Πόσα ηλεκτρόνια υπάρχουν στη δέσμη (emission current)
- ◆ Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- ◆ Ταχύτητα/Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- ◆ Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)



Εικόνα 5.14: Αλληλεπίδραση δείγματος-δέσμης

Στο SEM υπάρχουν ανιχνευτές για τα δευτερογενή, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και τις ακτίνες X. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με το δοκίμιο, τα οποία είτε είναι ηλεκτρόνια της στιβάδας αγωγιμότητας (μέταλλα), είτε της στιβάδας σθένους(ημιαγωγοί-μονωτές). Τα οπισθοσκεδαζόμενα είναι ηλεκτρόνια τα οποία διαχέονται είτε ελαστικά, είτε ανελαστικά κατά την πρόσκρουσή τους στην υπό εξέταση επιφάνεια (Εικόνα 5.14). Οι ακτίνες X χρησιμοποιούνται για τη στοιχειακή μικροανάλυση (EDAX), είτε γενικά, είτε σε συγκεκριμένη περιοχή του δοκιμίου (spot analysis).

Αυτά συλλέγονται από δύο αντίστοιχους ανιχνευτές ηλεκτρονίων και μετατρέπονται σε τάση, η οποία ενισχύεται μέσω κατάλληλου ενισχυτή. Η ενισχυμένη τάση εφαρμόζεται στο πλέγμα του καθοδικού σωλήνα με αποτέλεσμα να αυξομειώνεται η ένταση του ρεύματος που τον διαρρέει και ως εκ τούτου και η ένταση της φωτεινής κηλίδας στην οθόνη. Η σχηματιζόμενη εικόνα αποτελείται από χιλιάδες τέτοιες κηλίδες διαφορετικής έντασης που διαχέονται η μία την άλλη με πολύ ταχύ ρυθμό. Διάφοροι συνδυασμοί ανιχνευτών οδηγούν σε σύνθετες εικόνες, όπου τονίζεται ιδιαίτερα ή το ανάγλυφο ή η διαφορά στη χημική σύνθεση μεταξύ διαφόρων συστατικών [6].

5.4.3 Ελαστική Σκέδαση- Ανίχνευση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων

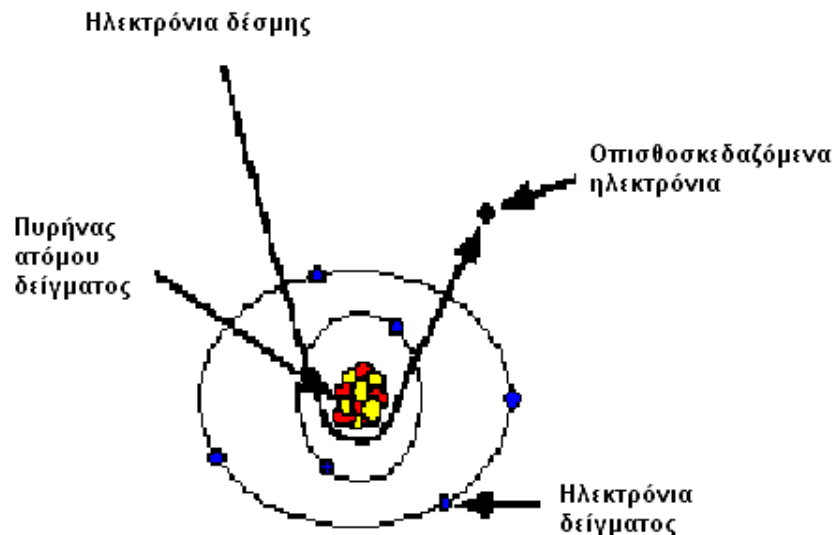
- Ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Elastically scattered primary electrons) τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα.

- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180ο λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα (Εικόνα 5.15).

Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6% ενώ για τα βαρύτερα ~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 έχουμε πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος.

Η ανίχνευση γίνεται χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτή τον ημιαγωγό στερεάς κατάστασης (solid state semiconductor) σχήματος donut, ο οποίος είναι προσαρμοσμένος στην έξοδο της κολόνας. Μετρώνται οι χτύποι των ηλεκτρονίων στον ανιχνευτή οι οποίοι μετατρέπονται σε ένταση των ψηφίδων και εμφανίζονται στο σωλήνα σχηματίζοντας την εικόνα.



Εικόνα 5.15: Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια

5.4.4 Μη Ελαστική Σκέδαση- Ανίχνευση Δευτερογενών Ηλεκτρονίων

- Μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Inelastically Scattered Electrons), τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα
- Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons, SE)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκρατημένα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. (Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή). Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφώνται εύκολα από τη μάζα του δείγματος. Γι' αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος.

Η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται με τη βοήθεια ενός «συλλέκτη» που δεν είναι άλλο από ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό (+100V) που βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή και έλκει τα αρνητικά ηλεκτρόνια τα οποία μετρώνται από τους χτύπους που παράγουν στον ανιχνευτή. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφανείας. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με τη δέσμη ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

5.4.5 Εφαρμογές

Η μικροσκοπική εξέταση είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη και τον χαρακτηρισμό των υλικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ.

Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε συνδυασμό με τη φασματομετρική μικροανάλυση με ακτίνες X γίνονται ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες.

5.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

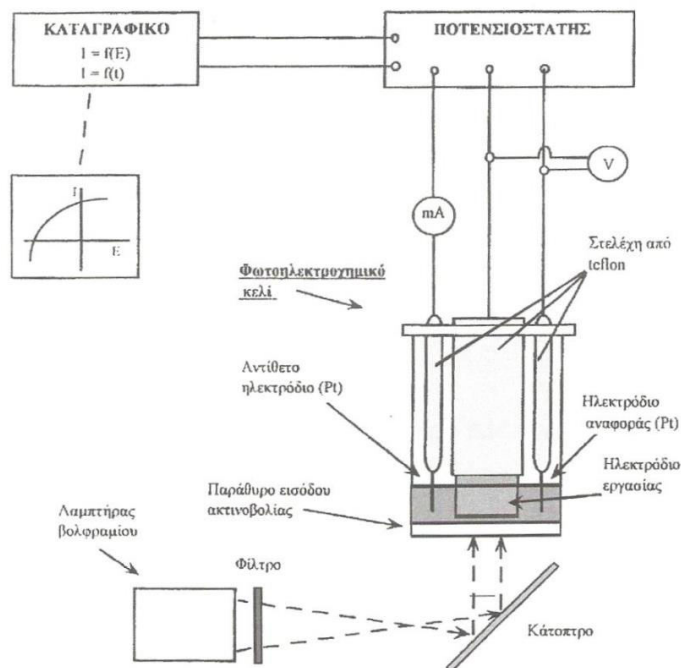
Η μέτρηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης ενός λεπτού ημιαγώγιμου υμενίου γίνεται με τη βοήθεια ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC), έναν ποτενσιοστάτη, ένα σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας και καταγράφεται σε Η/Υ (Εικόνα 5.16). Το κελί είναι ένα γυάλινο δοχείο 50mL στο οποίο τοποθετούνται τρία ηλεκτρόδια:

- Ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (από λευκόχρυσο)
- Το αντίθετο ηλεκτρόδιο (από λευκόχρυσο)
- Και το δείγμα προς ανάλυση που καθιστά το ηλεκτρόδιο εργασίας

Τα δύο ηλεκτρόδια (αναφοράς και αντίθετο) τα οποία είναι κατασκευασμένα από λευκόχρυσο (Pt) για να αποφεύγεται η πόλωση του αντίθετου ηλεκτροδίου, συνδέονται με έναν ποτενσιοστάτη και καταγράφονται στον Η/Υ οι καμπύλες έντασης και τάσης ρεύματος $I-V$.

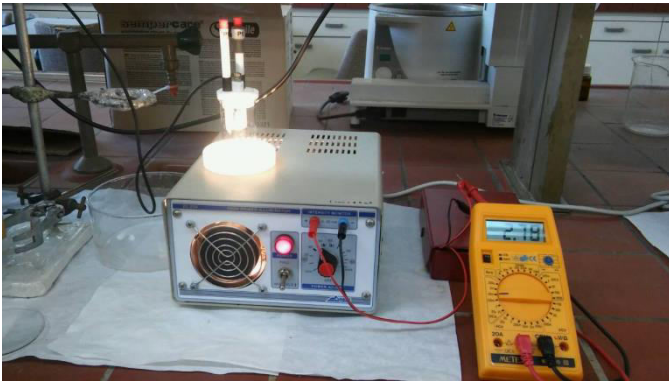
Εντός του φωτοηλεκτροχημικού κελιού τοποθετούμε ποσότητα από τον ηλεκτρολύτη (περίπου 15 mL). Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται ένα υδατικό διάλυμα πολυθειανιόντων (SPS) το οποίο περιέχει θείο (S) συγκέντρωσης 1M, NaOH συγκέντρωσης 1M και 1M θειούχου νατρίου (Na_2S). Χρησιμοποιείται λάμπα βολφραμίου και φίλτρο ώστε να επιτευχθεί παρόμοιο οπτικό φάσμα με το ηλιακό, αλλά με μεγάλη ένταση στο υπέρυθρο, και με ένα κάτοπτρο κατευθύνεται η φωτεινή ακτινοβολία στην κάτω βάση του κελιού.

Το ηλεκτρόδιο εμβαπτίζεται στο διάλυμα αυτό έτσι ώστε να έρθει σε πλήρη επαφή η επιφάνεια που είναι προς μέτρηση. Το διάλυμα αυτό είναι πολύ διαβρωτικό και γι' αυτόν το λόγο η ανάλυση αυτή όντας καταστρεπτική γίνεται τελευταία.



Εικόνα 5.16: Διάταξη φωτοηλεκτρικής κυψελίδας

Γίνονται δύο καταμετρήσεις για τιμές τάσης από -600 έως $+150\text{mV}$, σε συνθήκες σκότους και υπό φωτισμό $1000\text{W}/\text{m}^2$. Ο φωτισμός γίνεται με τη χρήση ενός λαμπτήρα βολφραμίου με προσθήκη φίλτρου για να επιτευχθεί η ισοδύναμη ηλιακή ακτινοβολία, και ενός κατόπτρου, για να κατευθυνθεί η ακτινοβολία στην επιφάνεια του δείγματος. Η συνθήκη σκότους επιτυγχάνεται με την κάλυψη του κελιού με ένα μαύρο πανί (Εικόνα 5.17).



(α)



(β)

Εικόνα 5.17: Διάταξη μέτρησης της φωτοβολταϊκή απόδοσης σε συνθήκες (α) φωτισμού και (β) σκότους

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο - ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αναλυτικά και συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον οπτικό χαρακτηρισμό και την στοιχειακή ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDAX), τον χαρακτηρισμό της δομής με περιθλασίμετρο X (XRD), μετρήσεις προσδιορισμού ενεργειακού διακένου (UV-VIS-NIR) και μετρήσεις προσδιορισμού χαρακτηριστικών παραμέτρων φωτορεύματος με τη βοήθεια φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC). Στις μετρήσεις του SEM-EDAX περιλαμβάνεται πίνακας με τις τιμές της κατά βάρος περιεκτικότητας (Wt%) και της ατομικής αναλογίας (At%). Αντίστοιχα στις μετρήσεις της φωτοβολταϊκής απόδοσης υπάρχει ένας πίνακας με τις τιμές της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης J_{sc} (που προκύπτει για $V=0$), της τάσης του ανοικτού κυκλώματος V_{oc} (που προκύπτει για $I=0$), του συντελεστή πλήρωσης FF και της απόδοσης η . Να σημειωθεί ότι το πάχος των υμενίων κυμαίνεται από 1 έως 4 μm .

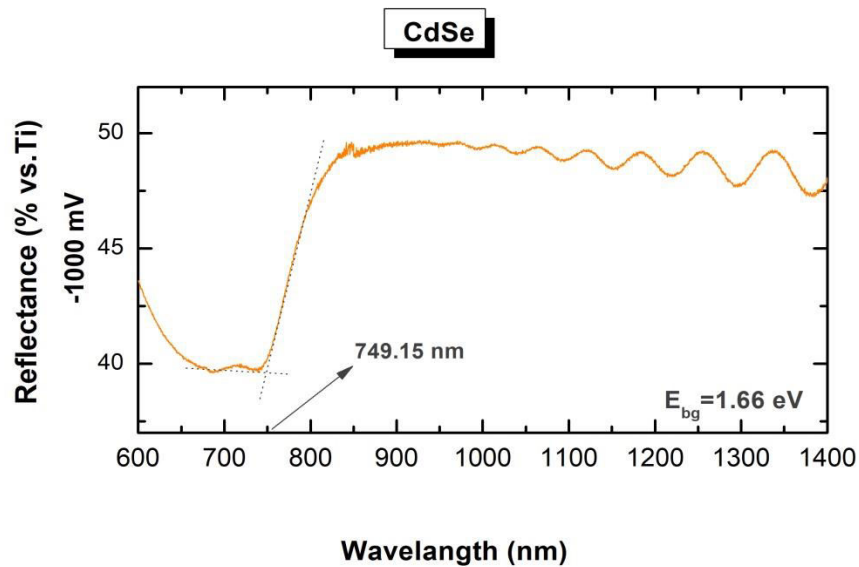
6.2 ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ – ΣΕΙΡΑ Α (Inorganic)

Η πρώτη σειρά δειγμάτων περιλαμβάνει την ηλεκτροαπόθεση ανόργανων ημιαγώγιμων λεπτών υμενίων CdSe και ZnCdSe σε δυναμικά από -1,0V μέχρι και -1,3V. Συνολικά περιλαμβάνει την παρασκευή 6 δοκιμίων A.1 έως A.6.

Δοκίμιο A.1- CdSe

Η συγκέντρωση των επιμέρους στοιχείων που περιέχονται στο κάθε λουτρό είναι: 0,2M CdSO₄, 2mM H₂SeO₃. Το pH διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 2,2 και η θερμοκρασία στους 85 °C καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης για όλα τα αποθέματα.

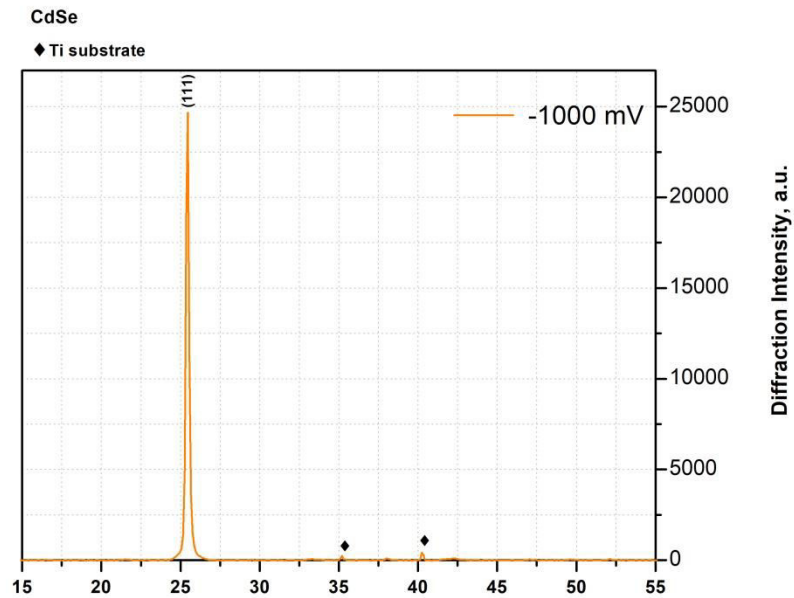
- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



Εικόνα 6.1: Φάσμα ανάκλασης του δείγματος A.1 CdSe σε δυναμικά σε δυναμικό -1,0V

Όπως φαίνεται στα φάσματα ανάκλασης της Εικόνας 6.1, η τιμή του ενεργειακού διακένου για το δοκίμιο A.1 είναι 1,66 eV στα 749,15 nm σε δυναμικό -1,0V. Από προηγούμενες μελέτες έχει προκύψει ότι είναι καλύτερες οι τιμές που παίρνουμε σε αυτό το δυναμικό. [6]

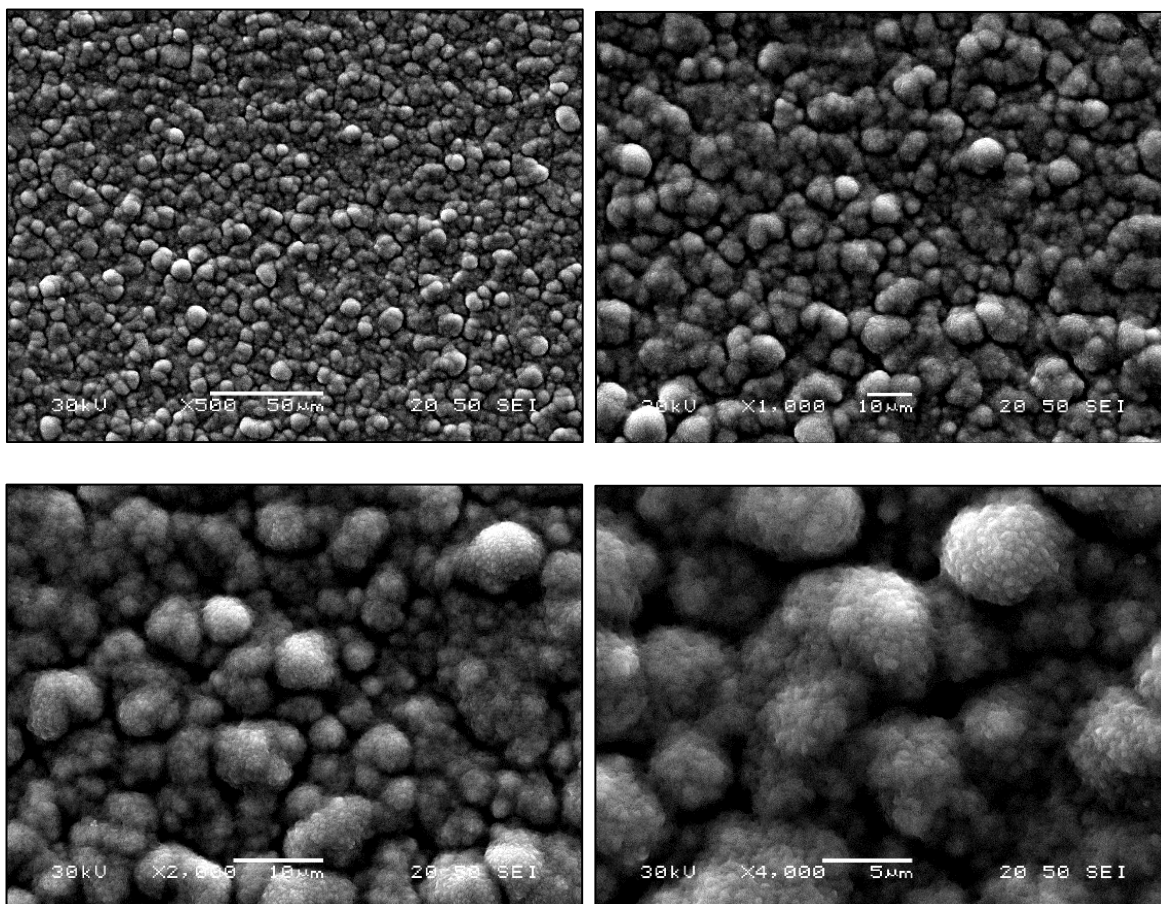
- **Διάγραμμα XRD**



Εικόνα 6.1: Διάγραμμα XRD του δείγματος A.1 σε δυναμικά σε δυναμικό -1,0V.

Παραπάνω παρουσιάζεται το διάγραμμα της σάρωσης με ακτίνες-X για τιμές 2θ από 15° έως 60° . Παρουσιάζονται οι κορυφές του κρυσταλλομένου CdSe και οι αντίστοιχοι προσανατολισμοί με μία κορυφή μεγάλης έντασης CdSe (111) κυβικής δομής στην τιμή $25,4^\circ$ για το δυναμικό -1,0V, πράγμα που δηλώνει την καλή απόθεση του σεληνιούχου καδμίου.

- **Μικρογραφίες SEM A.1**

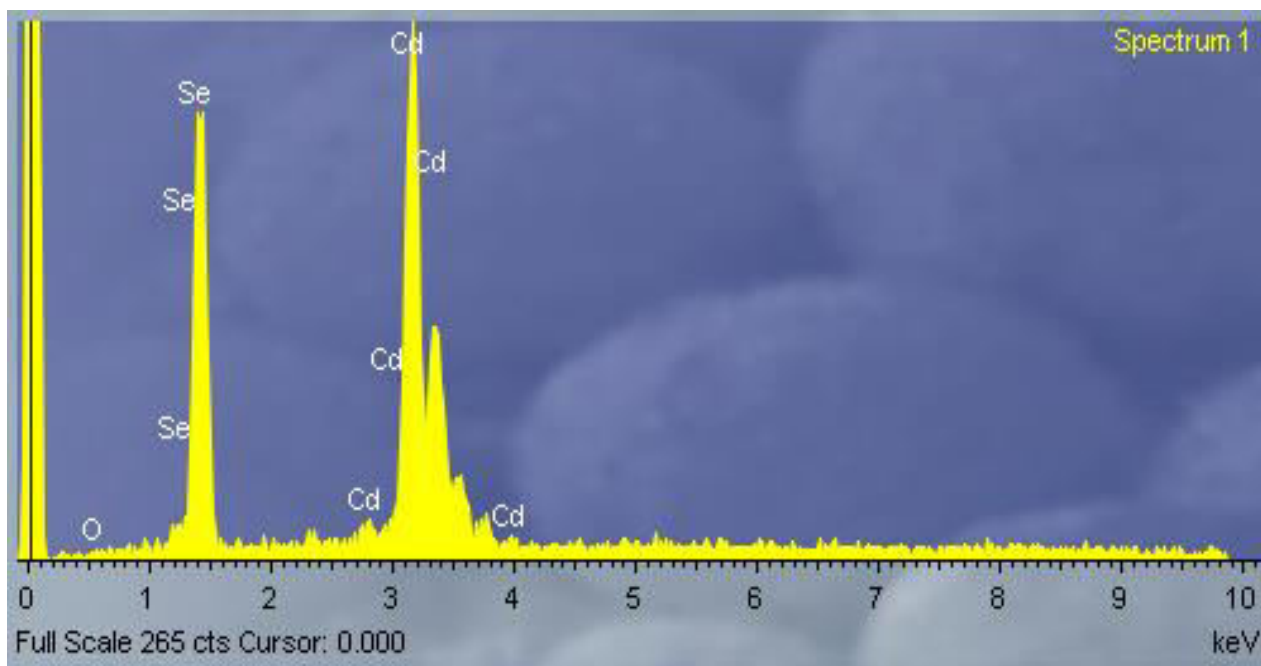


Εικόνα 6.3: Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις $\times 500$, $\times 1.000$, $\times 2.000$ $\times 4.000$

Στις μικρογραφίες της Εικόνας 6.3, παρατηρείται μια γενικά κοκκώδης μορφολογία μικρών σφαιριδίων, σε μορφή δομής cauliflower, σε όλη την επιφάνεια του δείγματος.

Στη συνέχεια δίνεται το διάγραμμα της στοιχειακής ανάλυσης EDAX με την καταγραφή της κατά βάρος περιεκτικότητας και της ατομικής αναλογίας (επί τις εκατό %).

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.4: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

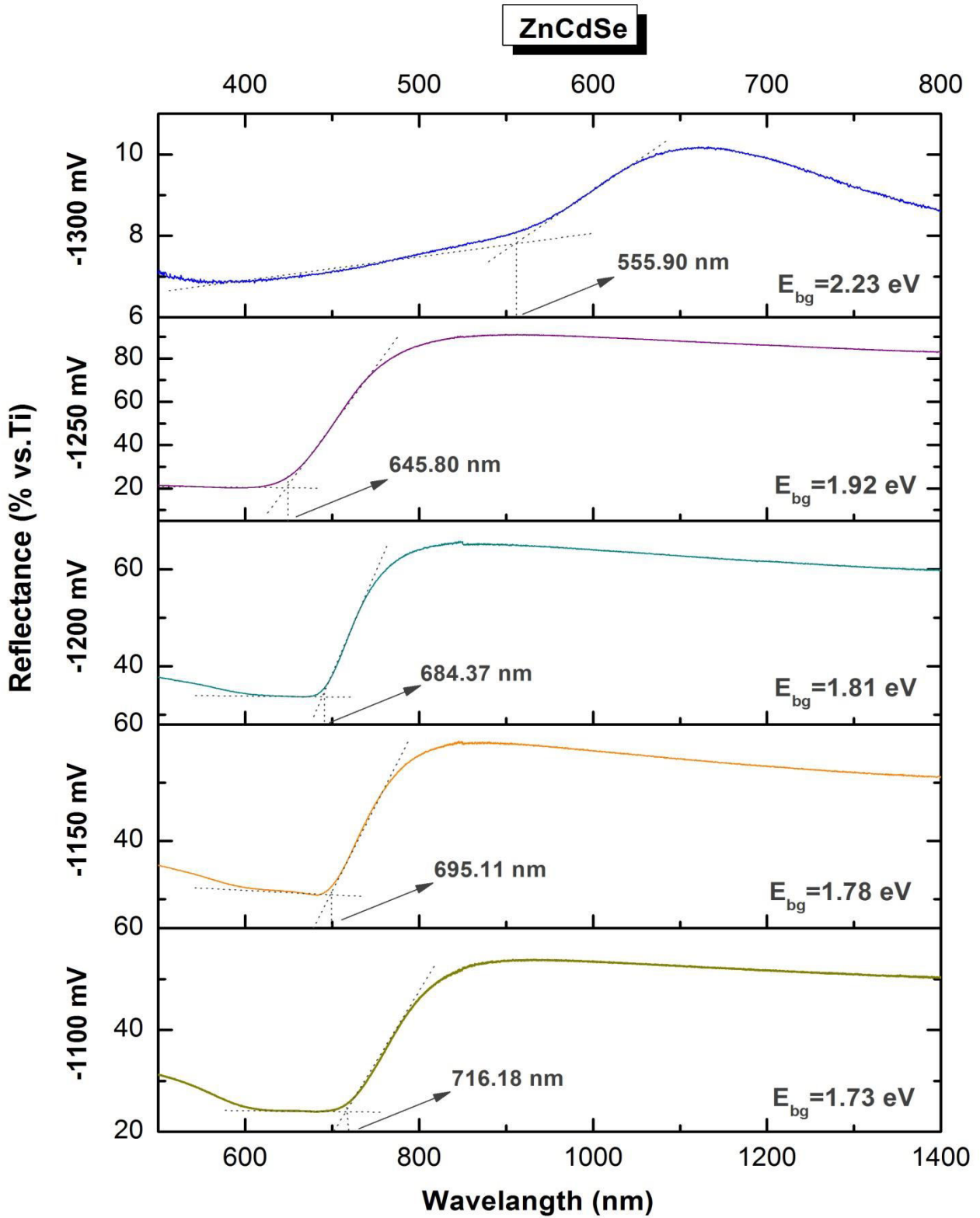
Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος A.1

Στοιχείο	Wt %	At %
Cd	54,25	45,45
Se	45,75	54,55
Ti	0,77	1,42

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDAX (Εικόνα 6.4 και Πίνακας 6.1) παρατηρείται κατ' αρχάς η πολύ χαμηλή τιμή του Ti, σχεδόν μηδαμινή, που σημαίνει πως η επικάλυψη είχε ικανοποιητικό πάχος και δεν εμφανίζεται το υπόστρωμα κατά τη μέτρηση, πράγμα που συνηθίζεται για της επικαλύψεις υπό συνεχές ρεύμα. Η αναλογία Cd-Se είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα και το δείγμα είναι αρκετό αντιπροσωπευτικό.

Δοκίμια A.2 έως A.6 ZnCdSe

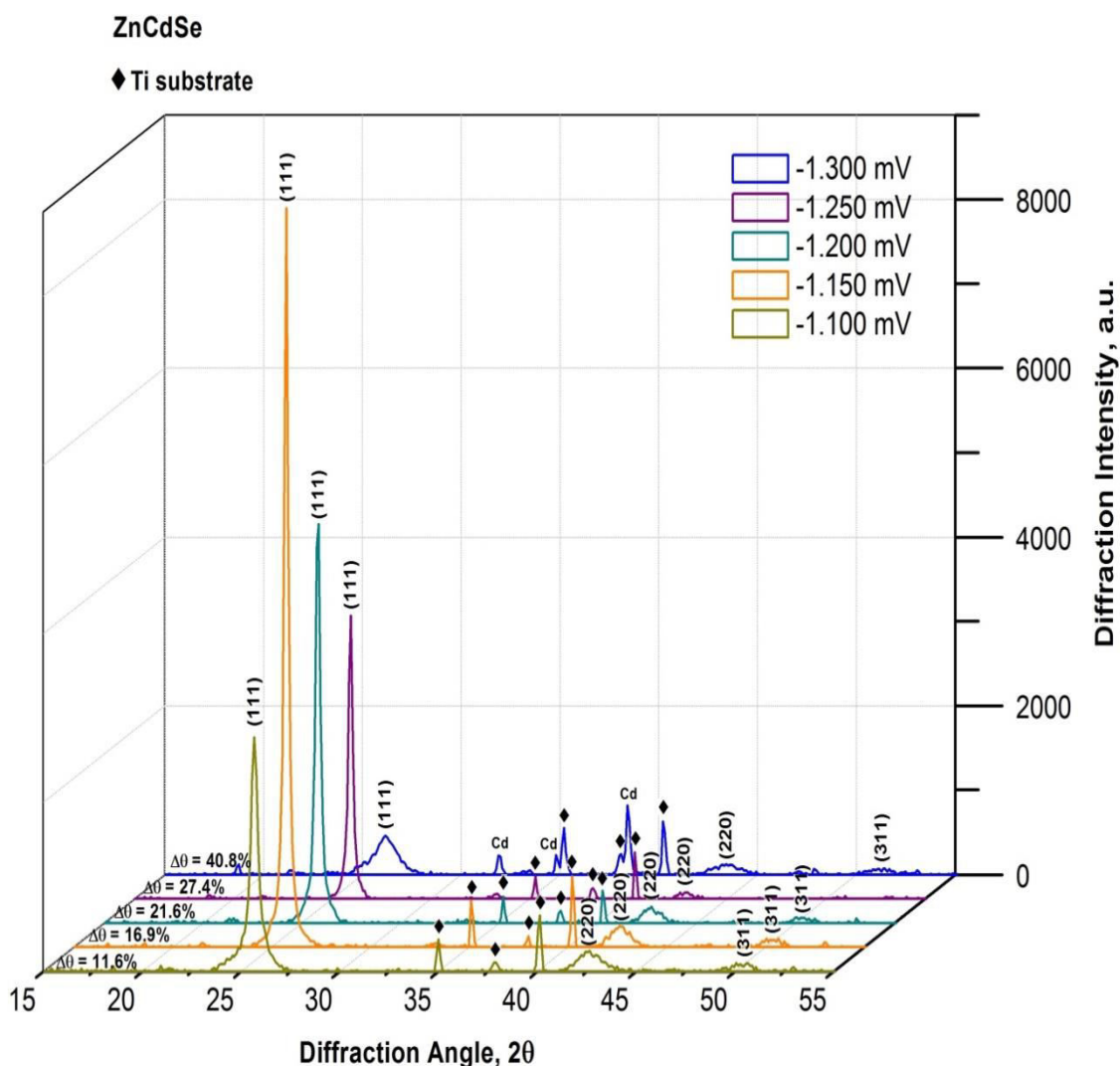
- **Φάσματα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



Εικόνα 6.5: Φάσματα ανάκλασης των δειγμάτων στα αντίστοιχα δυναμικά

Από τα φάσματα ανάκλασης της Εικόνας 6.5, προκύπτει ότι: Η τιμή του ενεργειακού διακένου για το δοκίμιο A.2 είναι 1,73 eV στα 716,18 nm σε δυναμικό -1,10 V. Για το A.3 είναι 1,78 eV στα 695,11 nm και σε δυναμικό -1,15V. Για το A.4 είναι 1,81 eV στα 684,37 nm σε δυναμικό -1.20 V. Για το A.5 είναι 1,92 eV στα 645,80 nm σε δυναμικό -1,25V. Για το A.6 είναι 2,23 eV στα 555,90 nm σε δυναμικό -1,30 V.

