



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ  
ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ (ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ-ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ)  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΜΙΤΖΗΘΡΑ**

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ, MSc

Επίβλεψη: Λοΐζος Ζαφείριος, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

ΕΜΠ 2023



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS  
SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING  
DEPARTMENT OF CHEMICAL SCIENCES  
GENERAL CHEMISTRY LABORATORY

**DESIGN, DEVELOPMENT AND  
CHARACTERIZATION OF NEW HYBRID  
(INORGANIC-ORGANIC)  
SEMICONDUCTIVE SYSTEMS**

**DOCTORAL THESIS**

**CHRISTINA MITZITHRA**  
Chemical Engineer of NTUA, MSc

Supervision: Loizos Zafeirios, Emeritus Professor at NTUA

NTUA 2023

### **Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:**

ΛΟΪΖΟΣ ΖΑΦΕΙΡΙΟΣ, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

ΚΟΛΛΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΧΑΜΗΛΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

### **Εξεταστική Επιτροπή:**

ΛΟΪΖΟΣ ΖΑΦΕΙΡΙΟΣ, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

ΚΟΛΛΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΧΑΜΗΛΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

ΚΟΡΔΑΤΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

ΔΕΤΣΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

ΚΥΡΙΤΣΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

*« Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»*

*Αφιερώνεται*

*στη μνήμη του αγαπημένου μου πατέρα Γιάννη,  
που με την αισιοδοξία του φώτιζε πάντα τη ζωή μου*

*Και*

*στην υπέροχη μητέρα μου Κατερίνα,  
που είναι πάντα δίπλα μου*

## **Πρόλογος**

*Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Ομότιμου Καθηγητή ΕΜΠ κ. Λοΐζο Ζαφείριο και με συμβουλευτική επιτροπή αποτελούμενη από την κα Κόλλια Κωνσταντίνα, Καθηγήτρια ΕΜΠ και τον κ. Χαμηλάκη Στυλιανό, Καθηγητή ΕΜΠ.*

*Η διεξαγωγή και η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας ήταν ένας όμορφος και ταυτόχρονα δύσβατος δρόμος, που δεν θα μπορούσα να φτάσω στο τέλος του χωρίς τη συνδρομή και την υποστήριξη πολλών ανθρώπων που συνάντησα σε αυτόν, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου.*

*Ο πρώτος άνθρωπος που θα ήθελα να ευχαριστήσω και να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη, είναι ο επιβλέπων καθηγητής μου κ. Ζαφείρης Λοΐζος, ο Δάσκαλός μου, που από την πρώτη στιγμή που μπήκα στο εργαστήριο Γενικής Χημείας ως προπτυχιακή φοιτήτρια το 2009, στάθηκε δίπλα μου με την καθοδήγηση, την παρότρυνση και την ευθάρρυνσή του. Η βαθιά επιστημονική του γνώση σε συνδυασμό με το ήθος, την υπομονή, την ευγένεια και τη διακριτικότητα που τον χαρακτηρίζουν, αποτέλεσαν πολύτιμο στήριγμα για εμένα στη διάρκεια όλης αυτής της πορείας. Τον ευχαριστώ θερμά για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχληθώ με την έρευνα με αμέριστη ελευθερία, την υποστήριξη και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα αυτά τα χρόνια.*

*Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην καθηγήτριά μου κα Κωνσταντίνα Κόλλια, η οποία καθοδήγησε και συνέβαλλε αποφασιστικά στην πραγμάτωση της διατριβής, έχοντας ουσιαστικά το ρόλο που επιβλέπεις. Η εμπιστοσύνη που μου έδειξε και η ουσιαστική και πολύπλευρη στήριξή της, ήταν καταλυτικοί παράγοντες όχι μόνο για την ολοκλήρωση της διατριβής αλλά, και για την μετέπειτα πορεία μου. Για μένα είναι ένας μοναδικός άνθρωπος που θα ξεχωρίζει πάντα για την καλοσύνη της, το ήθος και την αμέριστη αγάπη που δείχνει στους φοιτητές της. Η έμπρακτη συμπαράστασή της όλα αυτά τα χρόνια ανατροφοδοτούσαν τις προσπάθειές μου, με εμπύχωναν και μου έδιναν δύναμη να συνεχίζω προς το στόχο μου.*

*Ευχαριστώ, επίσης, βαθύτατα τον καθηγητή μου κ. Στυλιανό Χαμηλάκη, ο οποίος είχε καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη του θέματος της διατριβής και στην επιστημονική της καθοδήγηση, καθώς χωρίς τη βαθιά επιστημονική του γνώση στο τομέα της Οργανικής Χημείας και τη δυνατότητα που μου έδωσε να συνεργαστώ με το Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών, δε θα ήταν δυνατή η περάτωσή της. Τον*

ευχαριστώ πολύ για την υποστήριξη του και την όμορφη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή ΕΜΠ κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο για τη συνεργασία που είχα με εκείνον και την ομάδα του, καθώς μου παρείχαν τα φουλερενικά παράγωγα που χρησιμοποιήθηκαν στα νέα υβριδικά ημιαγώγιμα συστήματα. Η συμβολή του για την πραγματοποίηση μεγάλου μέρους της διατριβής, όπως και η βοήθεια που μου παρείχε ήταν καθοριστικές, και τον ευχαριστώ πολύ για την τιμή που μου έκανε να είναι μέλος της Εξεταστικής Επιτροπής.

Ευχαριστώ πολύ τους Καθηγητές ΕΜΠ κα Αναστασία Δέτση, κ. Δημήτρη Μανωλάκο και κ. Απόστολο Κυρίτση για την τιμή που μου έκαναν να συμμετέχουν στην Εξεταστική Επιτροπή.

Ευχαριστώ τους τεχνικούς υπεύθυνους του Οριζόντιου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ για τη βοήθεια στο χαρακτηρισμό των αποθεμάτων καθώς και τους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές με τους οποίους συνεργάστηκα στο πλαίσιο των διπλωματικών και μεταπτυχιακών τους εργασιών. Ευχαριστώ πολύ το Εργαστήριο Οργανικής Χημείας και, ειδικά τη συνάδελφο ΥΔ Κάρμεν Μυλωνάκου, για τον εξοπλισμό που μου παρείχαν και την πολύτιμη βοήθεια στην εκπόνηση της διατριβής.

Ευχαριστώ πολύ όλους τους συναδέλφους και πλέον φίλους, ΥΔ και Διδάκτορες, που συναντηθήκαμε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας όλα αυτά τα χρόνια, και πραγματικά ομόρφυναν κάθε στιγμή αυτής της πορείας και έγιναν δεύτερη οικογένεια για μένα. Ο καθένας τους έχει μια ξεχωριστή θέση στην καρδιά μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω σε έναν πολύ ξεχωριστό άνθρωπο, τον επί σειρά χρόνων φίλο μου Μιχάλη Πετρίδη, ο οποίος ήταν καταλυτικός παράγοντας να βρεθώ στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας. Η παρότρυνση, οι συμβουλές και η φροντίδα του μου έδιναν πάντα δύναμη να συνεχίζω την προσπάθειά μου.

Κλείνοντας, θέλω να πω το πιο μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, και ιδιαίτερα στους γονείς μου Γιάννη και Κατερίνα, για την ουσιαστική συμπαράσταση, την κατανόηση, την υπομονή και την άπλετη αγάπη τους. Η στοργή και η φροντίδα τους, η πίστη στις δυνατότητές μου, η εμπιστοσύνη τους στις επιλογές μου και η αδιάκοπη ενθάρρυσή τους ήταν και θα είναι πάντα η πηγγή δύναμης να προχωρώ στη ζωή μου. Ευχαριστώ πολύ τα αδέρφια μου Μαρία και Ντίνο, που στέκονται πάντα στο πλευρό μου με αγάπη, ενθαρρύνοντας κάθε μου βήμα, καθώς και όλους τους αγαπημένους μου φίλους για την ολόπλευρη στήριξή τους.

Χριστίνα Μιτζήθρα  
Αθήνα, Νοέμβριος 2023

## Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη νέων υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγίων συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του καδμίου, υπό τη μορφή πολυκρυσταλλικών υμενίων πάνω σε αγώγιμα υποστρώματα (Ti), για χρήση σε εφαρμογές ημιαγωγών και σε φωτοβολταϊκά/φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία νέας γενιάς.

Η σύνθεση των νέων συστημάτων πραγματοποιήθηκε με δύο μεθόδους: την ηλεκτρολυτική συναπόθεση (electro-codposition), όπου το ανόργανο και το οργανικό μέρος του ημιαγωγού εμπεριέχονταν ταυτόχρονα στο αρχικό ηλεκτρολυτικό λουτρό, και αυτή της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων (multi-layered deposition), όπου πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές αποθέσεις του ανόργανου (ηλεκτροαπόθεση) και του οργανικού (τεχνική spin coating) μέρους για το σχηματισμό του τελικού συστήματος.

Για την υβριδοποίηση των χαλκογενών του Cd χρησιμοποιήθηκαν διάφορες οργανικές ουσίες, όπως φουλερενικά άλατα και παράγωγα, φερροκένιο και παράγωγά του, καθώς και χαμηλού κόστους εμπορικά οργανικά άλατα. Το ανόργανο τμήμα των υβριδίων, που αποτελούνταν από λεπτά υμένια CdSe, CdTe ή Cd(Se, Te), συντέθηκε με τη μέθοδο της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης (υπό καθεστώς συνεχούς ή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς) από όξινα υδατικά λουτρά, τα οποία περιείχαν κατάλληλα αναγωγίμες μορφές των ιόντων των απαιτούμενων στοιχείων, κάθε φορά.

Το κείμενο της διατριβής ξεκινά με μια γενική εισαγωγή στο αντικείμενό της, τους στόχους που τέθηκαν και τη συνεισφορά της στην επιστημονική έρευνα γύρω από τον τομέα των υβριδικών ημιαγωγών. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις βασικές αρχές των ημιαγωγών και στους σημαντικότερους τύπους διόδων που σχηματίζουν. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται βασικά στοιχεία για τη φωτοηλεκτροχημεία των ημιαγωγών και γίνεται μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση για τις σημαντικότερες μελέτες που έχουν γίνει πάνω στις φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των χαλκογενών του Cd. Στο τρίτο κεφάλαιο δίνεται μια γενική περιγραφή της τεχνικής της ηλεκτρολυτικής απόθεσης υπό συνθήκες σταθερού και παλμικού δυναμικού και επισημαίνονται βασικές έννοιες που την περιγράφουν. Παρουσιάζονται, επίσης, τα βασικά μοντέλα που έχουν προταθεί για την ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων και γίνεται σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με την ηλεκτρολυτική απόθεση του CdSe και του CdTe. Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρονται οι βασικές κατηγορίες υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγών που έχουν αναπτυχθεί και παραθέτονται παραδείγματα υβριδικών συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd.

Το πειραματικό μέρος ξεκινά με το πέμπτο κεφάλαιο, όπου περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε για την σύνθεση των υβριδικών συστημάτων. Αναλύονται τα στάδια προετοιμασίας της επιφάνειας των ηλεκτροδίων και περιγράφονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν. Επιπλέον, γίνεται σύντομη περιγραφή και ανάλυση των αρχών λειτουργίας των μεθόδων χαρακτηρισμού των αποθεμάτων. Ο δομικός και κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X και η μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας τους έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) με ενσωματωμένο αναλυτή διασποράς ακτίνων X (EDS), με τον οποίο έγινε η εκτίμηση της στοιχειακής τους σύστασης. Ο προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου των ημιαγωγίων υμενίων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης φωτός (φασματοφωτόμετρο UV/Vis/NIR, το οποίο διαθέτει σφαίρα ολοκλήρωσης). Τέλος, η μέτρηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των λεπτών υμενίων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια



φωτοηλεκτροχημικού κελιού (ή αλλιώς στοιχείου υγρής επαφής). Η τελική αξιολόγηση των ημιαγωγών προέκυψε από το συνδυασμό όλων των παραπάνω μετρήσεων και χαρακτηρισμών.

Η πειραματική έρευνα που πραγματοποιήθηκε μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις ενότητες πειραματικής εργασίας. Η πρώτη ενότητα παρουσιάζεται στο έκτο κεφάλαιο και περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των συστημάτων αναφοράς, δηλαδή των καθαρών ανόργανων συστημάτων CdSe και CdTe. Η μελέτη που γίνεται προσδιορίζει τις ιδιότητες και τη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά των ηλεκτραποτιθέμενων υμενίων CdSe και CdTe, προκειμένου να συγκριθούν με τα νέα υβριδικά συστήματα. Στη δεύτερη ενότητα πειραματικής εργασίας (έβδομο κεφάλαιο) παρουσιάζεται η ανάπτυξη – με τη μέθοδο της συναπόθεσης – και ο χαρακτηρισμός υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων, με συνδυασμό των χαλκογενών του Cd είτε με ένα φουλερενικό παράγωγο είτε με τις οργανομεταλλικές ενώσεις φερροκένιο (Fc) και φερροκεναλδεΐδη (FcCHO). Στην τρίτη ενότητα (όγδοο κεφάλαιο) περιγράφεται η προσπάθεια που έγινε να συνεχιστεί και να επεκταθεί η πειραματική εργασία της δεύτερης ενότητας, χρησιμοποιώντας στη θέση των φουλερενικών και οργανομεταλλικών ενώσεων, χαμηλού κόστους και εμπορικώς διαθέσιμων υδατοδιαλυτών οργανικών αλάτων, τα οποία λειτουργούν ως πρόσθετα. Από τα πέντε διαφορετικά πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν, το οξαλικό άλας (oxalate) κρίθηκε ως ένα κατάλληλο πρόσθετο για τα χαλκογενή του Cd, που ιδιαίτερα στην περίπτωση του CdSe είχε καθοριστική επίδραση καθώς συνέβαλλε στην ανάπτυξη εξαγωνικής κρυσταλλικής δομής. Στο ένατο κεφάλαιο παρουσιάζεται η τέταρτη ενότητα πειραματικής εργασίας που αφορά στη σύνθεση, μέσω της τεχνικής πολλαπλών στρωμάτων, υβριδικών διστρωματικών (double-layered) και τριστρωματικών (three-layered) ημιαγωγικών συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd, αξιοποιώντας για το οργανικό μέρος των υβριδίων είτε φουλερενικά παράγωγα είτε τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO. Τέλος, με βάση τα βέλτιστα αποτελέσματα που προέκυψαν, σχεδιάστηκαν και αναπτύχθηκαν συνδυαστικά συστήματα προκειμένου να ενισχυθούν ακόμα περισσότερο τα ημιαγωγικά χαρακτηριστικά των χαλκογενών του Cd.

Από τη συνολική θεώρηση των αποτελεσμάτων φάνηκε ότι η επιλογή της καλύτερης μεθόδου για την ανάπτυξη των υβριδικών συστημάτων εξαρτάται από το είδος των οργανικών μορίων που θα αξιοποιηθούν. Έτσι, στην περίπτωση των φουλερενικών παραγώγων, καλύτερη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά και βελτιωμένες ιδιότητες εμφάνισαν τα συστήματα που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της συναπόθεσης ενώ στην περίπτωση των οργανομεταλλικών ενώσεων εκείνα που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο των πολλαπλών στρωμάτων. Από τα συστήματα που σχεδιάστηκαν και μελετήθηκαν, το βέλτιστο ήταν το συνδυαστικό τριπλό σύστημα με στρώματα CdSe/Oxalate και Fc, για το οποίο καταμετρήθηκε σχεδόν πενταπλάσια φωτοηλεκτροχημική απόδοση σε σχέση με ένα συμβατικό μονοστρωματικό σύστημα CdSe.

## *Abstract*

The aim of the Thesis was the design and development of new hybrid (inorganic-organic) semiconductive systems based on cadmium chalcogenides, in the form of polycrystalline thin films on conductive substrates (Ti), for semiconductor applications and new-generation photovoltaic/photoelectrochemical cells.

The synthesis of the new systems was carried out by two methods: electro-codeposition, where the inorganic and organic part of the semiconductor were simultaneously included in the original electrolytic bath, and that of multi-layered deposition, where successive depositions of the inorganic (electrodeposition) and the organic (spin coating technique) part were carried out to form the final system.

Various organic substances, such as fullerene salts and derivatives, ferrocene and its derivatives, as well as low-cost commercial organic salts, were used for the hybridization of Cd chalcogenides. The inorganic part of the hybrids, consisting of CdSe, CdTe or Cd(Se, Te) thin films, was synthesized by cathodic electrodeposition (under direct or pulse current regime, D.C. or P.C.) from acidic aqueous baths, which contained suitable reducible forms of the required element ions, each time.

Thesis begins with a general introduction to its subject, the objectives set and its contribution to scientific research in the field of hybrid semiconductors. In the first chapter, reference is made to the basic principles of semiconductors and the most important types of diodes they form. In the second chapter, basic data for the photoelectrochemistry of semiconductors are mentioned and a brief literature review is made for the most important studies that have been done on the photoelectrochemical properties of Cd chalcogenides. In the third chapter, a general description of electrodeposition technique under D.C. and P.C. conditions is given and key concepts are highlighted. The basic models that have been proposed for the electrolytic co-deposition of elements are also presented and a brief literature review on the electrolytic deposition of CdSe and CdTe is given. In the fourth chapter, the main categories of hybrid (inorganic-organic) semiconductors are mentioned and examples of hybrid systems based on Cd chalcogenides are listed.

The experimental part begins with the fifth chapter, where the experimental procedure followed and the methodology developed for the synthesis of the hybrid systems are described. The preparation stages of the electrodes surface are analyzed and the experimental setups used are, also, described. Furthermore, a brief description and analysis of the characterization methods operating principles is provided. The structural and crystallographic characterization of the samples was carried out by X-ray diffraction and the study of their surface morphology was done by scanning electron microscopy (SEM). An X-ray dispersion analyzer (EDS) was used to estimate the elemental composition of the films. Band-gap determination was carried out by diffuse reflectance spectroscopy (UV/Vis/NIR spectrophotometer, equipped with an integrating sphere). Finally, the photoelectrochemical behavior of the new materials obtained was studied by a photoelectrochemical cell (PEC). The final evaluation of the semiconductors was conducted by the combination of all the above measurements and characterization results.

The experimental research conducted can be divided into four experimental work sections. The first section is presented in the sixth chapter and includes the determination of the reference systems, the pure inorganic systems CdSe and CdTe. The study carried out determines the properties and the photoelectrochemical behavior of the electrodeposited

CdSe and CdTe thin films, in order to compare them with the new hybrid systems. In the second section of experimental work (seventh chapter) the development – by the co-deposition method – and the characterization of hybrid semiconducting systems is presented, by combining Cd chalcogenides either with a fullerene derivative or with the organometallic compounds ferrocene (Fc) and ferrocenyaldehyde (FcCHO). The third section (eighth chapter) describes the attempt made to continue and expand the experimental work of the second section, using instead of fullerene and organometallic compounds, low-cost and commercially available water-soluble organic salts, which act as additives. Of the five different additives used, oxalate salt was judged as a suitable additive for Cd chalcogenides, which especially in the case of CdSe had a decisive effect, as it contributed to the development of a hexagonal crystal structure. In the ninth chapter, the fourth section of experimental work is presented, which concerns the synthesis, through the multi-layer deposition technique, of hybrid double-layered and three-layered semiconductive systems based on Cd chalcogenides, utilizing for the organic part either fullerene derivatives or the organometallic compounds Fc and FcCHO. Finally, based on the optimal results obtained, combinatorial systems were designed and synthesized in order to further enhance the semiconductive characteristics of Cd chalcogenides.

Considering all the results, it appeared that the choice of the optimal synthetic route depends on the type of organic molecules to be exploited. Thus, in the case of fullerene derivatives, the systems developed by the co-deposition method showed better photoelectrochemical behavior and improved properties, while in the case of the organometallic compounds those developed by the multi-layered deposition technique. The optimal properties were presented by the combinatorial three-layered system CdSe/Oxalate - Fc-CdSe/Oxalate, whose performance was five times that of the conventional monolayer CdSe.