- **Διάγραμμα XRD**



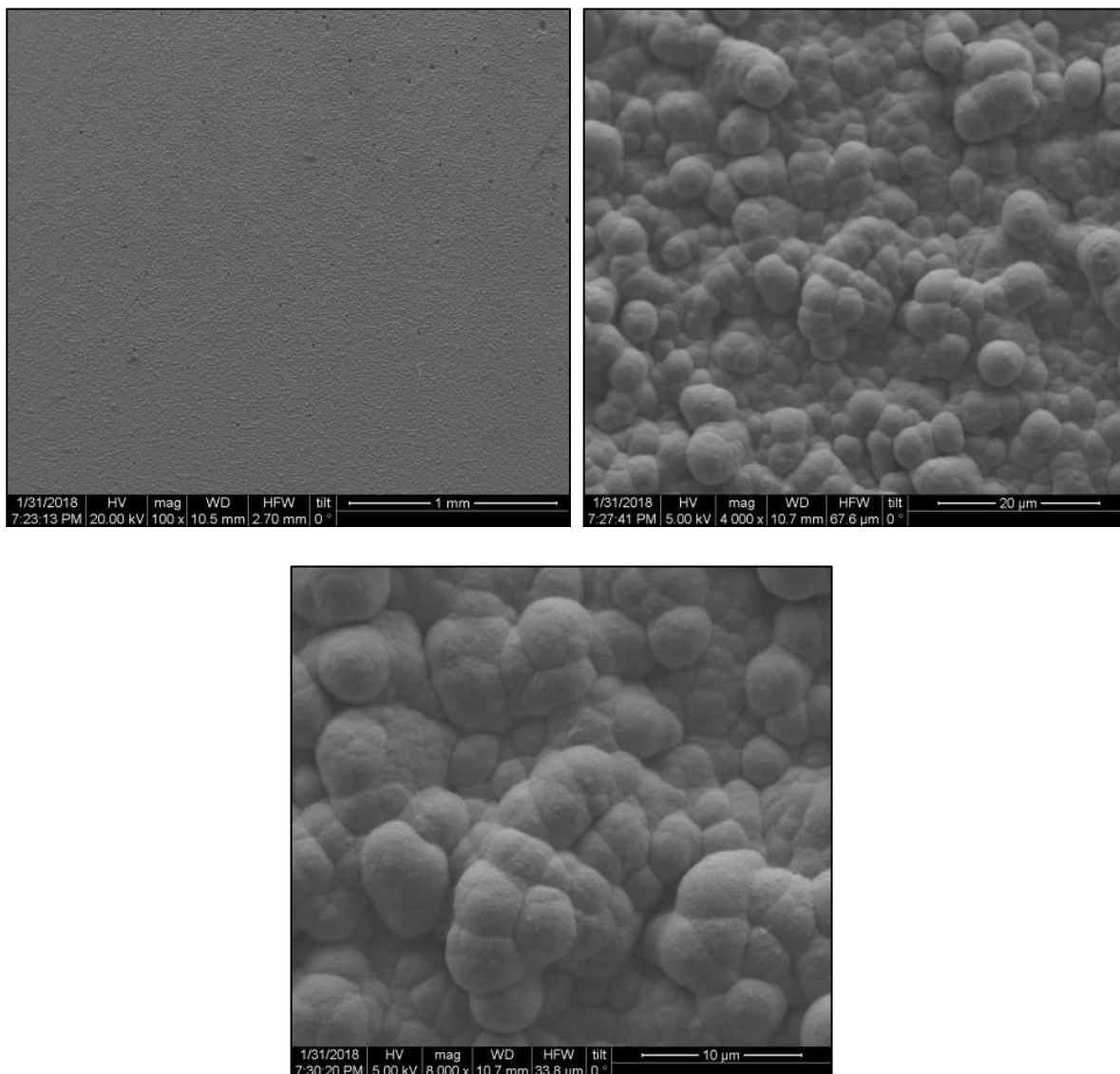
Εικόνα 6.6: Συγκεντρωτικό διάγραμμα XRD των δειγμάτων A.2-A.6 στα αντίστοιχα δυναμικά

Από τα λαμβανόμενα διαγράμματα XRD συμπεραίνεται ότι όλα τα δείγματα έχουν κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα και διαθέτουν μία κύρια κορυφή μεγάλης έντασης που αντιστοιχεί στον προσανατολισμό (111), κυβικής δομής πράγμα που δηλώνει την καλή απόθεση του ZnCdSe, ενώ σε κάποια από αυτά εμφανίζονται και δύο δευτερεύουσες κορυφές μικρότερης έντασης (220) και

(311). Παρατηρούμε επίσης ότι εμφανίζονται οι κορυφές του υποστρώματος Ti , οι οποίες είναι αμελητέας έντασης λόγω επαρκούς πάχους υμενίου και μόνο στο A.6 σημειώνονται οι κορυφές του στοιχειακού Cd. Ξεχωρίζει η κορυφή του δοκιμίου A.3 σε δυναμικό -1,150V ($\Delta\theta=16,9\%$).

Δοκίμιο A.2

- **Μικρογραφίες SEM A.2**

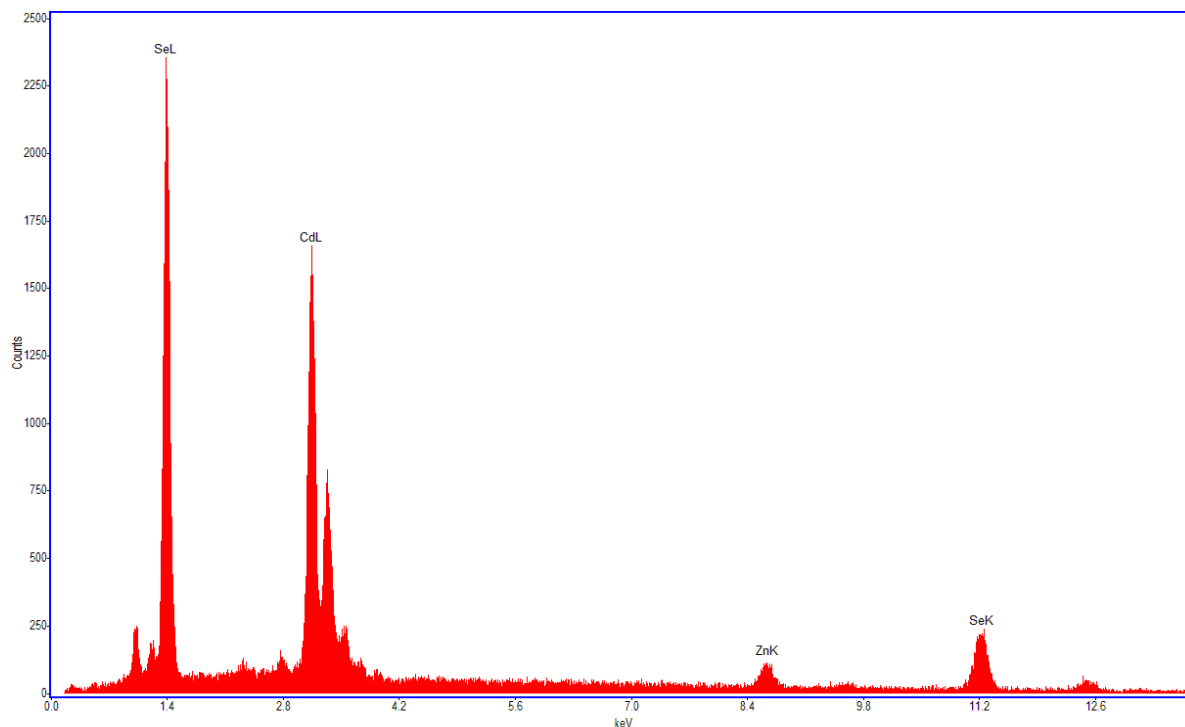


Εικόνα 6.7: Μικρογραφίες SEM του δείγματος A.2 (ZnCdSe σε $V=-1.1\text{mV}$) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 4.000$, $\times 8.000$

Από τις μικρογραφίες (Εικόνα 6.7) παρατηρείται ότι το δοκίμιο A.2 παρουσιάζει μία πολύ καλή ομοιογενή επιφάνεια, διαφοροποιημένη σε σχέση με το A.1 δοκίμιο

πιθανώς λόγω της ύπαρξης του Zn, με ομοιόμορφη κοκκώδη μορφολογία μικρών σφαιριδίων, τύπου cauliflower.

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.8: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος του δείγματος A.2 (ZnCdSe σε $V=-1,1$ mV)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

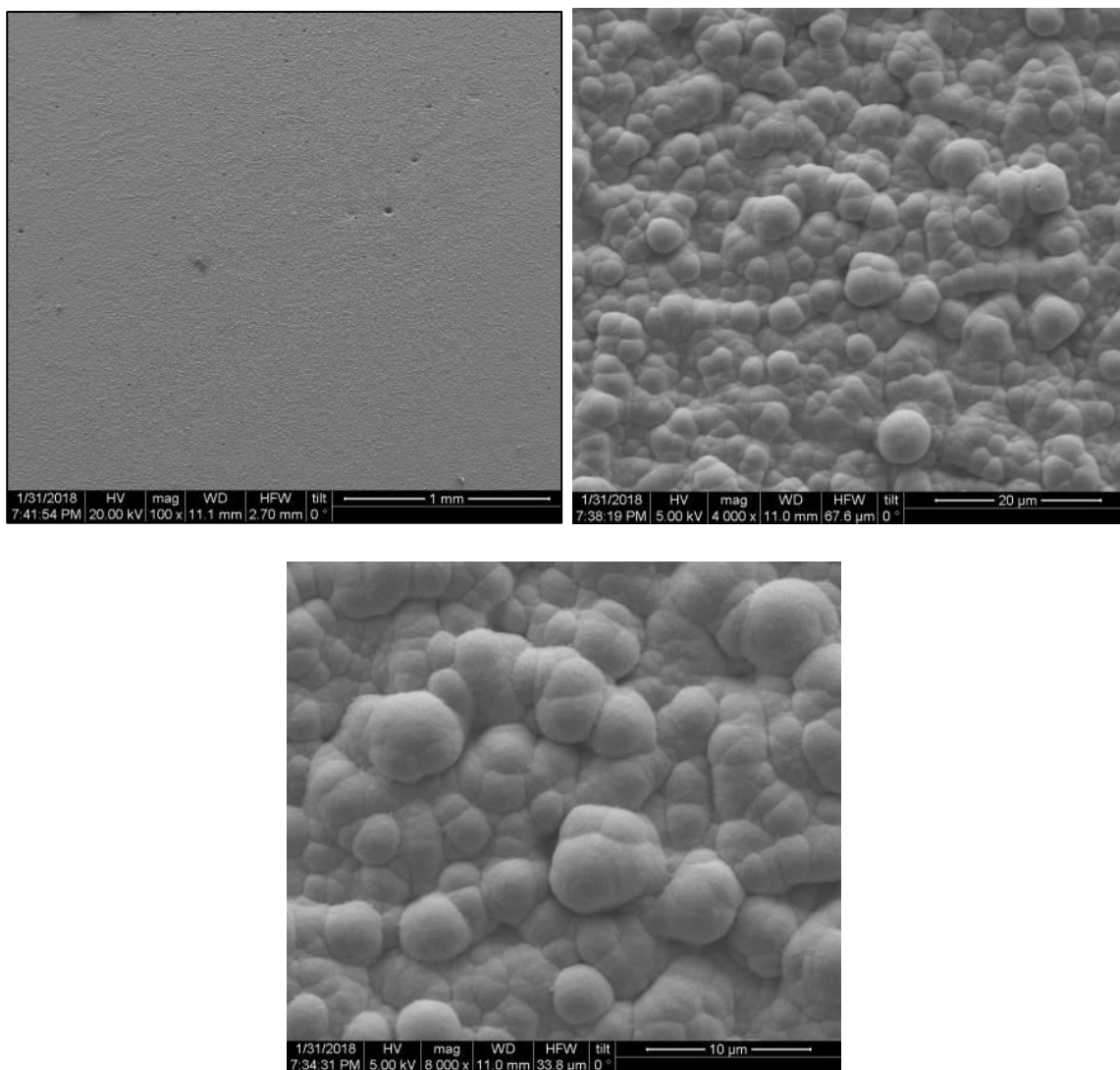
Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος A.2

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	6,08	8,34
Cd	44,25	35,28
Se	49,67	56,37

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 6.8 και Πίνακας 6.2) προκύπτει ότι η αναλογία (Zn,Cd)-Se είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα. Η κορυφή του Ti απουσιάζει από το διάγραμμα, που σημαίνει πως η επικάλυψη είχε ικανοποιητικό πάχος και δεν εμφανίζεται το υπόστρωμα κατά τη μέτρηση. Τέλος, από τις παραπάνω μετρήσεις μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό ενσωμάτωσης του Zn, από την τιμή του x , η οποία για στο δυναμικό -1.0 είναι $x=0.19$ (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ).

Δοκίμιο Α.3

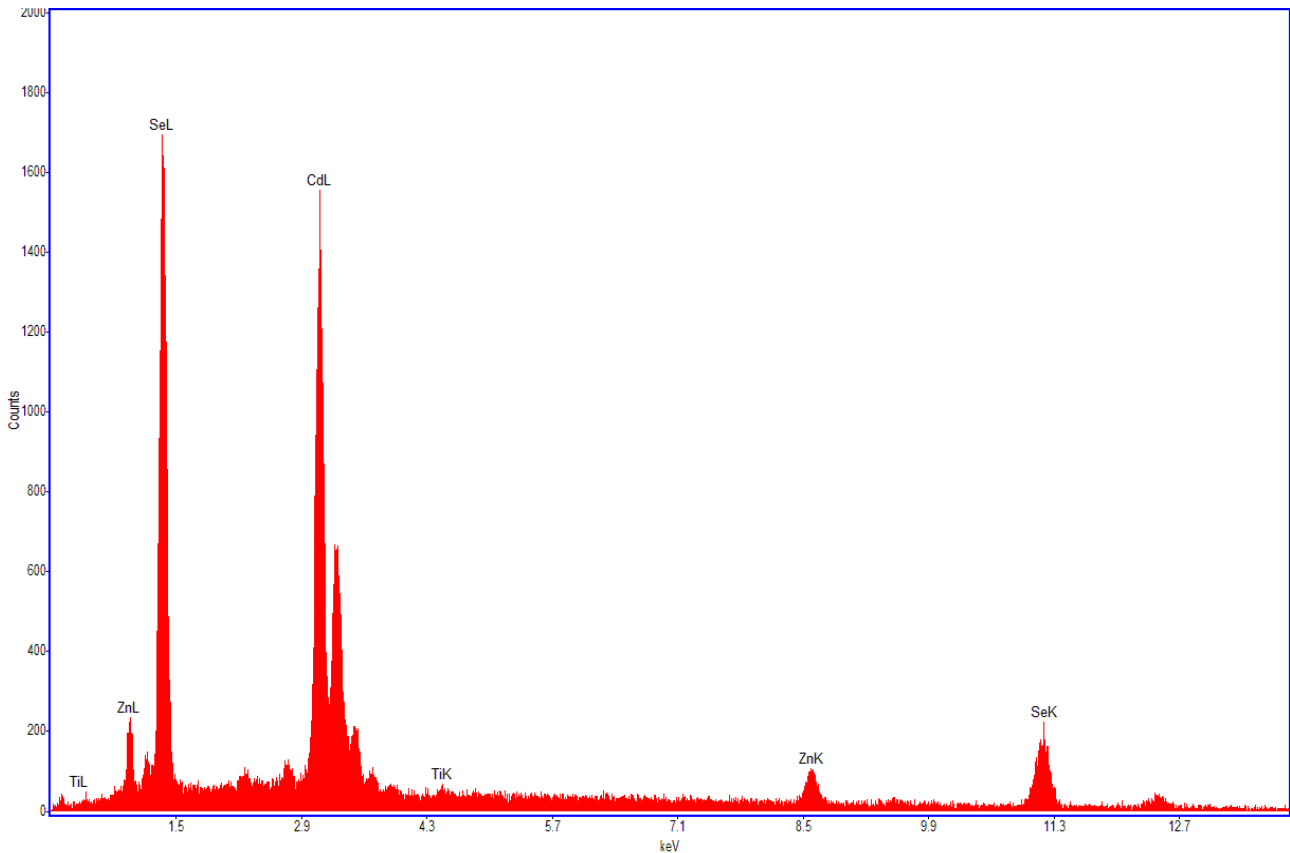
- **Μικρογραφίες SEM Α.3**



Εικόνα 6.9: Μικρογραφίες SEM του δείγματος Α.3 (ZnCdSe σε $V=-1,15\text{mV}$) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 4.000$, $\times 8.000$

Από τις μικρογραφίες παρατηρείται ότι το δοκίμιο Α.3 παρουσιάζει επίσης πολύ καλή ομοιογενή επιφάνεια με ομοιόμορφη κοκκώδη μορφολογία, αντίστοιχη του δοκιμίου Α.2).

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.10: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος του δείγματος A.3 (ZnCdSe σε $V=-1,15\text{mV}$)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

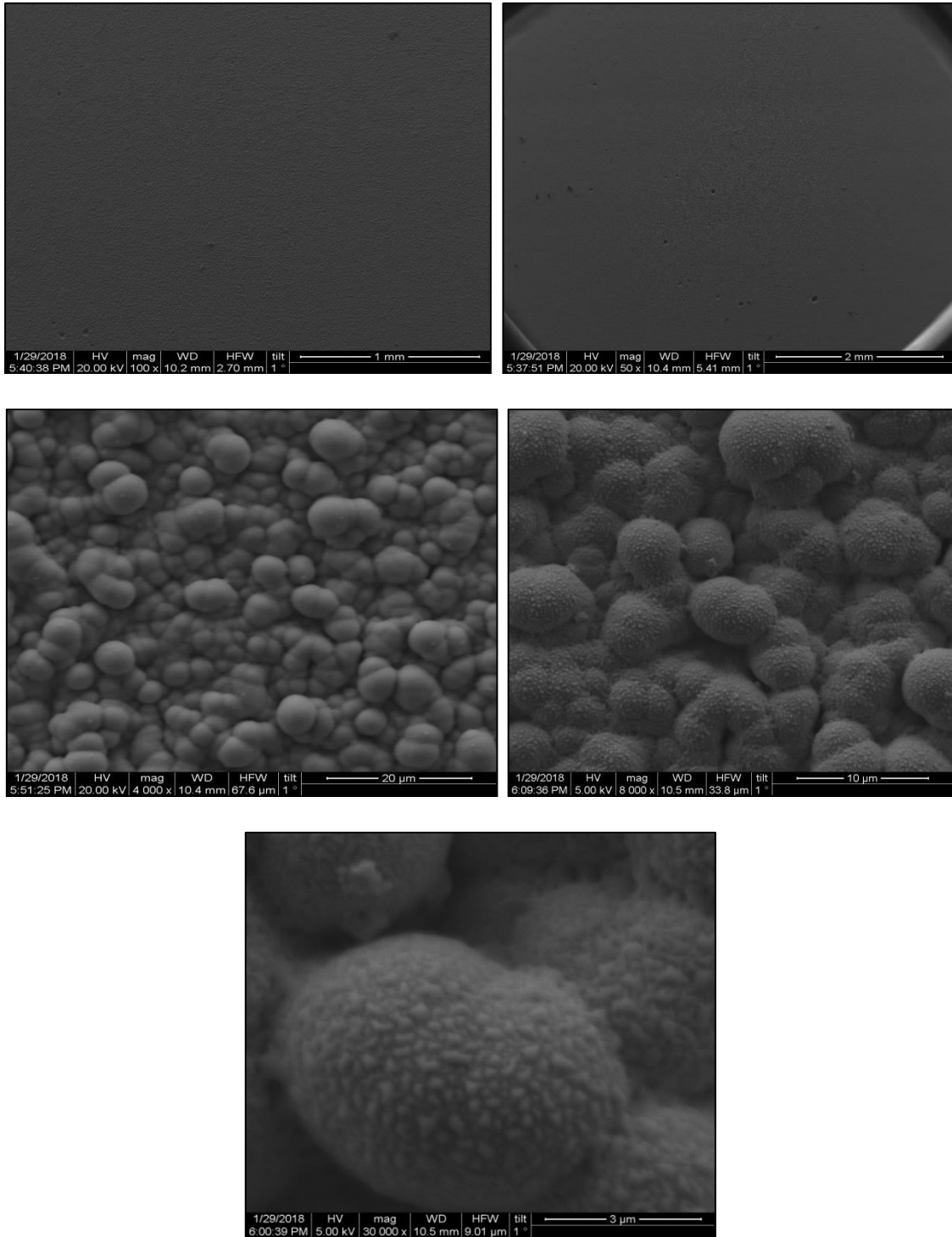
Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος A.3

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	6,09	9,24
Cd	46,62	37,42
Se	46,69	53,34

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 6.10 και Πίνακας 6.3) προκύπτει ότι και εδώ η αναλογία (Zn,Cd)-Se είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα. Η κορυφή του Ti είναι σχεδόν μηδενική, που σημαίνει πως το πάχος της επικάλυψης ήταν καλό και δεν εμφανίζεται το υπόστρωμα κατά τη μέτρηση. Τέλος, από τις παραπάνω μετρήσεις μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό ενσωμάτωσης του Zn, από την τιμή του x , η οποία για στο δυναμικό -1.0 είναι $x=0.20$ (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ).

Δοκίμιο Α.4

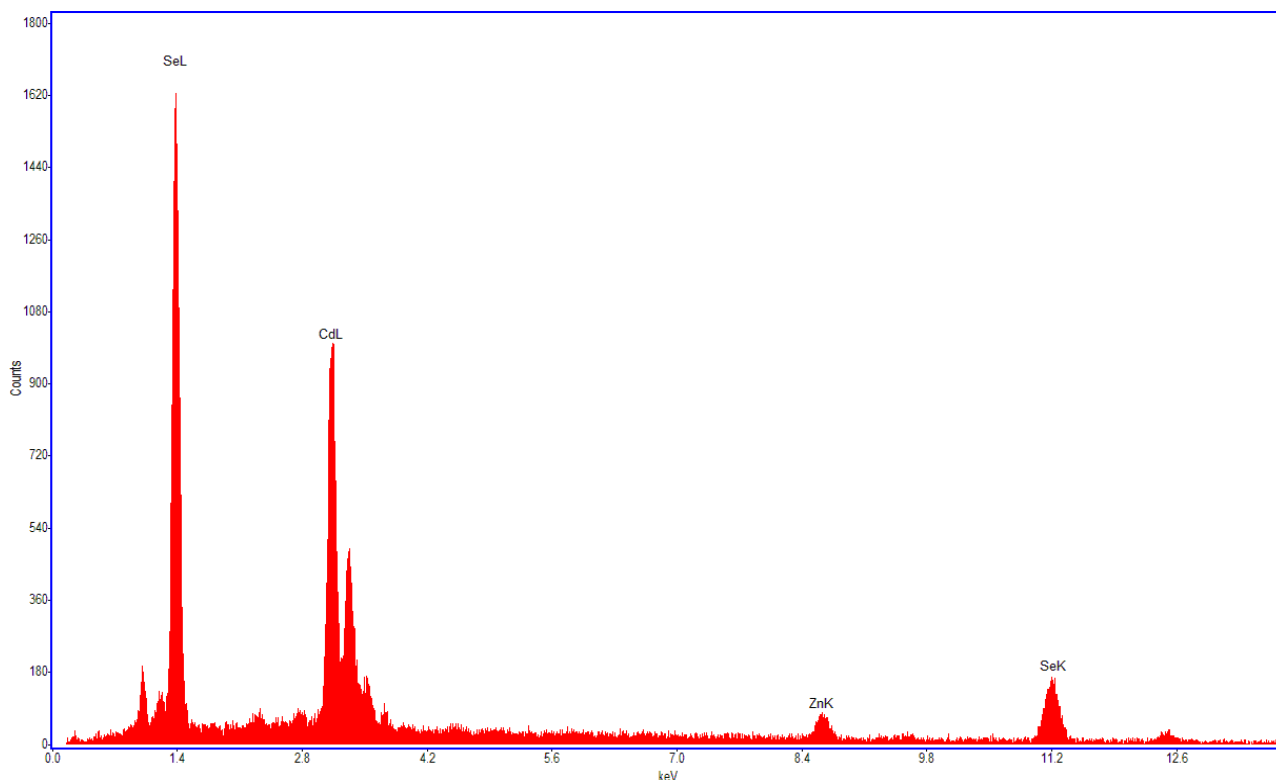
- **Μικρογραφίες SEM Α.4**



Εικόνα 6.11: Μικρογραφίες SEM του δείγματος Α.4 (ZnCdSe σε $V=-1,20mV$) σε μεγεθύνσεις $\times 50$, $\times 100$, $\times 4.000$, $\times 8.000$, $\times 30.000$

Από τις μικρογραφίες στην Εικόνα 6.11 παρατηρείται ότι το δοκίμιο A.3 παρουσιάζει μία εξαιρετικά ομοιογενή επιφάνεια με ομοιόμορφη κοκκώδη μορφολογία μικρών σφαιριδίων.

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.12: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος του δείγματος A.4 (ZnCdSe σε $V=-1,20\text{mV}$)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος A.4

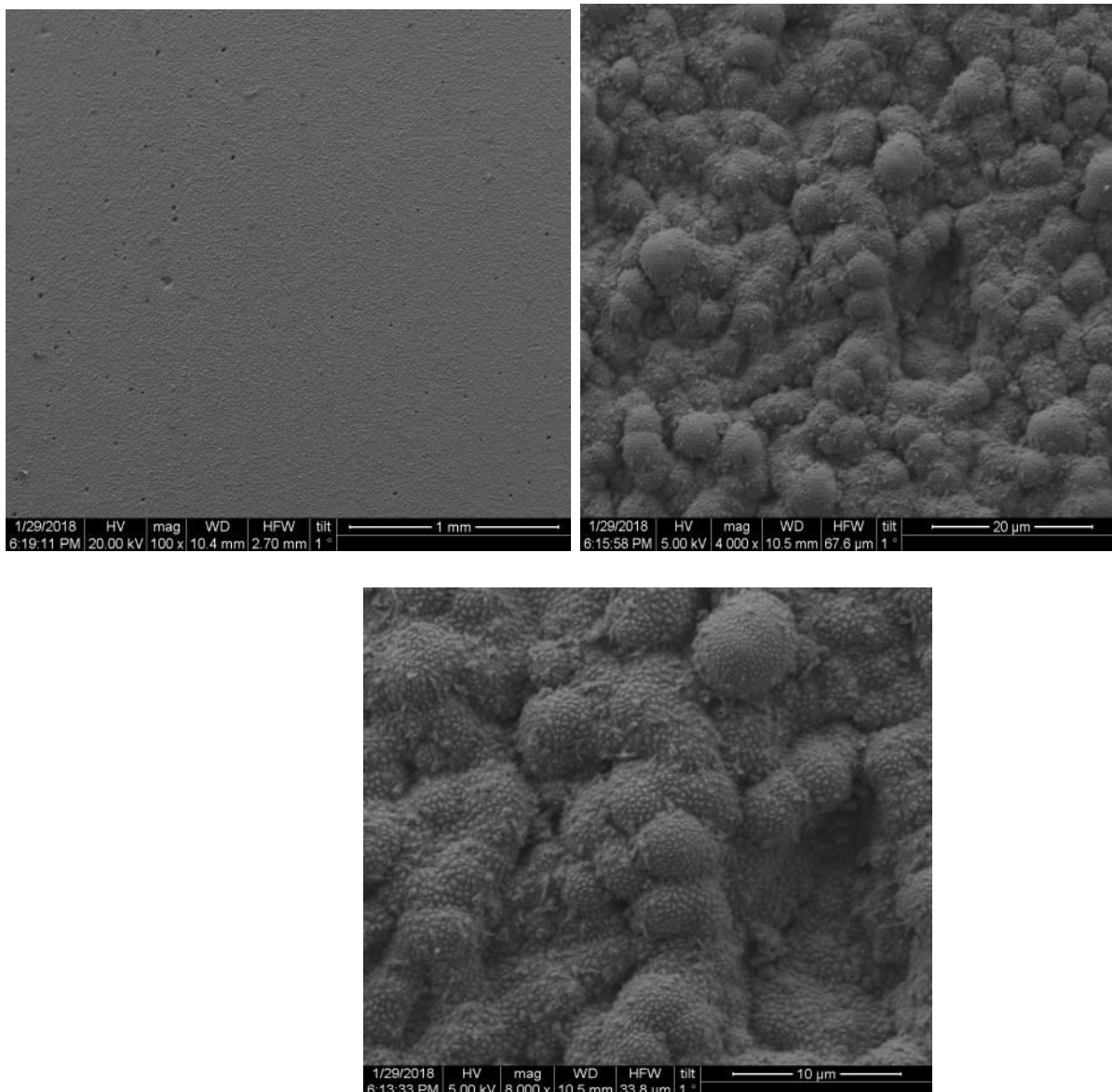
Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	6,45	8,73
Cd	40,84	32,16
Se	52,72	59,10

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 6.12 και Πίνακας 6.4) προκύπτει ότι η αναλογία (Zn,Cd)-Se είναι σχετικά καλή. Επίσης, και εδώ απουσιάζει η κορυφή του Ti, που σημαίνει πως η επικάλυψη είχε ικανοποιητικό πάχος και δεν εμφανίζεται το υπόστρωμα. Τέλος, από τις παραπάνω μετρήσεις μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό ενσωμάτωσης του Zn, από την τιμή του x ,

η οποία για στο δυναμικό -1.0 είναι $x=0.21$ (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ).

Δοκίμιο A.5

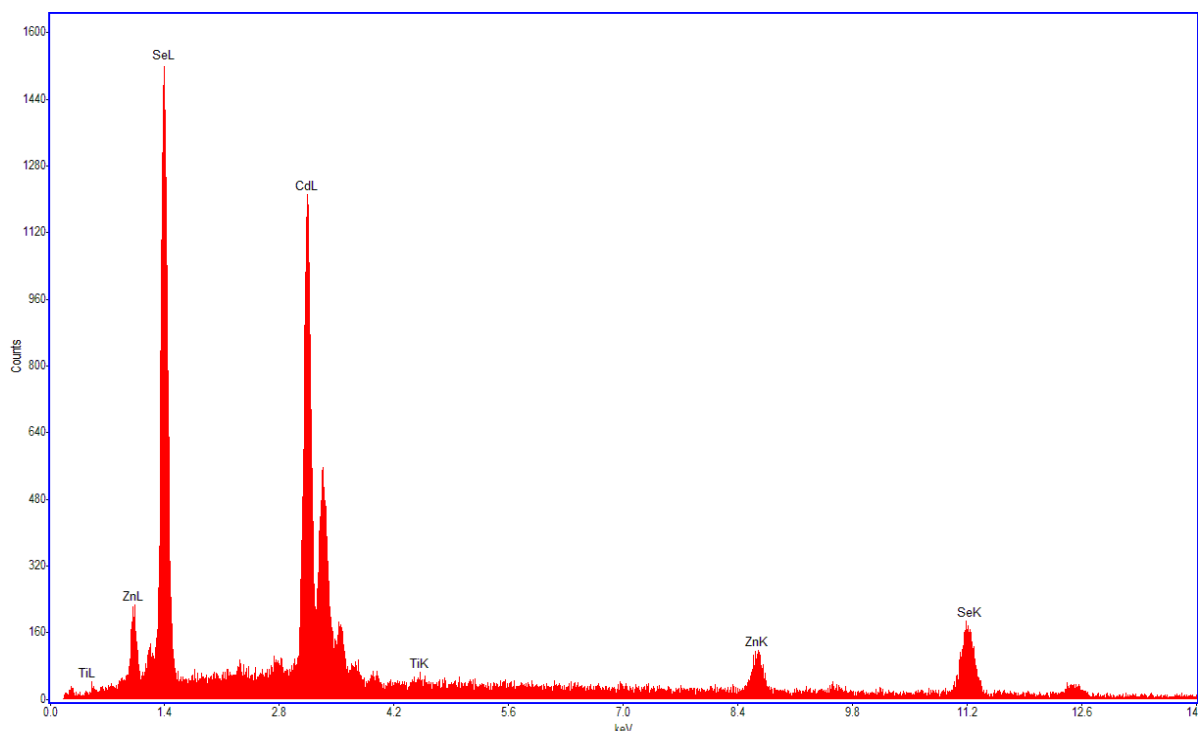
- **Μικρογραφίες SEM A.5**



Εικόνα 6.13: Μικρογραφίες SEM του δείγματος A.5 (ZnCdSe σε $V=-1,25mV$) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 4.000$, $\times 8.000$

Από τις μικρογραφίες παρατηρείται ότι το δοκίμιο A.5 παρουσιάζει επίσης πολύ καλή ομοιογενή επιφάνεια αντίστοιχη με αυτές των δοκιμίων A.2 και A.3. Η μορφολογία των σφαιριδίων αρχίζει σιγά σιγά να διαφέρει, λόγω αύξησης της περιεκτικότητας του αποθέματος σε Zn, αλλά και Se, αν και διατηρούνται τα κοκκώδη χαρακτηριστικά.