## Γενικά Περιεχόμενα

Πρόλογος .....	vi
Περίληψη .....	viii
Abstract .....	x
Γενικά Περιεχόμενα.....	xii
Κατάλογος Πινάκων .....	xv
Κατάλογος Εικόνων.....	xviii
Κατάλογος Σχημάτων .....	xix
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>1</b>
E.1 Αντικείμενο Έρευνας & Στόχοι .....	2
E.2 Καινοτομία .....	6
Βιβλιογραφία Εισαγωγής.....	9
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ .....</b>	<b>10</b>
1.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα .....	11
1.2 Στάθμες ενέργειας και δεσμοί.....	11
1.3 Στατιστική Fermi-Dirac .....	16
1.4 Είδη ημιαγωγών .....	18
1.5 Δίοδος - Τύποι διόδων .....	20
1.6 Οργανικοί ημιαγωγοί .....	24
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1 .....	28
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ .....</b>	<b>29</b>
2.1 Γενικά για τα Φωτοβολταϊκά στοιχεία .....	30
2.2 Το Φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο .....	32
2.3 Φωτοηλεκτροχημεία των χαλκογενών του Cd .....	39
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2 .....	44
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ .....</b>	<b>46</b>
3.1 Ηλεκτρολυτική απόθεση.....	47
3.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση των χαλκογενών του Cd.....	52
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3 .....	66
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ (ΑΝΟΡΓΑΝΟΙ-ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ) ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ.....</b>	<b>68</b>
4.1 Γενικά για τους υβριδικούς ημιαγωγούς.....	69
4.2 Παραδείγματα υβριδικών συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd.....	71
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4 .....	74
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....</b>	<b>75</b>
5.1 Ηλεκτροχημικά συστήματα - Σύστημα τριών ηλεκτροδίων.....	76
5.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας .....	77
5.3 Ηλεκτρόδια εργασίας .....	90
5.4 Χαρακτηρισμός αποθεμάτων .....	93

5.5 Εκτίμηση φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης - Διάταξη PEC .....	107
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5 .....	113
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΓΕΝΩΝ ΤΟΥ Cd – ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ .....</b>	<b>115</b>
6.1 Ηλεκτρολυτική απόθεση ανόργανων λεπτών υμενίων CdSe και CdTe σε καθεστώς D.C. ....	116
6.2 Χαρακτηρισμός D.C. αποθεμάτων CdSe και CdTe και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής τους απόκρισης.....	120
6.3 Ηλεκτρολυτική απόθεση ανόργανων λεπτών υμενίων CdSe σε καθεστώς P.C.....	136
6.4 Χαρακτηρισμός P.C. αποθεμάτων CdSe και μελέτη της φωτοηλεκτρο- χημικής τους απόκρισης .....	146
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6 .....	150
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΧΑΛΚΟΓΕΝΗ ΤΟΥ Cd – ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗΣ .....</b>	<b>151</b>
7.1 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd και φουλερενικού άλατος με τη μέθοδο της συναπόθεσης .....	152
7.2 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd και φουλερενικού άλατος .....	156
7.3 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων CdSe και οργανομεταλλικών ενώσεων με τη μέθοδο της συναπόθεσης.....	167
7.4 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων CdSe και οργανομεταλλικών ενώσεων .....	170
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 7 .....	178
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΧΑΛΚΟΓΕΝΗ ΤΟΥ Cd ΚΑΙ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΡΟΣΘΕΤΑ .....</b>	<b>180</b>
8.1 Οργανικά άλατα εμπορικής προέλευσης ως πρόσθετα .....	181
8.2 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd παρουσία επιλεγμένων οργανικών πρόσθετων .....	184
8.3 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd με επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα . ....	187
8.4 Επίδραση των παραμέτρων P.C. στις ιδιότητες λεπτών υμενίων CdSe που παρασκευάστηκαν παρουσία όξινου L-γλουταμινικού νατρίου.....	210
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 8 .....	220
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΧΑΛΚΟΓΕΝΗ ΤΟΥ Cd .....</b>	<b>222</b>
9.1 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα .....	223
9.2 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα.....	228
9.3 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO .....	237

9.4 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO .....	240
9.5 Συνδυαστικά υβριδικά συστήματα τριών στρωμάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd και το Fc.....	252
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 9 .....	272
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ .....</b>	<b>273</b>
10.1 Συμπεράσματα .....	274
10.2 Προοπτικές έρευνας.....	290
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 10 .....	292
Παράρτημα I: Σύμβολα και ακρωνύμια.....	293
Παράρτημα II: Φάσματα EDS αναλύσεων.....	297

## Κατάλογος Πινάκων

<b>Πίνακας 5.1:</b> Παράμετροι κινητικής συμπεριφοράς ηλεκτροχημικών συστημάτων.....	76
<b>Πίνακας 5.2:</b> Οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων με τη μέθοδο της συναπόθεσης.....	85
<b>Πίνακας 5.3:</b> Εμπορικά διαθέσιμα οργανικά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα στην ηλεκτραπόθεση υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων με τη μέθοδο της συναπόθεσης.....	86
<b>Πίνακας 5.4:</b> Οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων με τη μέθοδο της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων.....	89
<b>Πίνακας 5.5:</b> Μήκη κύματος εκπομπής ακτίνων X για μεταλλικό στόχο Cu.....	96
<b>Πίνακας 6.1:</b> Πειραματικές συνθήκες ηλεκτραπόθεσης για την παραγωγή ανόργανων αποθεμάτων CdSe και CdTe σε καθεστώς D.C.....	119
<b>Πίνακας 6.2:</b> Ατομική σύσταση αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS. ....	125
<b>Πίνακας 6.3:</b> Ατομική σύσταση αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C, όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS. ....	128
<b>Πίνακας 6.4:</b> Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων CdSe και CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές του δυναμικού απόθεσης.....	135
<b>Πίνακας 6.5:</b> Πειραματικές συνθήκες ηλεκτραπόθεσης ανόργανων υμενίων CdSe με την επιβολή παλμικού ρεύματος (P.C.) σταθερής φοράς, για τη μελέτη της επίδρασης των παλμικών παραμέτρων στις ιδιότητες των αποθεμάτων.....	137
<b>Πίνακας 6.6:</b> Παρασκευαστικές συνθήκες και αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD ανόργανων παλμικών αποθεμάτων CdSe. Για κάθε απόθεμα αναγράφονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής, όπως επίσης, το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών.....	141
<b>Πίνακας 6.7:</b> Ατομική σύσταση αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS.....	144
<b>Πίνακας 6.8:</b> Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., για διαφορετικές τιμές του δυναμικού $V_{on}$ , της συχνότητας παλμού $\nu$ και του $d.c.\%$ . Παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντίστοιχων D.C. αποθεμάτων CdSe για λόγους σύγκρισης.....	148
<b>Πίνακας 7.1:</b> Πειραματικές συνθήκες ηλεκτραπόθεσης για την παραγωγή υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος και CdTe/φουλερενικού άλατος σε καθεστώς D.C.....	156
<b>Πίνακας 7.2:</b> Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των D.C. υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος και CdTe/φουλερενικού άλατος. Για κάθε απόθεμα αναγράφονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής, όπως επίσης, το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών.....	159
<b>Πίνακας 7.3:</b> Ατομική σύσταση συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS πριν και μετά την επαφή τους με αλκαλικό διάλυμα πολυθειανιόντων σε PEC.....	161
<b>Πίνακας 7.4:</b> Ατομική σύσταση συναποθεμάτων CdTe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS.....	163
<b>Πίνακας 7.5:</b> Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος και CdTe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. Παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντίστοιχων D.C. ανόργανων αποθεμάτων για λόγους σύγκρισης.....	165
<b>Πίνακας 7.6:</b> Πειραματικές συνθήκες ηλεκτραπόθεσης για την παραγωγή υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO σε καθεστώς D.C.....	170
<b>Πίνακας 7.7:</b> Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των D.C. υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO. Για κάθε απόθεμα αναγράφονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής, όπως επίσης, το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών.....	171

<b>Πίνακας 7.8:</b> Ατομική σύσταση συναποθεμάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS.....	174
<b>Πίνακας 7.9:</b> Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. Παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντίστοιχων D.C. ανόργανων αποθεμάτων για λόγους σύγκρισης.....	176
<b>Πίνακας 8.1:</b> Συστήματα με βάση τα χαλκογενή του Cd και οργανικά πρόσθετα. ....	185
<b>Πίνακας 8.2:</b> Πειραματικές συνθήκες ηλεκτραπόθεσης για την ανάπτυξη αποθεμάτων CdSe και CdTe παρουσία εμπορικών διαθέσιμων οργανικών αλάτων, σε καθεστώς D.C.....	187
<b>Πίνακας 8.3:</b> Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των D.C. υβριδικών συστημάτων CdSe/οργανικό πρόσθετο. Για κάθε απόθεμα αναγράφονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής, όπως επίσης, το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Παρατίθενται οι αντίστοιχες τιμές για τα ανόργανα D.C. αποθέματα CdSe, για λόγους σύγκρισης.....	189
<b>Πίνακας 8.4:</b> Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των D.C. υβριδικών συστημάτων CdTe/οργανικό πρόσθετο. Για κάθε απόθεμα αναγράφονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής, όπως επίσης το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Παρατίθενται οι αντίστοιχες τιμές για τα ανόργανα D.C. αποθέματα CdTe, για λόγους σύγκρισης.....	192
<b>Πίνακας 8.5:</b> Ατομική σύσταση υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS. Επιπλέον, δίνονται τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης για τα ανόργανα αποθέματα CdSe, για λόγους σύγκρισης.....	195
<b>Πίνακας 8.6:</b> Ατομική σύσταση υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS. Επιπλέον δίνονται τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης για τα ανόργανα αποθέματα CdTe, για λόγους σύγκρισης.....	198
<b>Πίνακας 8.7:</b> Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. Παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντίστοιχων D.C. ανόργανων αποθεμάτων για λόγους σύγκρισης.....	206
<b>Πίνακας 8.8:</b> Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. Παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντίστοιχων D.C. ανόργανων αποθεμάτων για λόγους σύγκρισης.....	208
<b>Πίνακας 8.9:</b> Πειραματικές συνθήκες ηλεκτραπόθεσης υβριδικών υμενίων CdSe/Glutamate με την επιβολή παλμικού ρεύματος (P.C.) σταθερής φοράς για τη μελέτη της επίδρασης των παλμικών παραμέτρων στις ιδιότητες των αποθεμάτων.....	211
<b>Πίνακας 8.10:</b> Ατομική σύσταση αποθεμάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS.....	214
<b>Πίνακας 8.11:</b> Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C. για διαφορετικές τιμές του δυναμικού $V_{on}$ και της συχνότητας παλμού $\nu$ . Παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντίστοιχων D.C. αποθεμάτων CdSe/Glutamate για λόγους σύγκρισης.....	216
<b>Πίνακας 9.1:</b> Υβριδικά συστήματα πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα.....	224
<b>Πίνακας 9.2:</b> Πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων <b>διπλών στρωμάτων</b> με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα.....	226
<b>Πίνακας 9.3:</b> Πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων τύπου <b>“sandwich”</b> με βάση το CdSe και μείγματα αντίδρασης φουλερενικών παραγώγων.....	227
<b>Πίνακας 9.4:</b> Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων. Για κάθε απόθεμα αναγράφονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής, όπως επίσης, το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών.....	230



<b>Πίνακας 9.5:</b> Ατομική σύσταση υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων, όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS. Δίνονται τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης για ανόργανο απόθεμα CdSe (-1V/SSE), για λόγους σύγκρισης.....	232
<b>Πίνακας 9.6:</b> Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων NMPC[60/70] και NMPC[60/70]Fc. Επιπλέον, παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων του αντίστοιχου D.C. ανόργανου αποθέματος CdSe και του υβριδικού διπλού συστήματος, για το οποίο χρησιμοποιήθηκε η N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη (NMPC60) που προήλθε από εμπορικό C <sub>60</sub> , για λόγους σύγκρισης.....	235
<b>Πίνακας 9.7:</b> Πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων διπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO.....	238
<b>Πίνακας 9.8:</b> Πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων τύπου “sandwich” με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO.....	239
<b>Πίνακας 9.9:</b> Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO. Δίνονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ), η ένταση ( $I$ ) και η σχετική ένταση ( $I\%$ ) της κυβικής και εξαγωνικής δομής του σχηματιζόμενου CdSe. Επιπλέον, υπολογίζεται το $FWHM$ και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών από τις παρατηρούμενες κύριες κορυφές.....	242
<b>Πίνακας 9.10:</b> Θέση ( $2\theta$ ), πλεγματική απόσταση ( $d$ ), και σχετική ένταση ( $I\%$ ) των νέων (‘New’) παρατηρούμενων κορυφών στα συστήματα τύπου “sandwich”.....	243
<b>Πίνακας 9.11:</b> Ατομική σύσταση υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO, όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS. Δίνονται τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης για ανόργανο απόθεμα CdSe (-1V/SSE), για λόγους σύγκρισης.....	246
<b>Πίνακας 9.12:</b> Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO. Επιπλέον, παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων του αντίστοιχου D.C. ανόργανου αποθέματος CdSe, για λόγους σύγκρισης.....	250
<b>Πίνακας 9.13:</b> Πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη του υβριδικού συστήματος CdSe-Fc-CdSe με οργανικά πρόσθετα.....	253
<b>Πίνακας 9.14:</b> Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD του υβριδικού συστήματος CdSe-Fc-CdSe/Oxalate. Δίνονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ), η ένταση ( $I$ ) και η σχετική ένταση ( $I\%$ ) της εξαγωνικής δομής του σχηματιζόμενου CdSe.....	253
<b>Πίνακας 9.15:</b> Θέση ( $2\theta$ ), πλεγματική απόσταση ( $d$ ), και σχετική ένταση ( $I\%$ ) των νέων (‘New’) παρατηρούμενων κορυφών στο τριπλό σύστημα CdSe-Fc-CdSe/Oxalate.....	255
<b>Πίνακας 9.16:</b> Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων CdSe-Fc-CdSe/Oxalate και CdSe-Fc-CdSe/Glutamate. Επιπλέον, παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων του D.C. ανόργανου αποθέματος CdSe (-1.00 V/SSE) και του τριπλού συστήματος CdSe-Fc-CdSe (-1.00 V/SSE) χωρίς πρόσθετο, για λόγους σύγκρισης.....	259
<b>Πίνακας 9.17:</b> Πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη των τριπλών υβριδικών συστημάτων CdTe-Fc-CdTe και CdTe-Fc-CdSe.....	261
<b>Πίνακας 9.18:</b> Ατομική σύσταση των τριπλών υβριδικών συστημάτων CdTe-Fc-CdTe και CdSe-Fc-CdTe, όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS. Δίνονται τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης για ανόργανο απόθεμα CdTe (-1.05 V/SSE), για λόγους σύγκρισης.....	264
<b>Πίνακας 9.19:</b> Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων CdTe-Fc-CdTe και CdSe-Fc-CdTe. Επιπλέον, παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων του D.C. ανόργανου αποθέματος CdTe (-1.05 V/SSE).....	264
<b>Πίνακας 9.20:</b> Πειραματικές συνθήκες που δοκιμάστηκαν για την ανάπτυξη του εξωτερικού στρώματος Cd(Se,Te) για το τριπλό υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-Cd(Se,Te).....	266
<b>Πίνακας 9.21:</b> Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των τριπλών υβριδικών συστημάτων CdSe-Fc-Cd(Se,Te) που παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> για την ηλεκτροπώθηση του τρίτου (εξωτερικού) στρώματος Cd(Se,Te) σε 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, και 5.0 mM. Δίνονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ), η ένταση ( $I$ ), το $FWHM$ και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Επιπλέον, παρατίθενται οι τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος $x$ , όπως εκτιμήθηκαν από τα δεδομένα της ανάλυσης EDS.....	267

**Πίνακας 9.22:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων CdSe-Fc-Cd(Se,Te). Επιπλέον, παρατίθενται οι τιμές των ενεργειακών διακένων που υπολογίστηκαν από την επεξεργασία των φασμάτων ανάκλασης και οι τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος  $x$ , όπως εκτιμήθηκαν από τα δεδομένα της ανάλυσης EDS.....270

## Κατάλογος Εικόνων

<i>Εικόνα 5.1:</i> Ποτενσιοστάτης διάταξης τύπου Wenking PGS 81R.....	81
<i>Εικόνα 5.2:</i> Παλμογεννήτρια διάταξης τύπου Wenking DPC 72.....	82
<i>Εικόνα 5.3:</i> Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων.....	84
<i>Εικόνα 5.4:</i> XRD ( D8 Advance, Bruker) της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.....	101
<i>Εικόνα 5.5:</i> Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, FEI Quanta 200) της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, με ενσωματωμένο αναλυτή διασποράς ακτίνων X (EDS). Πάνω αριστερά: Τοποθέτηση των προς μελέτη δοκιμίων (ηλεκτραποτιθέμενα ημιαγώγιμα συστήματα επί υποστρωμάτων Ti) για εισαγωγή στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. ....	104
<i>Εικόνα 5.6:</i> Φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC) της εργαστηριακής διάταξης.....	111

## Κατάλογος Σχημάτων

<b>Σχήμα E.1:</b> Χρονοδιάγραμμα των καλύτερων αποδόσεων κελιών που επιτεύχθηκαν σε ερευνητικό επίπεδο για διαφορετικές φωτοβολταϊκές τεχνολογίες από το 1976 έως σήμερα σύμφωνα με το Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (NREL) των ΗΠΑ.....	3
<b>Σχήμα 1.1:</b> Σχηματισμός ενεργειακών ζωνών στις περιπτώσεις <b>α)</b> του Si και <b>β)</b> του GaAs, που προέκυψαν από τον γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών τους .....	12
<b>Σχήμα 1.2:</b> Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού.....	13
<b>Σχήμα 1.3:</b> Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών διαγραμμάτων μονωτή (insulator), ημιαγωγού (semiconductor) και μετάλλου (metal). Οι σκουρόχρωμες περιοχές αναπαριστούν τις κατειλημμένες ζώνες, ενώ οι ανοιχτόχρωμες αντιστοιχούν στις μη κατειλημμένες.....	14
<b>Σχήμα 1.4:</b> Διαγράμματα $E=f(k)$ για <b>α)</b> άμεσου και <b>β)</b> έμμεσου τύπου ημιαγωγό.....	16
<b>Σχήμα 1.5:</b> Η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac $F(E)$ έναντι της ενέργειας για διαφορετικές θερμοκρασίες <sup>20</sup> . Παρατηρείται ότι, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ( $T_2 > T_1$ ), αυξάνεται αντίστοιχα και η πιθανότητα να αποκτήσουν τα ηλεκτρόνια μεγαλύτερη ενέργεια.....	17
<b>Σχήμα 1.6:</b> Η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac $F(E)$ σε ενδογενή ημιαγωγό.....	18
<b>Σχήμα 1.7:</b> Η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac $F(E)$ σε εξωγενή ημιαγωγό: <b>(α)</b> τύπου n και <b>(β)</b> τύπου p.....	20
<b>Σχήμα 1.8:</b> Δίοδος p-n και V-I διάγραμμα .....	22
<b>Σχήμα 1.9:</b> <b>(α)</b> Απορρόφηση φωτός σε μια p-n επαφή και <b>(β)</b> ηλεκτρόνιο και οπή που χάνουν ενέργεια μέσω της δημιουργίας φωτονίων και παρασύρονται σε αντίθετες κατευθύνσεις από το αναπτυσσόμενο ηλεκτρικό πεδίο.....	22
<b>Σχήμα 1.10:</b> Διάγραμμα ζωνών ανορθωτικής διεπαφής μεταξύ ημιαγωγού n-τύπου και οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη.....	24
<b>Σχήμα 1.11:</b> Μοριακές δομές μικρών οργανικών μορίων (επάνω σειρά) και πολυμερών (κάτω σειρά) που έχουν χρησιμοποιηθεί σε οργανικές ηλεκτρονικές συσκευές .....	25
<b>Σχήμα 1.12:</b> Σχηματική απεικόνιση των ενεργειακών επιπέδων ενός μορίου (αέρια φάση, αριστερά) και ενός κρυστάλλου (δεξιά). $I_g$ , $A_g$ , $I_c$ και $A_c$ δηλώνουν αντίστοιχα την ενέργεια ιοντισμού $I$ και ηλεκτρονική συγγένεια $A$ του μόριο στην αέρια φάση και στο κρύσταλλο. $P_n$ και $P_p$ είναι οι ενέργειες πόλωσης ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής στον κρύσταλλο, αντίστοιχα.....	26
<b>Σχήμα 2.1:</b> Ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	30
<b>Σχήμα 2.2:</b> Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος - τάσης φωτοβολταϊκού σε συνθήκες σκότους και φωτισμού.....	31
<b>Σχήμα 2.3:</b> Σχηματική αναπαράσταση φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου με φωτοηλεκτρόδιο n-τύπου ημιαγωγού.....	33
<b>Σχήμα 2.4:</b> Σχηματική αναπαράσταση της κάμψης ζωνών n-τύπου ημιαγωγού πριν και μετά την αποκατάσταση ισορροπίας.....	34
<b>Σχήμα 3.1:</b> Παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς.....	50
<b>Σχήμα 4.1:</b> Κατηγοριοποίηση υβριδικών ηλιακών κελιών.....	69
<b>Σχήμα 4.2:</b> Αρχιτεκτονική του συστήματος που περιγράφηκε από τους Chen et al.....	73
<b>Σχήμα 5.1:</b> Διάγραμμα σχηματικής απεικόνισης της πειραματικής διαδικασίας.....	78
<b>Σχήμα 5.2:</b> Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.....	80
<b>Σχήμα 5.3:</b> Τεχνική spin coating.....	87
<b>Σχήμα 5.4:</b> Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης υβριδικών συστημάτων δύο και τριών στρωμάτων με τη μέθοδο της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων.....	89
<b>Σχήμα 5.5:</b> <b>α)</b> Περιστρεφόμενος τροχός για τη λείανση των δοκιμίων, <b>β)</b> συσκευή υπερήχων, <b>γ)</b> εμφύσηση των δοκιμίων σε συνήθεις διαλύτες για την εισαγωγή τους στους υπέρηχους, <b>δ)</b> δοκίμιο που φέρει πάνω του απόθεμα CdSe και δοκίμιο στο οποίο έχει ξεκινήσει η διαδικασία της λείανσης και φαίνεται το υπόστρωμα του Ti να αποκτά όψη καθρέφτη.....	92
<b>Σχήμα 5.6:</b> Διάγραμμα XRD υποστρώματος Ti. Πάνω δεξιά: Τα κρυσταλλικά επίπεδα του εξαγωνικού Ti, οι αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων, $d_{hkl}$ και οι αντίστοιχες γωνίες περίθλασης $2\theta$ . .....	93
<b>Σχήμα 5.7:</b> <b>α)</b> Φάσμα εκπομπής ακτίνων X του Cu, <b>β)</b> Διάγραμμα ηλεκτρονικών ενεργειακών επιπέδων και οι αντίστοιχοι κβαντικοί αριθμοί, όπου εμφανίζονται οι κυριότερες μεταπτώσεις που συνδέονται με την παραγωγή ακτίνων X.....	95
<b>Σχήμα 5.8:</b> Περίθλαση των ακτίνων X από ένα κρύσταλλο.....	96
<b>Σχήμα 5.9:</b> Οι στοιχειώδεις κυψελίδες των 14 πλεγμάτων Bravais, κατανομημένες στα 7 κρυσταλλικά συστήματα.....	98

<b>Σχήμα 5.10:</b> Κρυσταλλογραφικά επίπεδα και δείκτες Miller σε κυβική κυψελίδα.....	99
<b>Σχήμα 5.11:</b> Κώνος ακτινοβολίας περιθλασης από κρυσταλλική έδρα πολυκρυσταλλικού δείγματος.....	99
<b>Σχήμα 5.12:</b> Σχηματική απεικόνιση περιθλασίμετρου ακτίνων $X$ .....	100
<b>Σχήμα 5.13:</b> Σχηματική απεικόνιση οργανολογίας SEM-EDS.....	103
<b>Σχήμα 5.14:</b> Φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης.....	103
<b>Σχήμα 5.15:</b> Υπολογισμός $E_g$ με γραφική επεξεργασία φάσματος ανάκλασης.....	107
<b>Σχήμα 5.16:</b> Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης PEC.....	110
<b>Σχήμα 6.1:</b> Καθοδικά βολταμμογραφήματα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (500rpm) στα διαλύματα εργασίας ( $pH=2.2$ , $\theta=85\pm 1^\circ C$ ) για τις αποθέσεις <b>α)</b> CdSe ( $2\cdot 10^{-3} M H_2SeO_3$ , $0.2 M CdSO_4$ ) και <b>β)</b> CdTe ( $0.5\cdot 10^{-3} M TeO_2$ , $0.2 M CdSO_4$ ), με ταχύτητα σάρωσης $10 mV\cdot s^{-1}$ . Με διακεκομμένη γραμμή δίνονται οι καμπύλες πόλωσης των μονομερών Se(IV) ( $2\cdot 10^{-3} M H_2SeO_3$ , $0.2 M K_2SO_4$ ) και Te(IV) ( $0.5\cdot 10^{-3} M TeO_2$ , $0.2 M K_2SO_4$ ).....	118
<b>Σχήμα 6.2:</b> Διάγραμμα XRD αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE) στο εύρος του πλατώ διάχυσης.....	120
<b>Σχήμα 6.3:</b> Ένταση της κορυφής (111) από διαγράμματα XRD αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C, για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE). Στον ένθετο πίνακα αναγράφονται για κάθε δυναμικό απόθεσης η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής.....	121
<b>Σχήμα 6.4:</b> Διάγραμμα XRD αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.75, -0.80, -0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE) σε όλο το εύρος του πλατώ διάχυσης.....	122
<b>Σχήμα 6.5:</b> Ένταση της κορυφής (111) από διαγράμματα XRD αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.75, -0.80, -0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE). Στον ένθετο πίνακα αναγράφονται για κάθε δυναμικό απόθεσης η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής.....	123
<b>Σχήμα 6.6:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για τιμές δυναμικού απόθεσης <b>α)</b> -0.90, <b>β)</b> -0.95, <b>γ)</b> -1.00, <b>δ)</b> -1.05 και <b>ε)</b> -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: $\times 1000$ ).....	125
<b>Σχήμα 6.7:</b> Ατομική (EDS) σύσταση αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης.....	126
<b>Σχήμα 6.8:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για τιμές δυναμικού απόθεσης <b>α)</b> -0.75, <b>β)</b> -0.80, <b>γ)</b> -0.90, <b>δ)</b> -0.95, <b>ε)</b> -1.00, <b>στ)</b> -1.05 και <b>ζ)</b> -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: $\times 1000$ ).....	127
<b>Σχήμα 6.9:</b> Ατομική (EDS) σύσταση αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης.....	128
<b>Σχήμα 6.10:</b> Προσδιορισμός τιμών ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C, για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE) μέσω των <b>α)</b> φασμάτων ανάκλασης και <b>β)</b> Tauc-Plots της τροποποιημένης συνάρτησης Kubelka-Munk $[F(R)hv]^2$ σε συνάρτηση της ενέργειας φωτονίων ( $hv$ ).....	129
<b>Σχήμα 6.11:</b> Προσδιορισμός τιμών ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) ανόργανων αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE) μέσω των <b>α)</b> φασμάτων ανάκλασης και <b>β)</b> Tauc-Plots της τροποποιημένης συνάρτησης Kubelka-Munk $[F(R)hv]^2$ σε συνάρτηση της ενέργειας φωτονίων ( $hv$ ).....	131
<b>Σχήμα 6.12:</b> Τιμές του ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) ανόργανων αποθεμάτων <b>α)</b> CdSe και <b>β)</b> CdTe σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης.....	132
<b>Σχήμα 6.13:</b> Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό σε κυψελίδα PEC των D.C. αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE), σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού $1000 W/m^2$ (συνεχής γραμμή), με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού $5 mV/s$ .....	134
<b>Σχήμα 6.14:</b> Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό σε κυψελίδα PEC των D.C. αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης.....	

(-0.80, -0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE), σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού $1000 \text{ W/m}^2$ (συνεχής γραμμή), με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού $5 \text{ mV/}$ .....	134
<b>Σχήμα 6.15:</b> Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των D.C. αποθεμάτων CdSe και CdTe σε σχέση με το δυναμικό απόθεσης.....	135
<b>Σχήμα 6.16:</b> Διαγράμματα XRD αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., για διαφορετικές τιμές των παλμικών παραμέτρων: <b>I)</b> d.c.%=70% και δυναμικό $V_{on}$ <b>α)</b> -0.90, <b>β)</b> -1.00, και <b>γ)</b> -1.10V/SSE και <b>II)</b> d.c.%=50% και δυναμικό $V_{on}$ <b>α)</b> -0.90, <b>β)</b> -1.00, και <b>γ)</b> -1.10 V/SSE. Η συχνότητα ν ρυθμίστηκε στα 0.1, 1 και 10 Hz και το $V_{off}$ στα 0.0 V/SSE.....	139
<b>Σχήμα 6.17:</b> Ένταση της κορυφής (111) από διαγράμματα XRD αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., για συχνότητα παλμού 0.1, 1 και 10 Hz και για διαφορετικές τιμές του δυναμικού απόθεσης $V_{on}$ (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE) με d.c.% <b>I)</b> 70% και <b>II)</b> 50%.....	140
<b>Σχήμα 6.18:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης $V_{on}$ (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE) και d.c.%=70%, με συχνότητες παλμού <b>α)</b> 0.1, <b>β)</b> 1 και <b>γ)</b> 10 Hz (μεγέθυνση: x1000).....	142
<b>Σχήμα 6.19:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης $V_{on}$ (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE) και d.c.%=50%, με συχνότητες παλμού <b>α)</b> 0.1, <b>β)</b> 1 και <b>γ)</b> 10 Hz (μεγέθυνση: x1000).....	143
<b>Σχήμα 6.20:</b> Ατομική (EDS) σύσταση αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., σε συνάρτηση με τη συχνότητα παλμού: <b>I)</b> d.c.%=70% και δυναμικό $V_{on}$ <b>α)</b> -0.90, <b>β)</b> -1.00, και <b>γ)</b> -1.10 V/SSE και <b>II)</b> d.c.%=50% και δυναμικό $V_{on}$ <b>α)</b> -0.90, <b>β)</b> -1.00, και <b>γ)</b> -1.10 V/SSE. Η συχνότητα ν ρυθμίστηκε στα 0.1, 1 και 10Hz και το $V_{off}$ στα 0.0 V/SSE.....	145
<b>Σχήμα 6.21:</b> Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού $1000 \text{ W/m}^2$ (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC, ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των P.C. αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε : <b>I)</b> d.c.%=70% και δυναμικό $V_{on}$ <b>α)</b> -0.90, <b>β)</b> -1.00, και <b>γ)</b> -1.10 V/SSE και <b>II)</b> d.c.%=50% και δυναμικό $V_{on}$ <b>α)</b> -0.90, <b>β)</b> -1.00, και <b>γ)</b> -1.10 V/SSE. Η συχνότητα ν ρυθμίστηκε στα 0.1, 1 και 10Hz και το $V_{off}$ στα 0.0 V/SSE. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα $5 \text{ mV/s}$ .....	147
<b>Σχήμα 6.22:</b> Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των P.C. αποθεμάτων CdSe σε σχέση με το δυναμικό $V_{on}$ και τη συχνότητα παλμού με d.c.% <b>I)</b> 70% και <b>II)</b> 50%.....	149
<b>Σχήμα 7.1:</b> Δομικός τύπος του διπλού άλατος της φουλεροπυρολιδίνης.....	154
<b>Σχήμα 7.2:</b> Καθοδικά βολταμμογραφήματα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (500rpm) στα διαλύματα εργασίας (pH=2.2, $\theta=85\pm 1^\circ\text{C}$ ) για τις συναποθέσεις <b>α)</b> CdSe/φουλερενικού άλατος ( $2\cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SeO}_3$ , $0.2 \text{ M CdSO}_4$ και $0.4\cdot 10^{-3} \text{ M C}_{69}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ) και <b>β)</b> CdTe/φουλερενικού άλατος ( $0.5\cdot 10^{-3} \text{ M TeO}_2$ , $0.2 \text{ M CdSO}_4$ και $0.4\cdot 10^{-3} \text{ M C}_{69}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ), με ταχύτητα σάρωσης $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Με μαύρη γραμμή δίνονται, για λόγους σύγκρισης, τα αντίστοιχα καθοδικά βολταμμογραφήματα των ανόργανων συστημάτων CdSe και CdTe.....	155
<b>Σχήμα 7.3:</b> Διαγράμματα XRD συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE). Παρατηρείται ότι το δυναμικό απόθεσης -1.00 V/SSE δίνει καλύτερη ποιότητα απόθεσης.....	157
<b>Σχήμα 7.4:</b> Διαγράμματα XRD συναποθεμάτων CdTe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE). Παρατηρείται ότι το δυναμικό απόθεσης -1.00 V/SSE δίνει καλύτερη ποιότητα απόθεσης.....	158
<b>Σχήμα 7.5:</b> Μικρογραφίες SEM και φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια των συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για τιμές δυναμικού απόθεσης <b>α)</b> -0.90, <b>β)</b> -1.00 και <b>γ)</b> -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: x1000).....	160
<b>Σχήμα 7.6:</b> Ατομική (EDS) σύσταση συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης <b>α)</b> πριν και <b>β)</b> μετά την επαφή με αλκαλικό ηλεκτρικό διάλυμα πολυθειανιδίων σε PEC.....	162
<b>Σχήμα 7.7:</b> Μικρογραφίες SEM και φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια των συναποθεμάτων CdTe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για τιμές δυναμικού απόθεσης <b>α)</b> -0.90, <b>β)</b> -1.00 και <b>γ)</b> -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: x1000).....	163
<b>Σχήμα 7.8:</b> Ατομική (EDS) σύσταση συναποθεμάτων CdTe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης.....	164
<b>Σχήμα 7.9:</b> Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού $1000 \text{ W/m}^2$ (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των D.C.	

υβριδικών συναποθεμάτων <b>α)</b> CdSe/φουλερενικού άλατος και <b>β)</b> CdTe/φουλερενικού άλατος. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα 5mV/s.....	165
<b>Σχήμα 7.10:</b> Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των D.C. υβριδικών συναποθεμάτων <b>α)</b> CdSe/φουλερενικού άλατος και <b>β)</b> CdTe/φουλερενικού άλατος σε σχέση με το δυναμικό απόθεσης. Συγκρίνονται με τις φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις των αντίστοιχων ανόργανων αποθεμάτων.....	166
<b>Σχήμα 7.11:</b> Δομικός τύπος <b>α)</b> φερροκενίου και <b>β)</b> φερροκεναλδεΐδης.....	168
<b>Σχήμα 7.12:</b> Καθοδικά βολταμμογραφήματα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (500rpm) στα διαλύματα εργασίας (pH=2.2, $\theta=85\pm 1^\circ\text{C}$ ) για τις συναποθέσεις CdSe/Fc ( $2\cdot 10^{-3}\text{ M H}_2\text{SeO}_3$ , 0.2 M CdSO <sub>4</sub> και $2\cdot 10^{-3}\text{ C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ ) και CdSe/FcCHO ( $2\cdot 10^{-3}\text{ M H}_2\text{SeO}_3$ , 0.2 M CdSO <sub>4</sub> και $2\cdot 10^{-3}\text{ C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}$ ), με ταχύτητα σάρωσης 10 mV·s <sup>-1</sup> . Με μαύρη γραμμή δίνεται, για λόγους σύγκρισης, το καθοδικό βολταμμογράφημα του ανόργανου CdSe. ....	169
<b>Σχήμα 7.13:</b> Διαγράμματα XRD συναποθεμάτων <b>α)</b> CdSe/Fc και <b>β)</b> CdSe/FcCHO, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE).....	171
<b>Σχήμα 7.14:</b> Μικρογραφίες SEM και φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια των συναποθεμάτων <b>I.</b> CdSe/Fc και <b>II.</b> CdSe/FcCHO που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για τιμές δυναμικού απόθεσης <b>α)</b> -0.90, <b>β)</b> -1.00 και <b>γ)</b> -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: x1000). ....	173
<b>Σχήμα 7.15:</b> Ατομική (EDS) σύσταση συναποθεμάτων <b>α)</b> CdSe/Fc και <b>β)</b> CdSe/FcCHO, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης.....	174
<b>Σχήμα 7.16:</b> Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού 1000 W/m <sup>2</sup> (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC, ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό, των D.C. υβριδικών συναποθεμάτων <b>α)</b> CdSe/Fc και <b>β)</b> CdSe/FcCHO. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα 5mV/s.....	175
<b>Σχήμα 7.17:</b> Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των D.C. υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/Fc και CdTe/FcCHO σε σχέση με το δυναμικό απόθεσης. Συγκρίνονται με τις φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις των αντίστοιχων ανόργανων αποθεμάτων.....	176
<b>Σχήμα 8.1:</b> Συντακτικός τύπος χλωριούχου χολίνης.....	182
<b>Σχήμα 8.2:</b> Συντακτικός τύπος MSG.....	183
<b>Σχήμα 8.3:</b> Συντακτικός τύπος οξαλικού νατρίου.....	183
<b>Σχήμα 8.4:</b> Συντακτικός τύπος σορβικού καλίου.....	184
<b>Σχήμα 8.5:</b> Συντακτικός τύπος όξινου L-τρυγικού νατρίου. ....	184
<b>Σχήμα 8.6:</b> Καθοδικά βολταμμογραφήματα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (500rpm) στα διαλύματα εργασίας (pH=2.2, $\theta=85\pm 1^\circ\text{C}$ ) για τις αποθέσεις <b>α)</b> CdSe και <b>β)</b> CdTe, παρουσία διαφορετικών οργανικών αλάτων [συγκεκριμένα τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν χλωριούχος χολίνη (Choline), όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (Glutamate), οξαλικό νάτριο (Oxalate), σορβικό κάλιο (Sorbate) και όξινο L-τρυγικό νάτριο (Hydrogentartrate)] με ταχύτητα σάρωσης 10 mV·s <sup>-1</sup> . Επιπλέον, δίνονται τα καθοδικά βολταμμογραφήματα για την απόθεση καθαρού CdSe και CdTe, για λόγους σύγκρισης.....	186
<b>Σχήμα 8.7:</b> Διαγράμματα XRD υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για δυναμικό απόθεσης <b>α)</b> -0.90, <b>β)</b> -1.00 και <b>γ)</b> -1.10 V/SSE.....	188
<b>Σχήμα 8.8:</b> Ένταση της κορυφής (111) από τα διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE), σε σχέση με το οργανικό πρόσθετο που περιείχε το ηλεκτρολυτικό λουτρό....	190
<b>Σχήμα 8.9:</b> Διαγράμματα XRD υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για δυναμικό απόθεσης <b>α)</b> -0.90, <b>β)</b> -1.00 και <b>γ)</b> -1.10 V/SSE.....	191
<b>Σχήμα 8.10:</b> Ένταση της κορυφής (111) από τα διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE), σε σχέση με το οργανικό πρόσθετο που περιείχε το ηλεκτρολυτικό λουτρό....	192
<b>Σχήμα 8.11:</b> Μικρογραφίες SEM στην επιφάνεια των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα., για δυναμικό απόθεσης -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: x1000).....	194

<b>Σχήμα 8.12:</b> Ατομική (EDS) σύσταση D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe ως συνάρτηση των οργανικών πρόσθετων που επιλέχθηκαν, για δυναμικό απόθεσης $\alpha$ ) -0.90V/SSE, $\beta$ )-1.00V/SSE και $\gamma$ )-1.10V/SSE. Στην ένδειξη 0 του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί η ατομική σύσταση των ανόργανων αποθεμάτων CdSe, η οποία δίνεται για λόγους σύγκρισης.....	196
<b>Σχήμα 8.13:</b> Μικρογραφίες SEM στην επιφάνεια των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα., για δυναμικό απόθεσης -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: x1000).....	197
<b>Σχήμα 8.14:</b> Ατομική (EDS) σύσταση D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe ως συνάρτηση των οργανικών πρόσθετων που επιλέχθηκαν, για δυναμικό απόθεσης $\alpha$ ) -0.90V/SSE, $\beta$ )-1.00V/SSE και $\gamma$ )-1.10V/SSE. Στην ένδειξη 0 του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί η ατομική σύσταση των ανόργανων αποθεμάτων CdTe, η οποία δίνεται για λόγους σύγκρισης.....	199
<b>Σχήμα 8.15:</b> Προσδιορισμός των τιμών ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα, για δυναμικό απόθεσης $\alpha$ ) -0.90, $\beta$ )-1.00 και $\gamma$ ) -1.10 V/SSE μέσω των φασμάτων ανάκλασης.....	201
<b>Σχήμα 8.16:</b> Προσδιορισμός των τιμών ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα, για δυναμικό απόθεσης $\alpha$ ) -0.90, $\beta$ )-1.00 και $\gamma$ ) -1.10 V/SSE μέσω των φασμάτων ανάκλασης.....	202
<b>Σχήμα 8.17:</b> Τιμές του ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) των υβριδικών συστημάτων με βάση $\alpha$ ) το CdSe και $\beta$ ) το CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE), σε σχέση με το οργανικό πρόσθετο που περιείχε το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Στην ένδειξη 0 του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί η τιμή του $E_g$ των ανόργανων αποθεμάτων (χωρίς πρόσθετο), η οποία δίνεται για λόγους σύγκρισης.....	203
<b>Σχήμα 8.18:</b> Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού 1000 W/m <sup>2</sup> (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα για δυναμικό απόθεσης $\alpha$ ) -0.90, $\beta$ ) -1.00 και $\gamma$ ) -1.10 V/SSE.....	205
<b>Σχήμα 8.19:</b> Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού 1000 W/m <sup>2</sup> (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC, ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα. για δυναμικό απόθεσης $\alpha$ ) -0.90, $\beta$ ) -1.00 και $\gamma$ ) -1.10 V/SSE.....	207
<b>Σχήμα 8.20:</b> Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των των D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση $\alpha$ ) το CdSe και $\beta$ ) το CdTe σε σχέση με το οργανικό πρόσθετο που επιλέχθηκε. Συγκρίνονται με τις φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις των αντίστοιχων ανόργανων αποθεμάτων.....	209
<b>Σχήμα 8.21:</b> Διαγράμματα XRD υβριδικών συστημάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C. για δυναμικό απόθεσης $\alpha$ ) -0.90, $\beta$ ) -1.00 και $\gamma$ ) -1.10 V/SSE.....	212
<b>Σχήμα 8.22:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας αποθεμάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C. για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης $V_{on}$ (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE) και d.c.%=70% με συχνότητες παλμού $\alpha$ ) 0.1, $\beta$ ) 1 και $\gamma$ ) 10 Hz (μεγέθυνση: x1000).....	213
<b>Σχήμα 8.23:</b> Ατομική (EDS) σύσταση αποθεμάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C. σε συνάρτηση με τη συχνότητα παλμού και δυναμικό $V_{on}$ $\alpha$ )-0.90, $\beta$ )-1.00, και $\gamma$ )-1.10 V/SSE. Η συχνότητα $\nu$ ρυθμίστηκε στα 0.1, 1 και 10Hz, το d.c.% στα 70% και το $V_{off}$ στα 0.0 V/SSE.....	215
<b>Σχήμα 8.24:</b> Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού 1000 W/m <sup>2</sup> (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των P.C. αποθεμάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν σε d.c.%=70% και δυναμικό $V_{on}$ $\alpha$ )-0.90, $\beta$ )-1.00, και $\gamma$ )-1.10 V/SSE. Η συχνότητα $\nu$ ρυθμίστηκε στα 0.1, 1 και 10Hz και το $V_{off}$ στα 0.0 V/SSE. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα 5mV/s.....	217
<b>Σχήμα 8.25:</b> Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των D.C. και P.C. αποθεμάτων CdSe/Glutamate σε σχέση με το δυναμικό $V_{on}$ .....	218
<b>Σχήμα 9.1:</b> Χημική τροποποίηση φουλερίτη για την ανάπτυξη φουλερενικών παραγώγων μέσω της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης των αζομεθινικών υλιδίων. ....	224
<b>Σχήμα 9.2:</b> Διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων $\alpha$ ) NMPC[60/70] και $\beta$ ) NMPC[60/70]Fc. Γίνεται σύγκριση με το υβριδικό διπλό σύστημα, για το οποίο χρησιμοποιήθηκε η N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη (NMPC60) που προήλθε από εμπορικό C <sub>60</sub> .....	229

**Σχήμα 9.3:** Μικρογραφίες SEM στην επιφάνεια των **α)** διπλών-D.C. **β)** διπλών-P.C. και **γ)** τριπλών-D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων. Η σημειακή (spot) ανάλυση EDS έδειξε ότι οι σκουρόχρωμες περιοχές (ενδεικτικά επισημαίνονται με τους κίτρινους κύκλους) είναι πλούσιες, όπως αναμενόταν, σε άνθρακα, και επομένως, αντιστοιχούν στο οργανικό τμήμα του υβριδίου.....231

**Σχήμα 9.4:** Γραφική απεικόνιση της ατομικής (EDS) σύστασης υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων **α)** NMPC[60/70] και **β)** NMPC[60/70]Fc. Επιπλέον, δίνεται η ατομική σύσταση του ανόργανου αποθέματος CdSe (-1V/SSE) για λόγους σύγκρισης.....233

**Σχήμα 9.5:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων **α)** NMPC[60/70] και **β)** NMPC[60/70]Fc. Γίνεται σύγκριση με το υβριδικό διπλό σύστημα για το οποίο χρησιμοποιήθηκε η N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη (NMPC60) που προήλθε από εμπορικό C<sub>60</sub>. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα 5mV/s.....234

**Σχήμα 9.6:** Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων NMPC[60/70] και NMPC[60/70]Fc. Συγκρίνονται με τις φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις του αντίστοιχου D.C. ανόργανου αποθέματος CdSe και του υβριδικού διπλού συστήματος για το οποίο χρησιμοποιήθηκε η N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη (NMPC60) που προήλθε από εμπορικό C<sub>60</sub>.....236

**Σχήμα 9.7:** Διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις **α)** Fc και **β)** FcCHO. Ένθετα παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα του καθαρού Fc για λόγους σύγκρισης.....241

**Σχήμα 9.8:** Διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις **α)** Fc και **β)** FcCHO, τα οποία παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας το χρόνο απόθεσης του τρίτου (εξωτερικού) στρώματος CdSe σε 10, 15, 20, 25 και 30 min.....244

**Σχήμα 9.9:** Μικρογραφίες SEM στην επιφάνεια των **α)** διπλών-D.C. **β)** διπλών-P.C. και **γ)** τριπλών-D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO....245

**Σχήμα 9.10:** Γραφική απεικόνιση της ατομικής (EDS) σύστασης υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις **α)** Fc και **β)** FcCHO. Επιπλέον, δίνεται η ατομική σύσταση του ανόργανου αποθέματος CdSe (-1V/SSE) για λόγους σύγκρισης.....247