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.14: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος του δείγματος A.5 (ZnCdSe σε $V=-1,25mV$)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

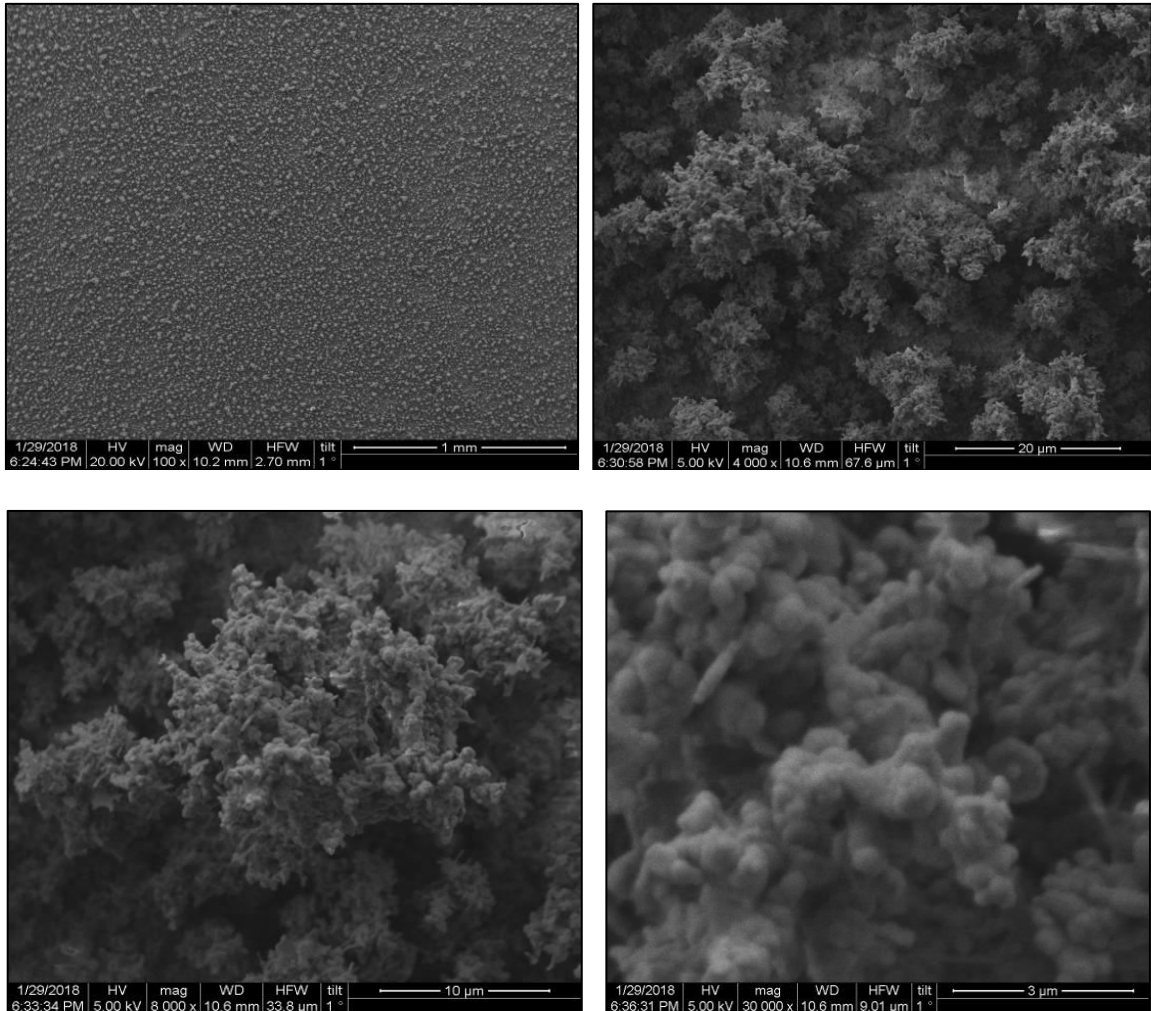
Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος A.5

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	8,54	11,58
Cd	42,63	33,61
Se	48,83	54,81

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 6.14 και Πίνακας 6.5) προκύπτει ότι και εδώ η αναλογία (Zn,Cd)-Se είναι σχετικά καλή. Επίσης η κορυφή του Ti είναι σχεδόν μηδενική, που σημαίνει πως το πάχος της επικάλυψης ήταν καλό και δεν εμφανίζεται το υπόστρωμα κατά τη μέτρηση. Τέλος, από τις παραπάνω μετρήσεις μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό ενσωμάτωσης του Zn, από την τιμή του x , η οποία για στο δυναμικό -1.0 είναι $x=0.26$ (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ).

Δοκίμιο Α.6

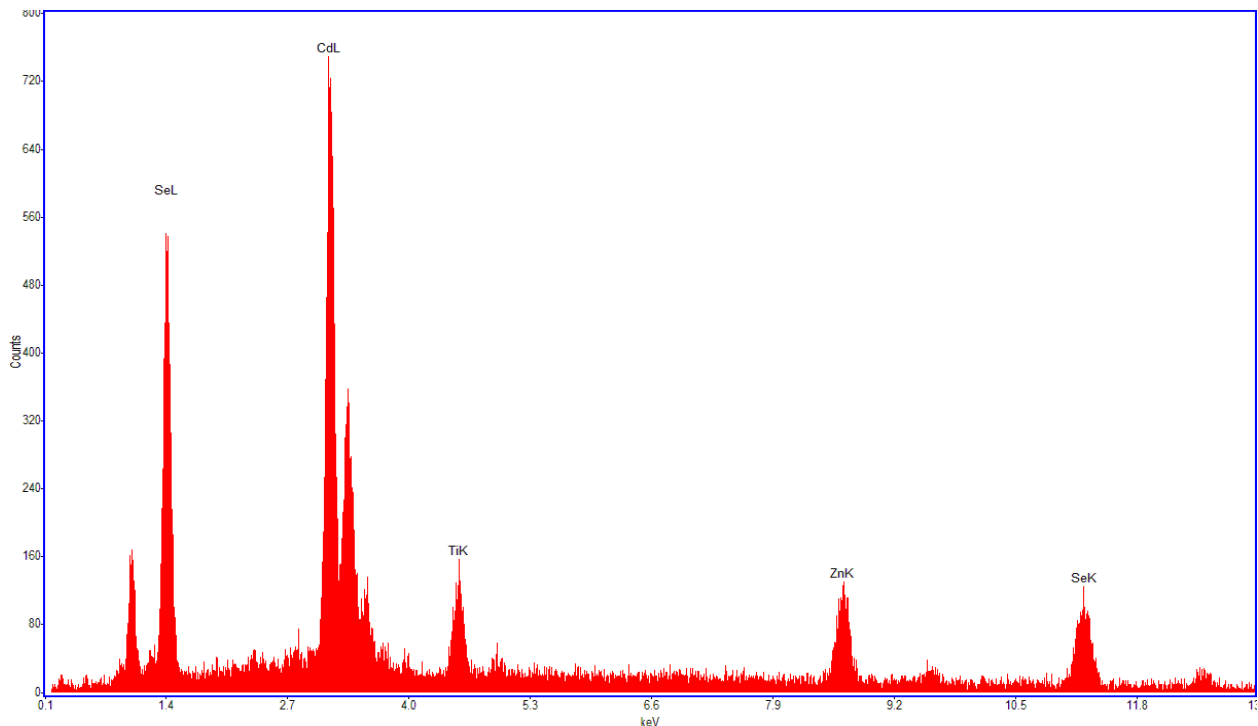
- **Μικρογραφίες SEM Α.6**



Εικόνα 6.15: Μικρογραφίες SEM του δείγματος Α.6 (ZnCdSe σε $V=-1,30\text{mV}$) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 4.000$, $\times 8.000$, $\times 30.000$

Από τις μικρογραφίες της Εικόνας 6.15 παρατηρείται μια γενικά κοκκώδης μορφολογία. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση παρατηρούμε είναι ότι είναι αρκετά καθαρές και διακρίνεται καλύτερα μία σχετική ανομοιογένεια, όπως επίσης εμφανίζονται αρκετά διακριτά τα συμπλέγματα κόκκων υπό μορφή σταφυλής, καθώς και τα υποκείμενα στρώματα.

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.16: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος του δείγματος A.6 (ZnCdSe σε $V=-1,30$ mV)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

Πίνακας 6.6: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος A.6

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	15,04	19,9
Cd	39,89	30,71
Se	45,07	49,39

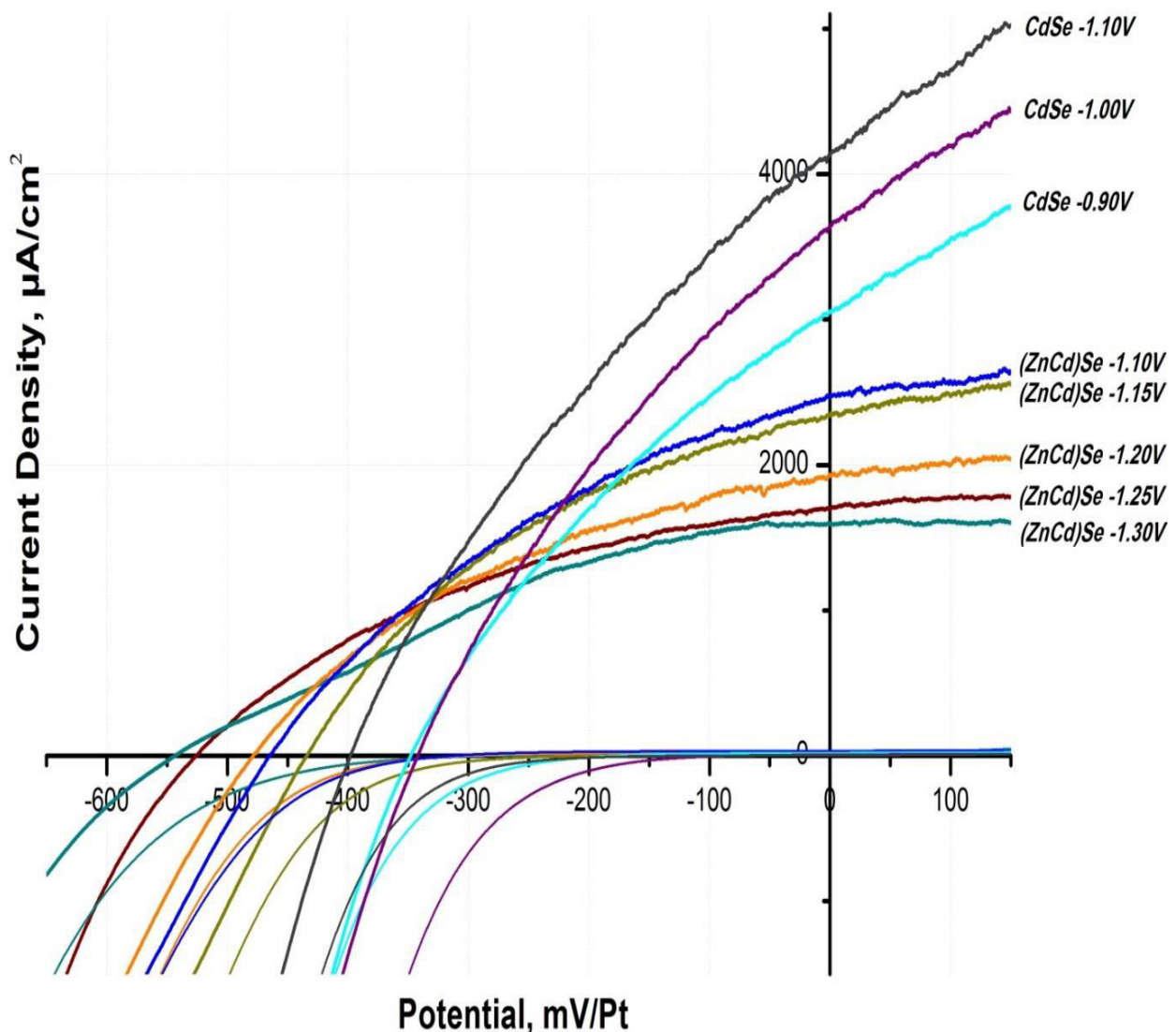
Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 6.16 και Πίνακας 6.6) προκύπτει ότι και εδώ η αναλογία (Zn,Cd)-Se είναι σχετικά καλή. Εδώ παρατηρούμε όμως την ύπαρξη υπολογίσιμης ποσότητας σε Ti, όπως φαίνεται ξεκάθαρα η κορυφή του, που σημαίνει πως το επίστρωμά μας είναι λεπτό και έτσι εμφανίζεται το υπόστρωμα κατά τη μέτρηση. Τέλος, από τις παραπάνω μετρήσεις μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό ενσωμάτωσης του Zn, από την τιμή του x , η οποία για στο δυναμικό -1.0 είναι $x=0.40$ (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ).

Στο παρακάτω διάγραμμα της Εικόνας 6.17 παρουσιάζονται, συγκεντρωτικά οι καμπύλες πόλωσης όλων των δειγμάτων της ΣΕΙΡΑΣ Α για τα CdSe και ZnCdSe σε όλα τα δυναμικά όπου ελήφθησαν μετρήσεις καθώς και σχετικός Πίνακας όπου συνοψίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων πόλωσης.

Αναγράφονται οι παράμετροι: πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης J_{sc} για $V = 0$ (η πυκνότητα ισούται με την ένταση του ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας I/A), η τάση ανοικτού κυκλώματος V_{oc} για J και $I = 0$, ο συντελεστής πλήρωσης FF (fill factor) και η απόδοση η .

- **Συγκεντρωτικό Διάγραμμα PEC της ΣΕΙΡΑΣ A (*Inorganic*)**

Sample	CdSe-0.90V	CdSe-1.00V	CdSe-1.10V	(ZnCd)Se-1.10V	(ZnCd)Se-1.15V	(ZnCd)Se-1.20V	(ZnCd)Se-1.25V	(ZnCd)Se-1.30V
V_{oc} (mV)	-347,75	-341,8	-397,8	-464,63	-433,96	-478,36	-525,97	-543,37
J_{sc} ($\mu A\ cm^{-2}$)	3052,57	3642,12	4131,22	2466,25	2343,1	1929,36	1697,91	1597,72
n (%)	0,3399	0,3972	0,524	0,4096	0,4003	0,3675	0,3552	0,3042
FF	0,3202	0,319	0,3189	0,3575	0,3936	0,3982	0,3978	0,3504

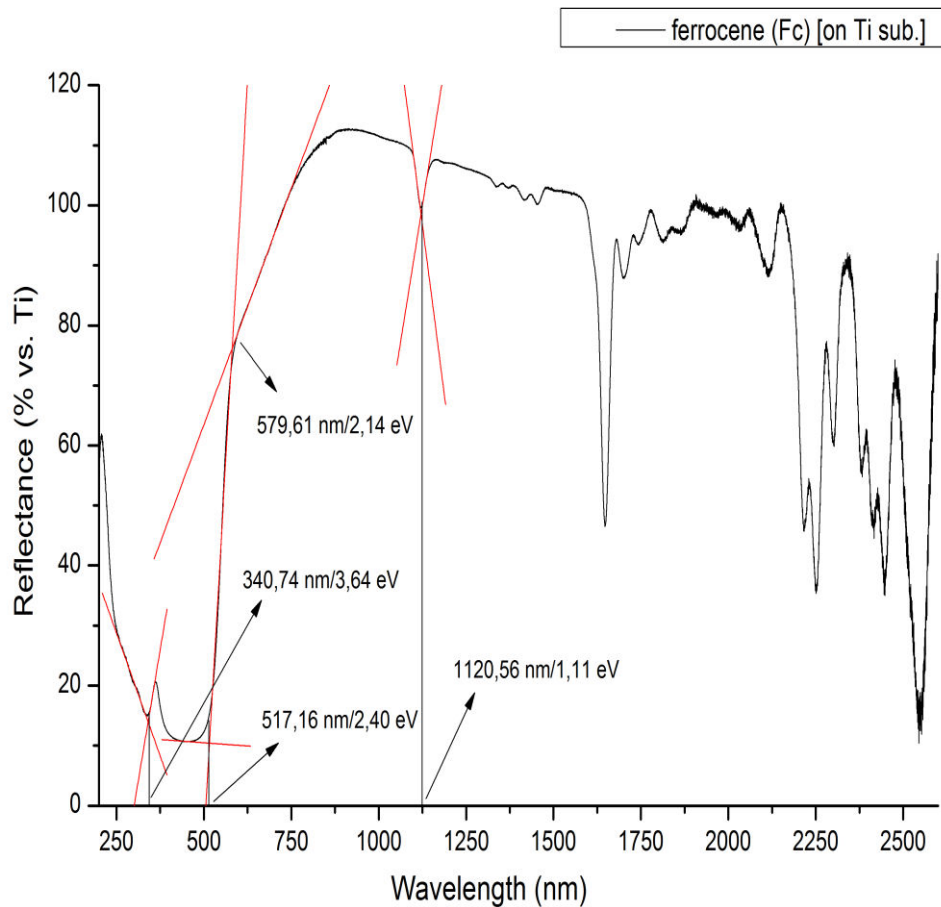


Εικόνα 6.17: Συγκεντρωτικό διάγραμμα PEC. Καμπύλες πόλωσης των δειγμάτων της σειράς A υπό συνθήκες φωτισμού $1000W/m^2$ και σκότους

Χαρακτηρισμός Μεταλλοκενίων

Στην συνέχεια και πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της Β ΣΕΙΡΑΣ μετρήσεων ακολουθούν τα διαγράμματα με τα φάσματα **ανάκλασης των μεταλλοκενίων**:

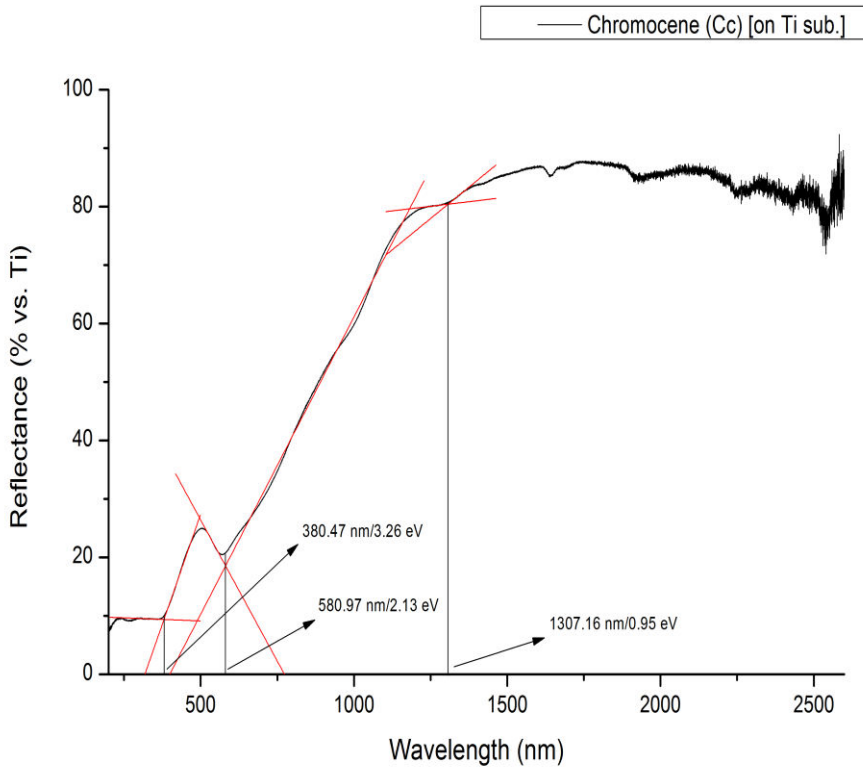
- **Φάσμα ανάκλασης Fc**



Εικόνα 6.18:
Φάσμα ανάκλασης
του φερροκενίου
(Fc)

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζονται οι κορυφές του Fc σε υπόστρωμα τιτανίου. Εμφανίζονται τέσσερις μεταπτώσεις στα 1,11 eV, 2,14 eV, 2,40 eV και 3,64 eV.

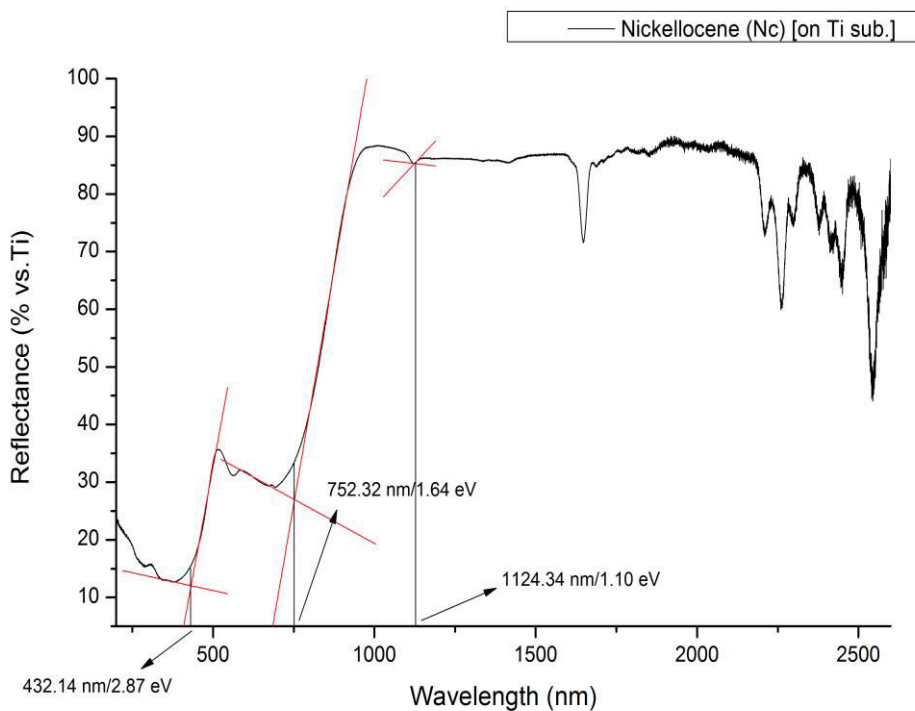
- **Φάσμα ανάκλασης Cc**



Εικόνα 6.19: Φάσμα ανάκλασης του χρωμοκενίου (Cc)

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζονται οι κορυφές του Cc σε υπόστρωμα τιτανίου. Εμφανίζονται τρεις μεταπτώσεις στα 0,95 eV, 2,13 eV και 3,26 eV.

- **Φάσμα ανάκλασης Nc**



Εικόνα 6.20: Φάσμα ανάκλασης του νικελοκενίου (Nc)

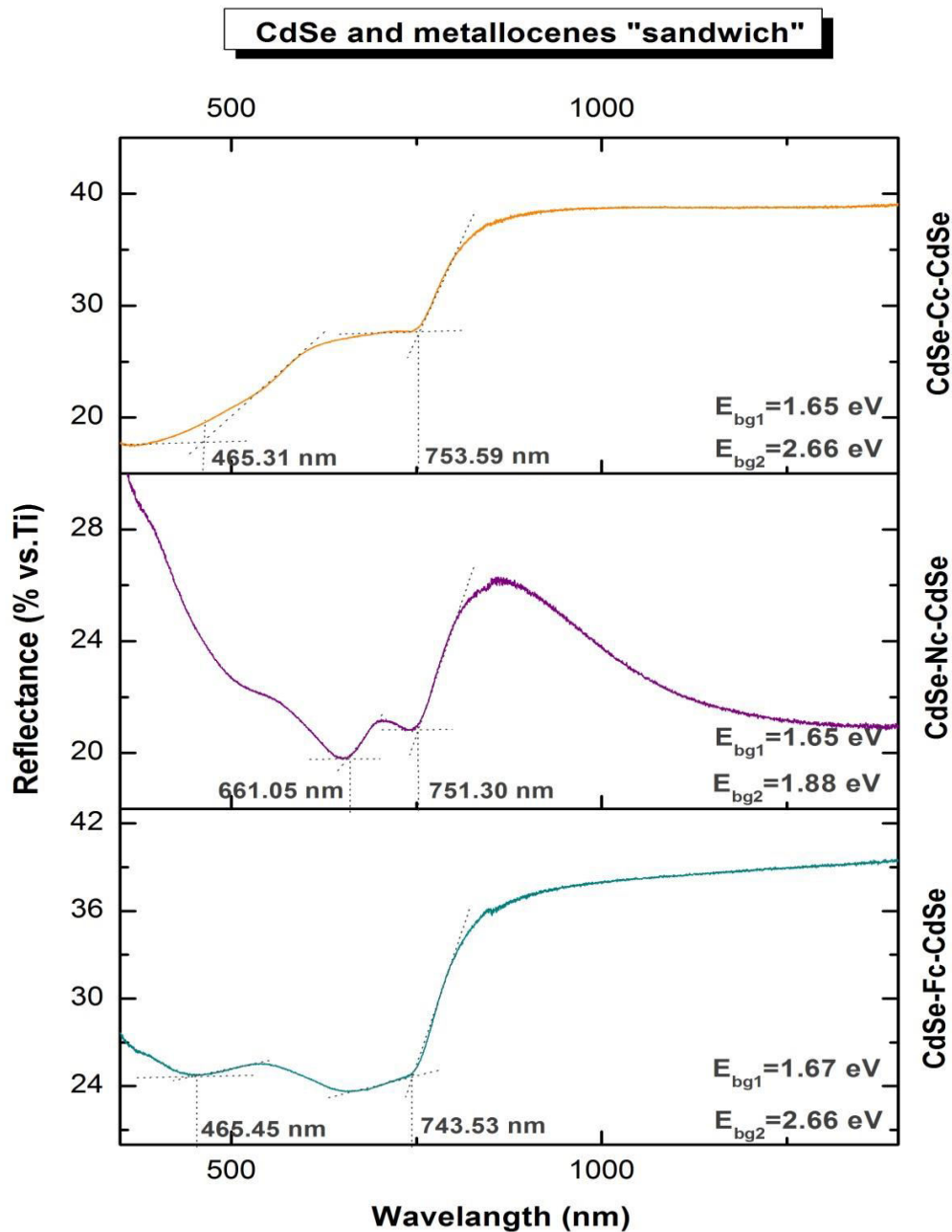
Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζονται οι κορυφές του Nc σε υπόστρωμα τιτανίου. Εμφανίζονται τρεις μεταπτώσεις στα 1,10 eV, 1,64 eV, 2,87 eV.

6.3 ΔΕΥΤΕΡΗ ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ – ΣΕΙΡΑ Β (Hybrid CdSe)

Η δεύτερη σειρά δειγμάτων περιλαμβάνει τον σχηματισμό υβριδικών συστημάτων με την τεχνική της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων.

Σε ανόργανα δείγματα CdSe τα οποία έχουν παρασκευαστεί στις αρχικές συνθήκες σε δυναμικό $V=-1,0V$ επικαλύφθηκαν, με την τεχνική spin coating, με λεπτό στρώμα φεροκενίου (Fc), χρωμοκενίου (Cc) και νικελοκενίου (Nc) και στη συνέχεια ακολούθησε δεύτερη ηλεκτρολυτική απόθεση στο ίδιο δυναμικό. Η συγκεκριμένη σειρά περιλαμβάνει 3 δοκίμια B.1-B.3. Το pH διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 2,2 και η θερμοκρασία στους 85 °C καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης για όλα τα αποθέματα.

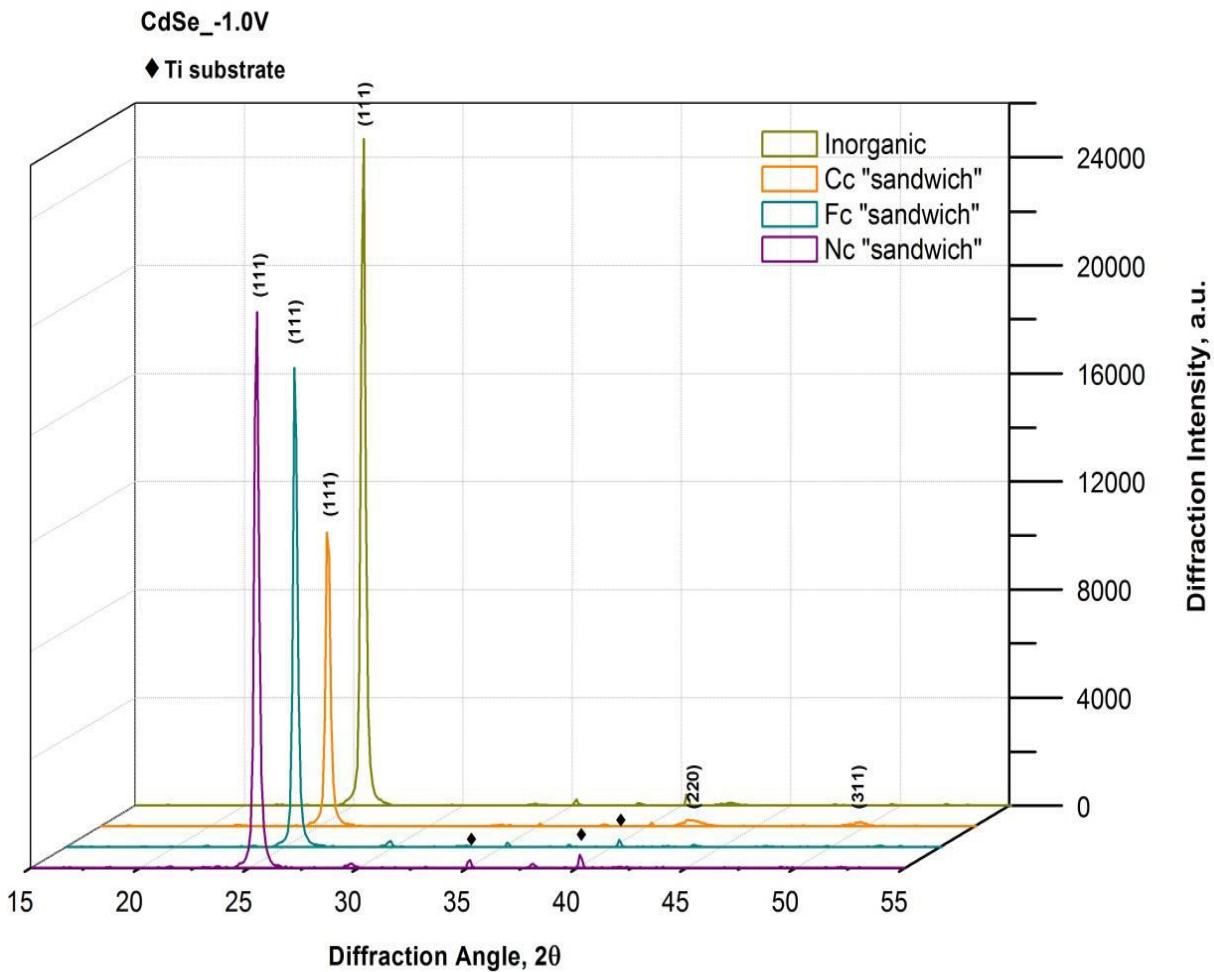
- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



Εικόνα 6.21: Φάσμα ανάκλασης των δειγμάτων B.1-B.3

Από τα φάσματα ανάκλασης της Εικόνας 6.18 διαπιστώνεται, σε όλα τα δοκίμια της ΣΕΙΡΑΣ Β, ότι εμφανίζονται δύο μεταπτώσεις κάτι το οποίο θα μπορούσε να δικαιολογήσει τη δημιουργία μιας νέας φάσης. Στο δοκίμιο B.1 έχουμε μία στα 1,65 και 2,66 eV, στο B.2 έχουμε η πρώτη μετάπτωση να μην διαφοροποιείται καθόλου και να συμβαίνει στα 1,65 ενώ η επόμενη στα 1,88 eV και τέλος στο δοκίμιο B.3 έχουμε την πρώτη μετάπτωση στα 1,65 και τη δεύτερη στα 2,66 eV.