**Σχήμα 9.11:** **α)** Προσδιορισμός των τιμών ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) του υβριδικού συστήματος CdSe-Fc-CdSe μέσω του φάσματος ανάκλασής του. Δίνεται το φάσμα ανάκλασης του μονοστρωματικού ανόργανου CdSe (-1.00 V/SSE), για λόγους σύγκρισης. **β)** Φάσμα ανάκλασης και υπολογισμός του  $E_g$  του καθαρού Fc.....248

**Σχήμα 9.12:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις **α)** Fc και **β)** FcCHO. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα 5mV/s.....249

**Σχήμα 9.13:** Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO. Συγκρίνονται με τη φωτοηλεκτροχημική απόδοση του αντίστοιχου D.C. ανόργανου αποθέματος CdSe.....250

**Σχήμα 9.14:** Διαγράμματα XRD του τριπλού υβριδικού συστήματος CdSe-Fc-CdSe, όπου τα στρώματα CdSe ηλεκτραποτέθηκαν παρουσία των οργανικών πρόσθετων: **α)** oxalate και **β)** glutamate. Το εσωτερικό στρώμα CdSe ηλεκτραποτέθηκε με δυναμικό απόθεσης -1.00 V/SSE (D.C), ενώ για το εξωτερικό στρώμα το δυναμικό απόθεσης μεταβλήθηκε σε -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE (D.C.).....254

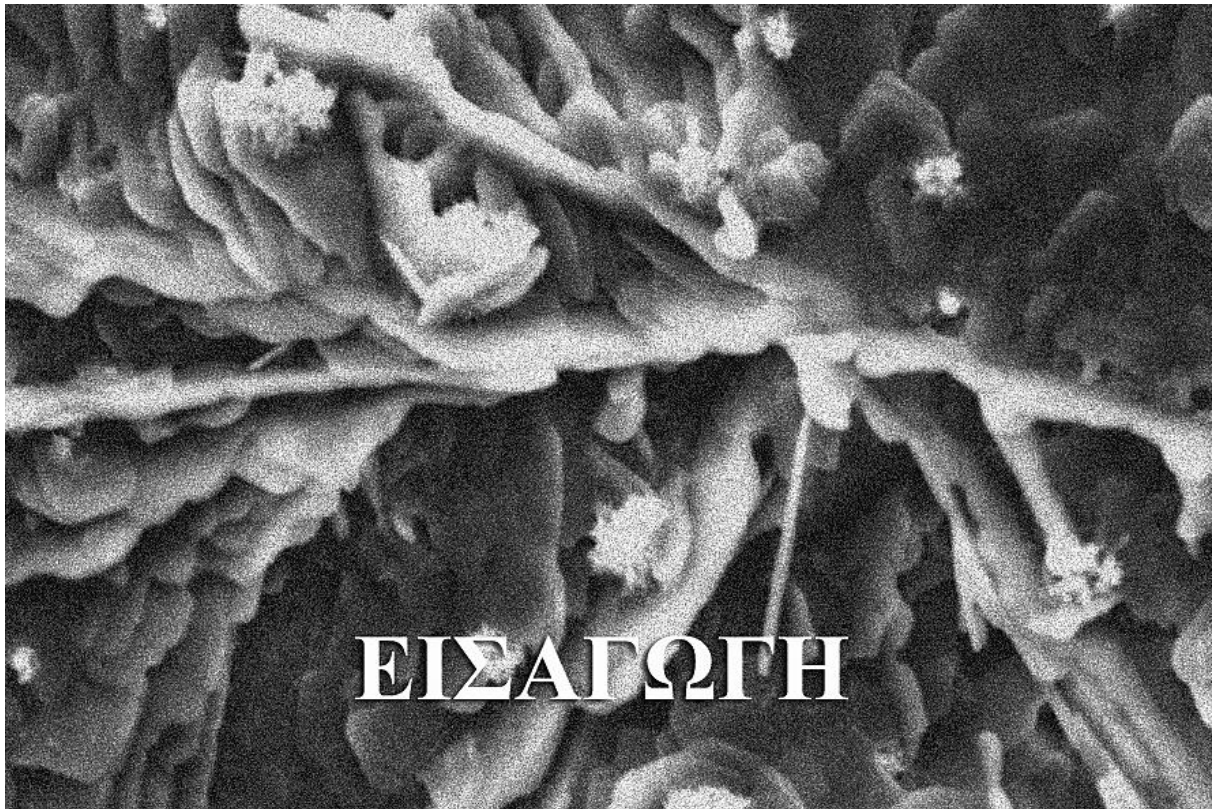
**Σχήμα 9.15:** Προσδιορισμός των τιμών ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) των τριπλών υβριδικών συστημάτων **α)** CdSe-Fc-CdSe/Oxalate και **β)** CdSe-Fc-CdSe/Glutamate.....256

**Σχήμα 9.16:** Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM και φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια των τριπλών υβριδικών συστημάτων **α)** CdSe-Fc-CdSe/Oxalate και **β)** CdSe-Fc-CdSe/Glutamate (μεγέθυνση: x3000). Το δυναμικό απόθεσης του εξωτερικού στρώματος ήταν -1.00 V/SSE.....256

**Σχήμα 9.17:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των



υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων <b>α)</b> CdSe-Fc-CdSe/Oxalate και <b>β)</b> CdSe-Fc-CdSe/Glutamate. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα 5mV/s.....	258
<b>Σχήμα 9.18:</b> Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων CdSe-Fc-CdSe/Oxalate και CdSe-Fc-CdSe/Glutamate. Συγκρίνονται με τη φωτοηλεκτροχημική απόδοση του D.C. ανόργανου αποθέματος CdSe (-1.00 V/SSE) και του τριπλού συστήματος CdSe-Fc-CdSe (-1.00 V/SSE) χωρίς πρόσθετο.....	259
<b>Σχήμα 9.19:</b> (α) Διαγράμματα XRD των συστημάτων CdTe, CdTe-Fc-CdTe και CdSe-Fc-CdTe. (β) Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM και φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια των τριπλών υβριδικών συστημάτων CdTe-Fc-CdTe και CdSe-Fc-CdTe. (γ) Φάσμα ανάκλασης και προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) του τριπλού υβριδικού συστήματος CdSe-Fc-CdTe.....	263
<b>Σχήμα 9.20:</b> Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού 1000 W/m <sup>2</sup> (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των υβριδικών συστημάτων CdTe-Fc-CdTe και CdSe-Fc-CdTe. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα 5mV/s. Γίνεται σύγκριση με το μονοστρωματικό σύστημα CdTe. Ένθετα: Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των συστημάτων.....	264
<b>Σχήμα 9.21:</b> Διαγράμματα XRD των υβριδικών τριπλών συστημάτων της μορφής CdSe-Fc-Cd(Se,Te), τα οποία παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> για την ηλεκτραπόθεση του τρίτου (εξωτερικού) στρώματος Cd(Se,Te) σε 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, και 5.0 mM. Το δυναμικό απόθεσης τους εξωτερικού στρώματος ρυθμίστηκε στα -1.05 V/SSE και του εσωτερικού στα -1.00 V/SSE.....	266
<b>Σχήμα 9.22:</b> Μικρογραφίες SEM στην επιφάνεια των τριπλών υβριδικών συστημάτων CdSe-Fc-Cd(Se,Te) που παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> για την ηλεκτραπόθεση του τρίτου (εξωτερικού) στρώματος Cd(Se,Te) σε 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, και 5.0 mM. Το δυναμικό απόθεσης τους εξωτερικού στρώματος ρυθμίστηκε στα -1.05 V/SSE και του εσωτερικού στα -1.00 V/SSE.....	268
<b>Σχήμα 9.23:</b> (α) Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού 1000 W/m <sup>2</sup> (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των υβριδικών συστημάτων CdSe-Fc-Cd(Se,Te). Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα 5mV/s. Ένθετα: Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των συστημάτων. (β) Φάσματα ανάκλασης των δειγμάτων CdSe-Fc-Cd(Se,Te).....	269
<b>Σχήμα 9.24:</b> Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των βέλτιστων υβριδικών συστημάτων τύπου 'sandwich' που συντέθηκαν με βάση τα χαλκογενή του Cd και το Fc.....	271



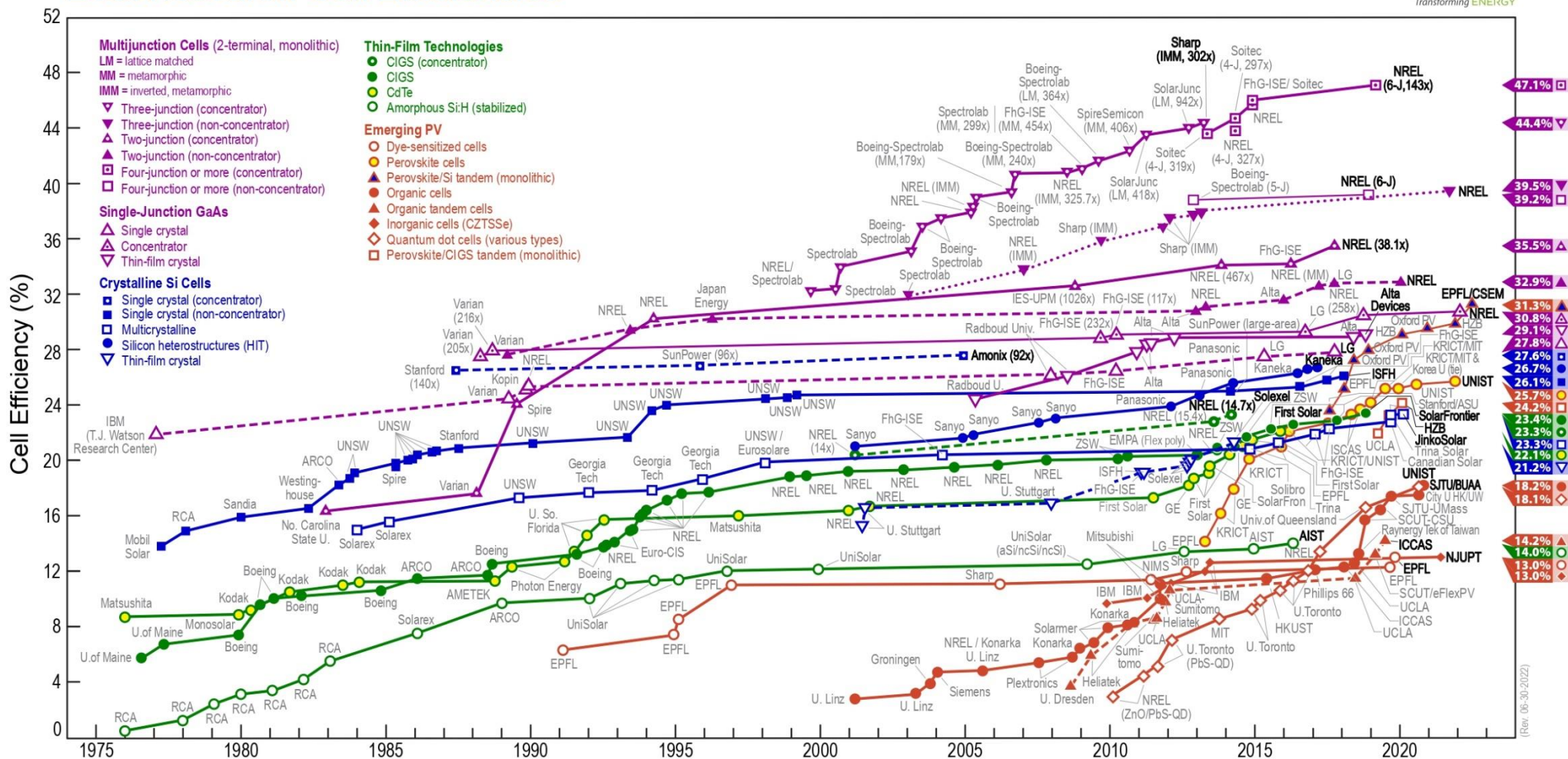
<b>Ε.1 Αντικείμενο Έρευνας &amp; Στόχοι.....</b>	<b>2</b>
<b>Ε.2 Καινοτομία .....</b>	<b>6</b>
<b>Βιβλιογραφία Εισαγωγής .....</b>	<b>9</b>

## E.1 Αντικείμενο Έρευνας & Στόχοι

Οι αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις - οι οποίες αναμένεται να διπλασιαστούν ως το 2100<sup>1</sup> – σε συνδυασμό με την ενεργειακή κρίση που πλήττει μέχρι και σήμερα την παγκόσμια και Ευρωπαϊκή οικονομία και η έντονη κλιματική αλλαγή, είναι κρίσιμα ζητήματα για την επιβίωση και τη βιωσιμότητα της σύγχρονης κοινωνίας. Αν και οι μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (φυσικό αέριο, πετρέλαιο, άνθρακας) εξακολουθούν να κυριαρχούν στην παραγωγή ενέργειας, το υψηλό κόστος επεξεργασίας τους σε συνδυασμό με τις ρυπογόνες εκπομπές CO<sub>2</sub> από την καύση πετρελαίου και άνθρακα, είναι δύο βασικοί παράγοντες που έχουν οδηγήσει στην αναζήτηση βιώσιμων και οικονομικών εναλλακτικών τεχνολογιών. Τις τελευταίες δεκαετίες, η ηλιακή ενέργεια βρέθηκε στο προσκήνιο και αναδεικνύεται ως η πιο φθηνή και καθαρή ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που μπορεί να αποτελέσει μια ισχυρή εναλλακτική έναντι των ορυκτών καυσίμων. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία (φ/β) θεωρούνται μια από τις πιο υποσχόμενες καθαρές τεχνολογίες που μπορεί να συμβάλει καθοριστικά στην αντιμετώπιση του ενεργειακού προβλήματος. Ωστόσο, η επίτευξη υψηλών αποδόσεων με ταυτόχρονα χαμηλό κόστος και σταθερότητα (π.χ. φωτοθερμική σταθερότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα) είναι ζητήματα που απαιτούν βελτίωση και βρίσκονται συνεχώς στο ερευνητικό επίκεντρο<sup>1,2</sup>.

Η σύγχρονη ιστορία των ηλιακών στοιχείων ξεκινάει το 1941, όταν ένα κελί πυριτίου περιγράφηκε από τους Ohl et al.<sup>3</sup>, και το 1954 όταν οι Chapin et al.<sup>4</sup> δημιούργησαν ένα πυριτικό φ/β στοιχείο με απόδοση φωτομετατροπής 6%, το οποίο κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας και έγινε το μοντέλο για τα ηλιακά πάνελ που κατασκευάζονται μέχρι σήμερα. Αν και η απόδοση των σύγχρονων εμπορικών ηλιακών συλλεκτών που διατίθενται στην αγορά είναι σχετικά χαμηλή (κατά μέσο όρο 15-20%<sup>5</sup>), η βελτίωσή της αναμένεται να κάνει την ηλιακή ενέργεια να αποτελεί πραγματική εναλλακτική πηγή έναντι των καυσίμων. Επί του παρόντος, η βιομηχανία των φ/β εξακολουθεί να στηρίζεται στα κρυσταλλικά ηλιακά κελιά πυριτίου (Silicon Solar Cells - SiSCs) τα οποία κατέχουν σημαντικό μερίδιο της αγοράς (έως 90%) λόγω των υψηλότερων αποδόσεων που εμφανίζουν (η μέγιστη απόδοση που έχει καταγραφεί σε SiSC είναι 29.43%<sup>2</sup>), όπως, επίσης, και λόγω της αφθονίας του Si στο φλοιό της Γης, της σταθερότητας και της μη τοξικότητάς του. Ωστόσο, ένα σημαντικό μειονέκτημα της χρήσης του Si στα φ/β πάνελ συνδέεται με τη χαμηλή απορρόφηση που παρουσιάζει ο συγκεκριμένος ημιαγωγός λόγω του έμμεσου ενεργειακού διακένου του και, επομένως, την απαίτηση μεγάλης ποσότητας υλικού για την κατασκευή πυριτικών συστημάτων, αυξάνοντας σημαντικά το κόστος. Για το λόγο αυτό, οι προσπάθειες εξέλιξης της τεχνολογίας των φ/β επικεντρώνονται στην ανάπτυξη εγκαταστάσεων μεγάλης κλίμακας, στη μείωση του κόστους και στην ταυτόχρονη βελτίωση της απόδοσης, χρησιμοποιώντας διαφορετικά υλικά και διατάξεις. Στο Σχήμα E.1 παρουσιάζονται οι βέλτιστες αποδόσεις κελιών που έχουν επιτευχθεί μέχρι σήμερα σε ερευνητικό επίπεδο, αξιοποιώντας διαφορετικές τεχνολογίες φ/β συστημάτων, σύμφωνα με το Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (NREL) των ΗΠΑ.

# Best Research-Cell Efficiencies



Σχήμα Ε.1: Χρονοδιάγραμμα των καλύτερων αποδόσεων κελιών που επιτεύχθηκαν σε ερευνητικό επίπεδο για διαφορετικές φωτοβολταϊκές τεχνολογίες από το 1976 έως σήμερα σύμφωνα με το Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (NREL) των ΗΠΑ<sup>6</sup>.

Συνοπτικά, οι ανεπτυγμένες τεχνολογίες ηλιακών κελιών μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κύριες κατηγορίες (γενιές)<sup>1</sup>:

- (i) Η **πρώτη γενιά** βασίζεται σε μονοκρυσταλλικά και πολυκρυσταλλικά Si και AsGa υποστρώματα.
- (ii) Η **δεύτερη γενιά** περιλαμβάνει λεπτά υμένια (thin films) με βάση το άμορφο Si, το τελλουριούχο καδμίου (CdTe), τα κελιά χαλκού-ίνδιου-γαλλίου-σεληνίου (CIGS) και θειούχου χαλκού-ψευδαργύρου-κασσίτερου (CZTS).
- (iii) Η **τρίτη γενιά** περιλαμβάνει οργανικά και πολυμερικά ηλιακά κελιά, κελιά ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες (dye-sensitized solar cells - DSSCs), ηλιακά κύτταρα κβαντικών τελειών (quantum dots), περοβσκίτες κλπ.
- (iv) Η **τέταρτη γενιά** βασίζεται σε σύνθετα υλικά που συνδυάζουν οργανικές ουσίες (πολυμερή και μικρά μόρια) με ανόργανες νανοδομές.

Οι **υβριδικοί ημιαγωγοί (hybrid semiconductors)** συνιστούν σήμερα μια από τις κατηγορίες νέων υλικών με πολλές και σημαντικές εφαρμογές, όχι μόνο στην ανάπτυξη τρίτης και τέταρτης γενιάς φ/β στοιχείων, αλλά και στη τεχνολογία αισθητήρων, φωτο-ανιχνευτών, οπτο-ηλεκτρονικών διατάξεων κ.ά. Είναι γνωστοί για την ιδιαίτερη ημιαγωγική συμπεριφορά που εμφανίζουν, λόγω του συνδυασμού των ιδιοτήτων των επιμέρους συστατικών τους σε μια ενιαία δομή. Τα υβριδικά φ/β κελιά μπορούν να περιέχουν είτε ενεργά στρώματα (ανόργανο/οργανικό) στοιβαγμένα το ένα πάνω στο άλλο (πολλαπλά στρώματα), είτε ένα στρώμα που να αποτελείται από μίγμα ενός ή περισσότερων οργανικών υλικών και ανόργανων νανοδομών (ανόργανο:οργανικό). Τα ανόργανα και οργανικά μέρη του υλικού συνδέονται μεταξύ τους μέσω φυσικών ή χημικών αλληλεπιδράσεων, με αποτέλεσμα να δίνουν ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά στο σύστημα<sup>7-9</sup>.

Η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται στην ηλεκτρολυτική παρασκευή και χαρακτηρισμό **νέων υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγικών συστημάτων**, όπου το ανόργανο μέρος αποτελείται από λεπτά ημιαγωγικά υμένια χαλκογενών του καδμίου (CdX, όπου X=Se, Te), ενώ για το οργανικό μέρος έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες οργανικές ουσίες (π.χ. φουλερενικά άλατα και παράγωγα, οργανομεταλλικές ενώσεις, καθώς και χαμηλού κόστους εμπορικά οργανικά άλατα). Για την προσαρμογή του οργανικού μέρους έχουν αναπτυχθεί δύο βασικές μέθοδοι σχηματισμού του υβριδικού συστήματος: η μέθοδος της ηλεκτρο-συναπόθεσης και αυτή της απόθεσης πολλαπλών στρωμάτων, όπου τα ανόργανα υμένια εναλλάσσονται με οργανικά δημιουργώντας ένα πολυστρωματικό σύστημα. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι τα χαλκογενή του καδμίου είναι ημιαγωγιμες ενώσεις II-VI που έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν το μεγαλύτερο μέρος τις ακτινοβολίας με άμεση μετάβαση φορέων (άμεσο ενεργειακό διάκενο), εντός 2-3  $\mu\text{m}$  της επιφάνειάς τους σε αντίθεση με τους ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού διακένου – όπως το Si – για τους οποίους το ελάχιστο πάχος αποτελεσματικής απορρόφησης είναι δεκάδες φορές μεγαλύτερο (τουλάχιστο 100  $\mu\text{m}$ )<sup>10,11</sup>. Συνεπώς, οι διμερείς ενώσεις CdSe και CdTe μπορούν να αποτεθούν εύκολα στη μορφή λεπτών πολυκρυσταλλικών υμενίων με ικανοποιητικές ιδιότητες, πάνω σε ποικίλα υποστρώματα.