- **Διάγραμμα XRD**

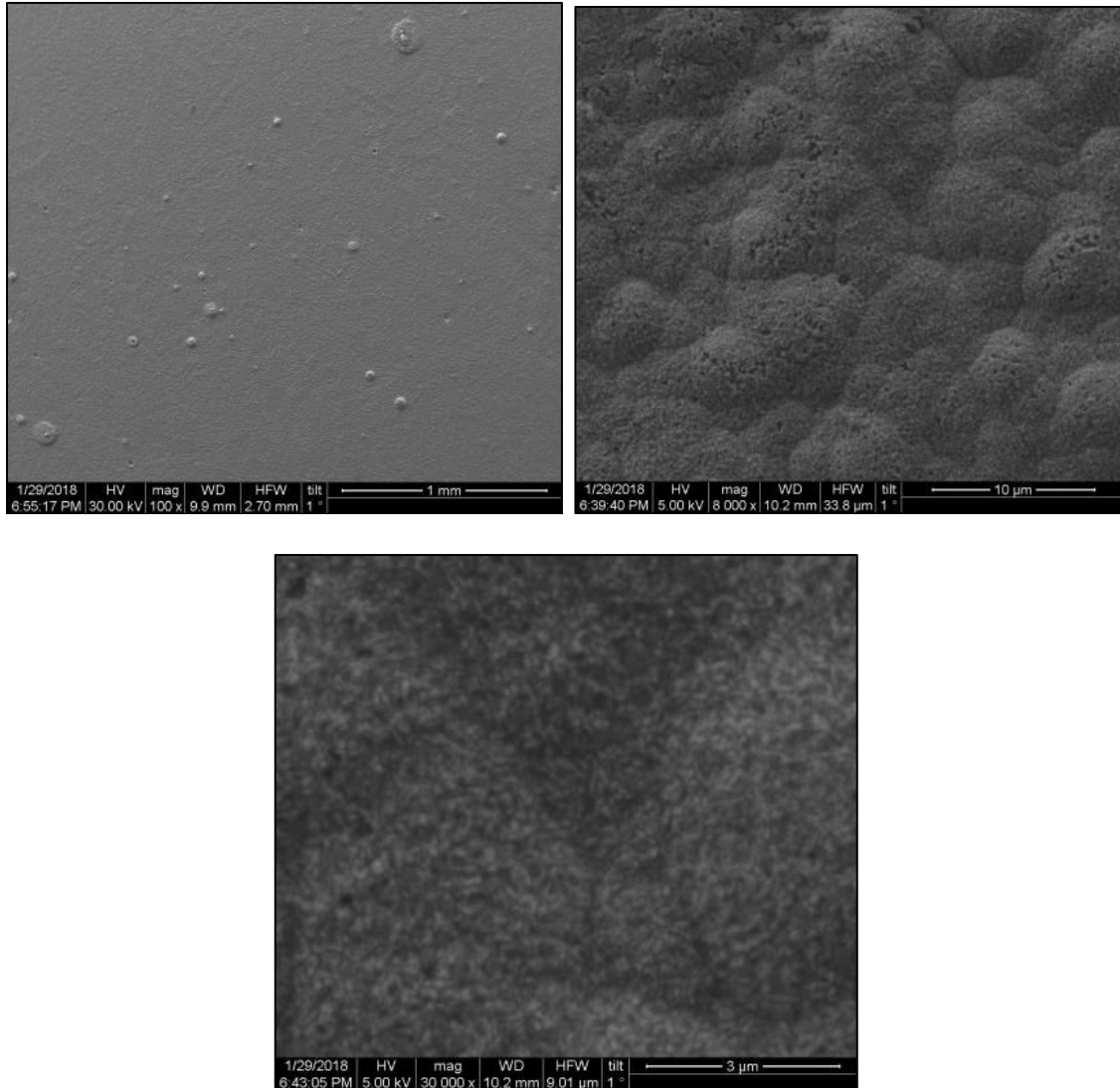


Εικόνα 6.22: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων B.1 έως B.3

Στα διαγράμματα XRD της Εικόνας 6.22 παρουσιάζονται οι κορυφές του CdSe με τα μεταλλοκένια (Fc, Cc, Nc) σε σύγκριση με το ανόργανο CdSe σε δυναμικό -1,0V. Πρόκειται για τα δοκίμια B.1 (CdSe-Fc- CdSe), B.2 (CdSe-Cc- CdSe), B.3 (CdSe-Nc- CdSe). Φαίνεται από το διάγραμμα ότι έχουμε κυβική δομή που σημαίνει ότι έχουμε απόθεση του σεληνιούχου καδμίου, καθώς και η δεύτερη και τρίτη κορυφή στο B.2. Επίσης διακρίνεται μια ελαφριά κορυφή άνθρακα (λόγω ύπαρξης των οργανικών ενώσεων μεταλλοκενίων) ενώ το υπόστρωμα τιτανίου δεν αναγράφεται κάτι που επιβεβαιώνει το ικανοποιητικό πάχος της επίστρωσης. Τέλος, διαπιστώνεται πως οι κορυφές των υβριδικών δοκιμίων είναι χαμηλότερες από το ανόργανο CdSe.

Δοκίμιο B.1

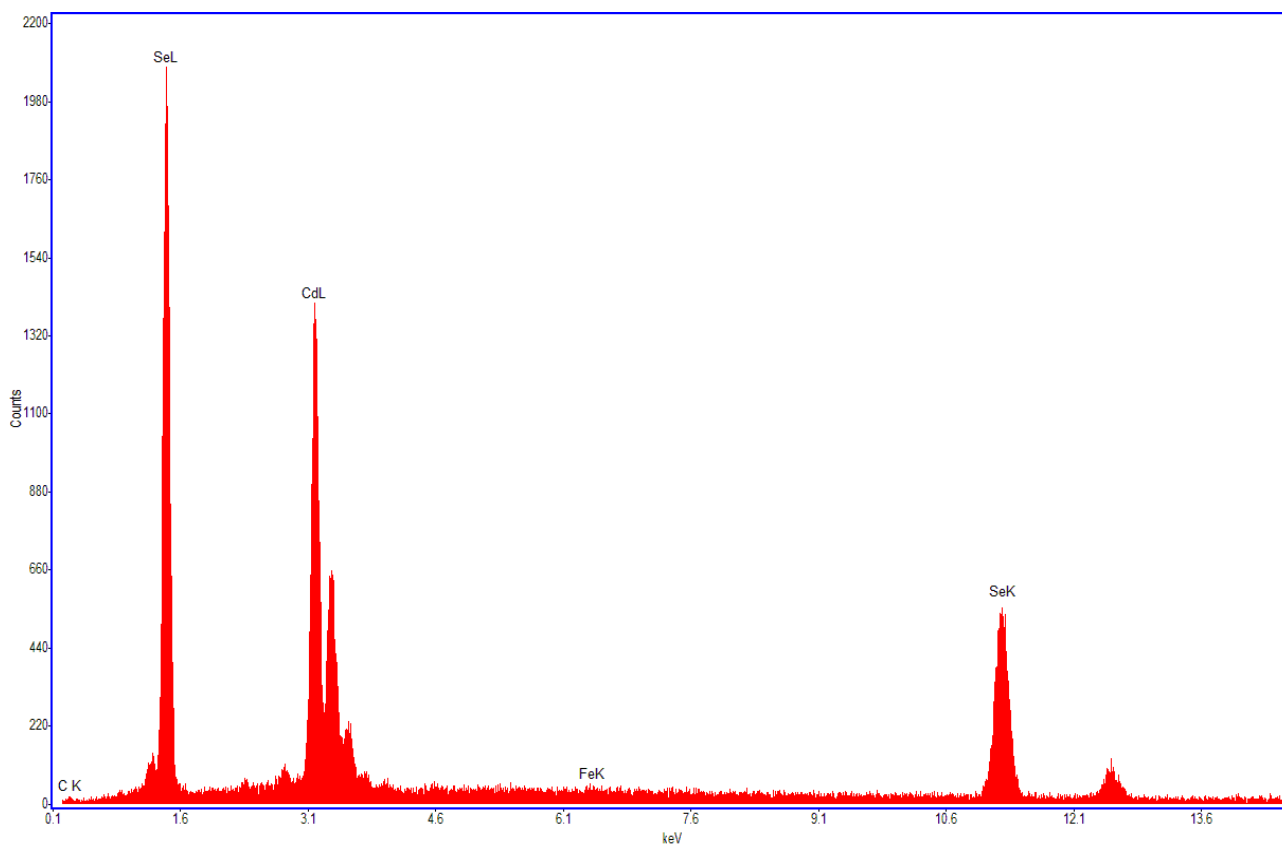
- **Μικρογραφίες SEM**



Εικόνα 6.23: Μικρογραφίες SEM του δείγματος B.1 (CdSe-Fc- CdSe σε $V=-1,0V$) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 8.000$, $\times 30.000$

Από τις μικρογραφίες (Εικόνα 6.23) παρατηρείται ότι το δοκίμιο B.1 παρουσιάζει μία αρκετά καλή ομοιογενή επιφάνεια, διαφοροποιημένη σε σχέση με τα δοκίμια της Α' Σειράς. Αυτό συμβαίνει ενδεχομένως λόγω της ανάπτυξης του στρώματος επί του φερροκενίου (Fc) και στην αλληλεπίδραση που έχει με αυτό. Επιπλέον παρατηρούνται σκούρες κηλίδες οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη οργανικού άνθρακα, παρ' όλο που δεν ανιχνεύεται η τιμή του καθώς είναι κάτω του ορίου ανίχνευσης.

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.24: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος του δείγματος B.1 (CdSe-Fc-CdSe σε V=-1,0 V)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

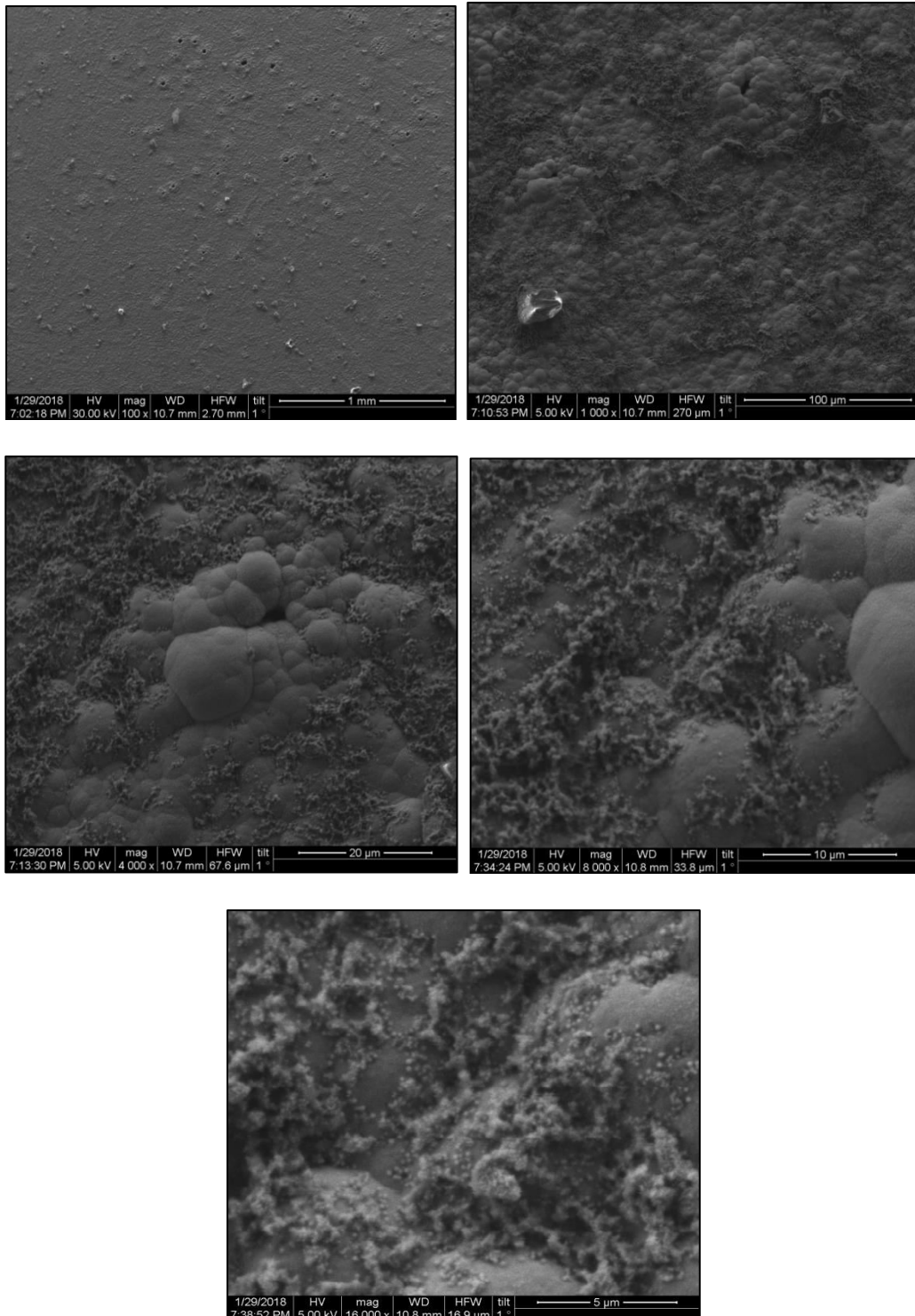
Πίνακας 6.7: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος B.1

Στοιχείο	Wt %	At %
Cd	48,32	39,64
Se	51,68	60,36

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση προκύπτει ότι και εδώ η αναλογία Cd-Se είναι καλή. Επιπλέον είναι σχεδόν μηδενική η περιεκτικότητα σε άνθρακα. Επίσης κορυφή του Ti δεν εντοπίζεται στο διάγραμμα, που σημαίνει πως το πάχος της επικάλυψης ήταν καλό και δεν εμφανίζεται το υπόστρωμα κατά τη μέτρηση.

Δοκίμιο Β.2

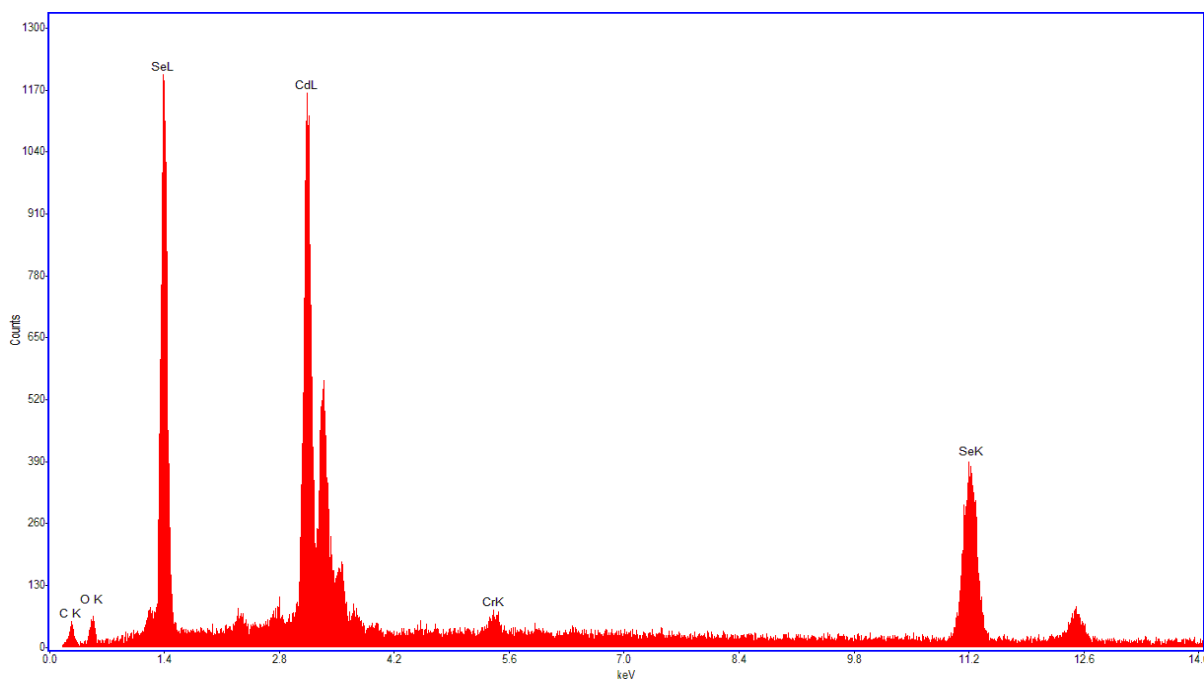
- **Μικρογραφίες SEM**



Εικόνα 6.25: Μικρογραφίες SEM του δείγματος Β.2 (CdSe-Cc- CdSe σε V=-1,0V) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 1.000$, $\times 4.000$, $\times 8.000$, $\times 16.000$

Στις μικρογραφίες SEM της Εικόνας 6.25 παρατηρείται σχετική ανομοιογένεια στην επιφάνεια του δοκιμίου Β.2. Επιπλέον παρατηρούνται σκούρες κηλίδες οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη συσσωματώσεων άνθρακα, κάτι που εντοπίζεται και στην συνέχεια στο διάγραμμα EDAX, αλλά και στη στοιχειακή ανάλυση.

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.26: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος του δείγματος Β.2 (CdSe-Cc-CdSe σε $V=-1,0V$)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

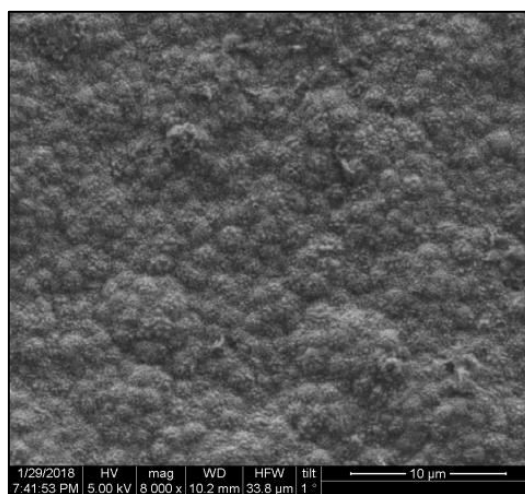
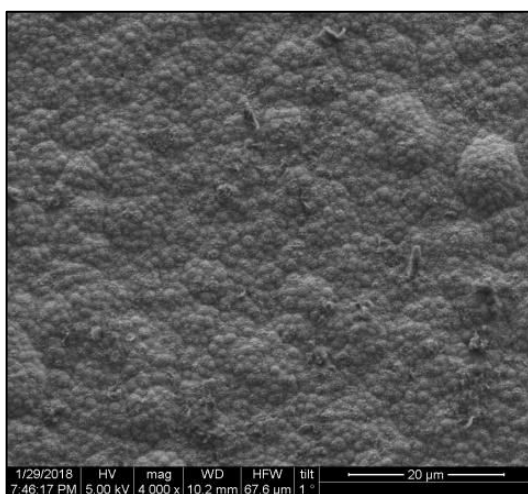
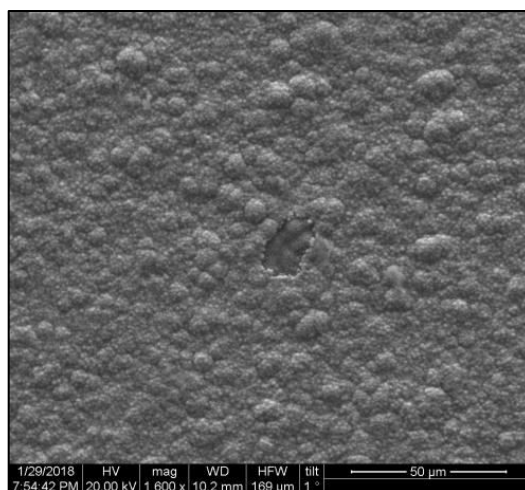
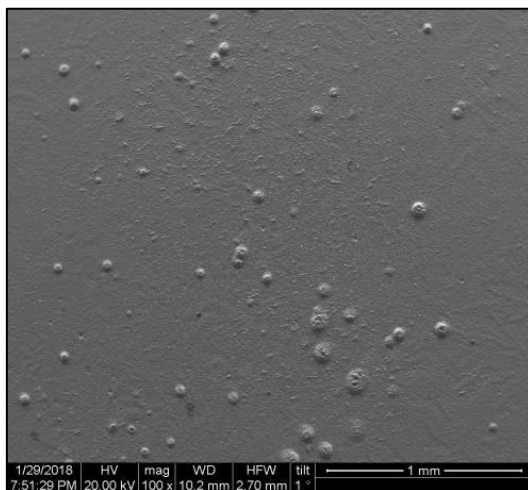
Πίνακας 6.8: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος Β.2

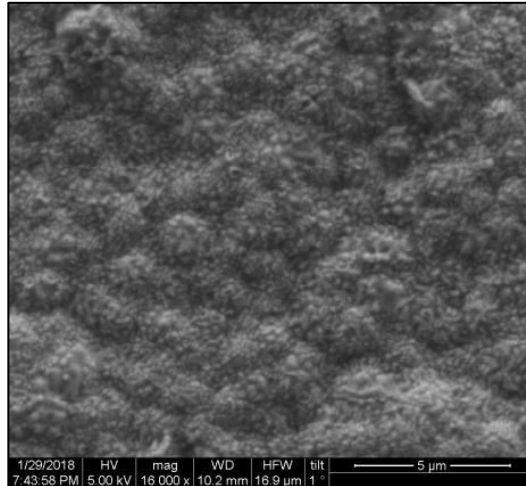
Στοιχείο	Wt %	At %
Cd	45,00	25,50
Se	44,25	31,49
C	9,56	44,72
Cr	1,20	1,29

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 6.26 και Πίνακας 6.8) προκύπτει ότι και εδώ η αναλογία Cd-Se είναι αρκετά καλή. Επιπλέον εμφανίζεται μικρό ποσοστό σε Cr και αρκετό σε άνθρακα. Επίσης, στο διάγραμμα δεν εντοπίζεται κορυφή του Ti, που σημαίνει πως το πάχος της επικάλυψης ήταν καλό και δεν εμφανίζεται το υπόστρωμα κατά τη μέτρηση.

Δοκίμιο Β.3

- *Μικρογραφίες SEM*

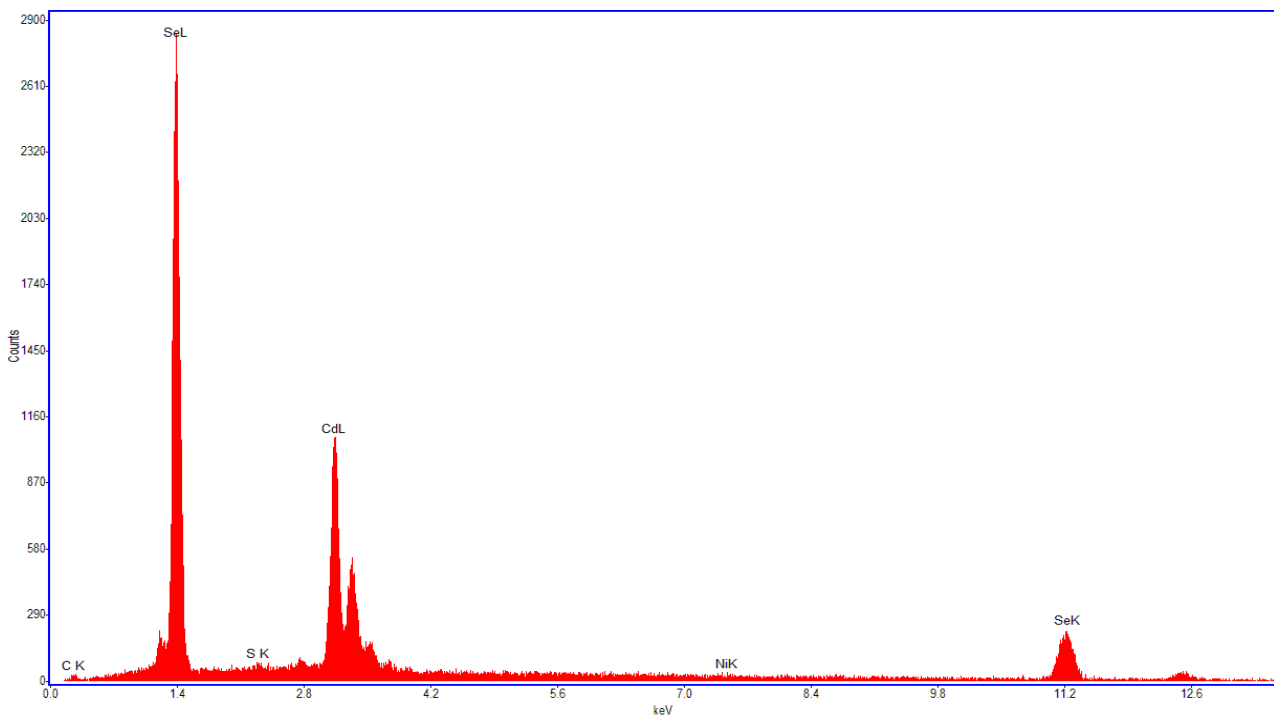




Εικόνα 6.27: Μικρογραφίες SEM του δείγματος B.3 (CdSe-Nc- CdSe σε $V=-1,0V$) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 1.000$, $\times 4.000$, $\times 8.000$, $\times 16.000$

Από τις μικρογραφίες της Εικόνας 6.27 παρατηρείται σχετική ανομοιογένεια στην επιφάνεια του δοκιμίου B.3 όπως και σε όλα τα δοκίμια της Σειράς B. Επιπλέον παρατηρούνται σκούρες κηλίδες οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη συσσωματώσεων άνθρακα, κάτι που εντοπίζεται και στην συνέχεια στο διάγραμμα EDAX, αλλά και στη στοιχειακή ανάλυση.

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.28: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος του δείγματος B.3 (CdSe-Nc- CdSe σε $V=-1,0 V$)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

Πίνακας 6.9: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος B.3

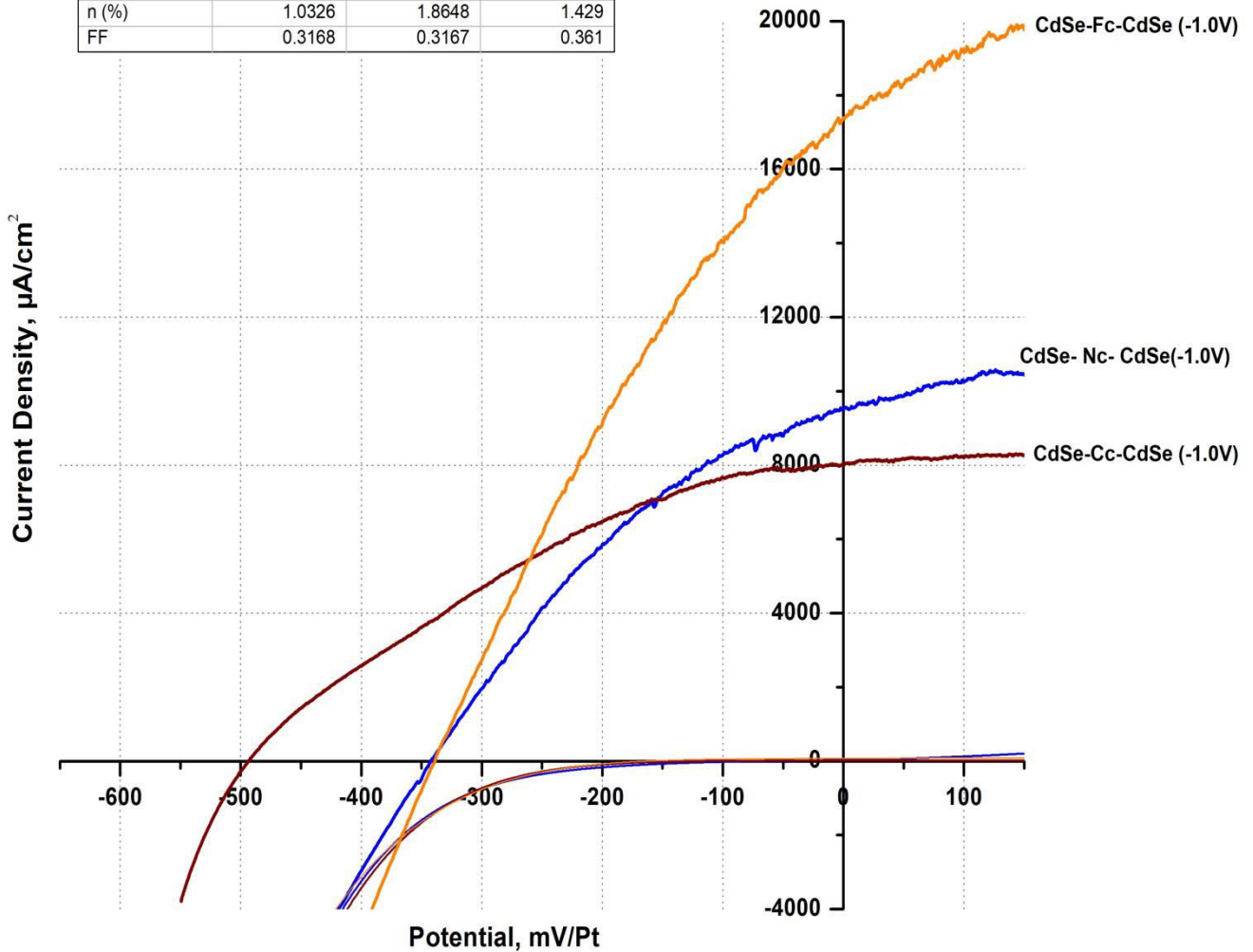
Στοιχείο	Wt %	At %
Cd	36,24	24.81
Se	80,85	59,29
C	2,38	15,22
Ni	0,53	0,69

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 6.28 και Πίνακας 6.9) προκύπτει ότι το Se είναι σχεδόν διπλάσιο από το Cd. Η περιεκτικότητα του άνθρακα είναι χαμηλή και πολύ μικρή η αντίστοιχη του νικελίου. Τέλος, δεν υπάρχει κορυφή για το τιτάνιο, γεγονός που υποδεικνύει ικανοποιητικό πάχος στρώματος.

- **Συγκεντρωτικό Διάγραμμα PEC της ΣΕΙΡΑΣ Β**

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται, συγκεντρωτικά οι καμπύλες πόλωσης όλων των δειγμάτων της ΣΕΙΡΑΣ Β με τα CdSe-Fc-CdSe (B.1) και CdSe-Cc-CdSe (B.2) και CdSe-Fc-CdSe (B.3) σε δυναμικό $V=-1,0V$ όπου ελήφθησαν οι συγκεκριμένες μετρήσεις καθώς και πίνακας με τα αποτελέσματα των μετρήσεων πόλωσης.

Sample	CdSe-Nc-CdSe	CdSe-Fc-CdSe	CdSe-Cc-CdSe
Voc (mV)	-342.41	-338.75	-493.62
Jsc ($\mu A\ cm^{-2}$)	9519.86	17381.52	8020.99
n (%)	1.0326	1.8648	1.429
FF	0.3168	0.3167	0.361



Εικόνα 6.29: Συγκεντρωτικό διάγραμμα PEC-Καμπύλες πόλωσης των δειγμάτων της σειράς Β υπό συνθήκες φωτισμού $1000W/m^2$ και σκότους

Αναγράφονται οι παράμετροι: πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης J_{sc} για $V = 0$ (η πυκνότητα ισούται με την ένταση του ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας I/A), η τάση ανοικτού κυκλώματος V_{oc} για J και $I = 0$, ο συντελεστής πλήρωσης **FF** (fill factor) και η απόδοση η .

6.4 ΤΡΙΤΗ ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ – ΣΕΙΡΑ Γ (Hybrid-ZnCdSe)

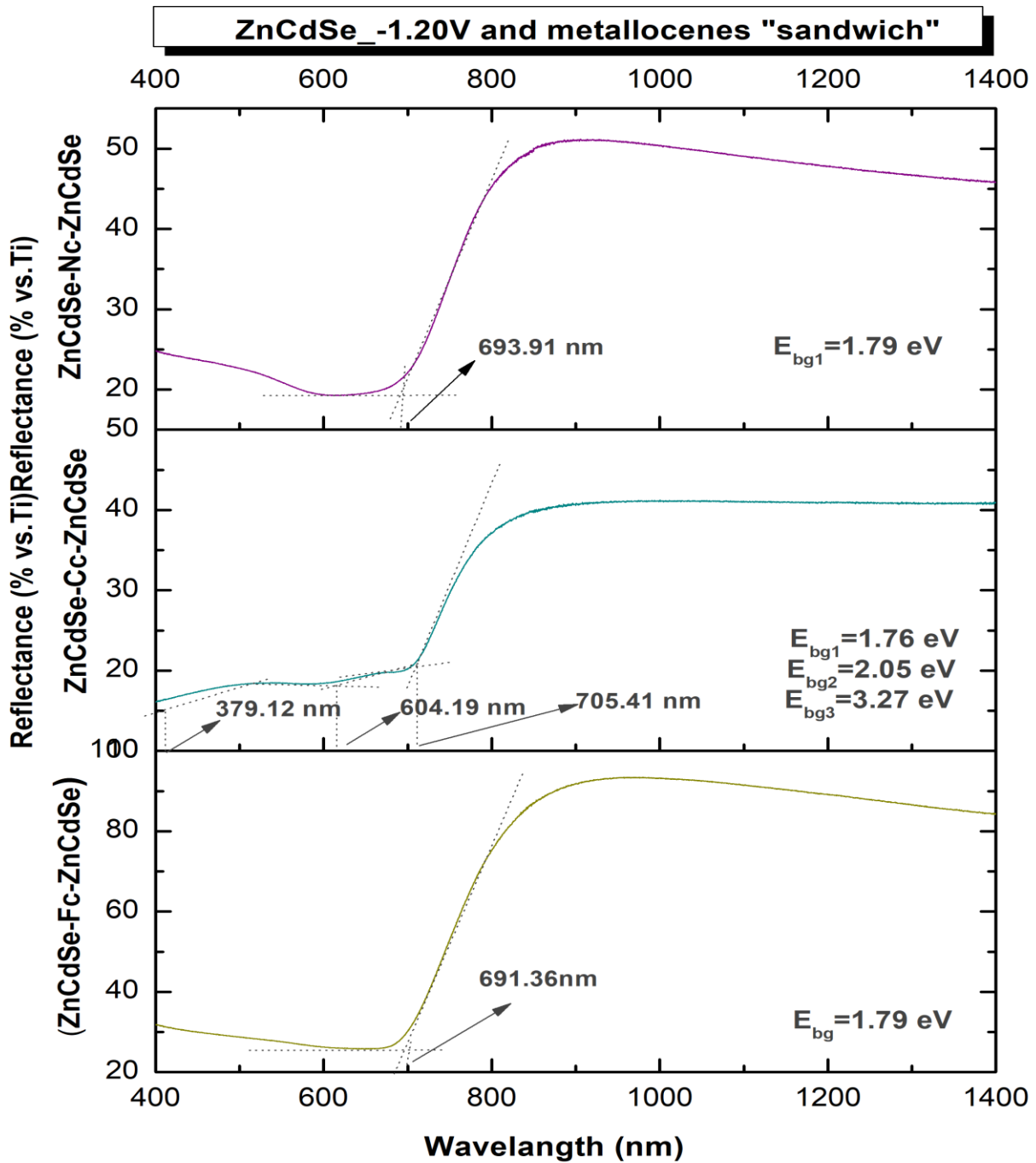
Η τρίτη σειρά δειγμάτων περιλαμβάνει υβριδικά συστήματα της μορφής ZnCdSe-Fc-ZnCdSe, ZnCdSe-Cc-ZnCdSe και ZnCdSe-Nc-ZnCdSe σε δυναμικά απόθεσης -1,2V και -1,25V.

Συνολικά παρασκευάστηκαν 6 δείγματα (Γ.1-Γ.6) της μορφής CdSe-Fc-CdSe, CdSe-Cc-CdSe, CdSe-Nc-CdSe (τύπου «sandwich»), ZnCdSe-Fc-ZnCdSe, ZnCdSe-Cc-ZnCdSe, ZnCdSe-Nc-ZnCdSe (τύπου «sandwich») στα παραπάνω δυναμικά. Το pH διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 2,2 και η θερμοκρασία στους 85°C καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης για όλα τα αποθέματα.

Με βάση τα δείγματα αναφοράς Α.2-Α.6 συμπεραίνουμε ότι το βέλτιστο ποσοστό ενσωμάτωσης του Zn είναι στα υψηλότερα δυναμικά και για τον λόγο αυτό επιδιώκουμε να επιλέξουμε τα δυναμικά -1,2V και -1,25V. Πιο συγκεκριμένα όπως είδαμε και στα δοκίμια της ΣΕΙΡΑΣ Α στο δυναμικό -1,21V το $x=0,19$ ενώ στο δυναμικό -1,30V το $x=0,40$.

Δοκίμια Γ.1-Γ6: ZnCdSe-Fc-ZnCdSe, ZnCdSe-Cc-ZnCdSe, ZnCdSe-Nc-ZnCdSe σε δυναμικά $V=-1,20V$ και $V=-1,25V$

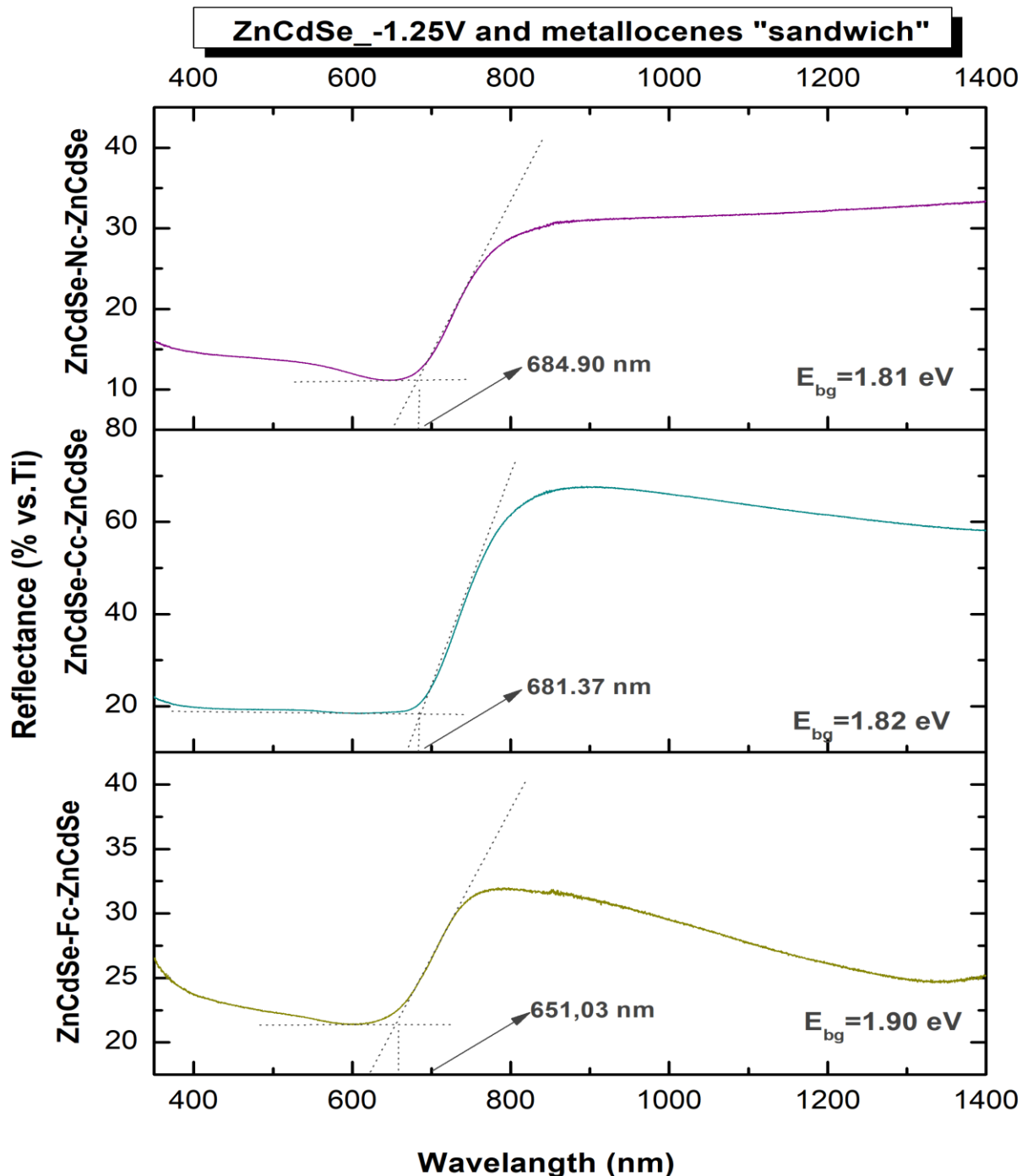
- Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου



Εικόνα 6.30: Φάσματα ανάκλασης των δειγμάτων Γ.1, Γ.3, Γ.5 σε δυναμικό $V = -1,20 \text{ V}$

Στα φάσματα ανάκλασης στην Εικόνα 6.30 παρατηρούμε ότι στην περίπτωση του δοκιμίου Γ.3 (ZnCdSe-Cc-ZnCdSe) εμφανίζονται τρεις μεταπτώσεις μία στα 1,76, η επόμενη στα 2,05 και η τρίτη στα 3,27 eV, αποτέλεσμα το οποίο θα μπορούσε

να δικαιολογήσει τη δημιουργία δύο νέων φάσεων. Αντίθετα, στα δοκίμια Γ.1 (ZnCdSe-Fc-ZnCdSe) και Γ.5 (ZnCdSe-Nc-ZnCdSe) έχουμε μια μετάπτωση ακριβώς στα 1,79 eV.



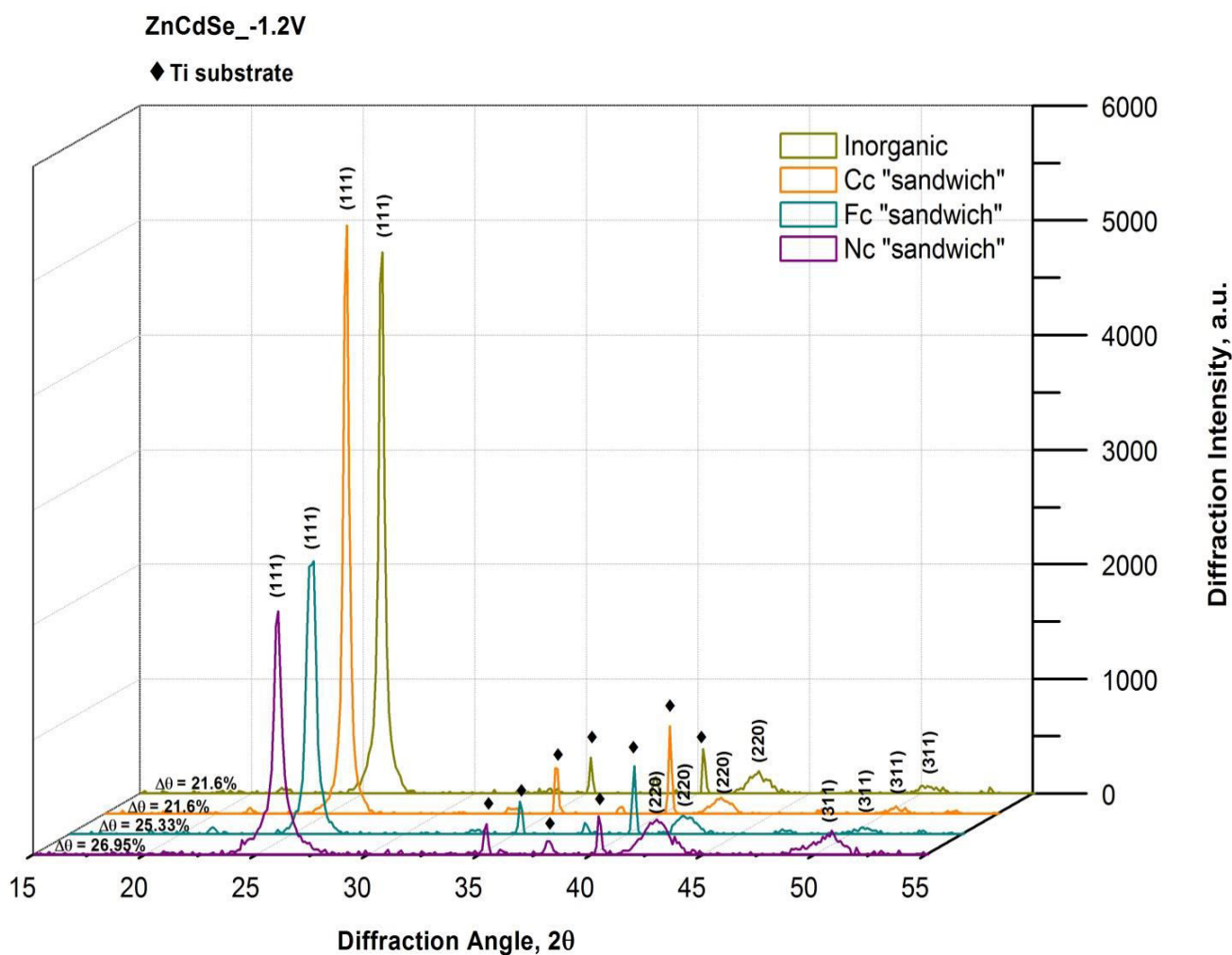
Εικόνα 6.31: Φάσματα ανάκλασης των δειγμάτων σε δυναμικό $V=-1,25$ V

Όπως βλέπουμε όλα τα δοκίμια Γ.2, (ZnCdSe-Fc-ZnCdSe) Γ.4 (ZnCdSe-Cc-ZnCdSe) και Γ.6 (ZnCdSe-Nc-ZnCdSe) παρουσιάζουν μία μετάπτωση. Η τιμή του

ενεργειακού διακένου είναι 1,90 eV στα 659,10nm για το Γ.2, 1,82 eV στα 681,37 nm για το Γ.4 και 1,81 στα 684,90 για το Γ.6 αντίστοιχα (Εικόνα 6.31).

Δοκίμια Γ.1-Γ6: ZnCdSe-Fc, ZnCdSe-Cc, ZnCdSe-Nc σε δυναμικά V=-1,20V και V=-1,25V

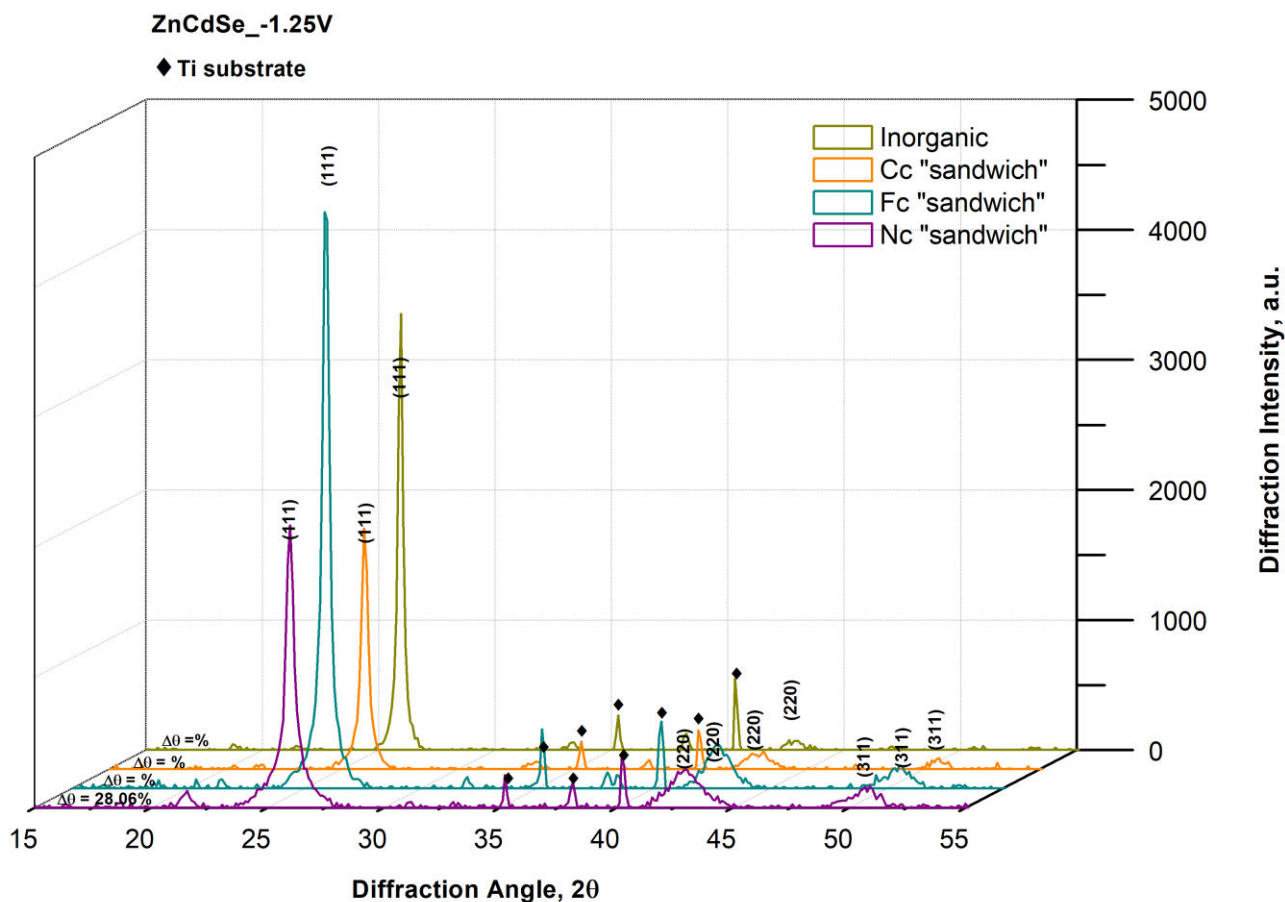
• **Διάγραμμα XRD**



Εικόνα 6.32: Συνοπτικό διάγραμμα XRD των δειγμάτων ZnCdSe-Fc-ZnCdSe, ZnCdSe-Cc-ZnCdSe, ZnCdSe-Nc-ZnCdSe («sandwich») σε δυναμικό V=-1,20 V

Στα διαγράμματα XRD της Εικόνας 6.32 παρουσιάζονται οι κορυφές του ZnCdSe με τα μεταλλοκένια (Fc, Cc, Nc) σε σύγκριση με το ανόργανο ZnCdSe σε δυναμικό -1,20V. Πρόκειται για τα δοκίμια Γ.1 (ZnCdSe-Fc- ZnCdSe), Γ.3 (ZnCdSe-Cc- ZnCdSe), και Γ.5(ZnCdSe-Nc- ZnCdSe). Διαπιστώνεται ότι έχουμε και εδώ κυβική δομή που σημαίνει ότι έχουμε απόθεση του σεληνιούχου καδμίου,

καθώς και η δεύτερη και τρίτη κορυφή σε όλα τα δοκίμια. Επίσης διακρίνεται παντού μια κορυφή του άνθρακα ενώ το κορυφές του τιτανίου δεν αναγράφονται, κάτι που επιβεβαιώνει το ικανοποιητικό πάχος της επίστρωσης. Τέλος, παρατηρούμε ότι η κορυφή του δοκιμίου Γ.3 ξεχωρίζει ($\Delta\theta=21,6\%$) και μάλιστα είναι υψηλότερη από αυτή του ανόργανου ZnCdSe, σε αντίθεση με τις κορυφές των υπόλοιπων υβριδικών δοκιμίων οι οποίες είναι αρκετά χαμηλότερες.



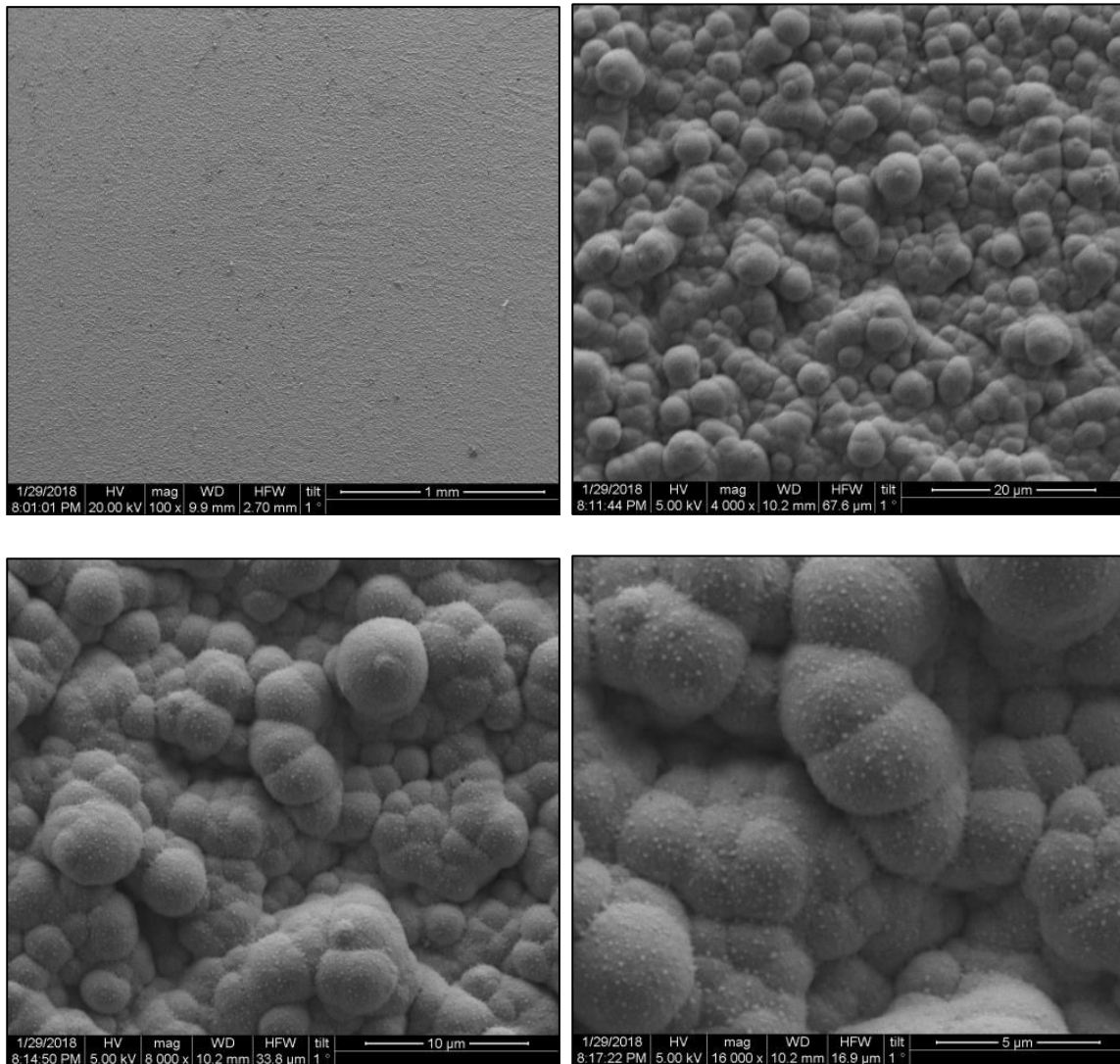
Εικόνα 6.33: Συνοπτικό διάγραμμα XRD των δειγμάτων ZnCdSe-Fc- ZnCdSe, ZnCdSe-Cc- ZnCdSe, ZnCdSe-Nc - ZnCdSe («sandwich») σε δυναμικό V=-1,25 V

Στα διαγράμματα XRD της Εικόνας 6.33 παρουσιάζονται οι κορυφές του ZnCdSe με τα μεταλλοκένια (Fc, Cc, Nc) σε σύγκριση με το ανόργανο ZnCdSe σε δυναμικό -1,25V. Πρόκειται για τα δοκίμια Γ.2 (ZnCdSe-Fc- ZnCdSe) Γ.4 (ZnCdSe-Cc- ZnCdSe) και Γ.4 (ZnCdSe-Cc- ZnCdSe). Φαίνεται και εδώ ότι έχουμε κυβική δομή και άρα απόθεση του σεληνιούχου καδμίου, όπως και η δεύτερη και τρίτη κορυφή σε όλα τα δοκίμια. Επίσης διακρίνεται στο δοκίμιο Γ.2 η κορυφή του Cd ενώ κορυφές τιτανίου δεν σημειώνονται πουθενά κάτι που επιβεβαιώνει το ικανοποιητικό πάχος της επίστρωσης.

Τέλος, παρατηρούμε ότι η κορυφή του δοκιμίου Γ.2 ξεχωρίζει ($\Delta\theta=25,3\%$) και μάλιστα είναι υψηλότερη από αυτή του ανόργανου ZnCdSe, σε αντίθεση με τις κορυφές των άλλων δύο δοκιμίων που είναι αρκετά χαμηλότερες.

Δοκίμιο Γ.1: ZnCdSe-Fc-ZnCdSe σε V=-1,20V

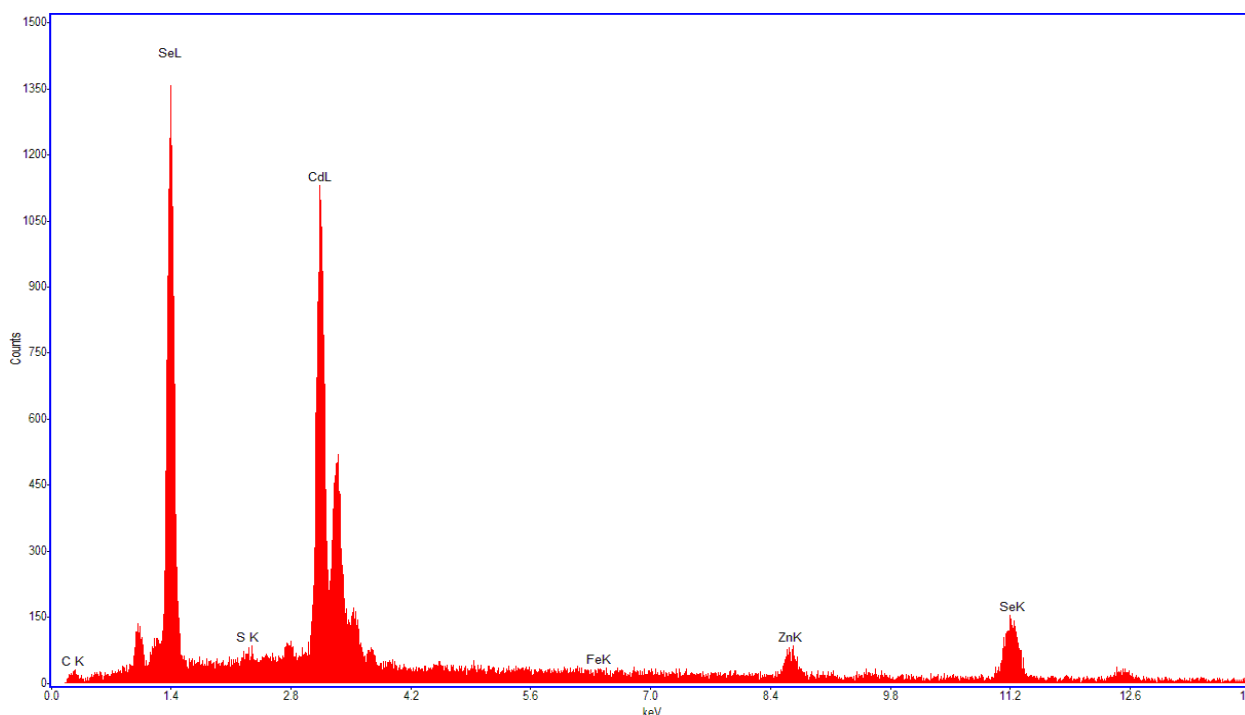
- **Μικρογραφίες SEM**



Εικόνα 6.34: Μικρογραφίες SEM του δείγματος Γ.1 (ZnCdSe-Fc-ZnCdSe σε V=-1,20V) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 4.000$, $\times 8.000$, $\times 16.000$

Από τις μικρογραφίες παρατηρείται ότι το δοκίμιο Γ.1 παρουσιάζει μία αρκετά καλή ομοιογενή επιφάνεια, με ομοιόμορφη κοκκώδη μορφολογία μικρών σφαιριδίων. Η μορφολογία του προσομοιάζει με τα ανόργανα δοκίμια ZnCdSe της Σειράς Α.

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.35: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος Γ.1 (ZnCdSe-Fc-ZnCdSe σε $V=-1,20$ V)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

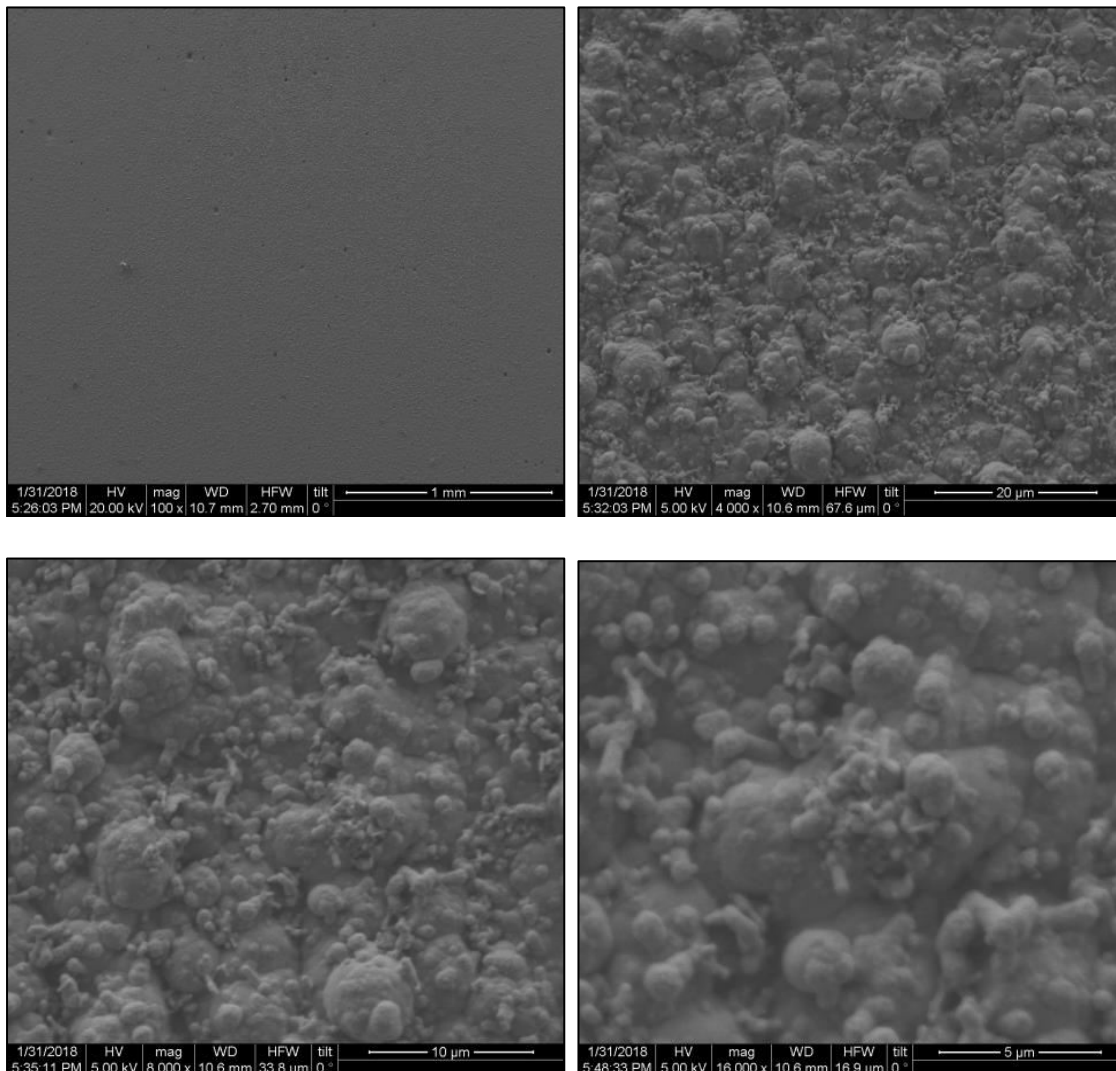
Πίνακας 6.10: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος Γ.1

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	6,26	7,33
Cd	44,09	30,01
Se	46,95	45,49
C	2,7	17,17

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 6.35 και Πίνακας 6.10) προκύπτει ότι η αναλογία (Zn,Cd)-Se είναι σχετικά καλή. Η περιεκτικότητα του άνθρακα είναι όπως χαμηλή, ενώ δεν υπάρχει κορυφή για το τιτάνιο, γεγονός που υποδεικνύει ικανοποιητικό πάχος στρώματος. Τέλος, από τις παραπάνω μετρήσεις μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό ενσωμάτωσης του Zn, από την τιμή του x , η οποία για στο δυναμικό -1.20 είναι $x=0.20$ (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ).