Η τεχνική που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη των υμενίων CdSe και CdTe είναι η **καθοδική ηλεκτρολυτική απόθεση**, κατά την οποία πραγματοποιείται η συναπόθεση ενός μεταλλικού και ενός αμέταλλου ή επαμφοτερίζοντος στοιχείου από υδατικό ηλεκτρολυτικό λουτρό (π.χ. Cd και Se για τη λήψη CdSe), η οποία είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή καθώς διενεργείται με υποτασική απόθεση του λιγότερου ευγενούς στοιχείου (δηλαδή του μετάλλου) σε συνθήκες ηλεκτρολυτικού σχηματισμού της ένωσης. Η **ηλεκτραπόθεση**, όπως

ονομάζεται, λεπτών ημιαγωγίων υμενίων παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες φυσικές και χημικές μεθόδους παρασκευής (π.χ. χημική απόθεση ατμών - CVD, φυσική απόθεση ατμών - PVD, απόθεση από χημικό λουτρό - CBD, πυρόλυση με ψεκασμό κ.α.), καθώς είναι μια οικονομική μέθοδος, η οποία λαμβάνει χώρα συνήθως σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρουσιάζοντας σαφές ενεργειακό πλεονέκτημα<sup>12</sup>. Η ακρίβεια στον έλεγχο των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης (δηλαδή του δυναμικού απόθεσης, του ηλεκτρικού φορτίου και του χρόνου απόθεσης) προσδίδει την επιθυμητή ευελιξία και απλότητα στη ρύθμιση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των παραγόμενων ημιαγωγίων επιστρωμάτων (εύρος ενεργειακού διακένου, *n*- ή *p*- τύπου αγωγιμότητα, στοιχειομετρική σύσταση υμενίου, ποσοστό προσμίξεων κτλ.) παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα σχηματισμού τελειότερων επαφών αποθέματος και υποστρώματος, σε σύγκριση με τις διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών, χωρίς εκτεταμένα φαινόμενα διαχύσεων ατόμων και ανακατανομής προσμίξεων. Μειονεκτήματα αποτελούν η συχνά παρατηρούμενη χαμηλή ποιότητα των αποθεμάτων και οι μέχρι στιγμής σχετικά μικρές αποδόσεις, όταν χρησιμοποιούνται σε φ/β διατάξεις. Έτσι, παρουσιάζει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον η βελτίωση των χαρακτηριστικών αυτών των υλικών, δεδομένου του εύκολου τρόπου παρασκευής και του χαμηλού τους κόστους.

Η εκτίμηση της απόδοσης των λεπτών ημιαγωγικών επιστρωμάτων πραγματοποιήθηκε σε διάταξη στοιχείου υγρής ζεύξης (liquid junction) ή αλλιώς σε **φωτοηλεκτροχημικό κελί (PhotoElectrochemical Cell, PEC)**. Η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας σε φωτοηλεκτροχημικές διατάξεις είναι ένα πεδίο που διερευνάται εντατικά τα τελευταία χρόνια λόγω των πολλαπλών δυναμικών πλεονεκτημάτων που παρέχει, σε σχέση με άλλες τεχνικές, στη χρήση και εξοικονόμηση ενέργειας. Για παράδειγμα, ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί πλεονεκτεί έναντι των απλών φωτοβολταϊκών στο γεγονός ότι η δημιουργία επαφής γίνεται αυτόματα με απλή εμβάπτιση του ημιαγωγού στον ηλεκτρολύτη, χωρίς απαίτηση εφαρμογής ακριβούς τεχνολογίας, όπως απαιτείται στις διόδους *p-n*. Επίσης, επιτυγχάνεται καλύτερη επαφή, η οποία προσαρμόζεται στις ατέλειες της στερεής επιφάνειας με αποτέλεσμα τον καλύτερο διαχωρισμό των φορέων, άρα και μεγαλύτερη απόδοση, χωρίς την απαίτηση υψηλής καθαρότητας του υλικού. Τέλος, υπάρχουν πολλές δυνατότητες βελτιστοποίησης και τροποποίησης της επαφής με χρήση χημικών ουσιών ή αλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών, καθώς επίσης και αποθήκευσης της παραγόμενης ενέργειας με προσθήκη ειδικού ηλεκτροδίου. Βασικό μειονέκτημα είναι η ενδεχόμενη φωτοδιάβρωση η οποία ενίοτε εκδηλώνεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του κελιού.

Ο χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων (κρυσταλλική δομή, σύσταση, ενεργειακό διάκενο, επιφανειακή μορφολογία, φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά κτλ.) πραγματοποιήθηκαν με μεθόδους που περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5. Προκειμένου να γίνει η αξιολόγηση των υβριδικών συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd, αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τον πλήρη προσδιορισμό των ανόργανων συστημάτων CdSe και CdTe τα οποία αποτέλεσαν τα συστήματα αναφοράς για την παρούσα μελέτη. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι οι παρατηρούμενες αποδόσεις των υμενίων που παρασκευάστηκαν σε πολλές περιπτώσεις είναι αρκετά χαμηλές για πρακτικές εφαρμογές, αλλά μπορούν να βελτιωθούν με ποικίλες θερμικές, χημικές και φωτοηλεκτροχημικές κατεργασίες. Παρόλα αυτά, στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διατριβής σκοπός ήταν η προσπάθεια βελτίωσης του ημιαγωγίου χαρακτήρα των χαλκογενών του Cd, ακολουθώντας μια τελείως διαφορετική προσέγγιση, η οποία αναλύεται στα κεφάλαια που ακολουθούν, και αφορά στην βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των

παραγόμενων συστημάτων, επεμβαίνοντας στο στάδιο σύνθεσης με την αξιοποίηση διαφορετικών οργανικών μορίων και δύο διαφορετικών συνθετικών μεθόδων (συναπόθεση και απόθεση πολλαπλών στρωμάτων), χωρίς, ωστόσο, να ακολουθείται περεταίρω επεξεργασία η οποία θα αύξανε το κόστος τους και την πολυπλοκότητα της διαδικασίας. Η μελλοντική πειραματική έρευνα μπορεί να ενισχύσει ακόμα περισσότερο την ημιαγώγιμη συμπεριφορά των προτεινόμενων αυτών συστημάτων, αξιοποιώντας διάφορες μετασυνθετικές κατεργασίες.

## **E.2 Καινοτομία**

Η πλούσια ερευνητική και πειραματική δραστηριότητα που έχει καταγραφεί μέχρι σήμερα γύρω από τα χαλκογενή του καδμίου από πολλές ερευνητικές ομάδες, έχει αναδείξει το πεπερασμένο εύρος των δυνατοτήτων τους σε σχέση με τις φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις που μπορούν να επιτευχθούν. Η καινοτομία των νέων προτεινόμενων ημιαγώγιμων συστημάτων έγκειται στο γεγονός ότι κατέστη δυνατή η τροποποίηση και βελτίωση των συμβατικών υμενίων CdSe και CdTe, μέσω της υβριδοποίησής τους με διάφορες οργανικές ενώσεις.

Τα οργανικά μόρια που επιλέχθηκαν να ενσωματωθούν στο υβριδικό σύστημα επέδρασαν άλλοτε θετικά και άλλοτε αρνητικά στις ιδιότητες των χαλκογενών του καδμίου. Η συνολική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έθεσε τις βάσεις για τα κριτήρια επιλογής των κατάλληλων ουσιών αλλά και μεθόδων, προκειμένου τα τελικά συστήματα να εμφανίζουν βελτιωμένη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι με την επιλογή κατάλληλης οργανικής ένωσης και μεθόδου προσαρμογής της στο τελικό σύστημα κατέστη δυνατή η αλλαγή της συνήθους κρυσταλλικής δομής του ηλεκτραποτιθέμενου ανόργανου CdSe, οδηγώντας σε σημαντική αύξηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης του νέου συστήματος (σχεδόν πενταπλάσια του αντίστοιχου ανόργανου CdSe), χωρίς να απαιτείται κάποια επιπλέον κοστοβόρα μετασυνθετική διαδικασία. Τα νέα υλικά που αναπτύχθηκαν μπορούν να διερευνηθούν περεταίρω, είτε ,μεταβάλλοντας τις συνθήκες παρασκευής τους (π.χ. συνθήκες ηλεκτρόλυσης, δομή (structure) πολυστρωματικών συστημάτων κ.α.) είτε ενσωματώνοντας και άλλα ενδιαφέροντα μόρια στις αρχικές διμερείς ενώσεις, όπως για παράδειγμα το γραφένιο και τα παράγωγά του, διάφορες φυσικές χρωστικές κ.α.. Οι υβριδικοί ημιαγωγοί αναμένεται μελλοντικά να αποτελέσουν μια εν δυνάμει λύση για τους περιορισμούς που συναντώνται στα μέχρι σήμερα εμπορικά διαθέσιμα ημιαγώγιμα συστήματα.

*Στο πλαίσιο υλοποίησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής και των προοπτικών που ανοίχτηκαν για περεταίρω έρευνα, τα πρωτότυπα αποτελέσματα που προέκυψαν έχουν δημοσιευτεί στα κάτωθι διεθνή επιστημονικά περιοδικά και διεθνή/εθνικά επιστημονικά συνέδρια:*

### **Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά με Κριτές**

1. K. Milonakou-Koufoudaki, C. Mitzithra, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos: «*Natural dyes in hybrid chalcogenide multi-layer thin films*», Bulletin of Materials Science 43 (2020) 140. <https://dx.doi.org/10.1007/s12034-020-02123-5>

2. M. Yfanti-Katti, F. Prokopos-Chouliaras, K. Milonakou-Koufoudaki, **C. Mitzithra**, K. Kordatos, S. Hamilakis, C. Kollia, and Z. Loizos: «*Production and Identification of Highly Photoconductive CdSe-based Hybrid Organic-Inorganic Multi-Layer Materials*», Semiconductors 51 (2017) 1592–1596. <https://dx.doi.org/10.1134/S106378261712020X>
3. K. Milonakou-Koufoudaki, T. Lyros, **C. Mitzithra**, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos: «*Development, characterization, and study of new (Cd,Zn)Se-based hybrid semiconductive systems*», Journal of Applied Electrochemistry 47 (2017) 1023-1033. <https://dx.doi.org/10.1007/s10800-017-1097-7>
4. S. Hamilakis, N. Gallias, **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 143 (2015) 63-66. <https://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.031>
5. S. Hamilakis, D. Balgis, K. Milonakou-Koufoudaki, **C. Mitzithra**, C. Kollia, Z. Loizos: «*Electrodeposition of CdSe Photoabsorber Thin Films in the Presence of Selected Organic Additives* », Materials Letters 145 (2015) 11-14. <https://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.052>
6. S. Hamilakis, M. Roussaki, **C. Mitzithra**, M.M. Dardavila, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, C. Kollia, Z. Loizos: «*Study of the relation existing between photoresistivity and substituents characteristics of some coumarin derivatives*», Chemical Engineering Transactions 41 (Special Issue 2014) 265-270. <https://dx.doi.org/10.3303/CET1441045>
7. **C. Mitzithra**, E. Chountoulesi, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos: «*Development of New CdTe Based Hybrid Semiconducting Layers Produced in One Step by Electro-Codeposition*», Semiconductors 47 (2013) 1303-1307. <https://dx.doi.org/10.1134/S1063782613100229>
8. E. Chountoulesi, **C. Mitzithra**, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos: «*A Low Cost Synthesis of Fullerene Derivatives*», Synthetic **Communications** 43 (2013) 1-8. <https://dx.doi.org/10.1080/00397911.2012.679332>
9. E. Chountoulesi, **C. Mitzithra**, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos: «*One-Step Electro-Codeposition for Developing New Hybrid Semiconductors*», Materials Letters 93 (2013) 45-48. <https://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.11.030>

### Διεθνή Επιστημονικά Συνέδρια

1. S. Hamilakis, M. Roussaki, **C. Mitzithra**, M. M. Dardavila, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, C. Kollia, Z. Loizos: «*Study of the Relation existing between Photoresistivity and Substituents Characteristics of some Coumarin Derivatives*», Chemical Engineering Transactions Vol. 41, 2014.
2. R. Papadakis, **C. Mitzithra**, K. Soumas, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos & A. Tsolomitis: «*Synthesis and Photoelectrochemical Characterization of Semiconductive 4,4' bipyridine hexafluorophosphate Salts*», 8th International Conference on Instrumental Methods of Analysis, Thessaloniki, 15-19 September 2013.



### **Εθνικά Επιστημονικά Συνέδρια**

1. Κ. Μυλωνάκου-Κουφουδάκη, **X. Μιτζήθρα**, Σ. Χαμηλάκης, Κ. Κόλλια και Ζ. Λοΐζος: «Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και μελέτη υβριδικών συστημάτων CdSe και  $ZnxCd_{1-x}Se$  με Χλωροφύλλη α», Πρακτικά 12ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα (29-31 Μαΐου 2019).
2. Ν. Μότση, **X. Μιτζήθρα**, Κ. Μυλωνάκου-Κουφουδάκη, Σ. Χαμηλάκης, Κ. Κόλλια και Ζ. Λοΐζος: «Ηλεκτροαπόθεση λεπτών ημιαγωγικών υμενίων παρουσία επιλεγμένων οργανικών αλάτων», Πρακτικά 12ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα (29-31 Μαΐου 2019).
3. Ε. Χουντουλέση, **X. Μιτζήθρα**, Μ. Δαρδαβίλα, Σ. Χαμηλάκης, Κ. Κορδάτος, Κ. Κόλλια, Ζ. Λοΐζος: «Ηλεκτροχημική ανάπτυξη - σε ένα στάδιο-ημιαγωγικών υβριδικών συστημάτων», 9ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, ΕΜΠ (Μάιος 2013).
4. Μ. Ρουσσάκη, **X. Μιτζήθρα**, Μ. Δαρδαβίλα, Σ. Χαμηλάκης, Κ. Κόλλια, Ζ. Λοΐζος: «Μελέτη φωτοαγωγικής συμπεριφοράς επιλεγμένων κουμαρινικών παραγώγων και συσχέτισή της με τη μοριακή δομή», 9ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, ΕΜΠ (Μάιος 2013).

*Επιπλέον δημοσιεύσεις που προέκυψαν από την προκαταρκτική έρευνα στο αντικείμενο της διατριβής είναι:*

### **Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά με Κριτές**

1. **C. Mitzithra**, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos: «*CdSe Semiconducting Layers Produced by Pulse Electrolysis*», Semiconductors 46(5) (2012) 615-618. <https://dx.doi.org/10.1134/S1063782612050168>
2. **C. Mitzithra**, V. Kaniaris, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos: «*Development and Study of New Hybrid Semiconducting Systems Involving Cd Chalcogenide Thin Films Coated by a Fullerene Derivative*», Materials Letters 65 (2011) 1651–1654. <https://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.015>

### **Εθνικά Επιστημονικά Συνέδρια**

1. **X. Μιτζήθρα**, Β. Κανιάρης, Σ. Χαμηλάκης, Κ. Κορδάτος, Κ. Κόλλια και Ζ. Λοΐζος: «Ανάπτυξη υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων χαλκογενών του καδμίου-παραγώγων φουλερενίου», Πρακτικά 8ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη (26-28 Μαΐου 2011).

*Τέλος, αναφέρεται ότι η παρούσα διδακτορική διατριβή υποστηρίχθηκε με υποτροφία ΕΛΚΕ ΕΜΠ για τέσσερα συναπτά έτη.*

## Βιβλιογραφία Εισαγωγής

1. M. Socol, *Hybrid Nanocomposite Thin Films for Photovoltaic Applications : A Review*, *Nanomaterials*. **11** (2021) 1117.
2. T. Zhang, S. Iqbal, X. Zhang, W. Wu, D. Su, *Recent advances in highly efficient organic-silicon hybrid solar cells*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **204** (2020) 110245.
3. R.S. Ohl, Light-sensitive electric device including silicon, Patent, U.S. Patent 2443542, 1941.
4. D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power*, *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 676–677.
5. *Most Efficient Solar Panels: Solar Panel Cell Efficiency Explained*, (n.d.). <https://news.energysage.com/what-are-the-most-efficient-solar-panels-on-the-market/> (accessed October 22, 2022).
6. NREL, *Research Cell Efficiency Records*, (n.d.). <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.202001%0A04.pdf> (accessed July 31, 2022).
7. E. Chountoulesi, C. Mitzithra, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, *One-step electro-codeposition for developing new hybrid semiconductors*, *Mater. Lett.* **93** (2013) 45–48.
8. C. Mitzithra, E. Chountoulesi, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, *Development of new CdTe based hybrid semiconducting layers produced in one step by electro-codeposition*, *Semiconductors*. **47** (2013) 1303–1307.
9. S. Hamilakis, N. Gallias, C. Mitzithra, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, *Hexagonal electrodeposited CdSe in new multi-layer hybrid organic-inorganic semiconductive systems with remarkable high photoconductivity*, *Mater. Lett.* **143** (2015).
10. J.A. Luceño-Sánchez, A.M. Díez-Pascual, R.P. Capilla, *Materials for photovoltaics: State of art and recent developments*, *Int. J. Mol. Sci.* **20** (2019).
11. J. Ya’u Muhammad, A. Bello Waziri, A. Muhammad Shitu, U. Muhammad Ahmad, M. Hassan Muhammad, Y. Alhaji, A. Taofeek Olaniyi, A. Abdulkadir Bala, *Recent Progressive Status of Materials for Solar Photovoltaic Cell: A Comprehensive Review*, *Sci. J. Energy Eng.* **7** (2019) 77.
12. S. Saha, M. Johnson, F. Altayaran, Y. Wang, D. Wang, Q. Zhang, *Electrodeposition Fabrication of Chalcogenide Thin Films for Photovoltaic Applications*, **1** (2020) 286–321.



<b>1.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα .....</b>	<b>11</b>
<b>1.2 Στάθμες ενέργειας και δεσμοί.....</b>	<b>11</b>
1.2.1 Θεωρία ενεργειακών ζωνών.....	11
1.2.2 Ενεργειακό διάκενο.....	14
<b>1.3 Στατιστική Fermi-Dirac.....</b>	<b>16</b>
<b>1.4 Είδη ημιαγωγών .....</b>	<b>18</b>
1.4.1 Ενδογενείς ημιαγωγοί .....	18
1.4.2 Εξωγενείς ή ημιαγωγοί προσμίξεων .....	19
<b>1.5 Δίοδος - Τύποι διόδων .....</b>	<b>20</b>
1.5.1 Δίοδος $p-n$ .....	20
1.5.2 Δίοδος Schottky .....	23
1.5.3 Επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη .....	23
<b>1.6 Οργανικοί ημιαγωγοί.....</b>	<b>24</b>
<b>Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1 .....</b>	<b>28</b>

## 1.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας και της βιομηχανίας, σε συνδυασμό με τις ολοένα αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις του σύγχρονου τρόπου ζωής, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη και την ευρεία χρήση νέων ημιαγωγικών υλικών με προηγμένες ιδιότητες. Οι ημιαγωγοί είναι στερεά υλικά ιοντικής ή ομοιοπολικής κατασκευής των οποίων ο ηλεκτρικός χαρακτήρας μπορεί να περιγραφεί με την έννοια της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας ( $\sigma = \frac{1}{\rho}$  σε  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , όπου  $\rho$  η ειδική ηλεκτρική αντίσταση)<sup>1</sup>, η οποία παίρνει τιμές ανάμεσα σε αυτές που προσιδιάζουν σε αγωγούς ( $10^5$  έως  $10^8 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ) και μονωτές ( $10^{-10}$  έως  $10^{-20} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ )<sup>1</sup>.

Οι ημιαγωγοί είναι συνήθως κρυσταλλικά στερεά σώματα που έχουν την ιδιότητα κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ η αγωγιμότητά τους τείνει να μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία.. Σε θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν συμπεριφέρονται ως μονωτές, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποκτούν μία αγωγιμότητα που είτε προκύπτει από τα εγγενή χαρακτηριστικά του υλικού (π.χ. Si), είτε επίκτητα κάτω από την επίδραση προσμίξεων ή γενικότερα την ύπαρξη ατελειών (διαταραχών) στο κρυσταλλικό τους πλέγμα (π.χ. Si-Sb, Si-In)<sup>2</sup>. Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μια σύντομη περιγραφή των βασικών αρχών της φυσικής των ημιαγωγών.

## 1.2 Στάθμες ενέργειας και δεσμοί

### 1.2.1 Θεωρία ενεργειακών ζωνών

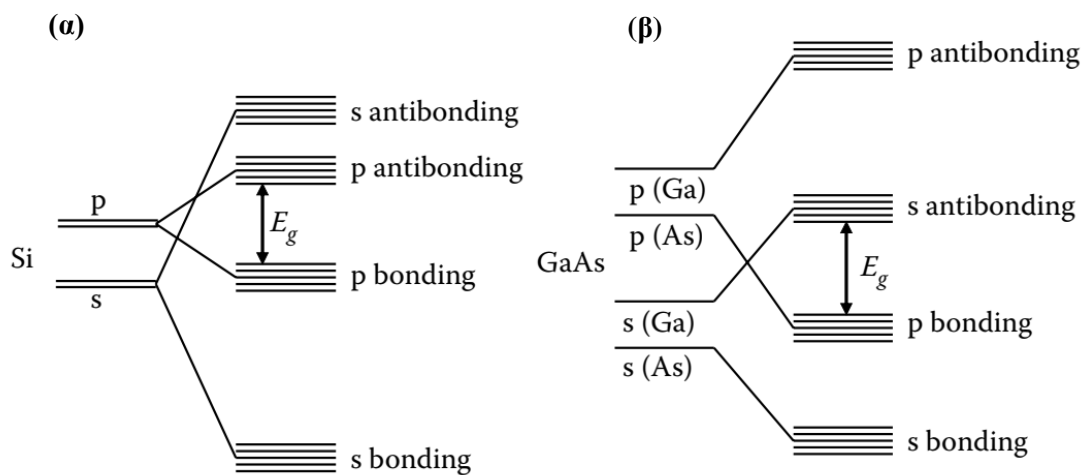
Με βάση τη θεωρία των μοριακών τροχών (molecular orbitals), όταν δύο άτομα αλληλεπιδρούν πραγματοποιείται επικάλυψη των ατομικών τροχιακών τους (απλών ή υβριδικών). Έτσι, προκύπτει ο σχηματισμός δεσμού ως ένας μαθηματικός συνδυασμός κυματικών συναρτήσεων, οδηγώντας στην ανάπτυξη τροχιακών που ονομάζονται *μοριακά τροχιακά*, καθώς ανήκουν περισσότερο σε όλο το «μόριο» παρά σε κάθε ένα ξεχωριστό άτομο. Το μοριακό τροχιακό εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο στο συγκεκριμένο χώρο και η κατανομή των ηλεκτρονίων του ακολουθεί τους ίδιους κανόνες με τα ατομικά τροχιακά, δηλαδή την αρχή ελάχιστης ενέργειας, τον κανόνα του Hund (αρχή της μέγιστης πολλαπλότητας) και την απαγορευτική αρχή του Pauli. Συνεπώς, κάθε τροχιακό μπορεί να είναι κενό, να δέχεται ένα μονήρες ηλεκτρόνιο ή ένα ζεύγος ηλεκτρονίων αντιπαράλληλου spin. Ανάλογα με το αν η επικάλυψη των τροχιακών γίνεται αξονικά ή πλευρικά, οι δεσμοί διακρίνονται σε  $\sigma$  και  $\pi$ , αντίστοιχα. Κατά την επικάλυψη δύο ατομικών τροχιακών σχηματίζονται ισάριθμα *δεσμικά* (bonding) και *αντιδεσμικά* (antibonding) μοριακά τροχιακά, αναλόγως αν τα ηλεκτρόνια που αποτελούν το δεσμό είναι στην ίδια ή σε αντίθετη φάση. Η ηλεκτρονική ενέργεια των δεσμικών τροχιακών είναι μικρότερη σε σχέση με εκείνη των αρχικών, ενώ των αντιδεσμικών τροχιακών είναι μεγαλύτερη<sup>3,4</sup>.