Δοκίμιο Γ.2: ZnCdSe-Fc-ZnCdSe σε V=-1,25V

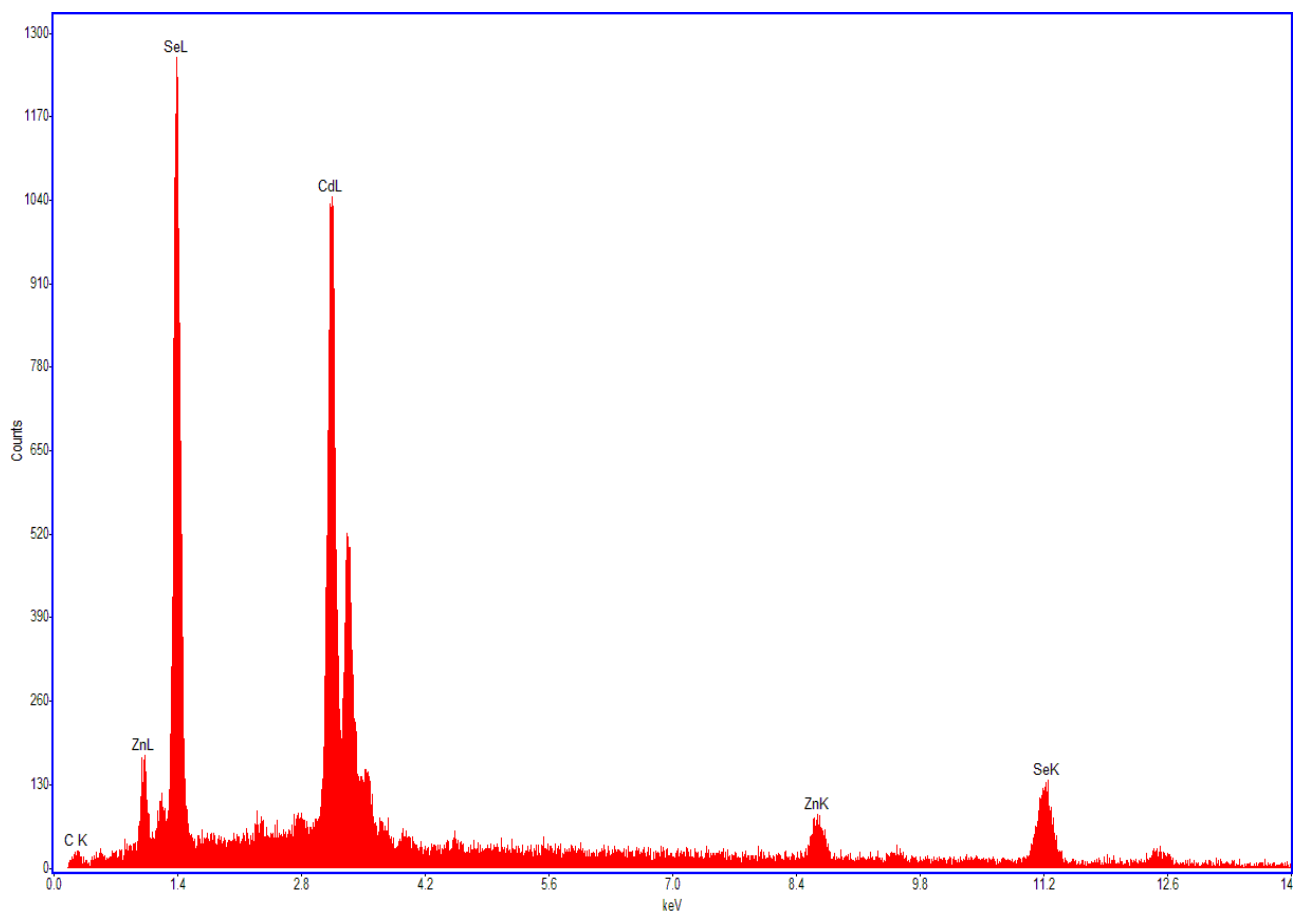
- **Μικρογραφίες SEM**



Εικόνα 6.36: Μικρογραφίες SEM του δείγματος Γ.2 (ZnCdSe-Fc-ZnCdSe σε V=-1,25V) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 4.000$, $\times 8.000$, $\times 16.000$

Από τις μικρογραφίες της Εικόνας 6.36 παρατηρείται ότι το δοκίμιο Γ.2 παρουσιάζει μία αρκετά καλή ομοιογενή επιφάνεια, διαφοροποιημένη σε σχέση με τα ανόργανα δοκίμια στο αντίστοιχο δυναμικό. Αυτό συμβαίνει ενδεχομένως λόγω της ανάπτυξης του στρώματος επί του φερροκενίου (Fc) και στην αλληλεπίδραση που έχει με αυτό. Επιπλέον παρατηρούνται σκούρες κηλίδες οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη άνθρακα, παρόλο που ανιχνεύεται με χαμηλή περιεκτικότητα.

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.37: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος Γ.2 (ZnCdSe-Fc-ZnCdSe σε V=-1,25 V)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

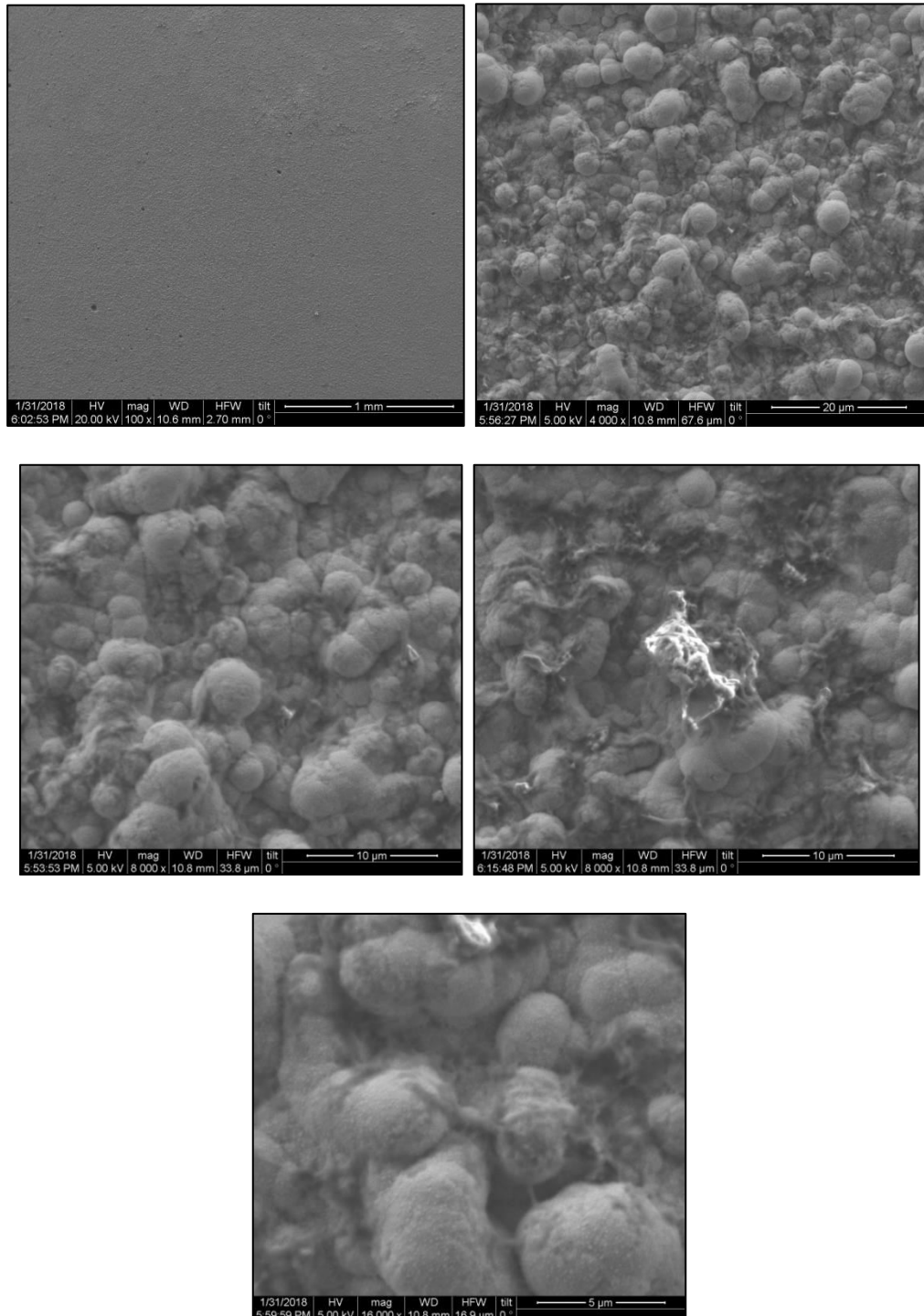
Πίνακας 6.11: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος Γ.2

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	6,26	7,33
Cd	44,09	30,01
Se	46,95	45,49
C	2,52	16,25

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 6.37 και Πίνακας 6.11) προκύπτει ότι η αναλογία (Zn,Cd)-Se είναι σχετικά καλή. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα χαμηλή και δεν ανιχνεύεται τιτάνιο, γεγονός που υποδεικνύει ικανοποιητικό πάχος στρώματος. Τέλος, από τις παραπάνω μετρήσεις μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό ενσωμάτωσης του Zn, από την τιμή του x, η οποία για στο δυναμικό -1.0 είναι x=0.22 (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ).

Δοκίμιο Γ.3: ZnCdSe-Cc-ZnCdSe σε V=-1,20V

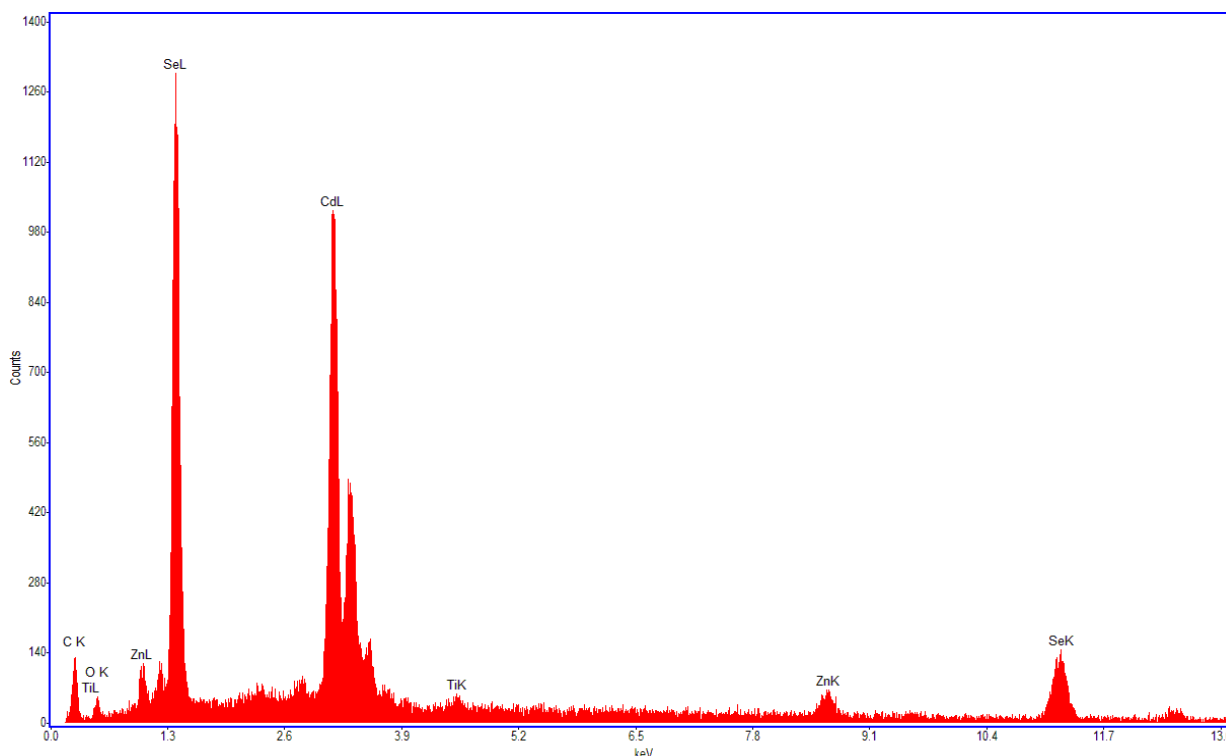
- **Μικρογραφίες SEM**



Εικόνα 6.38: Μικρογραφίες SEM του δείγματος Γ.3 (ZnCdSe-Cc-ZnCdSe σε V=-1,20V) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 4.000$, $\times 8.000$, area $\times 8.000$, area_1 $\times 8.000$, $\times 16.000$

Από τις μικρογραφίες της Εικόνας 6.38 παρατηρείται ότι το δοκίμιο Γ.3 παρουσιάζει μία αρκετά καλή ομοιογενή επιφάνεια, διαφοροποιημένη σε σχέση με τα ανόργανα δοκίμια στο αντίστοιχο δυναμικό. Αυτό συμβαίνει ενδεχομένως λόγω της ανάπτυξης του στρώματος επί του φερροκενίου (Fc) και στην αλληλεπίδραση που έχει με αυτό. Επιπλέον παρατηρούνται σκούρες κηλίδες οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη άνθρακα.

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.39: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος Γ.3 (ZnCdSe-Cc-ZnCdSe σε V=-1,20 V)

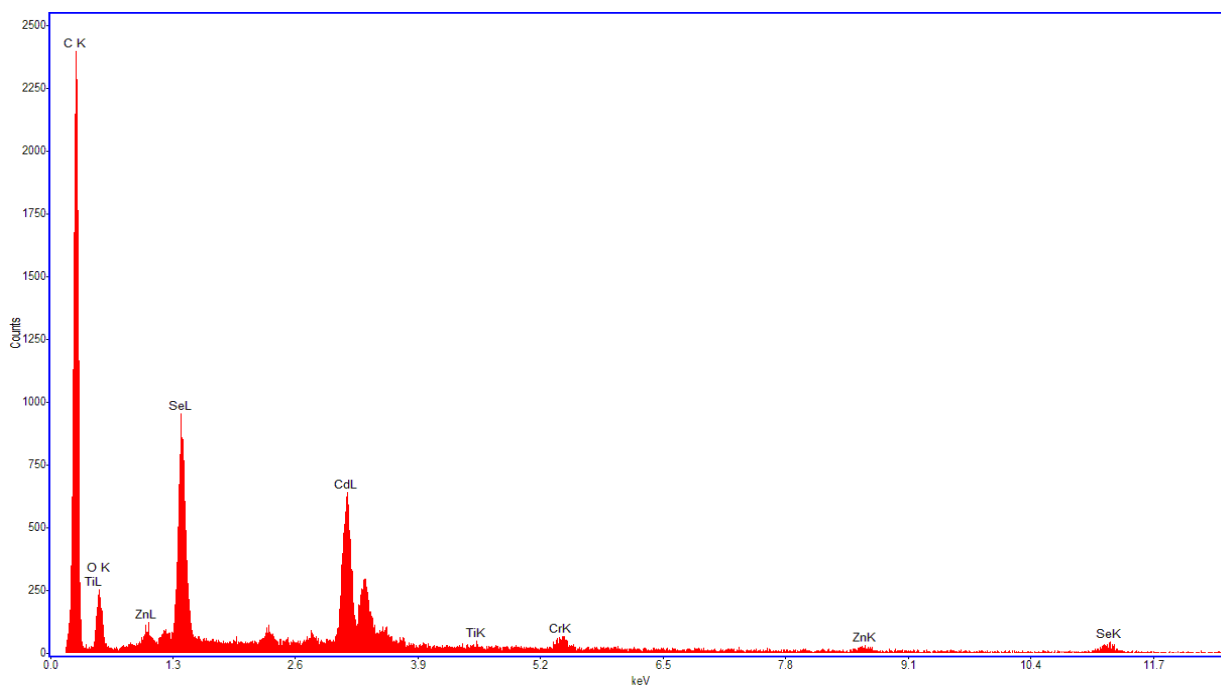
Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

Πίνακας 6.13: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος Γ.3

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	4,81	3,47
Cd	38,28	16,05
Se	42,46	25,33
C	12,9	50,59

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση (Area a) (Εικόνα 6.48 και

Πίνακας 6.14) προκύπτει ότι και εδώ η αναλογία (Zn,Cd)-Se είναι καλή. Επίσης, Παρατηρούμε σημαντική αύξηση στην περιεκτικότητα σε άνθρακα. Επίσης η κορυφή του Ti που εντοπίζεται στο διάγραμμα είναι πολύ μικρή, σε βαθμό που δεν ανιχνεύεται στην στοιχειακή ανάλυση, που σημαίνει πως το πάχος της επικάλυψης ήταν ικανοποιητικό. Τέλος, από τις παραπάνω μετρήσεις μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό ενσωμάτωσης του Zn, από την τιμή του χ , η οποία για στο δυναμικό -1.0 είναι $\chi=0.18$ (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ).



Εικόνα 6.40: Ανάλυση EDAX και στην επιφάνεια του δείγματος Γ.3 Spot Cc (ZnCdSe-Cc-ZnCdSe σε $V=-1,20$ V)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

Πίνακας 6.14: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος Γ.3 Spot Cc

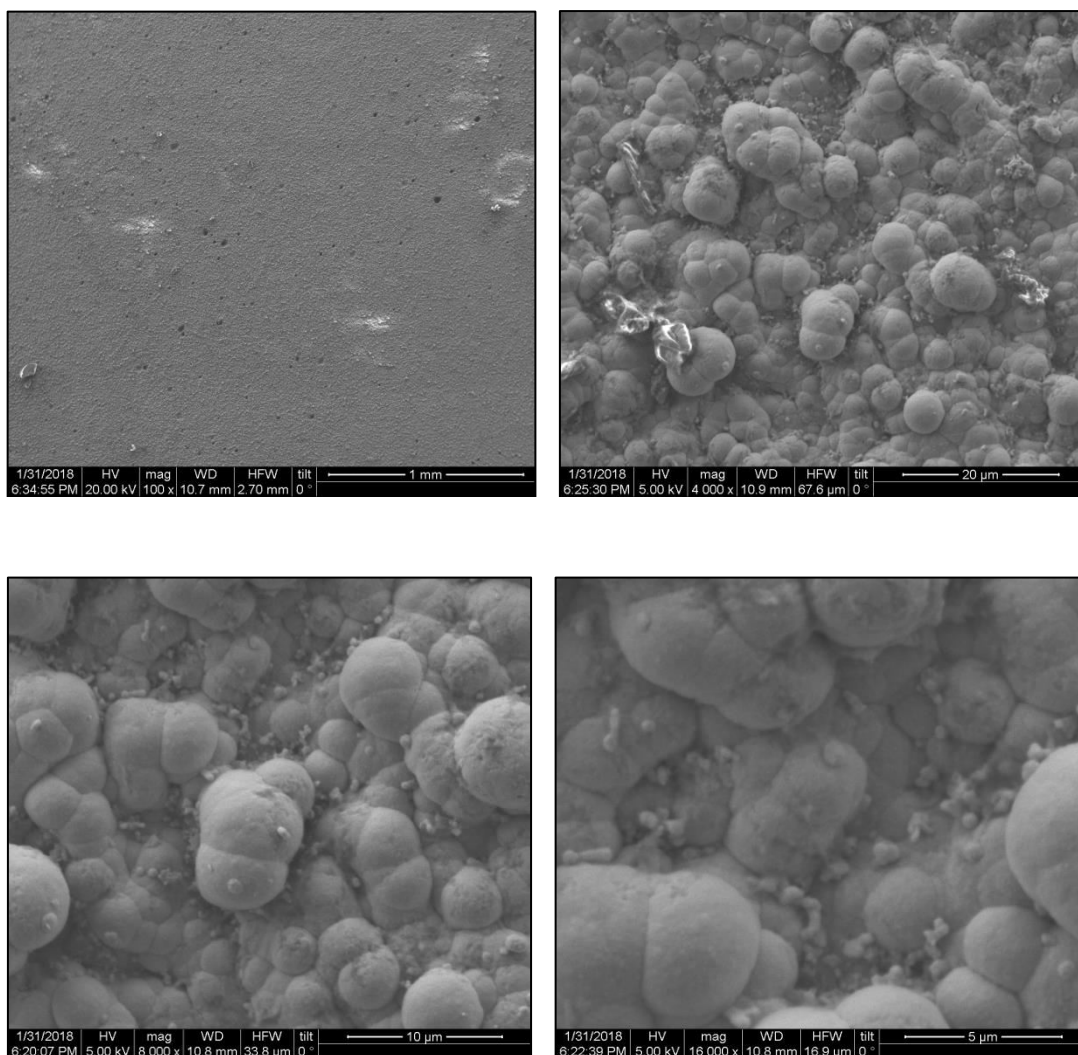
Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	1,55	0,38
Cd	14,5	2,04
Se	8,54	1,71
C	66,76	88,07

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή spot ανάλυση (Area a) (Εικόνα 6.40 και Πίνακας 6.14) προκύπτει ότι και εδώ η αναλογία Cd-Se είναι καλή αν και σε χαμηλές τιμές. Η υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα αποδεικνύει τον σχηματισμό του υβριδικού συστήματος. Επίσης η κορυφή του Ti που εντοπίζεται στο

διάγραμμα είναι πολύ σε τέτοιο βαθμό που δεν εντοπίζεται στην στοιχειακή ανάλυση, που σημαίνει πως το πάχος της επικάλυψης ήταν σχετικά ικανοποιητικό.

Δοκίμιο Γ.4: ZnCdSe-Cc-ZnCdSe σε V=-1,25V

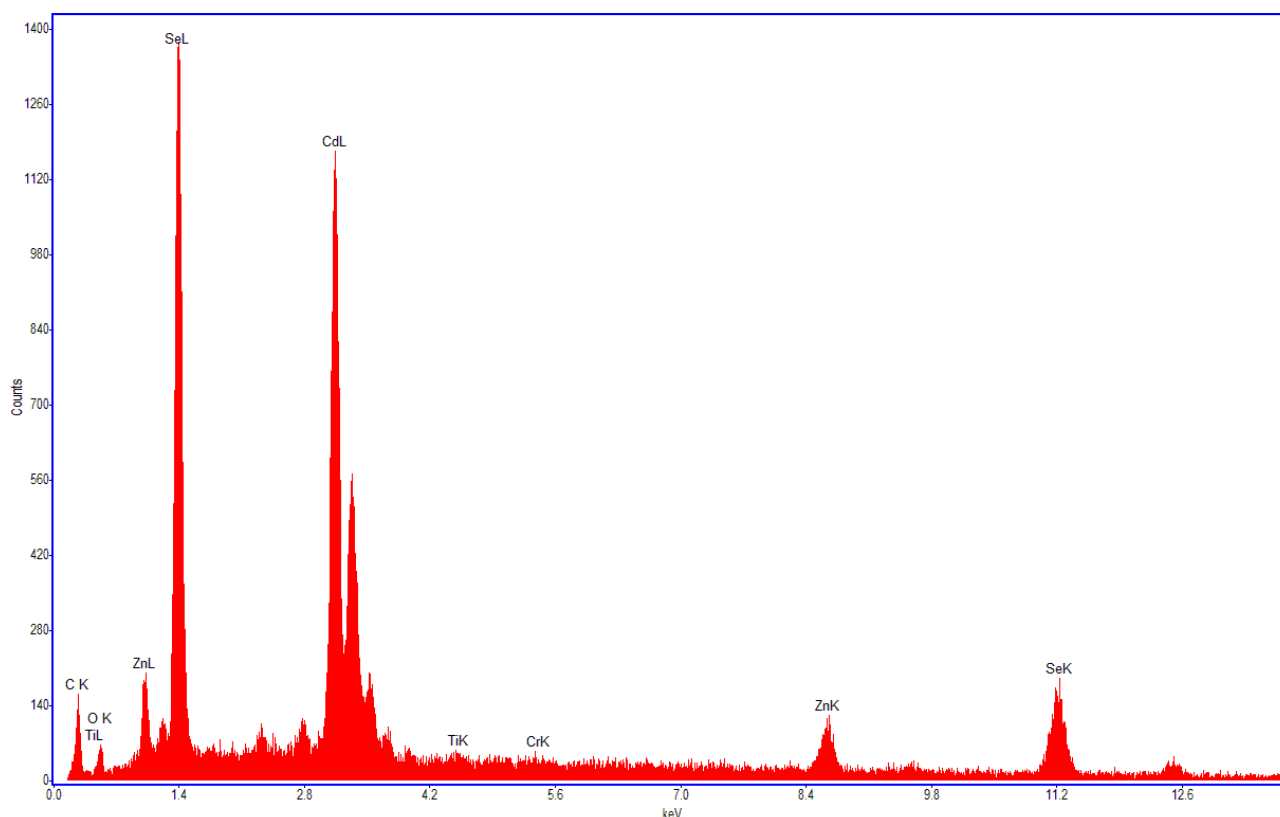
- **Μικρογραφίες SEM**



Εικόνα 6.41: Μικρογραφίες SEM του δείγματος Γ.4 (ZnCdSe-Cc-ZnCdSe σε V=-1,25V) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 4.000$, $\times 8.000$, $\times 16.000$

Από τις μικρογραφίες στο SEM (Εικόνα 6.51) παρατηρείται και για το δοκίμιο Γ.4 μια ιδιαίτερως διαφοροποιημένη μορφολογία επιφάνεια, σε σχέση με τα ανόργανα δοκίμια στο αντίστοιχο δυναμικό. Αυτό συμβαίνει ενδεχομένως λόγω της ανάπτυξης του στρώματος επί του χρωμοκενίου (Cc) και στην αλληλεπίδραση που έχει με αυτό. Επιπλέον παρατηρούνται σκούρες κηλίδες οι οποίες και εδώ υποδηλώνουν την ύπαρξη άνθρακα όπως θα δούμε και στην ανάλυση EDAX.

- **Διάγραμμα EDAX**



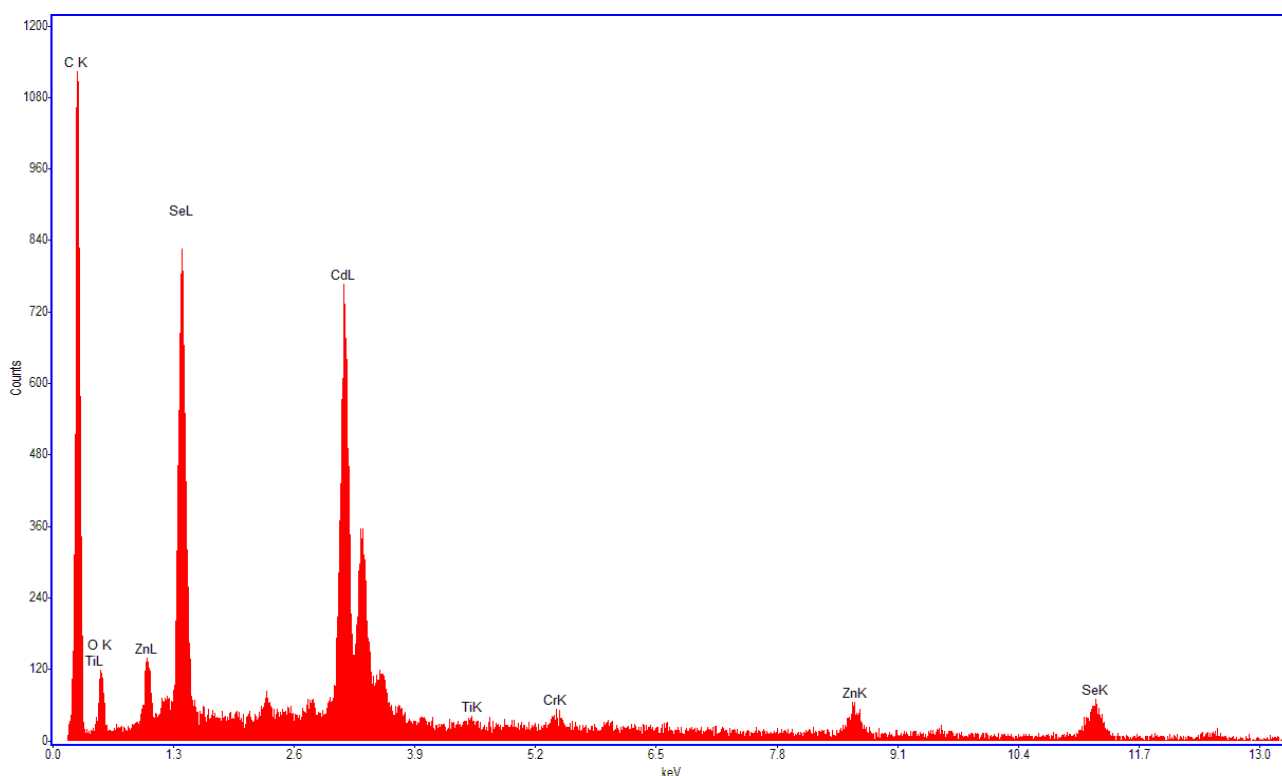
Εικόνα 6.42: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος Γ.4 (ZnCdSe-Cc-ZnCdSe σε V=-1,25 V)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

Πίνακας 6.15: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος Γ.4

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	7,05	5,14
Cd	36,61	15,54
Se	42,01	25,38
C	12,04	47,8

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 6.42 και Πίνακας 6.15) προκύπτει ότι η αναλογία (Zn,Cd)-Se και Zn είναι σχετικά καλή. Παρατηρούμε σχετικά αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα. Επίσης η κορυφή του Ti που εντοπίζεται στο διάγραμμα είναι πολύ μικρή και δεν ανιχνεύεται στη στοιχειακή ανάλυση. Τέλος, από τις παραπάνω μετρήσεις μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό ενσωμάτωσης του Zn, από την τιμή του x, η οποία για στο δυναμικό -1.0 είναι $x=0.25$ (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ).



Εικόνα 6.43: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος Γ.4 Spot Cc (ZnCdSe-Cc-ZnCdSe σε $V=-1,25\text{ V}$)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

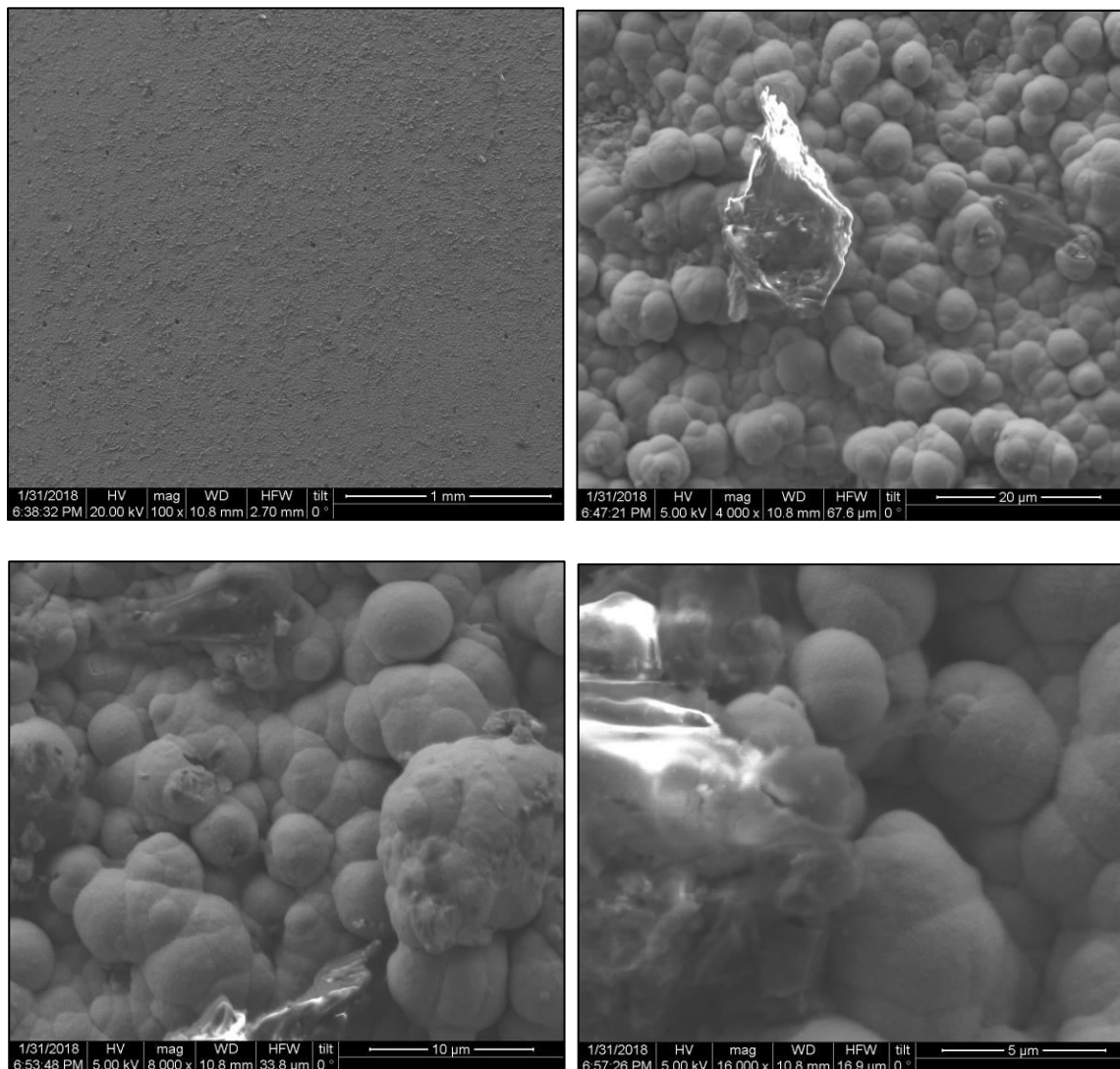
Πίνακας 6.16: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος Γ.3 Spot Cc

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	3,84	1,13
Cd	20,58	3,53
Se	17,23	4,21
C	53,55	85,97

Από το διάγραμμα EDAX και την spot ανάλυση (Area a) (Εικόνα 6.43 και Πίνακας 6.16) αποδεικνύεται και εδώ η δημιουργία του υβριδικού συστήματος.