Σε ένα μεμονωμένο άτομο, τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα με κβαντισμένες τιμές ενέργειας. Οι δύο ακραίες τιμές ενέργειας αποτελούν τη θεμελιώδη κατάσταση, όπου τα ηλεκτρόνια είναι δέσμια του πυρήνα με δυνάμεις Coulomb, και την ελεύθερη κατάσταση, όπου τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα. Κατά το σχηματισμό μιας χημικής

<sup>1</sup> Το εύρος των τιμών της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας αναφέρεται σε συνήθη θερμοκρασία.

ένωσης δύο ή περισσότερων στοιχείων, οι πυρήνες και κυρίως τα ηλεκτρόνια σθένους των στοιχείων αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σύμφωνα με την θεωρία των μοριακών τροχιακών που περιγράφηκε παραπάνω. Έτσι αν υπάρχουν  $N$  ατομικά τροχιακά, όπου  $N$  ζυγός ακέραιος αριθμός, αυτά θα αναδιαταχθούν προς τον σχηματισμό  $N/2$  δεσμικών και  $N/2$  αντιδεσμικών τροχιακών. Αν ο  $N$  είναι αντίστοιχα περιττός, τότε θα υπάρξει και ένα επιπλέον μη δεσμικό τροχιακό ώστε να εξασφαλίζεται η ισότητα των τροχιακών πριν και μετά την δημιουργία των δεσμών μεταξύ των ατόμων<sup>3</sup>.

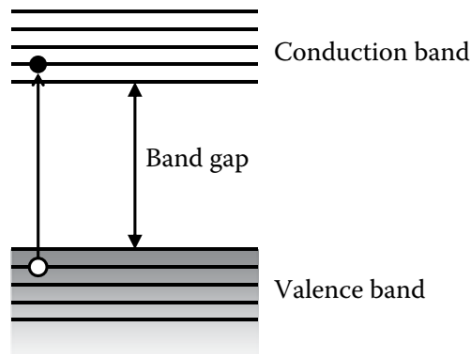
Στην περίπτωση των κρυσταλλικών στερεών η κατάσταση γίνεται λίγο διαφορετική. Εξαιτίας της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων του πλέγματος, εκτός από τους συνδυασμούς των τροχιακών των ηλεκτρονίων σθένους, παρατηρείται και μία διεύρυνση των ενεργειακών σταθμών σε *ενεργειακές ζώνες*<sup>5,6</sup>. Η διεύρυνση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την αλληλεπίδραση των ατόμων οι τροχιές αλληλεπικαλύπτονται, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να μετακινούνται σε τροχιές όλων των ατόμων του κρυστάλλου. Όμως, καθώς λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli κάθε ενεργειακή κατάσταση πρέπει να καλύπτεται με μέχρι 2 ηλεκτρόνια αντί-παράλληλου spin, οι ενέργειες των τροχιακών λαμβάνουν παραπλήσιες τιμές διαφορετικές για κάθε άτομο και ίσες με τον αριθμό των ατόμων του πλέγματος. Συνεπώς, σχηματίζονται ενεργειακές ζώνες (bands) που μοιάζουν ως συνεχείς κατανομές, οι οποίες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά χάσματα, δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειας, στα οποία δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς. Συχνά παρατηρείται *επικάλυψη* (overlap) δύο ή περισσότερων ζωνών, όταν η ανώτατη στάθμη μιας ζώνης έχει μεγαλύτερη ενέργεια από την κατώτερη στάθμη της επόμενης ζώνης<sup>7</sup>. Παραδείγματα σχηματισμού των ζωνών παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.1.



**Σχήμα 1.1:** Σχηματισμός ενεργειακών ζωνών στις περιπτώσεις **α)** του Si και **β)** του GaAs, που προέκυψαν από τον γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών τους<sup>7</sup>.

Η ζώνη που αναφέρεται στην εξωτερική στιβάδα και περιλαμβάνει τα ηλεκτρόνια σθένους ονομάζεται **ζώνη σθένους (valence band)** και μπορεί να είναι πλήρως ή μερικώς κατειλημμένη. Πάνω από τη ζώνη σθένους υπάρχει η **ζώνη αγωγιμότητας (conduction band)**, η οποία εμπεριέχει όλες τις πιθανές ενεργειακές καταστάσεις, στις οποίες μπορούν να διεγερθούν τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους. Ανάλογα με τη δομή των ατόμων και τη συμμετρία του κρυσταλλικού πλέγματος οι ζώνες αυτές είναι δυνατόν να επικαλύπτονται ενεργειακά ή όχι. Αν δεν επικαλύπτονται, το **ενεργειακό διάκενο  $E_g$  (band gap ή energy gap)** που υπάρχει ανάμεσα τους χαρακτηρίζεται ως *απαγορευμένη ζώνη*, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2, και το εύρος του είναι συνήθως της τάξης μερικών eV. Γενικά, για την ηλεκτρική

συμπεριφορά ενός υλικού καθοριστικό ρόλο παίζει το σε ποια ενεργειακή ζώνη βρίσκονται τα υψηλότερα ενεργειακά ηλεκτρόνια, το αν είναι πλήρως κατειλημμένη ή όχι και το πόσο μεγάλο είναι το ενεργειακό χάσμα που χωρίζει αυτή τη ζώνη (σθένους) από την επόμενη (αγωγιμότητας).



Σχήμα 1.2: Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού<sup>7</sup>.

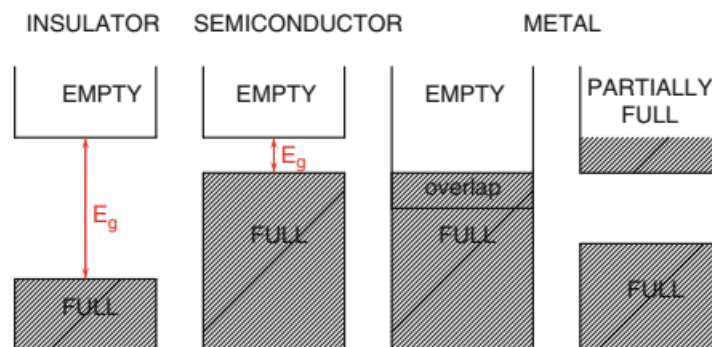
Οι ζώνες που βρίσκονται εσωτερικά της ζώνης σθένους και είναι πλήρως κατειλημμένες, δεν είναι δυνατό να διαδραματίσουν οποιονδήποτε ρόλο στην αγωγιμότητα του υλικού καθώς τα ηλεκτρόνιά τους δεν μπορούν κάτω από οποιοσδήποτε συνθήκες να κινηθούν λόγω του γεγονότος ότι οι επόμενες στοιβάδες είναι συμπληρωμένες και άρα δεν υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις στις οποίες μπορούν να μεταπηδήσουν. Έτσι η αγωγιμότητα ενός υλικού καθορίζεται από τη ζώνη αγωγιμότητας. Διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις<sup>5,8</sup>:

- Η ζώνη αγωγιμότητας να είναι εντελώς άδεια και να μην περιέχει κανένα ηλεκτρόνιο. Στην περίπτωση αυτή το σώμα έχει συμπεριφορά *μονωτή*, γιατί τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη ζώνη σθένους έχουν καταλάβει όλες τις ενεργειακές θέσεις και έτσι δεν μπορούν να κινηθούν ή να αυξήσουν την κινητική τους ενέργεια υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου.
- Η ζώνη αγωγιμότητας να περιέχει ορισμένα ηλεκτρόνια, δηλαδή να είναι μερικώς συμπληρωμένη. Τότε τα ηλεκτρόνια αυτής της ζώνης μπορούν να κινηθούν υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου και ένα τέτοιο σώμα παρουσιάζει συμπεριφορά *αγωγού*.
- Τέλος, υπάρχει και μια τρίτη περίπτωση, εκείνη των *ημιαγωγών*: Έστω ότι ένα σώμα δεν έχει κανένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας, αλλά το  $E_g$ , μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας είναι αρκετά μικρό. Όταν π.χ. ένα φωτόνιο με ενέργεια  $h\nu > E_g$  αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους και απορροφάται απ' αυτό, τότε το ηλεκτρόνιο αυτό αποκτά ενέργεια ικανή για να ξεπεράσει το  $E_g$ , να φθάσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστεί ελεύθερο. Κατά τη μετακίνησή του δημιουργείται μια ελεύθερη θέση στη ζώνη σθένους, που ονομάζεται *οπή* (Σχήμα 1.2). Η περιοχή γύρω από την οπή είναι θετικά φορτισμένη λόγω της αφαίρεσης ενός αρνητικού φορτίου από μια ουδέτερη, κατά τ' άλλα, περιοχή. Η οπή συμβολίζεται  $h^+$ , και μπορεί επίσης να μετακινείται ελεύθερα στον κρύσταλλο λόγω του ότι ένα ηλεκτρόνιο γειτονικού δεσμού, μπορεί να καλύψει τη θέση της, δημιουργώντας έτσι διαδοχικά μια καινούργια ελεύθερη θέση. Μπορούμε, δηλαδή, να θεωρήσουμε ότι αντί για μετακίνηση ηλεκτρονίων έχουμε αντίθετη μετακίνηση οπών, οι οποίες συμπεριφέρονται σαν πραγματικά θετικά φορτισμένα σωματίδια στη ζώνη σθένους. Έτσι, τα ηλεκτρόνια και οι οπές με φορτία  $e^-$  και  $e^+$  αντίστοιχα, συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του σώματος. Κάθε ζεύγος

ηλεκτρονίου - οπής ονομάζεται *εξιτόνιο (exciton)* και χαρακτηρίζεται από ορισμένο χρόνο ζωής μέχρι να συμβεί η επανασύνδεσή τους.

### 1.2.2 Ενεργειακό διάκενο

Σύμφωνα με όσα ήδη αναφέρθηκαν, διαπιστώνεται πως ο διαχωρισμός σε αγωγούς-μονωτές-ημιαγωγούς μπορεί να τεκμηριωθεί με βάση την κατανομή των φορτισμένων σωματιδίων και τη μελέτη του  $E_g$ , που όσο μεγαλώνει η τιμή του, τόσο αυξάνεται και η μονωτική ικανότητα του υλικού ( Σχήμα 1.3)<sup>9</sup>.



**Σχήμα 1.3:** Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών διαγραμμάτων μονωτή (insulator), ημιαγωγού (semiconductor) και μετάλλου (metal). Οι σκουρόχρωμες περιοχές αναπαριστούν τις κατειλημμένες (full) ζώνες, ενώ οι ανοιχτόχρωμες αντιστοιχούν στις μη κατειλημμένες (empty)<sup>9</sup>.

Όταν το ενεργειακό διάκενο είναι μεγάλο (τυπικά από 2.5-10 eV, σε  $T=0$  K), τότε είναι εξαιρετικά δύσκολη, από ενεργειακής άποψης, η μεταπήδηση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα σχεδόν καμία στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας να είναι κατειλημμένη. Στην περίπτωση αυτή, η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι σχεδόν μηδενική και συνεπώς η ηλεκτρική αγωγιμότητα ανεπαίσθητη. Τα στερεά αυτά χαρακτηρίζονται ως μονωτές.

Στους αγωγούς (π.χ. μέταλλα), οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αλληλοεπικαλύπτονται δίνοντας έτσι μηδενικό ενεργειακό διάκενο ( $E_g=0$ ). Στην περίπτωση αυτή, η εφαρμογή έστω και μικρού ηλεκτρικού πεδίου ανυψώνει τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους σε κενές στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας με αποτέλεσμα τη δημιουργία ελεύθερων ηλεκτρονίων που συμβάλλουν στην ύπαρξη μεγάλης αγωγιμότητας.

Ενδιάμεση περίπτωση των δύο προηγούμενων, είναι εκείνη των ημιαγωγών, όπου το ενεργειακό διάκενο είναι μικρό, της τάξης των 0.2-2.5 eV<sup>10</sup>. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι σε θερμοκρασία 0 K το υλικό συμπεριφέρεται σαν μονωτής και με την αύξηση της θερμοκρασίας ή γενικότερα με προσφορά εξωτερικής ενέργειας (π.χ. ηλεκτρικής, θερμικής, ακτινοβολίας), ηλεκτρόνια θα μπορέσουν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα τη ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων και, συνεπώς, της αγωγιμότητας.

Ο χρόνος ζωής των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών που κυκλοφορούν στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός ημιαγωγού εξαρτάται από τη συχνότητα αλληλοεξουδετέρωσης ή επανασύνδεσής τους. Η πιθανότητα συνάντησης και επανασύνδεσης ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής είναι σχετικά περιορισμένη, καθώς οι ελεύθεροι φορείς είναι πολύ αραιά διεσπαρμένοι στον όγκο του ημιαγωγού (ένας φορέας για κάθε  $10^8$  έως  $10^{12}$  άτομα). Σε

σταθερές συνθήκες αποκαθίσταται μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συνεχούς δημιουργίας ελεύθερων ηλεκτρονίων-οπών και της συνεχούς επανασύνδεσης τους. Όταν η θερμοκρασία μεταβληθεί ή ο ημιαγωγός ακτινοβοληθεί, ο ρυθμός επανασυνδέσεων επιταχύνεται ή επιβραδύνεται τείνοντας να σταθεροποιηθεί στις συνθήκες της νέας ισορροπίας. Οι επανασυνδέσεις πραγματοποιούνται με μεταβάσεις ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (διεργασία εκπομπής ή Auger<sup>11</sup>) ή/και σε μία ή περισσότερες στάθμες-παγίδες μέσα στο ενεργειακό διάκενο<sup>12</sup>.

Το ενεργειακό διάκενο μπορεί να τροποποιηθεί τόσο από εξωτερικά εφαρμοζόμενες συνθήκες (π.χ. μεταβολή θερμοκρασίας, εφαρμογή δυνάμεων και τάσεων), όσο και από ενδογενή χαρακτηριστικά των διάφορων συστημάτων (π.χ. τάσεις λόγω δομικών ατελειών, ενσωματωμένα ηλεκτρικά πεδία, βαθμός κρυσταλλικότητας κ.α.)<sup>13</sup>.

Οι μεταβολές της θερμοκρασίας οδηγούν σε σημαντικές αλλαγές στην τιμή του  $E_g$ , με τρόπο αντιστρόφως ανάλογο. Για παράδειγμα, σε συσκευές που λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενδέχεται να προκύψουν αλλαγές στο  $E_g$  (της τάξεως των 10 meV) λόγω εσωτερικής θέρμανσης, οι οποίες μπορεί να αποβούν κρίσιμες για συγκεκριμένες εφαρμογές. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο περισσότερη θερμική ενέργεια προσφέρεται στον κρύσταλλο με συνέπεια τη θερμική διαστολή του πλέγματος και την αύξηση των ενδοατομικών αποστάσεων λόγω μεγαλύτερου πλάτους των ατομικών ταλαντώσεων. Η αύξηση, όμως, των ενδοατομικών αποστάσεων προκαλεί μείωση του δυναμικού που «βλέπουν» τα ηλεκτρόνια, η οποία ελαττώνει το αντίστοιχο ενεργειακό χάσμα. Την εξάρτηση του ενεργειακού διακένου από τη θερμοκρασία περιέγραψε ο Varshni<sup>14</sup> προτείνοντας την ακόλουθη ημι-εμπειρική σχέση, η οποία έμεινε γνωστή και ως *εξίσωση Varshni*:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.1)$$

όπου η θερμοκρασία δίνεται σε K και  $\alpha$ ,  $\beta$  σταθερές (των οποίων η φυσική σημασία παραμένει ανεξήγητη, καθιστώντας δύσκολη τη δημιουργία καλού κριτηρίου για τον προσδιορισμό του ιδανικού ζεύγους τιμών τους). Η εξίσωση Varshni έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί για να περιγραφεί η εξάρτηση του ενεργειακού διακένου των ημιαγωγών από τη θερμοκρασία και έχει αποτελέσει τη βάση για την διατύπωση και άλλων μεταγενέστερων αντίστοιχων ημι-εμπειρικών εξισώσεων<sup>15-18</sup>.

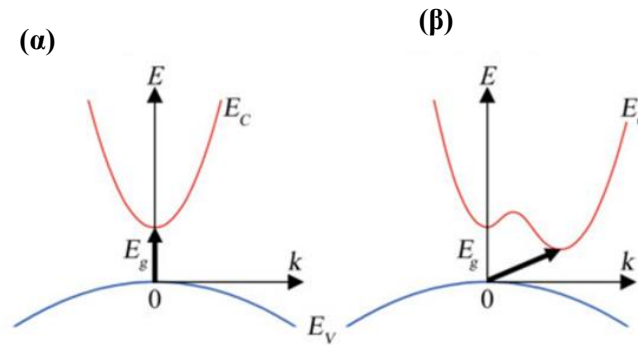
Στους ημιαγωγούς διακρίνουμε δύο περιπτώσεις σε σχέση με το χαρακτήρα του ενεργειακού διακένου (Σχήμα 1.4) και τον τρόπο που περιγράφεται από τον κυματαριθμό ή κυματοδιάνυσμα  $\vec{k}$ , το οποίο έχει την κατεύθυνση κίνησης του ηλεκτρονίου και η τιμή του συνδέεται με την ορμή ( $p$ ) και την ταχύτητα ( $u$ ) του ηλεκτρονίου με τη σχέση:

$$\vec{p} = m\vec{u} = \frac{\hbar\vec{k}}{2\pi} \quad (1.2)$$

όπου  $h$  η σταθερά Planck ( $= 6.626 \times 10^{-34}$  J·s). Μια βασική παράμετρος σε ένα ενεργειακό διάγραμμα  $E(k)$ , που χρησιμοποιείται πολύ συχνά για την απεικόνιση των ανώτερων επιτρεπόμενων ενεργειακών ζωνών, είναι αν ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας και η κορυφή της ζώνης σθένους εμφανίζονται στην ίδια τιμή του κυματικού ανύσματος  $k$ , χαρακτηρίζονται δηλαδή από την ίδια κρυσταλλική ορμή (συνήθως μηδενική,  $k=0$ ). Στην περίπτωση αυτή το ενεργειακό διάκενο είναι **άμεσο (direct band gap)** και ο ημιαγωγός καλείται *ημιαγωγός άμεσου διακένου* (Σχήμα 1.4.α). Αν οι ορμές των ενεργειακών αυτών επιπέδων δεν συμπίπτουν το διάκενο είναι **έμμεσο. (indirect band gap)** και ο ημιαγωγός



καλείται *ημιαγωγός έμμεσου διακένου* (Σχήμα 1.4.β). Στη δεύτερη περίπτωση ο κυματαριθμός στην κορυφή της ζώνης σθένους συνήθως είναι μηδενικός, ενώ τα ηλεκτρόνια στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας χαρακτηρίζονται από πεπερασμένη κρυσταλλική ορμή ( $k \neq 0$ )<sup>ii</sup>.



Σχήμα 1.4: Διαγράμματα  $E=f(k)$  για **α)** άμεσου και **β)** έμμεσου τύπου ημιαγωγό<sup>5</sup>.

Το είδος του ενεργειακού διακένου αποκτά μεγάλη σημασία στα οπτικά φαινόμενα. Όταν τα ηλεκτρόνια διεγείρονται με φωτισμό και μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας διατηρούν σταθερό το κυματοδιάνυσμά τους, καθώς τα φωτόνια έχουν πολύ μικρά  $k$ . Με τον τρόπο αυτό, σε ημιαγωγούς που παρουσιάζουν άμεσο διάκενο (π.χ. CdSe, CdTe), η διέγερση γίνεται απλά με την απορρόφηση φωτονίων κατάλληλης ενέργειας ( $>E_g$ ). Η συχνότητα κατωφλίου ( $\nu_g$ ) για την απορρόφηση με άμεση μετάβαση προσδιορίζει το εύρος του διακένου ( $E_g = h\nu_g$ ). Σε υλικά έμμεσου διακένου (π.χ. Si) η διαδικασία είναι πιο σύνθετη καθώς, λόγω του διαφορετικού  $k$ , μία διέγερση απαιτεί εκτός από την ενέργεια των φωτονίων, και την παρουσία ενός τρίτου σωματιδίου π.χ. ενός *φωνονίου* (ενεργειακό κβάντο της θερμικής ταλάντωσης του κρυσταλλικού πλέγματος), ώστε να διατηρηθεί η ορμή του συστήματος. Η ενέργεια κατωφλίου διέγερσης για την έμμεση διαδικασία είναι μεγαλύτερη από το πραγματικό ενεργειακό διάκενο<sup>10</sup>.

### 1.3 Στατιστική Fermi-Dirac

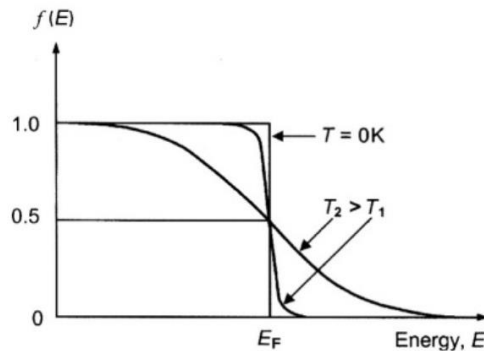
Η στατιστική που περιγράφει την ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων σε ένα στερεό σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία είναι γνωστή ως στατιστική *Fermi-Dirac*. Η συνάρτηση κατανομής ενέργειας δίνεται από τη *συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac* (1.3)<sup>8,19,20</sup> και εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε μια κβαντική κατάσταση ενέργειας  $E$ , όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας.

$$F_n(E) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (1.3)$$

όπου  $k_B$  η σταθερά Boltzmann,  $T$  η θερμοκρασία σε K, και  $E_F$  η *στάθμη ή ενεργειακό επίπεδο Fermi*, που αντιστοιχεί στο υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο που καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνια στους 0 K (θεμελιώδης κατάσταση).