Δοκίμιο Γ.5: ZnCdSe-Nc-ZnCdSe σε V=-1,20V

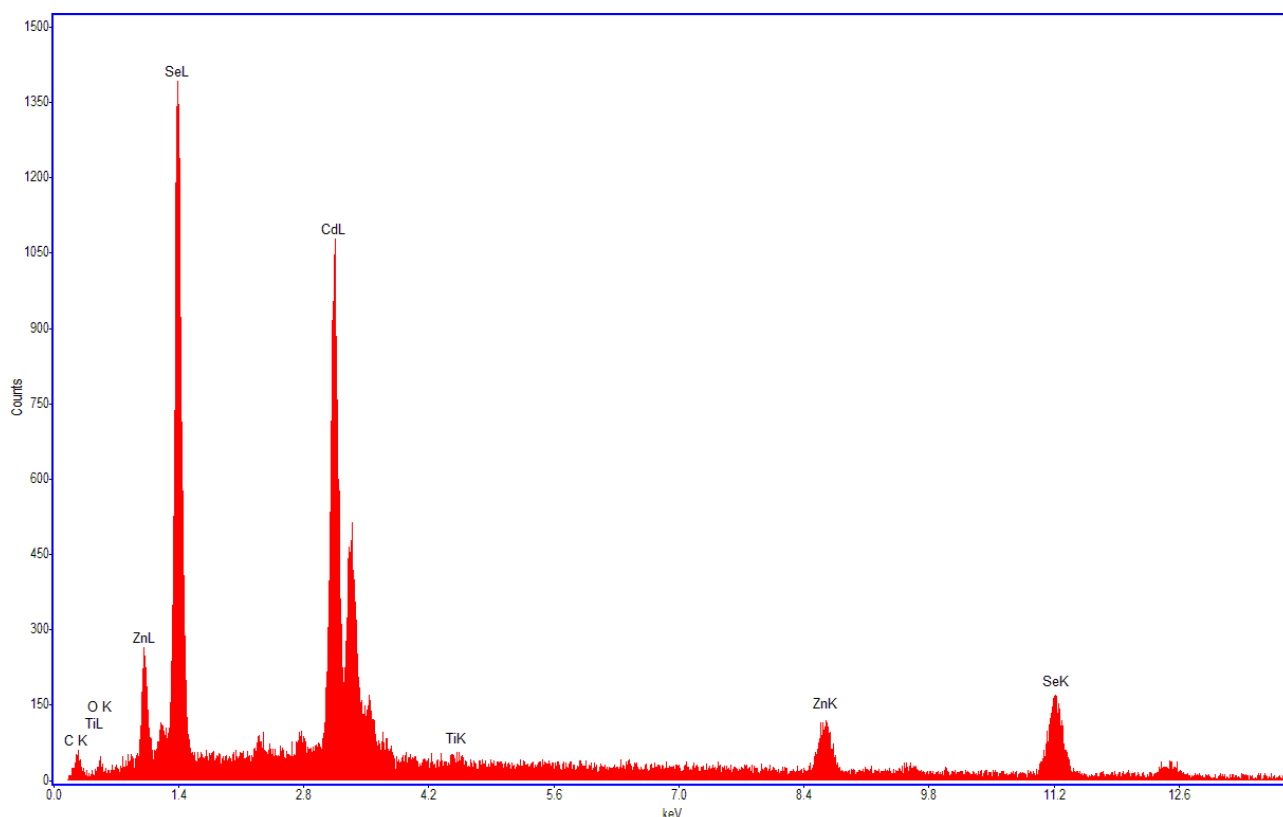
- **Μικρογραφίες SEM**



Εικόνα 6.44: Μικρογραφίες SEM του δείγματος Γ.5 (ZnCdSe-Nc-ZnCdSe σε V=-1,20V) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 4.000$, $\times 8.000$, $\times 16.000$

Από τις μικρογραφίες της Εικόνας 6.44 παρατηρείται ότι το δοκίμιο Γ.5 παρουσιάζει και αυτό μία διαφοροποιημένη επιφάνεια όπως και τα υπόλοιπα δοκίμια αυτής της Σειράς Γ, ενδεχομένως λόγω της ανάπτυξης του στρώματος επί του νικελοκενίου (Nc) και στην αλληλεπίδραση που έχει με αυτό. Επιπλέον παρατηρούνται και εδώ σκούρες κηλίδες, οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη άνθρακα.

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.45: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος Γ.5 (ZnCdSe-Nc-ZnCdSe σε V=-1,20 V)

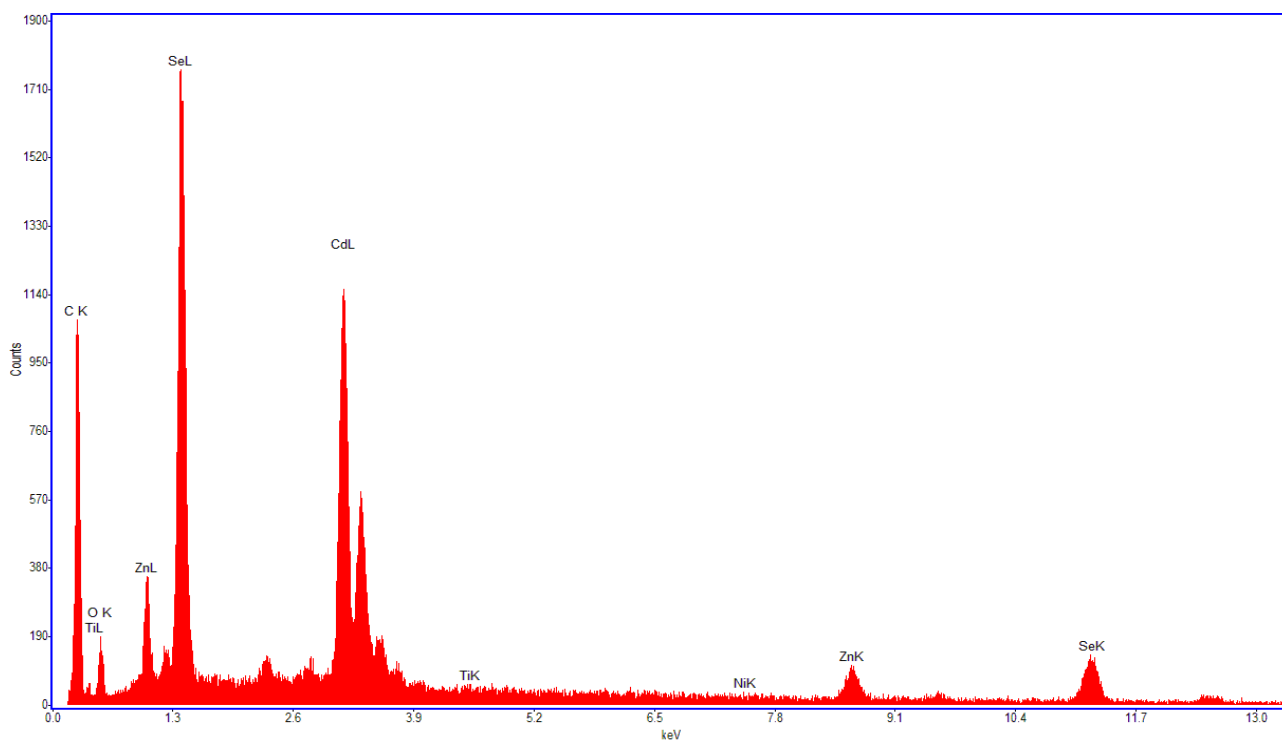
Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

Πίνακας 6.17: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος Γ.5

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	8,94	8,71
Cd	35,90	20,36
Se	49,02	39,58
C	5,20	27,59

Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση προκύπτει (Εικόνα 6.45 και Πίνακας 6.17) ότι και εδώ η αναλογία Cd-Se και Zn είναι σχετικά καλή. Παρατηρούμε ικανοποιητική περιεκτικότητα σε άνθρακα. Επίσης, η κορυφή του Ti που εντοπίζεται στο διάγραμμα είναι πολύ μικρή σε τέτοιο βαθμό που δεν ανιχνεύεται στη στοιχειακή ανάλυση. Τέλος, από τις παραπάνω μετρήσεις μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό ενσωμάτωσης του Zn, από την τιμή του x,

η οποία για στο δυναμικό -1.0 είναι $\chi=0.31$ (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ).



Εικόνα 6.46: Ανάλυση EDAX και στην επιφάνεια του δείγματος Γ.5 Spot Nc (ZnCdSe-Nc-ZnCdSe σε $V=-1,20$ V)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

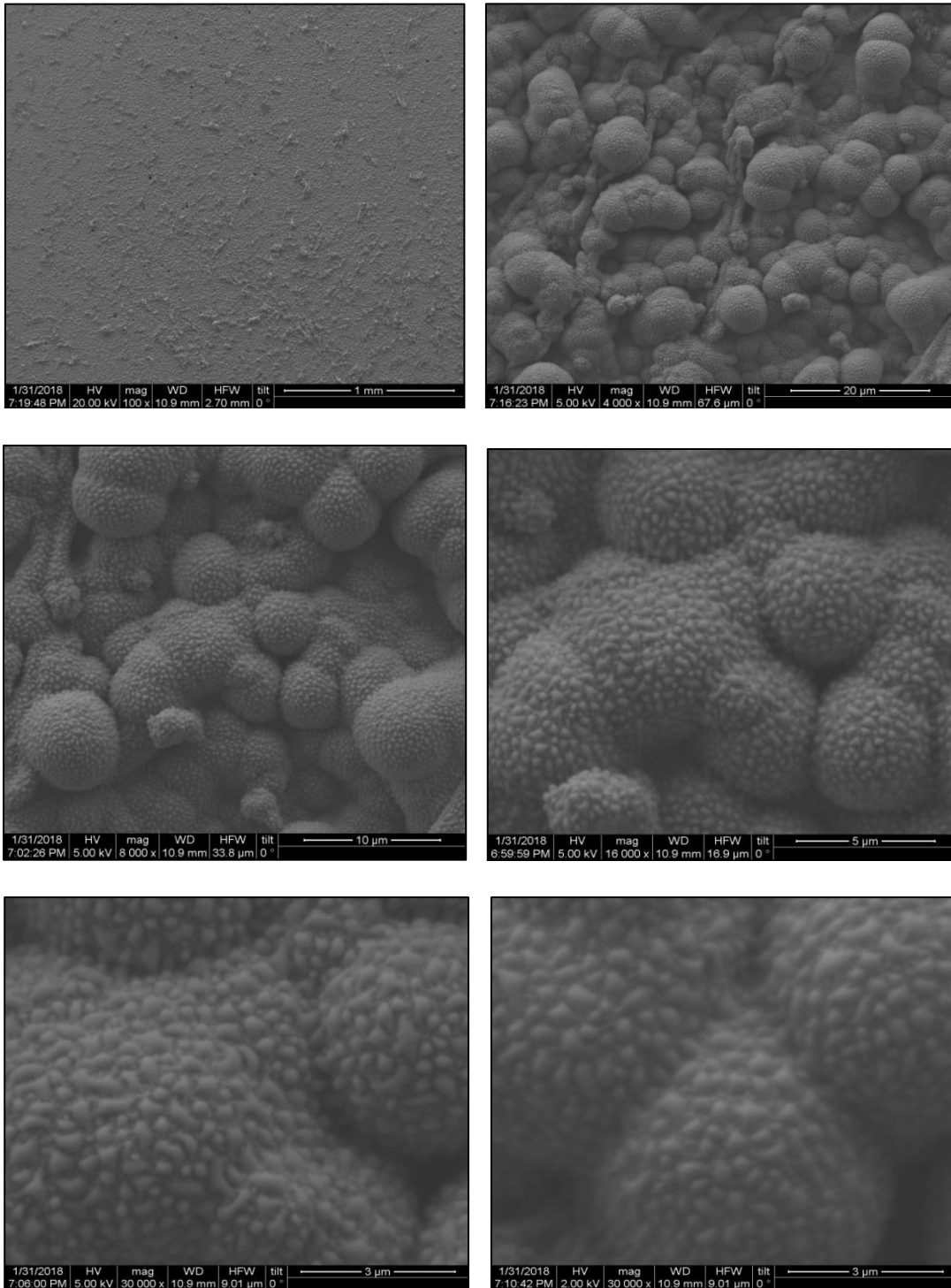
Πίνακας 6.18: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος Γ.5 Spot Nc

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	4,78	1,68
Cd	23,64	4,83
Se	25,68	7,46
C	42,43	81,06

Από το διάγραμμα EDAX και την spot ανάλυση (Area a) προκύπτει και στο δείγμα αυτό η δημιουργία του υβριδικού συστήματος.

Δοκίμιο Γ.6: ZnCdSe-Nc-ZnCdSe σε V=-1,25V

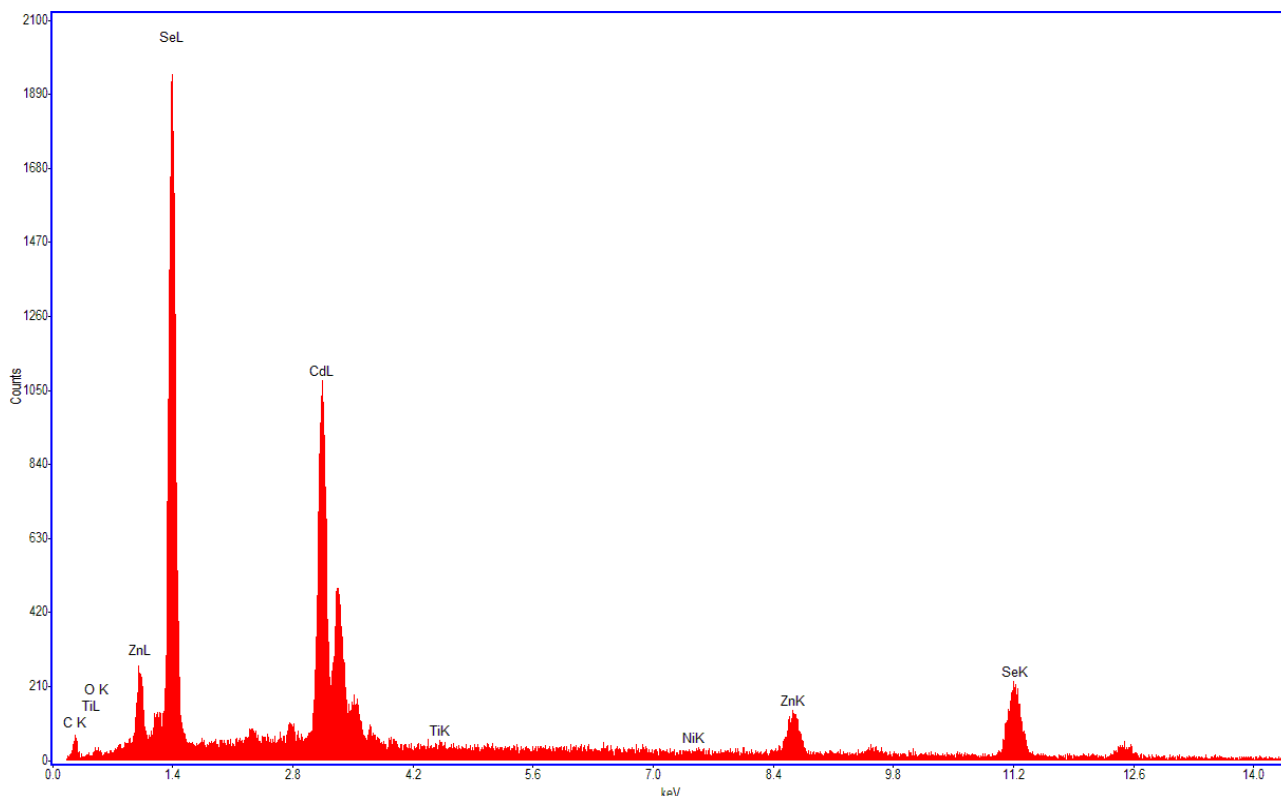
- **Μικρογραφίες SEM**



Εικόνα 6.47: Μικρογραφίες SEM του δείγματος Γ.6 (ZnCdSe-Nc-ZnCdSe σε V=-1.25V) σε μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 4.000$, $\times 8.000$, $\times 16.000$, $\times 32.000$, $\times 32.000_2kV$

Από τις μικρογραφίες στην Εικόνα 6.47 φαίνεται ότι το δοκίμιο Γ.5 παρουσιάζει μία ανομοιογενή επιφάνεια με δομή τύπου cauliflower και ανάπτυξη μικρών κρυσταλλιτών επί των μεγαλύτερων σχηματισμών.

- **Διάγραμμα EDAX**



Εικόνα 6.48: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος Γ.6 (ZnCdSe-Nc-ZnCdSe σε V=-1,25 V)

Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος (Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία %):

Πίνακας 6.19: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος Γ.6

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	9,11	8,78
Cd	33,35	18,69
Se	51,37	40,97
C	5,59	29,29

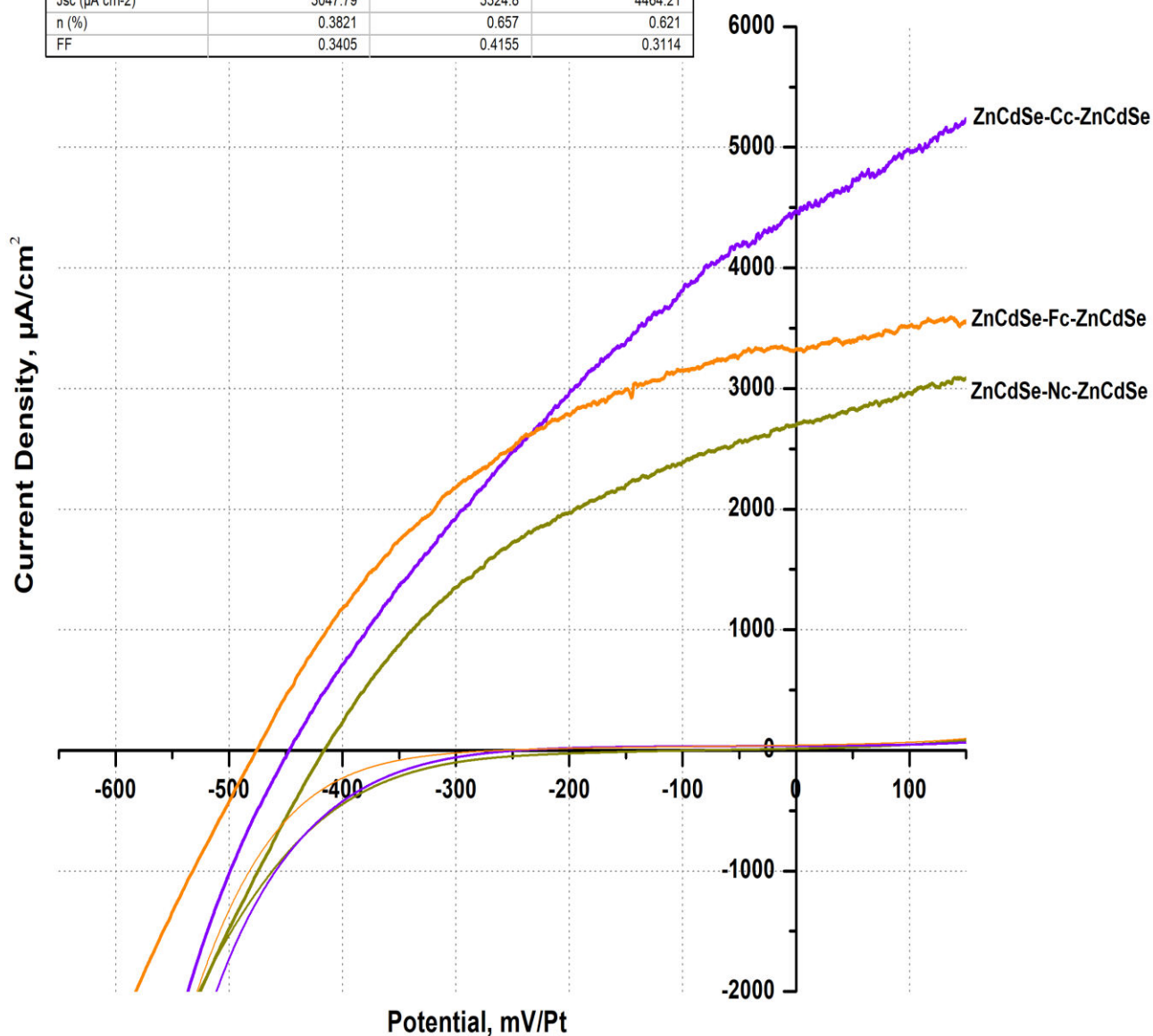
Από το διάγραμμα EDAX και τη στοιχειακή ανάλυση προκύπτει ότι και εδώ η αναλογία Cd-Se δεν είναι καλή. Παρατηρούμε αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα και δεν ανιχνεύεται τιτάνιο. Τέλος, από τις παραπάνω μετρήσεις μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό ενσωμάτωσης του Zn, από την τιμή του x,

η οποία για στο δυναμικό -1.0 είναι $\chi=0.32$ (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ).

Συγκεντρωτικά διαγράμματα PEC των δειγμάτων Γ.1-Γ.6 για τα δυναμικά -1.20V και -1.25V

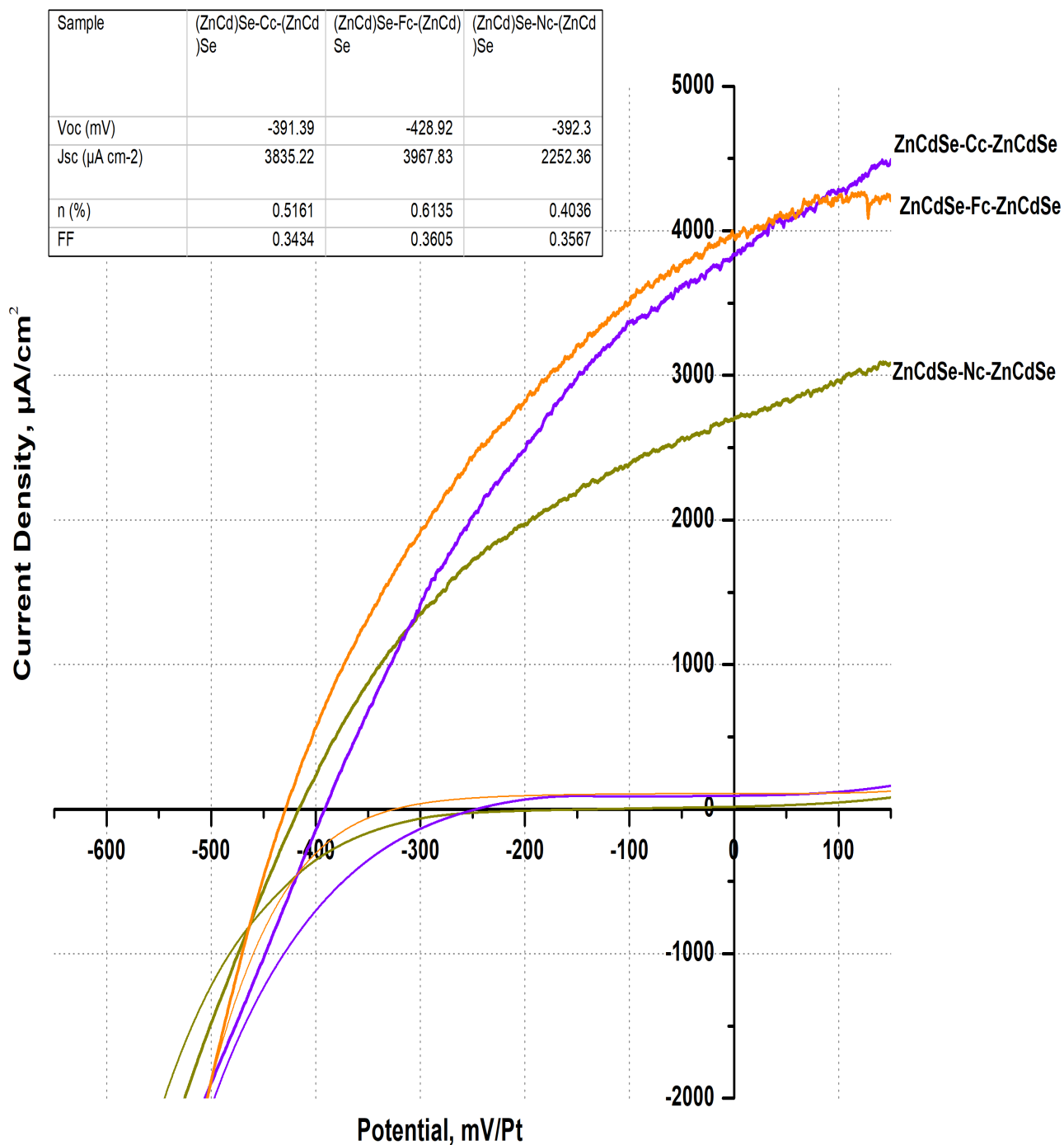
- **Διάγραμμα PEC**

Sample	(ZnCd)Se-Nc-(ZnCd)Se	(ZnCd)Se-Fc-(ZnCd)Se	(ZnCd)Se-Cc-(ZnCd)Se
Voc (mV)	-416.11	-475.62	-446.78
Jsc ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	3047.79	3324.8	4464.21
n (%)	0.3821	0.657	0.621
FF	0.3405	0.4155	0.3114



Εικόνα 6.49: Καμπύλες πόλωσης των δειγμάτων Γ.1, Γ.3 και Γ.5 υπό συνθήκες φωτισμού $1000\text{W}/\text{m}^2$ και σκότους

- **Διάγραμμα PEC**



Εικόνα 6.50: Καμπύλες πόλωσης των δειγμάτων Γ.2, Γ.4 και Γ.6 υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m^2 και σκότους

Στα συνοπτικά διαγράμματα των Εικόνων 6.49 και 6.50 και στους σχετικούς πίνακες, όπου αναγράφονται η πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης J_{sc} για $V = 0$, η τάση ανοικτού κυκλώματος V_{oc} , για $J, I = 0$, ο συντελεστής πλήρωσης FF (fill factor) και η απόδοση η , συνοψίζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας των δοκιμίων Γ.1- Γ.6

ΣΥΓΚΕΝΤΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ:

A/A	Inorganic	Organic	V (V)	Απόδοση (n%)	FF	E_g(eV)
A.1	CdSe	-	-1,00	0,3972	0,319	1,66
A.2	ZnCdSe	-	-1,10	0,4096	0,3575	1,73
A.3	ZnCdSe	-	-1,15	0,4003	0,3936	1,78
A.4	ZnCdSe	-	-1,20	0,3675	0,3982	1,81
A.5	ZnCdSe	-	-1,25	0,3552	0,3978	1,92
A.6	ZnCdSe	-	-1,30	0,3042	0,3504	2,23
B.1	CdSe	Fc	-1,00	1,8648	0,3167	1,67-2,66
B.2	ZnCdSe	Cc	-1,00	1,429	0,361	1,65-2,66
B.3	ZnCdSe	Nc	-1,00	1,0326	0,3168	1,68-1,88
Γ.1	ZnCdSe	Fc	-1,20	0,657	0,4155	1,79
Γ.2	ZnCdSe	Fc	-1,25	0,6135	0,3605	1,90
Γ.3	ZnCdSe	Cc	-1,20	0,621	0,3114	1,76-20,5-3,27
Γ.4	ZnCdSe	Cc	-1,25	0,5161	0,3434	1,82
Γ.5	ZnCdSe	Nc	-1,20	0,381	0,3405	1,79
Γ.6	ZnCdSe	Nc	-1,25	0,4036	0,3567	1,81

Στον παρπάνω Πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για όλα τα δοκίμια και συγκεκριμένα παρουσιάζονται η απόδοση, συντελεστής πλήρωσης FF καθώς και τα ενεργειακά διάκενα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στόχο της διπλωματικής εργασίας αποτελεί η σταδιακή υποκατάσταση των στοιχείων αυξημένης τοξικότητας (Cd, Se) με εναλλακτικά στοιχεία (Zn) φιλικότερα πρὸν τον ἄνθρωπο και το περιβάλλον, καθώς και η συστηματική μελέτη της μεταβολής ιδιοτήτων του συστήματος $Zn_xCd_{1-x}Se$, ὅπως το ενεργειακό διάκενο, η φωτοηλεκτροχημική απόδοση κ.ά.

Μελετήθηκαν αποθέματα των ημιαγωγών CdSe και του τριμερούς ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Se$, διατηρώντας σταθερές τις συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου, του καδμίου και του σεληνίου, καθώς και υβριδικών ημιαγωγών, με φερροκένιο (Fc) χρωμοκένιο (Cc) και νικελοκένιο (Nc).

Στη συνέχεια, ὅλα τα αποθέματα αναλύθηκαν και συγκρίθηκαν ως πρὸς το ενεργειακό τους διάκενο (UV-Vis/NIR), τη σύστασή τους (EDAX) την κρυσταλλική δομή (XRD) και την ἀπόκρισή τους στην ηλιακή ακτινοβολία (PEC).

Η ηλεκτρολυτική ἀπόθεση, είναι μια απλή, ενός σταδίου (one step), ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος, χαμηλού κόστους, για την παρασκευή ημιαγωγίμων υλικών. Μειονέκτημα, ὁμως, αυτής της τεχνικής ἀποτελεί το γεγονός ὅτι δεν ευνοείται η ἀνάπτυξη υμενίων εξαγωνικής κρυσταλλικής δομής, ὅπως επιτυγχάνεται με ἄλλες μεγαλύτερου κόστους τεχνικές, π.χ. με τεχνικές ἀπόθεσης ἀπὸ ἀέρια φάση.

7.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γενικά η ανάπτυξη των **υβριδικών συστημάτων** με την ενσωμάτωση των μεταλλοκενίων Fc, Cc, και Nc κρίνεται ικανοποιητική όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό από τις μικρογραφίες SEM και τα διαγράμματα EDAX.

Προσπαθώντας να συγκεντρώσουμε τα βασικά συμπεράσματα παρατηρούμε τα εξής:

Όλα τα συστήματα παρουσιάζουν κυβική δομή με κρυσταλλικό προσανατολισμό τον (111). Από μορφολογική άποψη, η επιφάνεια των περισσότερων αποθεμάτων του ημιαγωγού, παρουσιάζει δομή «cauliflower».

Επιπροσθέτως, στα δείγματα τύπου «sandwich» στα οποία έχουν ενσωματωθεί τα μεταλλοκένια, παρατηρείται μείωση της έντασης των κορυφών (111) εκτός από το τριμερές όπου έχει ενσωματωθεί το Cc, δηλαδή εμφανίζουν μείωση της κρυσταλλικότητας.

Στα δοκίμια της Σειράς Β, εφαρμόστηκαν οι ίδιες συνθήκες με τα δείγματα της Σειράς Α (εδώ οι αποθέσεις έγιναν σε διαφορετικά δυναμικά). Παρασκευάστηκε λοιπόν ένα πρώτο στρώμα σεληνιούχου καδμίου κυβικής δομής, όπως διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα της πρώτης σειράς, στο οποίο προστέθηκε ένα στρώμα των μεταλλοκενίων. Μπορεί να υποθεθεί, λοιπόν, πως κατά τη δεύτερη απόθεση, το υπόστρωμα αποτελείται πλέον από το αντίστοιχο μεταλλοκένιο και τις πιθανές ενώσεις του με το σεληνιούχο κάδμιο. Τα άτομα Cd και Se που αποτίθενται στη συνέχεια, ενδεχομένως να δεσμεύονται από το στρώμα φερροκενίου, χρωμοκενίου ή νικελοκενίου πριν προλάβουν να σχηματίσουν μεταξύ τους σεληνιούχο κάδμιο, δημιουργώντας έτσι ένα νέο στρώμα.

Η δυνατότητα ανάπτυξης CdSe κυβικής δομής, το οποίο εμφανίζει υψηλότερες αποδόσεις σε PEC, με την εφαρμογή της χαμηλότερου κόστους ηλεκτροχημικής μεθόδου, κρίνεται ιδιαίτερος ενδιαφέροντος. Τα σχετικά πειράματα έδειξαν αξιοσημείωτη επαναληψιμότητα ως προς τη δομή και τις τιμές των αποδόσεων.

Επιπλέον, στα δείγματα της Α Σειράς (ανόργανα) εμφανίζεται μία μετάπτωση σε αντίθεση με τα δοκίμια της Σειράς Β, όπου εμφανίζονται δυο μεταπτώσεις, όπως επίσης και στο τριμερές με τη χρήση Cc σε δυναμικό $V = -1,20V$ (Σειρά Γ – Γ.2) όπου έχουμε τρεις μεταπτώσεις λόγω ανάπτυξης του υβριδικού συστήματος.

Τα τριμερή που παράγονται σε όλα τα δυναμικά είναι παρόμοιας ποιότητας και συμπεριφοράς, με την ενσωμάτωση του Zn να είναι να είναι αρκετά καλή και μάλιστα να φτάνει και σε ποσοστό της τάξης του 40%.

Στα υβρικά δείγματα τύπου «sandwich» όπου έχουν ενσωματωθεί τα

μεταλλοκένια παρατηρείται μεγάλη αύξηση της απόδοσης και ειδικά στα δοκίμια όπου έχει γίνει η χρήση του Fc.

Επιπλέον, τα φωτορεύματα όλων των δειγμάτων είναι ανοδικά, γεγονός που επιβεβαιώνει τη τυπική συμπεριφορά ημιαγωγών τύπου n .

Υπάρχει εξάρτηση μεταξύ της ατομικής σύστασης (x) και του ενεργειακού διακένου, αφού από τις μετρήσεις προσδιορισμού του ενεργειακού διακένου φάνηκε να αυξάνονται οι τιμές του, όσο αυξανόταν ο Zn στο σύστημα.

Επίσης, παρατηρήθηκε ότι στα συστήματα τριών στρωμάτων, όπου έχουμε και τη συμμετοχή των μεταλλοκενίων (Σειρά Β και Γ), ανιχνεύεται ο άνθρακας και στη μορφολογία της επιφάνειας (SEM) και μέσω στοιχειακής ανάλυσης.

Τέλος, τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι μπορούν να σχηματιστούν ημιαγωγοί της μορφής ZnCdSe, στους οποίους έχουμε μερική υποκατάσταση του τοξικού Cd με Zn. Για τον λόγο αυτό οι ημιαγωγοί αυτής της μορφής είναι πιο φιλικό στον άνθρωπο και στο περιβάλλον σε σχέση με τον κλασικό ημιαγωγό CdSe.

Το ουσιαστικό σημείο είναι ότι ο σχηματισμός υβριδικών συστημάτων, ειδικά με Fc, οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της απόδοσης. Το γεγονός αυτό μας επιτρέπει να σχεδιάσουμε τέτοια συστήματα του τριμερούς ημιαγωγού ZnCdSe, όπου έχουμε υποκαταστήσει σημαντικό ποσοστό CdSe με Zn, επιτυγχάνοντας μία αξιόλογη απόδοση. Άρα το σύστημα κρίνεται ελπιδοφόρο και προσφέρεται για περαιτέρω μελέτη.

7.3 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Ως μελλοντική έρευνα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ειδικά πρόσθετα εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού, όπως είναι το οξαλικό και το γλουταμινικό οξύ, για παρασκευή υβριδικών συστημάτων με Fc και Cs, τα αποτελέσματα των οποίων είναι τα πιο ενθαρυντικά. Επίσης, είναι δυνατή η ανάπτυξη υβριδικών ημιαγωγών τριών στρωμάτων τύπου «sandwich» χρησιμοποιώντας ως ενδιάμεσο στρώμα φυσικά ή ημισυνθετικά προϊόντα, όπως χλωροφύλλες, ανθοκυανίνες ή παράγωγά τους. Με αυτούς τους τρόπους μπορεί να μελετηθεί η επίτευξη υψηλότερων φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων και βελτίωση των επιμέρους χαρακτηριστικών τους (ενεργειακό διάκενο, κρυσταλλικότητα). Σε όλες τις περιπτώσεις ενδιαφέρουσα είναι και η χρήση της τεχνικής της ηλεκτρο-συναπόθεσης, εναλλακτικά της ανάπτυξης τριών στρωμάτων για το σχηματισμό του υβριδικού συστήματος. Αναφορικά με το ανόργανο μέρος, αξίζει να πραγματοποιηθεί προσπάθεια διερεύνησης της δυνατότητας ηλεκτρολυτικής σύνθεσης του τετραμερούς ZnCdSeTe για σχεδιασμό υβριδικών συστημάτων μεταλλοκενίων ή άλλων οργανικών/οργανομεταλλικών ενώσεων.

Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση της μεθόδου ανόπτησης (θέρμανση υπό

κενό σε υψηλές θερμοκρασίες), με σκοπό την εξάλειψη στοιχειακών Se στη δομή του τελικού αποθέματος, καθώς η μέθοδος αυτή βοηθά στην αναμόρφωση της δομής του τελικού προϊόντος, βελτιώνοντας τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά του ημιαγωγού.

Ύστερα από τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων αποδείχθηκε ότι το σύστημα Zn-Cd-Se καθώς και η χρήση μεταλλοκενίων (Fc, Cc, Nc) που μελετήθηκε, είναι ελπιδοφόρο και προσφέρεται για περαιτέρω μελέτη.

Τέλος, προτάσεις για μελλοντική έρευνα αποτελούν η πραγματοποίηση αποθέσεων με τη χρήση παλμικού ρεύματος, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων και διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, σε συνδυασμό με τη χρήση διαφορετικών οργανικών προσθέτων με στόχο την υψηλότερη δυνατή υποκατάσταση του καδμίου από τον ψευδάργυρο, ώστε να επιτευχθούν ακόμα υψηλότερες αποδόσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. William D. Callister, 'Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών', Εκδόσεις Τζιόλα, 2004.
2. Δέρβος Κωνσταντίνος, Φωτοβολταϊκά Συστήματα από τη θεωρία στην πράξη, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ.
3. <http://users.sch.gr/kgiannaras/genika-ilektronika/imiagogoi-tyrou-n-kai-p.html>
4. Καλδούλη Ελένη Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΔΠΘ, Ελευθεριάδης Χρήστος Αναπληρωτής Καθηγητής ΔΠΘ, Η Φυσική της Ζωής
5. P. Yu, and E. Cardona, Fundamentals of Semiconductor Physics (Springer-Verlag, 1996)
6. Χ. Μιτζήθρα, Ανάπτυξη λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων, Διπλωματική Εργασία, 2010, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
7. C. Kittel, " Εισαγωγή Στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης", Εκδόσεις Γ. Πνευματικού, Αθήνα (1979)
8. Κ. Καγκαράκης, "Ημιαγωγοί", Αθήνα 1985
9. Γ. Μήτσου, Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθηνών [online], 2016. Available from: <http://physics.teiath.gr/physics/opto_lab/pdf%20files/semiconductors.pdf> [accessed 14/07/2016]
10. Ενεργειακές ζώνες και φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς, ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ 2010
11. Δ.ΓΚΙΡΓΚΙΝΟΥΔΗ,ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ-ΠΡΩΤΗ ΕΝΟΤΗΤΑ ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ
12. Γαλλίας, Ν., Διπλωματική Εργασία με τίτλο:"Ανάπτυξη υβριδικών (ανόργανων/οργανικών) ημιαγωγών πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe. Μελέτη της δομής και της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς τους", Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Χανιά 2008.
13. Χατζηκάλας Νικόλαος, Διπλωματική Εργασία με τίτλο: "Μελέτη Φωτοβολταϊκού Συστήματος Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας 100 kW", ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2014.
14. Patsauskas, Yanitskii, Saundargaitė, Proc. 10th Lithuanian Conference on Electrochemistry, Vilnius (1968) 143 (English translation, U.S. Dept. of Commerce)
15. Hodes, Manassen, Cahen, Nature, 261, (1976) 403-404
16. Funt, Leban, Sherwood, Electrochemically Codeposited Large area Photoelectrodes for Converting Sunlight to Electrical Energy", (part 16) in Chemistry for Energy, ed. BY M. Tomlinson, ACS Symposium, Series 90 (1979) 242-249
17. Gruszeki, T.; Holmström, B.: "Sol. Energy. Mater.", 31 (1993) 227-234
18. Skyllas-Kazakos, M., J. Electroanal. Chem., 148 (1983) 233-239.

19. Skyllas-Kazakos, Miiller, *Electrochem. Soc*, vol 127, No. 11 (1980) 2378-2381.
20. Skyllas-Kazakos, M.; Miller, B., *J. Electrochem. Soc*, vol 127, 11 (1980) 869-873.
21. Houston, G.J.; McCann, J.F.; Haneman, D., *J. Electroanal. Chem.*, 134 (1982) 37-47.
22. Tomkiewicz, M.; Ling, I.; Parsons, W. S., *J Electrochem. Soc*, 129 (1982) 2016-2022.
23. Boudreau, R.A.; Rauh, R.D., *J Sol. Energ. Mater.*, 7 (1982) 385-391.
24. Guttierrez, C.M.T.; Salvador, P., *J. Sol. Energy Mater.*, vol 138, No 1 (1991) 99.
25. Pandey, R.K.; Gore, R.B.; Rooz, A.J.N., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 20 (1987) 1059-1062.
26. Pandey, R.K.; Kumar, S.R.; Rooz, IN.; Chandra, S., *Thin Solid Films*, 200 (1991) 1.
27. Ktessin, A.M.; Doan, v.v.; Klein, J.D.; Sailor, M.J., *Chem. Mater.*, vol 3, No. 6 (1991) 1015- 1020.
28. Lade, S.J.; Uplane, M.D., Lokhande, CD., *Mater. Chem. & Physics*, 68 (2001) 36-41.
29. M. Bouroushian, T. Kosanovic, H. Y. Xu, D. Papadimitriou: "Structural and optical investigation of electrosynthesized $Zn_xCd_{1-x}Se$ thin films", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38 (2005) 1540–1545.
30. M. Bouroushian, T. Kosanovic, Z. Loizos, N. Spyrellis: "Electrochemical formation of zinc selenide from acidic aqueous solutions", *J Solid State Electrochem*, 6 (2002) 272-278.
31. Μπουλμπασάκος Δ., Διπλωματική Εργασία με τίτλο: "Ηλεκτρολυτικές ιδιότητες Λεπτών Υμενίων CdSe", ΕΜΠ, Οκτώβριος 2012.
32. Σταματάκη Μ., Μεταπτυχιακή Εργασία με τίτλο: "Ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με LASER (PLD) και χαρακτηρισμός τους", ΕΜΠ, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ) "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών". Αθήνα, Οκτώβριος 2006.
33. Ζ. Λοΐζος, Δ.Χ.Μ., Καθηγητή ΕΜΠ, Διαλέξεις Χημείας Ημιαγωγών. Αθήνα 2014.
34. Z. Loizos, N.S., G. Maurin, *Electrochemical synthesis of semiconducting CdSe thin films. Thin Solid Films*, 1991.
35. M. Bouroushian, Z.L., N. Spyrellis, G. Maurin, Hexagonal cadmium chalcogenide thin films prepared by electrodeposition from near-boiling aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.*, 115(2) (1997) 103-110.
36. Orton, J., *The Story of Semiconductors*. Oxford University Press, New York 2004.
37. Kasap, S.O., *Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων*. Αθήνα 2004.
38. Μπουρουσιάν, Σ.Μ., Διδακτορική Διατριβή με τίτλο:"Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου, σεληνίου, τελλουρίου", ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών. Αθήνα 1998.
39. Gammon, E., *Γενική Χημεία*. Vol. 6. 2002: Π. Τραυλός.
40. L.G. Wade, J., *Οργανική Χημεία*. 7η ed., Εκδόσεις Τζιόλα.

41. Tony, K.R., *Lessons in Electric Circuits, Volume III - Semiconductors*. fifth ed. 2009.
42. Προκόπος-Χουλιάρας, Φ., Διπλωματική Εργασία με τίτλο: "Σύνθεση και χαρακτηρισμός ημιαγωγίων υβριδικών συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd παρουσία οργανικών ενώσεων", ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2018.
43. ΜΚ, Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης. Ιωάννινα 2007.
44. Hofmann, P., *Solid State Physics-An Introduction*. 2015: John Wiley & Sons.
45. Παλούρα, Ε.Κ., Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών. 2008, σελ. 7-10.
46. Μήτσου Γ., Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθηνών.
47. Μυλωνάκου-Κουφουδάκη Κ., Χαμηλάκης Σ., Κόλλια Κ., "Παρασκευή και χαρακτηρισμός λεπτών υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγών. Προσδιορισμός διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης". Εργαστηριακές σημειώσεις για το (Δ.Π.Μ.Σ) "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών", Αθήνα 2019.
48. Μπαλτζής, Δ., Μεταπτυχιακή Εργασία με τίτλο: "Ανάπτυξη ημιαγωγών CdSe με ηλεκτρολυτική απόθεση παρουσία επιλεγμένων οργανικών προσθέτων", ΕΜΠ, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ) "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών", Αθήνα 2014.
49. Shan, W., et al., Pressure dependence of the fundamental band-gap energy of CdSe. *Applied physics letters*, 2004. 84(1): p. 67-69.
50. Αθανασοπούλου Μ.Δ., Διπλωματική Εργασία με τίτλο: "Ηλεκτρολυτική εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου με χρήση στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία", ΕΜΠ, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών", Αθήνα 2006.
51. A., R., *The Materials Science of Semiconductors (2008).pdf*>. New York 2008: Springer Science and Business Media. 40-44, 75-81.
52. Huebener, R.P., *Conductors, Semiconductors, Superconductors. An Introduction to Solid State Physics*, ed. Springer. Vol. 2nd edition. 2014. 75.
53. Banerjee, B.G.S.S.K., *Solid State Electronic Devices*. 6th ed. Prentice Hall, USA. 2006.
54. Neamen, D., *Semiconductor Physics And Devices* 3rd ed. 2002: McGraw Hill Higher Education. 97, 123.
55. Shackelford, F.J., *Introduction to Materials Science for Engineers*. Prentice Hall, 2014. 8th Edition.
56. L. H. Van Vlack, 4th ed., Addison [16, pg.468], *Elements of Materials Science and Engineering*. Vol. 4th Edition. 1980: Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA.
57. Επαφή/Δίοδος p-n, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο [online]. Available from: "http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/D2_Hmiagogoi_2.pdf". [accessed 3/6/2019].
58. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Fundamentals and applications. Electrochemical Methods*, 2001.
59. Καρούσος Δ., Διπλωματική Διατριβή με τίτλο: "Φωτοηλεκτροχημεία ηλεκτροαποθεμάτων Cd(Zn)Se. Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων TiO₂/CdSe", ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2012.

60. S. Hamilakis, N.G., C. Mitzithra, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, Hexagonal electrodeposited CdSe in new multi-layer hybrid organic-inorganic semiconductive systems with remarkable high photoconductivity. *Materials Letters*, 2015. 143.
61. E. Chountoulesi, C.M., S.Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, One-step electro-codeposition for developing new hybrid semiconductors. *Materials Letters*, 2013. 93: p. 45-48.
62. Δώδα Σ., Διπλωματική Εργασία με τίτλο: "Εξομοίωση φωτοβολταϊκού συστήματος διασυνδεδεμένου στο δίκτυο χαμηλής τάσης", Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών, Πάτρα 2010.
63. Sankir, N.D. and M. Sankir, *Photoelectrochemical Solar Cells*. 2019: John Wiley & Sons.
64. Archer, M.D., *Photovoltaics and photoelectrochemistry: similarities and differences*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2002. 14(1-2): p. 61-64.
65. Γεωργίου Π.Χ., Διδακτορική Διατριβή με τίτλο: "Τροποποίηση εμπορικών και εργαστηριακά παραγόμενων ινών άνθρακα με ηλεκτροχημική επεξεργασία μέσω κυκλικής βολταμετρίας και χαρακτηρισμός-συσχέτιση με τη δομή τους", ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, 2011.
66. Skoog, H., Nieman, Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης. 5η έκδοση ed. 2005: Κωσταράκης. σελ. 761-764.
67. Σπυρέλλης Σ.Ν., «Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1997, σελ. 20-24.
68. Αυθόρμητες και μη οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, Δ.ο., 2007. Available from: <http://users.sch.gr/marbagana/eKef08/page08_4.html> [accessed 20/10/2018].
69. Yu, X.-Y., et al., Dynamic study of highly efficient CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells fabricated by electrodeposition. *Acs Nano*, 2011. 5(12): p. 9494-9500.
70. Bouroushian, M., T. Kosanovic, and N. Spyrellis, Oriented [111] ZnSe electrodeposits grown on polycrystalline CdSe substrates. *Journal of crystal growth*, 2005. 277(1-4): p. 335-344.
71. Burlakov, V.L., Alexander & Pyrkov, V. & Tarasov, Georgiy & Vitrikhovskii, Optical Properties of the Quaternary II-VI Mixed Crystals in the Far Infrared Region. *physica status solidi* 1985, https://www.researchgate.net/publication/241376216_Optical_Properties_of_the_Quaternary_II-VI_Mixed_Crystals_in_the_Far_Infrared_Region /citation/download, [accessed 17/9/2019].
72. Tomashyk, V., *Quaternary Alloys Based on II-VI Semiconductors*. 2014: CRC Press.
73. Bouroushian, M., *Electrochemistry of metal chalcogenides*. 2010: Springer Science & Business Media.
74. Milonakou-Koufoudaki, K., et al., Development, characterization, and study of new (Cd, Zn) Se-based hybrid semiconductive systems. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2017. 47(9): p. 1023-1033.

75. Verhoff, F.H. and H. Bauweleers, Citric acid. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 2000: p. 1-11.
76. Yfanti-Katti, M., et al., Production and identification of highly photoconductive CdSe-based hybrid organic-inorganic multi-layer materials. *Semiconductors*, 2017. 51(12): p. 1592-1596.
77. Dharma, J., A. Pisal, and C. Shelton, Simple method of measuring the band gap energy value of TiO₂ in the powder form using a UV/Vis/NIR spectrometer. Application Note Shelton, CT: Perkin Elmer, 2009.
78. Tamargo, M.C., II-VI semiconductor materials and their applications. CRC Press, 2002. 12: p. 125-131.
79. Ebraheem, S. and A. El-Saied, Band gap determination from diffuse reflectance measurements of irradiated lead borate glass system doped with TiO₂ by using diffuse reflectance technique. *Materials Sciences and Applications*, 2013. 4(05): p. 324.
80. <https://chemistry.stackexchange.com/questions/6091/what-is-the-principle-of-diffuse-reflectance-spectroscopy-behind-band-gap-measur>, [accessed 4/9/2019].
81. Norton, C.S.a.M.G., X-Ray Diffraction-A Practical Approach. Plenum Press, New York and London, 1998: p. v,50.
82. Σουσάνης, Α., Διπλωματική Εργασία με τίτλο: "Οξειδία μεταβατικών μετάλλων σε μορφή λεπτών υμενίων-Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός", Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Επιστήμης των υλικών, Πάτρα 2015, σελ. 88,89.
83. https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/2011/notes/2011/lecture_5.pdf. [accessed 5/9/2019].
84. Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ., Φασματομετρικές μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006, σελ. 269-275.
85. <https://www.microscopemaster.com/scanning-electron-microscope.html>. [accessed 27/3/2019].
86. <https://www.atascientific.com.au/sem-imaging-applications-practical-uses-scanning-electron-microscopes>. [accessed 25/3/2019].
87. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/#how>. [accessed 26/11/2018].
88. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html, [accessed 25/3/2019].
89. Κουή Μ., Λυμπεροπούλου Θ., Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X / scanning electron microscope with energy dispersive x-ray spectrometer (SEM-EDAX), ΕΜΠ, [online], 2016. Available from: <www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc> [accessed 25/11/2018].
90. Hamilakis, S., et al., Electrodeposition of CdSe photoabsorber thin films in the presence of selected organic additives. *Materials Letters*, 2015. 145: p. 11-14.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο παρόν Παράρτημα συνοψίζονται σε πίνακες τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, όπως επίσης και τα αποτελέσματα από τις μεθόδους χαρακτηρισμού στις οποίες υπεβλήθησαν όλα τα ημιαγώγιμα αποθέματα.

Πίνακας Δοκιμών ΣΕΙΡΑΣ Α

A/A	<i>Inorganic</i>	<i>Organic</i>	V (V)
A.1	CdSe	-	-1,00
A.2	ZnCdSe	-	-1,10
A.3	ZnCdSe	-	-1,15
A.4	ZnCdSe	-	-1,20
A.5	ZnCdSe	-	-1,25
A.6	ZnCdSe	-	-1,30

Πίνακας Δοκιμών ΣΕΙΡΑΣ Β

A/A	<i>Inorganic</i>	<i>Organic</i>	V (V)
B.1	CdSe	Fc	-1,00
B.2	ZnCdSe	Cc	-1,00
B.3	ZnCdSe	Nc	-1,00

Πίνακας Δοκιμών ΣΕΙΡΑΣ Γ

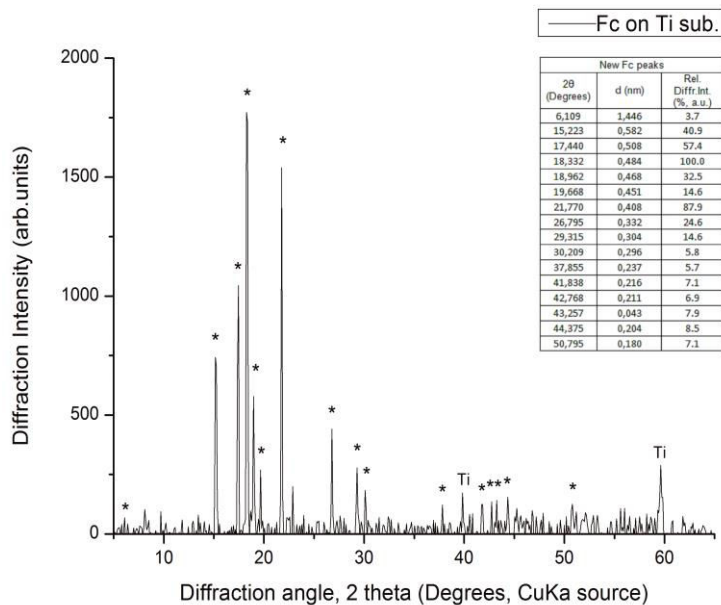
A/A	<i>Inorganic</i>	<i>Organic</i>	V (V)
Γ.1	ZnCdSe	Fc	-1,20
Γ.2	ZnCdSe	Fc	-1,25
Γ.3	ZnCdSe	Cc	-1,20
Γ.4	ZnCdSe	Cc	-1,25
Γ.5	ZnCdSe	Nc	-1,20
Γ.6	ZnCdSe	Nc	-1,25

Συγκεντρωτικός Πίνακας 1: Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από SEM και EDAX.

AA	Inorganic	Organic	V (mV)	Zn		Cd		Se		C		Cr		Ni		x	Δθ% (XRD)
				Wt%	At %	Wt%	At %	Wt%	At %	Wt%	At %	Wt%	At %	Wt%	At %		
	CdSe	-	-900	-	-	39,12	30,93	60,11	67,65	-	-	-	-	-	-	-	-
A1	CdSe	-	-1000	-	-	54,25	45,45	45,75	54,55	-	-	-	-	-	-	-	-
	CdSe	-	-1100	-	-	54,92	45,58	43,55	51,44	-	-	-	-	-	-	-	-
A2	ZnCdSe	-	-1100	6.08	8.34	44.25	35.28	49.67	56.37	-	-	-	-	-	-	0.19	11.56
A3	ZnCdSe	-	-1150	6.69	9.24	46.62	37.42	46.69	53.34	-	-	-	-	-	-	0.20	16.94
A4	ZnCdSe	-	-1200	6.45	8.73	40.84	32.16	52.72	59.10	-	-	-	-	-	-	0.21	21.56
A5	ZnCdSe	-	-1250	8.54	11.58	42.63	33.61	48.83	54.81	-	-	-	-	-	-	0.26	27.39
A6	ZnCdSe	-	-1300	15.04	19.9	39.89	30.71	45.07	49.39	-	-	-	-	-	-	0.40	40.83
B1	CdSe	Fc	-1000	-	-	48.32	39.64	51.68	60.36	-	-	-	-	-	-	-	-
B2	CdSe	Cc	-1000	-	-	45.00	22.50	44.25	31.49	9.56	44.72	1.20	1.29	-	-	-	-
B2	CdSe	Cc	Area a	-	-	38.25	16.89	45.68	28.71	9.37	38.73	1.86	1.77	-	-	-	-
B2	CdSe	Cc	Area b	-	-	54.83	39.23	42.13	42.91	2.56	17.11	0.48	0.75	-	-	-	-
B3	CdSe	Nc	-1000	-	-	36.24	24.81	60.85	59.29	2.38	15.22	-	-	0.53	0.69	-	-
B3	CdSe	Nc	Area a	-	-	17.83	3.40	32.20	8.75	48.98	87.49	-	-	0.98	0.36	-	-
Γ1	ZnCdSe	Fc	-1200	6.26	7.33	44.09	30.01	46.95	45.49	2.7	17.17	-	-	-	-	0.20	25.33
Γ2	ZnCdSe	Fc	-1250	6.65	7.88	45.38	31.28	45.45	44.59	2.52	16.25	-	-	-	-	0.22	26.94
Γ2	ZnCdSe	Fc	Area a	6.65	7.88	45.38	31.28	45.45	44.59	2.52	16.25	-	-	-	-	-	-
Γ3	ZnCdSe	Cc	-1200	4.81	3.47	38.28	16.05	42.46	25.33	12.9	50.59	-	-	-	-	0.18	21.61
Γ3	ZnCdSe	Cc	Area a	1.55	0.38	14.5	2.04	8.54	1.71	66.76	88.07	1.13	0.35	-	-	-	-
Γ4	ZnCdSe	Cc	-1250	7.05	5.14	36.61	15.54	42.01	25.38	12.04	47.8	0.33	0.31	-	-	0.25	28.89
Γ4	ZnCdSe	Cc	Area a	3.84	1.13	20.58	3.53	17.23	4.21	53.55	85.97	0.74	0.27	-	-	-	-
Γ5	ZnCdSe	Nc	-1200	8.94	8.71	35.90	20.36	49.02	39.58	5.20	27.59	-	-	-	-	0.31	26.95
Γ5	ZnCdSe	Nc	Area a	4.78	1.68	23.64	4.83	25.68	7.46	42.43	81.06	-	-	-	-	-	-
Γ6	ZnCdSe	Nc	-1250	9.11	8.78	33.35	18.69	51.37	40.97	5.59	29.29	-	-	-	-	0.32	-

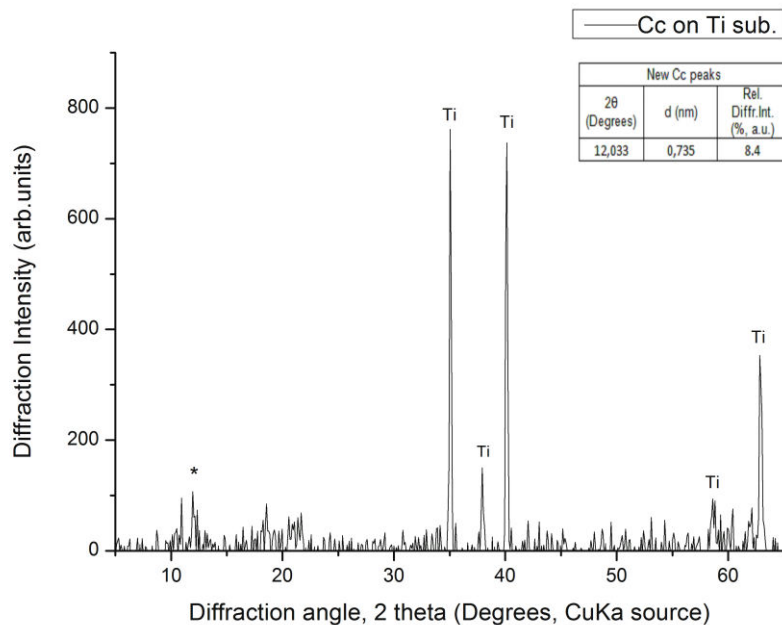
Παρακάτω παρουσιάζονται τα δείγματα XRD των μεταλλοκενίων:

- **Διάγραμμα XRD**



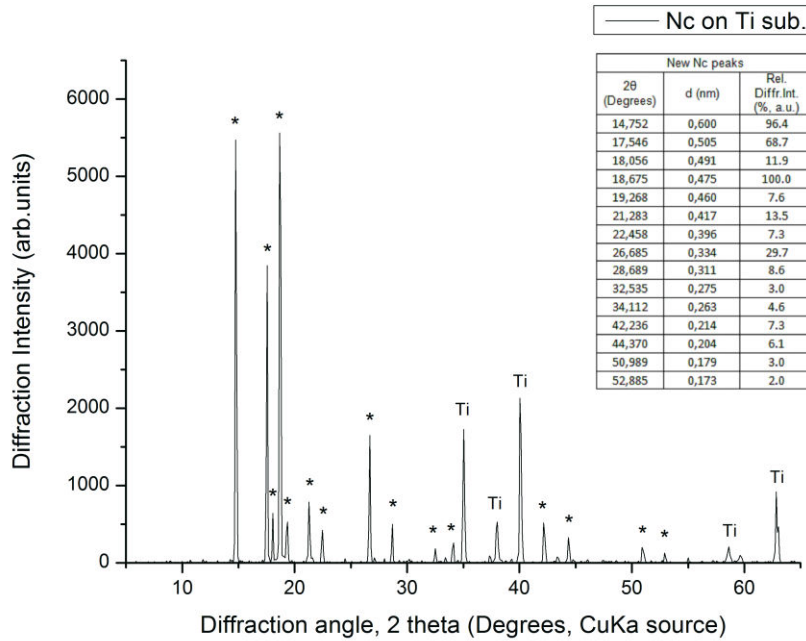
Εικόνα Π.1: Διάγραμμα XRD του φερροκενίου (Fc)

- **Διάγραμμα XRD**



Εικόνα Π.2: Διάγραμμα XRD του χρωμοκενίου (Cc)

- **Διάγραμμα XRD**



Εικόνα Π.3: Διάγραμμα XRD του δείγματος νικελοκενίου (Nc)

Στα παραπάνω διαγράμματα (Εικόνα Π.1- Π.3) παρουσιάζονται οι κορυφές των μεταλλοκενίων Fc, Cc, Nc σε υπόστρωμα τιτανίου, όπου διακρίνονται ελαφρά επίσης οι κορυφές του τιτανίου.