<sup>ii</sup> Στα στερεά με περιοδικά μεταβαλλόμενο δυναμικό η σχέση (1.2) εκφράζει την *κρυσταλλική ορμή*, η οποία είναι συνήθως διαφορετική από την πραγματική ορμή του ηλεκτρονίου. Με άλλα λόγια, η ορμή ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου είναι 0 όταν η κινητική του ενέργεια είναι 0. Όμως, ένα ηλεκτρόνιο στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας μπορεί να έχει κρυσταλλική ορμή διάφορη του 0. Έτσι, π.χ. στο Si όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας χρειάζεται ενέργεια όχι μόνο μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο, αλλά και κάποια αλλαγή στην κρυσταλλική ορμή.

Η συνάρτηση (1.3), για  $E=E_F$  δίνει  $F(E)=1/2$ , το οποίο δηλώνει ότι, για δεδομένη θερμοκρασία  $T$ , η στάθμη Fermi αντιπροσωπεύει την ενεργειακή στάθμη η οποία έχει 50% πιθανότητα κατάληψης από κάποιο ηλεκτρόνιο. Για  $T=0$  K, ισχύει ότι  $F(E)=1$  για ενέργειες  $E<E_F$ , ενώ  $F(E)=0$  για  $E>E_F$  ( Σχήμα 1.5). Σώματα με μεγάλο ενεργειακό διάκενο, που σε συνήθεις συνθήκες κατατάσσονται στους μονωτές, αποκτούν, επίσης, την ιδιότητα των ημιαγωγών σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αφού η  $T$  μετέχει στον εκθετικό όρο της πιθανότητας διέγερσης των ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, το διαμάντι που έχει  $E_g=5.3$  eV, γίνεται ημιαγωγός όταν θερμανθεί πάνω από τους  $1000$  °C<sup>10</sup>.



**Σχήμα 1.5:** Η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac  $F(E)$  έναντι της ενέργειας για διαφορετικές θερμοκρασίες<sup>20</sup>. Παρατηρείται ότι, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ( $T_2>T_1$ ), αυξάνεται αντίστοιχα και η πιθανότητα να αποκτήσουν τα ηλεκτρόνια μεγαλύτερη ενέργεια.

Συχνά στους ημιαγωγούς, στην περίπτωση που η διαφορά  $E-E_F$  είναι αρκετά μεγαλύτερη του  $k_B T$ , η εξίσωση (1.3) ακολουθεί την απλοποιημένη στατιστική κατανομή (προσέγγιση Boltzman):

$$F_n(E) \approx \left[ \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} = \exp\left(-\frac{E-E_F}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

Όπως αναφέρθηκε, στη ζώνη σθένους μπορεί να υπάρξουν κενές, μη κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις, η φυσική έννοια των οποίων αντιστοιχεί με κατεστραμμένους ομοιοπολικούς δεσμούς. Για τον προσδιορισμό τους, πρέπει να καθοριστεί η πιθανότητα να δημιουργηθούν οι κενές ενεργειακές καταστάσεις στη ζώνη σθένους, δηλαδή η πιθανότητα να βρεθεί μια οπή σε μια κβαντική κατάσταση ενέργειας  $E$ , η οποία δίνεται από τη συμπληρωματική συνάρτηση κατανομής των οπών<sup>20</sup>:

$$F_p(E) = 1 - F_n(E) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (1.5)$$

Η σχέση (1.5) απλοποιείται με την παραδοχή  $\exp\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right) \gg 1$  και προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$F_p(E) \approx \left[ \exp\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right) \right]^{-1} = \exp\left(-\frac{E_F - E}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

Τέλος, η στάθμη Fermi ορίζεται, επίσης, ως το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων, το οποίο πρέπει να ισορροπεί για δύο διαφορετικές φάσεις που βρίσκονται σε επαφή, όπως συμβαίνει και με άλλες θερμοδυναμικές συναρτήσεις τέτοιου τύπου<sup>10</sup>.

## 1.4 Είδη ημιαγωγών

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τους ενδογενείς και τους εξωγενείς.

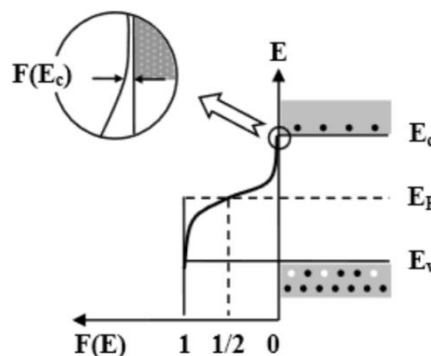
### 1.4.1 Ενδογενείς ημιαγωγοί

**Ενδογενείς** (intrinsic) ονομάζονται οι ημιαγωγοί που δεν περιέχουν προσμίξεις ή άλλου είδους αταξίες στο κρυσταλλικό πλέγμα τους (π.χ. Si ή Ge). Τα υλικά αυτά στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός δεν έχουν φορείς φορτίου – συμπεριφέρονται πρακτικά ως μονωτές – καθώς η ζώνη σθένους είναι πλήρως συμπληρωμένη και η ζώνη αγωγιμότητας, που διαχωρίζεται με ενεργειακό διάκενο εν γένει μικρότερο των 2 eV, είναι ‘γυμνή’ από ηλεκτρόνια. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, το ενεργειακό αυτό διάκενο επιτρέπει τη μεταπήδηση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω τους οπές, δηλαδή κενές θέσεις ηλεκτρονίων. Το αποτέλεσμα είναι το υλικό να αποκτά (ενδογενή) αγωγιμότητα, καθώς τα διεγερμένα ηλεκτρόνια μπορούν πλέον να μετακινηθούν άνετα στις επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας. Οι κενές θέσεις στη ζώνη σθένους, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, μπορεί να καταληφθούν από άλλα ηλεκτρόνια του πλέγματος τα οποία θα αφήσουν αντίστοιχα πίσω τους κενές θέσεις. Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί ότι οι αρχικές οπές είναι μετακινούμενες και για λόγους ευκολίας αντιμετωπίζονται ως θετικά φορτισμένα σωματίδια, με φορτία ίσο με αυτό των ηλεκτρονίων. Η ευκινησία των οπών ως φορέων αγωγιμότητας είναι γενικά μικρότερη από αυτή των ηλεκτρονίων. Δεδομένου ότι οι φορείς παράγονται σε ζευγάρια, η συγκέντρωση (πυκνότητα)  $n$  των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ίση με τη συγκέντρωση  $p$  των οπών στη ζώνη σθένους. Κατά συνέπεια ισχύει:

$$n = p = n_i \quad (1.7)$$

όπου  $n_i$  είναι η ενδογενής συγκέντρωση φορέων.

Σε έναν ενδογενή ημιαγωγό (χωρίς προσμίξεις και κρυσταλλικές ατέλειες), η στάθμη Fermi βρίσκεται περίπου στο μέσον του ενεργειακού διακένου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.



**Σχήμα 1.6:** Η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac  $F(E)$  σε ενδογενή ημιαγωγό.

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς, η αγωγιμότητα μπορεί να εκφραστεί από το άθροισμα των επιμέρους αγωγιμοτήτων που αποδίδονται στα ελεύθερα ηλεκτρόνια και τις οπές, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h \quad (1.8)$$

όπου  $n$  και  $p$  η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων ή οπών, αντίστοιχα,  $|e|$  είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου κατά απόλυτη τιμή και  $\mu_e, \mu_h$  η ευκινησία των ηλεκτρικών φορέων, ηλεκτρονίων και οπών, αντίστοιχα. Από τη στιγμή που κάθε διεγερόμενο ηλεκτρόνιο αφήνει πίσω του μια οπή, οι συγκεντρώσεις τους είναι ίσες. Επομένως η σχέση (1.8) αναδιατάσσεται στην εξίσωση:

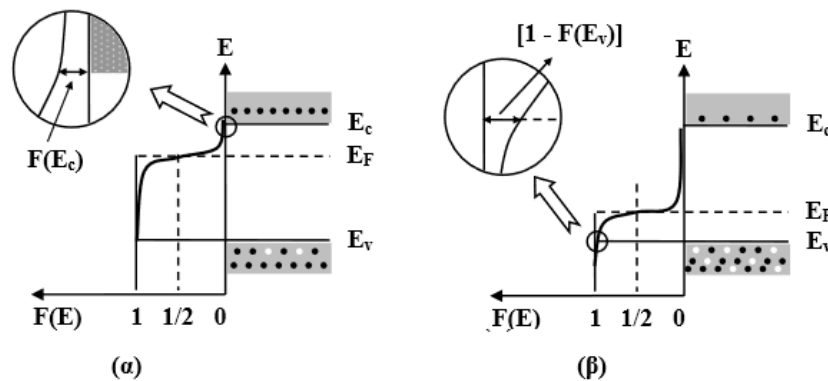
$$\sigma = n_i |e| (\mu_e + \mu_h) \quad (1.9)$$

### 1.4.2 Εξωγενείς ημιαγωγοί

Στην ιδανική περίπτωση, ένας τέλειος ενδογενής ημιαγωγός δεν παρουσιάζει ατέλειες στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Ωστόσο, οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγικών υλικών που καθορίζουν τον τρόπο αξιοποίησής τους σε διάφορες εφαρμογές, εξαρτώνται από τις ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς, αυτές παγιδεύουν ή παρέχουν πρόσθετα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Γενικά ο όρος *ατέλεια* ή *αταξία* αναφέρεται σε κάθε δομικό σφάλμα (αταξία) ή ακαθαρσία που συνιστά απόκλιση από έναν δομικά τέλειο και χημικά καθαρό κρύσταλλο. Οι δομικές αταξίες στους κρυστάλλους διακρίνονται σε *ενδογενείς* ή *φυσικές* και σε *εξωγενείς*. Οι ενδογενείς αταξίες περιλαμβάνουν μόνο άτομα που υπάρχουν ή απουσιάζουν από έναν τέλειο κρύσταλλο π.χ. κενά πλέγματος, άτομα σε θέσεις παρεμβολής, αταξίες Schottky ή Frenkel. Οι εξωγενείς αταξίες, που μπορεί να παράγονται συμπτωματικά ή να εισάγονται σκόπιμα κατά την ανάπτυξη και την επεξεργασία των κρυστάλλων, βρίσκονται είτε σε κανονικές πλεγματικές θέσεις (θέσεις υποκατάστασης) είτε σε θέσεις παρεμβολής, ανάλογα με το μέγεθός τους σε σχέση με το μέγεθος των διαφόρων θέσεων στο πλέγμα<sup>7,21</sup>.

Σε ένα κρύσταλλο μπορεί να υφίστανται σύνθετοι υβριδικοί τύποι αταξίας, συνδυάζοντας φυσικές ατέλειες ή/και προσμίξεις. Επιπλέον, τα περατωτικά όρια των κρυσταλλιτών, όπως και η ίδια η επιφάνεια του κρυστάλλου, θεωρούνται δομικές ατέλειες. Στην περίπτωση των κρυσταλλικών χημικών ενώσεων (π.χ. CdSe, CdTe), ο τύπος, η έκταση και η αναλογία των φυσικών ατομικών αταξιών συνδέονται άμεσα με τις στοιχειομετρικές σχέσεις των χημικών συστατικών των ενώσεων. Για το λόγο αυτό, η ανάλυση της στοιχειακής σύστασης είναι σημαντικό εργαλείο στη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των ενώσεων αυτών.

Το είδος των προσμίξεων που θα χρησιμοποιηθεί, θα καθορίσει αν η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων θα είναι μεγαλύτερη από εκείνη των οπών ή αντίστροφα. Στην πρώτη περίπτωση, όπου *φορείς πλειοψηφίας* είναι τα ηλεκτρόνια και *φορείς μειοψηφίας* είναι οι οπές, ο ημιαγωγός καλείται *τύπου n* (n-type), ενώ στη δεύτερη, που συμβαίνει το ακριβώς αντίστροφο, καλείται *τύπου p* (p-type). Ημιαγωγοί προσμίξεων μπορεί να είναι, για παράδειγμα, κρύσταλλοι Si ή Ge υψηλής καθαρότητας (ενδογενείς ημιαγωγοί) στους οποίους έχουν προστεθεί στοιχεία της 13<sup>ης</sup> ή 15<sup>ης</sup> ομάδας του Περιοδικού Πίνακα.



**Σχήμα 1.7:** Η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac  $F(E)$  σε εξωγενή ημιαγωγό: **(α)** τύπου  $n$  και **(β)** τύπου  $p$ .

Προσμίξεις οι οποίες συνεισφέρουν με ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας ονομάζονται **δότες** και εκείνες που συνεισφέρουν με οπές στη ζώνη σθένους λέγονται **δέκτες**. Η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου σθένους από άτομο δότη ή την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου σε άτομο δέκτη είναι η ενέργεια ιονισμού της πρόσμιξης. Οι στάθμες δοτών ή δεκτών βρίσκονται στην απαγορευμένη ζώνη των ημιαγωγών και μπορούν να ταξινομηθούν ως «ρηχές» (shallow levels) ή «βαθιές» (deep levels) ανάλογα με την ενεργειακή απόστασή τους από τα πλησιέστερα άκρα της ζώνης. Συγκεκριμένα, οι στάθμες δοτών και δεκτών χαρακτηρίζονται ρηχές, όταν τα επίπεδά τους είναι κοντά στο κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας ή στην κορυφή της ζώνης σθένους, αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, η ενέργεια ιονισμού είναι η διαφορά μεταξύ της ενέργειας της στάθμης της πρόσμιξης και του ορίου της γειτονικής ζώνης του στερεού. Από την άλλη πλευρά, βαθιές αναφέρονται οι ενεργειακές στάθμες που δημιουργούνται από κέντρα πρόσμιξης με χαρακτήρα δότη ή δέκτη ηλεκτρονίων, οι οποίες είναι απομακρυσμένες από τα όρια των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους του ημιαγωγού και συνήθως λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων-οπών. Οι στάθμες αυτές έχουν υψηλές ενέργειες ιονισμού και δεν συνεισφέρουν σημαντικά στην πυκνότητα των φορέων αγωγιμότητας<sup>20,21</sup>.

## 1.5 Δίοδος - Τύποι διόδων

Μια από τις βασικές εφαρμογές των ημιαγωγών, είναι η αξιοποίησή τους για την ανάπτυξη διόδων σε ηλεκτρονικές συσκευές και οπτικοηλεκτρονικές διατάξεις, μέσω του σχηματισμού ηλεκτρικών *επαφών* (junctions). Ξεχωρίζοντας ορισμένες κατηγορίες διόδων με κριτήριο την τεχνολογική τους σημασία, στο παρόν κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην *επαφή p-n* (*p-n junction*), που δημιουργείται μεταξύ δυο ημιαγωγών με αντίθετο τύπο αγωγιμότητας, στην *επαφή μετάλλου-ημιαγωγού* (*Schottky junction*) και στην *επαφή (ζεύξη) ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη*.

### 1.5.1 Δίοδος p-n

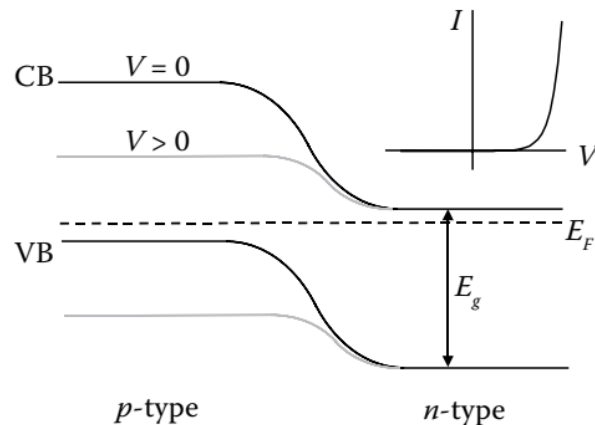
Η επαφή *p-n* δημιουργείται όταν ενώνονται ημιαγωγοί προσμίξεων με διαφορετικό τύπο εξωγενούς αγωγιμότητας. Η επαφή *p-n* μπορεί είτε να αποτελείται από έναν ημιαγωγό στου οποίου το εσωτερικό αλλάζει απότομα η αγωγιμότητα από *p-* σε *n-*τύπου (*ομοένωση*) είτε

από διαφορετικούς ημιαγωγούς με διαφορετικό τύπο αγωγιμότητας, οπότε στην περίπτωση αυτή έχουμε το σχηματισμό μιας *ετεροένωσης*.

Όταν έρχονται σε επαφή ένας ημιαγωγός *n*-τύπου με έναν ημιαγωγό *p*-τύπου, τα ηλεκτρόνια διαχέονται προς την *p* πλευρά, ενώ οι οπές αντίστροφα προς τη *n*, δηλαδή οι οπές λειτουργούν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων και αντίστοιχα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ως δότες για τις αντίστοιχες οπές. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένας μεμονωμένος *n*-τύπου ημιαγωγός έχει το επίπεδο Fermi κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ ένας *p*-τύπου κοντά στη ζώνη σθένους. Όταν έρθουν σε επαφή, τα διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά (στάθμες Fermi) των δύο τμημάτων εξισορροπούνται (Σχήμα 1.8) και στην περιοχή της ένωσης δημιουργείται μια *ζώνη εξάντλησης* των φορέων αγωγιμότητας με τη διάχυση και επανασύνδεση των φορέων πλειοψηφίας των δύο πλευρών. Στην περιοχή αυτή υπάρχει φορτίο χώρου λόγω των ιονισμένων προσμίξεων, αλλά πολύ λίγα ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές. Οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας κάμπτονται παράλληλα στην διεπιφανειακή περιοχή εξάντλησης σύμφωνα με την μεταβολή του ηλεκτροστατικού δυναμικού. Η ένωση *p-n* δρα ως ανορθωτική διάοδος επιτρέποντας τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος μόνο προς μία κατεύθυνση.

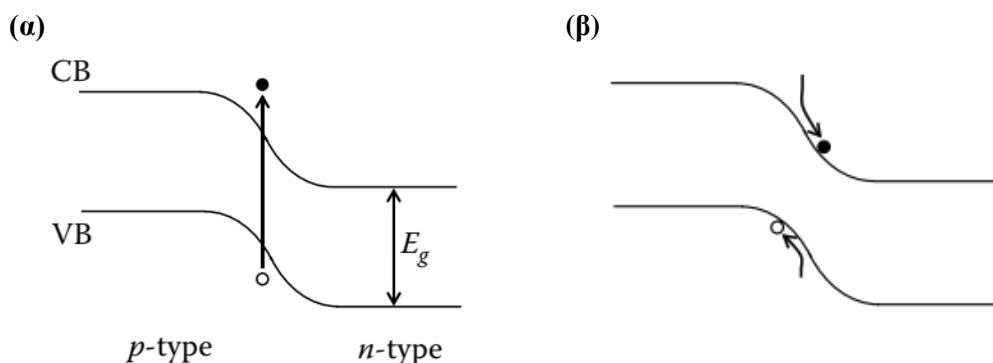
Η πόλωση της επαφής διακρίνεται σε δύο είδη, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης της με εξωτερική πηγή τάσης<sup>22</sup>:

- *Ορθή πόλωση* (forward bias), όταν ο θετικός πόλος της εξωτερικής πηγής συνδέεται με την *p*-περιοχή της διόδου. Στην περίπτωση αυτή αυξάνοντας την εξωτερική τάση, το μήκος της ζώνης εξάντλησης παρουσιάζει βαθμιαία μείωση μέχρι την τιμή μηδέν (όταν η εξωτερική τάση γίνει μεγαλύτερη του δυναμικού της επαφής), σημείο στο οποίο οι φορείς διαχέονται ανεμπόδιστα και ξεκινάει ροή ηλεκτρικού ρεύματος προς μία κατεύθυνση. Το ρεύμα αυτό ονομάζεται *ρεύμα ορθής φοράς*, και έχει αντίθετη φορά σε σχέση με την κίνηση των ηλεκτρονίων. Λόγω της θερμικής διέγερσης του ημιαγωγού, δημιουργείται ένα επιπλέον ρεύμα μικρής τιμής ( $\mu\text{A}$ ), το οποίο καλείται *ανάστροφο ρεύμα κόρου*. Συνολικά το ρεύμα που διαρρέει το εξωτερικό κύκλωμα είναι η διαφορά των δύο αυτών ρευμάτων.
- *Ανάστροφη πόλωση* (reverse bias), όταν ο θετικός πόλος της εξωτερικής πηγής συνδέεται με την *n*-περιοχή της διόδου. Στην περίπτωση αυτή, οι οπές κάτω από την επίδραση της έλξης του αρνητικού πόλου της πηγής θα συγκεντρωθούν στο *p*-τμήμα που συνδέεται με τον πόλο αυτό. Όμοια, τα ηλεκτρόνια θα συγκεντρωθούν κοντά στο άκρο του *n*-τμήματος στο οποίο συνδέεται ο θετικός πόλος της πηγής. Το αποτέλεσμα είναι να διευρύνεται η περιοχή εξάντλησης, το πάχος της οποίας εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη εξωτερική τάση, και να απαγορεύει την κυκλοφορία ρεύματος στο κύκλωμα που περιλαμβάνει την επαφή. Μόνο ένα μικρό ποσοστό ηλεκτρονίων που έχουν μεγάλη κινητική ενέργεια (λόγω της θερμικής διέγερσης του κρυστάλλου) καταφέρνουν να υπερπηδήσουν και την καινούρια – διευρυμένη – περιοχή εξάντλησης και έτσι δημιουργείται ένα μικρό ρεύμα στο κύκλωμα, το οποίο ονομάζεται *ανάστροφο ρεύμα κόρου* και είναι της τάξης των  $\mu\text{A}$ .



Σχήμα 1.8: Δίοδος p-n και V-I διάγραμμα<sup>7</sup>.

Οι p-n δίοδοι χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλιακά κελιά και φωτοβολταϊκούς ανιχνευτές. Τα φωτόνια που απορροφούνται στην περιοχή εξάντλησης θα δημιουργήσουν ηλεκτρόνια και οπές (βλ. Σχήμα 1.9.α), τα οποία θα διαχωριστούν από το αναπτυσσόμενο ηλεκτρικό πεδίο του φορτίου χώρου της διπλοστιβάδας και θα επιταχυνθούν με ενέργειες  $E_e$  και  $E_h$  αντίστοιχα, όπου  $E_e + E_h \sim E_g$ . Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια από την p-περιοχή της επαφής προωθούνται στην n-περιοχή ακολουθώντας τη θετική βαθμίδα του δυναμικού και ενώνονται εκεί με τα ηλεκτρόνια πλειοψηφίας, ενώ αντίστοιχα οι οπές από το n-περιοχή ακολουθούν την αντίθετη κατεύθυνση (Σχήμα 1.9.β). Το φωτοδυναμικό που δημιουργείται αντιστοιχεί σε φωτόρρευμα ανάστροφης κατεύθυνσης και μπορεί να δώσει ισχύ σε ένα εξωτερικό κύκλωμα, με το n-τμήμα της διόδου να αποτελεί τον αρνητικό πόλο και το p-τμήμα τον θετικό πόλο της φωτοβολταϊκής πηγής<sup>7,12</sup>.



Σχήμα 1.9: (α) Απορρόφηση φωτός σε μια p-n επαφή και (β) ηλεκτρόνιο και οπή που χάνουν ενέργεια μέσω της δημιουργίας φωτονίων και παρασύρονται σε αντίθετες κατευθύνσεις από το αναπτυσσόμενο ηλεκτρικό πεδίο<sup>7</sup>.

Προκειμένου να ξεπεραστούν τα φαινόμενα αναποτελεσματικότητας που εμφανίζουν τα ηλιακά κελιά έχουν κατασκευαστεί διατάξεις πολλαπλών επαφών (Multijunction solar cells – MJSCs). Συγκεκριμένα, επειδή η απόδοση φωτομετατροπής μεγιστοποιείται όταν η προσπίπτουσα ενέργεια του φωτονίου ( $h\nu$ ) γίνει ίση με το  $E_g$  του υλικού, κάθε επαφή της διάταξης έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να έχει ένα συγκεκριμένο ενεργειακό διάκενο προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η φωτομετατροπή σε όλο του εύρος του ηλιακού φάσματος.

Για την κατασκευή MJSCs συνήθως χρησιμοποιούνται κράματα (alloys) ημιαγωγών, τα οποία έχουν ενεργειακά διάκενα από 0.3 έως 2.3 eV και μπορούν να καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος<sup>23</sup>.

### 1.5.2 Δίοδος Schottky

Η ένωση Schottky είναι μια ανορθωτική επαφή μετάλλου - ημιαγωγού και αποτελεί ειδική περίπτωση της επαφής  $p-n$ . Κατά το σχηματισμό της επαφής αυτής οι ενέργειες Fermi εξισορροπούνται και τα φορτία ανακατανέμονται στις δύο πλευρές με αποτέλεσμα την κάμψη των ζωνών στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού. Η απαραίτητη συνθήκη για τη λειτουργία μιας επαφής Schottky είναι η στάθμη Fermi του ημιαγωγού, όταν αυτός είναι  $n$ -τύπου, να βρίσκεται υψηλότερα από τη στάθμη Fermi του μετάλλου, ή αλλιώς το έργο εξόδου των ηλεκτρονίων του μετάλλου να είναι μεγαλύτερο από αυτό του ημιαγωγού. Τότε, ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον ημιαγωγό στο μέταλλο και δημιουργείται μια ζώνη εξάντλησης στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού με την αντίστοιχη θετική (προς τα πάνω) κάμψη των ζωνών, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται περίσσεια αρνητικού φορτίου στην πλευρά του μετάλλου. Η ακριβώς αντίστροφη διαδικασία παρατηρείται για ημιαγωγούς  $p$ -τύπου.

Η δίοδος Schottky χρησιμοποιείται ευρέως σε φωτοβολταϊκές διατάξεις ή φωτοδιόδους (ως ετεροένωση). Η πίσω επαφή του ημιαγωγού, που συνδέει το εξωτερικό κύκλωμα με το ενεργό στοιχείο, έχει ωμικό χαρακτήρα ενώ η περιοχή του φορτίου χώρου συμπεριφέρεται μη ωμικά. Όταν μια ένωση Schottky  $n$ -τύπου ημιαγωγού φωτοβολείται, οι σπές (φορείς μειοψηφίας) που παράγονται εντός μιας περιοχής, της οποίας το εύρος της εξαρτάται από το μέγιστο μήκος διάχυσης στις επικρατούσες συνθήκες και το συντελεστή απορρόφησης ακτινοβολίας, διαχέονται στη διπλοστιβάδα χώρου (περιοχή ανόρθωσης) και μεταφέρονται από το ηλεκτρικό πεδίο στην επιφάνεια του μετάλλου. Από την άλλη μεριά, τα ηλεκτρόνια (φορείς πλειοψηφίας) απομακρύνονται από την ενεργό επαφή και μετακινούνται προς θετικότερα δυναμικά, προς την πίσω ωμική επαφή του ημιαγωγού. Με τον τρόπο αυτό, προκαλείται μια συνολική μετακίνηση φορέων που καταλήγει στην ανάπτυξη φωτοδυναμικού ή/και φωτορρέυματος<sup>12</sup>.

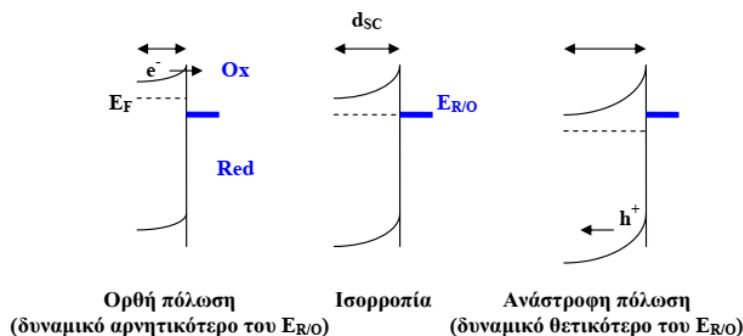
### 1.5.3 Επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη

Όταν ένας οξειδοαναγωγικός (Red/Ox) ηλεκτρολύτης τεθεί σε επαφή με έναν ημιαγωγό, τότε αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ των σταθμών Fermi του ημιαγωγού ( $E_F$ ) και του ηλεκτρολύτη ( $E_{R/O}$ ), όπως αντίστοιχα συμβαίνει με την εξισορρόπηση των σταθμών Fermi στις διόδους  $p-n$  (ημιαγωγού/ημιαγωγού) ή Schottky (ημιαγωγού/μέταλλου).

Στην περίπτωση που η στάθμη  $E_{R/O}$  είναι χαμηλότερη της  $E_F$  για  $n$ -τύπου ημιαγωγό, κατά το σχηματισμό της διεπαφής ο ημιαγωγός φορτίζεται από τα ακίνητα ιόντα δότη λόγω της διάχυσης των φορέων πλειοψηφίας (ηλεκτρόνια) προς τη φάση του ηλεκτρολύτη ή ισοδύναμα μπορούμε να πούμε ότι σχηματίζεται στιβάδα φορτίου χώρου και πραγματοποιείται κάμψη των ζωνών. Η αντίστοιχη διεργασία παρατηρείται για  $p$ -τύπου ημιαγωγό που η στάθμη  $E_{R/O}$  είναι υψηλότερη της  $E_F$ . Σε αυτές τις περιπτώσεις η σχηματιζόμενη διεπαφή είναι ανορθωτική (και όχι ωμική), δηλαδή επιτρέπει τη διέλευση ρεύματος μόνο προς τη μία κατεύθυνση, με επιβολή ορθής πόλωσης. Συγκεκριμένα, σε  $n$ -τύπου ημιαγωγό η ορθή πόλωση ευνοεί τη μετακίνηση των φορέων πλειοψηφίας ( $e^-$ ) και η



ανάστροφη των φορέων μειοψηφίας ( $h^+$ ), με αποτέλεσμα το ρεύμα ορθής πόλωσης να είναι πολύ μεγαλύτερο του ρεύματος ανάστροφης πόλωσης (Σχήμα 1.10)<sup>24</sup>.



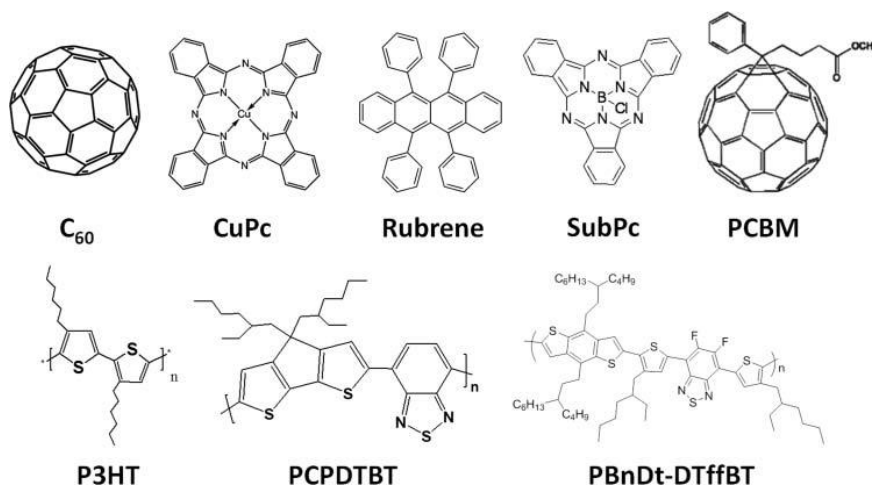
**Σχήμα 1.10:** Διάγραμμα ζωνών ανορθωτικής διεπαφής μεταξύ ημιαγωγού  $n$ -τύπου και οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη<sup>24</sup>.

Ο φωτισμός της επαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη μπορεί να γίνει μέσα από τον ηλεκτρολύτη με την προϋπόθεση ότι το φως δεν απορροφάται από αυτόν. Η φωτισμένη διεπαφή θα περιέχει φωτοπαραγόμενες οπές (για  $n$ -τύπου ημιαγωγό) ή φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια (για  $p$ -τύπου ημιαγωγό) και η πίσω πλευρά του ημιαγωγού (bulk) θα είναι γεμάτη με τους αντίστοιχους φορείς πλειοψηφίας. Η μέγιστη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ του εσωτερικού του ημιαγωγού και του εσωτερικού του ηλεκτρολύτη, όπως και η κάμψη των ζωνών στην επιφάνεια του ημιαγωγού, εκφράζει την διαφορά των ενεργειών Fermi των δύο φάσεων πριν την ισορροπία. Η τάση αυτή ονομάζεται *τάση ανοικτού κυκλώματος* ( $V_{oc}$ )<sup>8</sup>. Οι επαφές ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη αξιοποιούνται για την ανάπτυξη στοιχείων υγρής επαφής ή αλλιώς **φωτοηλεκτροχημικών κελιών (Photoelectrochemical Cells-PECs)**, για τα οποία γίνεται αναλυτικότερη αναφορά στο κεφάλαιο που ακολουθεί (Κεφάλαιο 2).

## 1.6 Οργανικοί ημιαγωγοί

Αν και οι οργανικές ενώσεις συνηθέστερα συμπεριφέρονται ως μονωτές, ωστόσο, υπάρχουν οργανικά μόρια που εμφανίζουν μια μικρή αγωγιμότητα, η οποία αυξάνεται εκθετικά με τη θερμοκρασία, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των ανόργανων ημιαγωγών. Η αγωγιμότητα των οργανικών ενώσεων αποδίδεται στην επικάλυψη των  $\pi$ -μοριακών τροχιακών<sup>10</sup>, όπως αναφέρεται αναλυτικότερα παρακάτω.

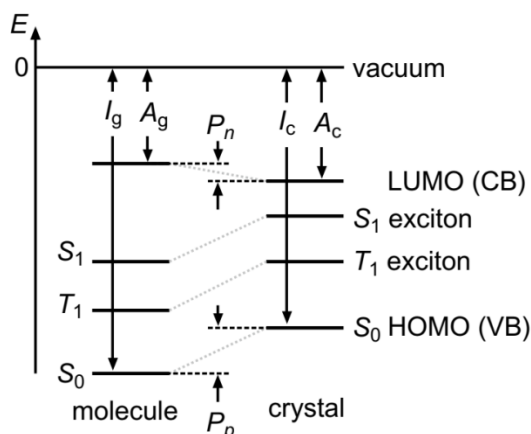
Οι οργανικοί ημιαγωγοί περιλαμβάνουν κυρίως κρυστάλλους μικρών μορίων (small molecules) και συζευγμένα πολυμερή (conjugated polymers). Τα ημιαγωγίμα μικρά μόρια έχουν μικρό μοριακό βάρος και έχουν ως βασική μονάδα βενζολικούς δακτυλίους. Τα συζευγμένα πολυμερή συνδυάζουν τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός κλασικού ημιαγωγού με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς. Στο Σχήμα 1.11 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά παραδείγματα οργανικών ημιαγωγών. Σημειώνεται ότι οι οργανικοί ημιαγωγοί παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιότητα με τους πολυκρυσταλλικούς ανόργανους ημιαγωγούς παρά με τους μονοκρυσταλλικούς, καθώς τα οργανικά μόρια συμπεριφέρονται περίπου όπως οι χωριστοί κόκκοι (κρυσταλλίτες) των πολυκρυσταλλικών υλικών<sup>25</sup>.



**Σχήμα 1.11:** Μοριακές δομές μικρών οργανικών μορίων (επάνω σειρά) και πολυμερών (κάτω σειρά) που έχουν χρησιμοποιηθεί σε οργανικές ηλεκτρονικές συσκευές<sup>25</sup>.

Γενικά η συμπεριφορά των οργανικών ημιαγωγών, όπως άλλωστε και των άμορφων, δεν μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά με τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών. Τα υψηλότερα κατειλημμένα και τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (highest occupied molecular orbitals – HOMO και lowest unoccupied molecular orbitals – LUMO) σχηματίζουν ζώνες σε οργανικούς ημιαγωγούς που αντιστοιχούν σε ζώνες σθένους και αγωγιμότητας των ανόργανων ομολόγων τους και η διαφορά ενέργειας μεταξύ τους ορίζεται ως το ενεργειακό διάκενο. Οι οργανικοί κρύσταλλοι έχουν συγκριτικά στενές ζώνες, μεγάλα κενά ζώνης και εμφανίζουν ισχυρές ανισοτροπίες. Στους περισσότερους οργανικούς ημιαγωγούς το ενεργειακό διάκενο είναι της τάξης των 2-3 eV, με άμεση συνέπεια να μεγαλώνει το εύρος της οπτικής απορρόφησης. Οι συμβατικοί ανόργανοι ημιαγωγοί συγκρατούνται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς οι οποίοι εκτείνονται στις τρεις διαστάσεις, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ηλεκτρονιακές ζώνες που ευθύνονται για την ημιαγωγίμη φύση τους. Οι οργανικοί ημιαγωγοί αν και έχουν παρόμοιους ενδομοριακούς ομοιοπολικούς δεσμούς, διαμοριακά συγκρατούνται μεταξύ τους με van der Waals αλληλεπιδράσεις. Έτσι, η ηλεκτρονική τους κυματοσυνάρτηση είναι έντονα εντοπισμένη στα μεμονωμένα μόρια, ενώ οι ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ευθύνονται για το στενό ηλεκτρονιακό εύρος ζώνης το οποίο δημιουργείται. Η ημιαγωγίμη φύση των οργανικών ημιαγωγών προκύπτει από τους π-ομοιοπολικούς δεσμούς που δημιουργούνται όταν είναι συζευγμένοι δηλαδή έχουν εναλλάξ μονούς και διπλούς δεσμούς άνθρακα. Η σύζευξη βασίζεται στην χωρική επικάλυψη των π-τροχιακών γειτονικών μορίων και, συνεπώς, επηρεάζει το μηχανισμό μεταφοράς φορτίου. Το αυξημένο μήκος σύζευξης προκαλεί μεγαλύτερο βαθμό αντι-εντοπισμού (antilocalization effect) ηλεκτρονίων και αύξηση της κινητικότητας των φορτίων μέσω του συστήματος π-δεσμών. Αντίστοιχα, το μικρό μήκος σύζευξης προκαλεί το φαινόμενο εντοπισμού των ηλεκτρονίων (localization effect), μειώνοντας την ικανότητά τους να κινούνται ελεύθερα γύρω από ένα σύστημα. Η κινητικότητα των ηλεκτρικών φορέων στους οργανικούς ημιαγωγούς σπάνια υπερβαίνει τα  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , ενώ οι αντίστοιχες τιμές για το c-Si ή το γραφένιο είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες ( $10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  και  $10^6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , αντίστοιχα). Ο λόγος είναι η ισχυρή δομική χαλάρωση του πλέγματος που συμβαίνει όταν εισάγεται ένα φορτίο σε οργανικό μόριο. Αυτή η χαλάρωση συνοδεύει τον κινούμενο φορέα, επηρεάζοντας την αποτελεσματική του μάζα.

Ένας τέτοιος φορέας/φωτόνιο σε ένα οργανικό κρύσταλλο είναι βολικό να περιγράφεται σαν «πολαρόνιο» (polaron)<sup>25,26</sup>.



**Σχήμα 1.12:** Σχηματική απεικόνιση των ενεργειακών επιπέδων ενός μορίου (αέρια φάση, αριστερά) και ενός κρυστάλλου (δεξιά).  $I_g$ ,  $A_g$ ,  $I_c$  και  $A_c$  δηλώνουν αντίστοιχα την ενέργεια ιοντισμού  $I$  και ηλεκτρονική συγγένεια  $A$  του μόριου στην αέρια φάση και στο κρύσταλλο.  $P_n$  και  $P_p$  είναι οι ενέργειες πόλωσης ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής στον κρύσταλλο, αντίστοιχα<sup>27</sup>.

Το απλοποιημένο σχήμα επιπέδων ενός απομονωμένου απλού μορίου απεικονίζεται στο Σχήμα 1.12. Το μόριο έχει ζυγό αριθμό ηλεκτρονίων αν είναι ηλεκτρικά ουδέτερο και όχι ρίζα. Το HOMO μοριακό τροχιακό στη θεμελιώδη κατάσταση καταλαμβάνεται από δύο ηλεκτρόνια με αντίθετο spin. Είναι επομένως μια μονήρης (απλοειδής) κατάσταση (singlet) με συνολικό spin  $S=0$ . Η πρώτη διεγερμένη απλή κατάσταση είναι η  $S_1$ . Υπάρχει επίσης μια τριπλοειδής κατάσταση (triplet,  $T_1$ ) με ένα ηλεκτρόνιο στο HOMO τροχιακό και ένα ηλεκτρόνιο στη διεγερμένη, με παράλληλα spin, καταλήγοντας σε συνολικό spin  $S=1$ . Η ενέργεια της  $T_1$  είναι μεγαλύτερη από αυτή της  $S_0$ . Πιο διεγερμένες καταστάσεις  $S_2$  και  $T_2$  μπορούν να υπάρχουν με ενεργειακό διαχωρισμό στο  $S_0$  κάτω από την ενέργεια ιοντισμού  $I_g$ , αλλά η διάρκεια ζωής ενός ηλεκτρονίου που διεγείρεται σε τέτοιες καταστάσεις είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με τη διάρκεια ζωής στις καταστάσεις  $S_1$  και  $T_1$ . Η ενέργεια ιοντισμού  $I_g$  αντιπροσωπεύει την ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του πιο ασθενούς δεσμευμένου ηλεκτρονίου από τη θεμελιώδη κατάσταση ενός απομονωμένου μορίου. Από την άλλη μεριά η ενέργεια που αναφέρεται ως ηλεκτρονική συγγένεια  $A_g$  απελευθερώνεται εάν ένα πρόσθετο ηλεκτρόνιο δεσμευτεί σε ένα απομονωμένο μόριο για να σχηματίσει ένα αρνητικά φορτισμένο ιόν<sup>27</sup>.

Η στροφή του επιστημονικού ενδιαφέροντος στους οργανικούς ημιαγωγούς οφείλεται στα εγγενή τεχνολογικά τους πλεονεκτήματα έναντι των ανόργανων ημιαγωγών όπως το Si ή το GaAs. Τα οργανικά υλικά είναι γενικά φθηνά και μπορούν να συντεθούν με διάφορες τεχνικές χωρίς να απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες, διατηρώντας έτσι χαμηλό το κόστος παραγωγής ενώ ταυτόχρονα έχουν τη δυνατότητα ανάπτυξής τους σε μεγάλες επιφάνειες. Επιπλέον, ενώ οι περισσότερες ανόργανες συσκευές απαιτούν κρυσταλλικά υποστρώματα υψηλής καθαρότητας, οι οργανικές διατάξεις μπορούν να παραχθούν πάνω σε γυαλί, πλαστικές μεμβράνες ή μεταλλικά υποστρώματα χωρίς να υπάρχει η ανησυχία ‘ταιριάσματος’ των δομικών πλεγμάτων ή της εισαγωγής ατελειών, προκειμένου να είναι αποδοτικές οι διατάξεις. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε, τα οργανικά υλικά ‘υποφέρουν’ από χαμηλή κινητικότητα των ηλεκτρικών φορέων λόγω ασθενών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, οι οποίες μειώνουν την απόδοσή τους σε σχέση με τους ανόργανους

ημιαγωγούς. Επιπλέον, τα περισσότερα οργανικά υλικά είναι ευαίσθητα στην αποικοδόμηση από την έκθεση στο οξυγόνο και υδρατμούς και, επομένως, απαιτούν εκτεταμένη περιβαλλοντική απομόνωση προκειμένου να επιτευχθούν αποδεκτοί χρόνοι ζωής της συσκευής<sup>25</sup>. Οι οργανικοί ημιαγωγοί χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών π.χ. σε οργανικά LED (OLED) και οθόνες, φωτοαισθητήρες, ετικέτες ραδιοσυχνότητας και ηλιακά κελιά. Το βασικό μειονέκτημα που αποτελεί μέχρι και σήμερα πρόκληση για να ξεπεραστεί είναι οι χαμηλές τους αποδόσεις και στην κατεύθυνση αυτή αναπτύχθηκαν οι **υβριδικοί (ανόργανοι-οργανικοί) ημιαγωγοί** ως μια εναλλακτική που δίνει τη δυνατότητα ενσωμάτωσης των χαμηλού κόστους και εύκολα επεξεργάσιμων οργανικών υλικών σε ανόργανους νανοκρυστάλλους, ώστε να αυξηθεί η κινητικότητα φορέων και η περιβαλλοντική σταθερότητα των πρώτων. Η παρούσα διατριβή αντικατοπτρίζει σε μεγάλο βαθμό την προσπάθεια αυτή, στοχεύοντας στον ιδανικότερο αμοιβαίο συνδυασμό ανόργανων και οργανικών υλικών σε μια ενιαία δομή.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1

1. W.D. Callister, D.G. Rethwish, *Materials Science and Engineering. An Introduction*, 9th ed., John Wiley & Sons Inc, New York, 2013.
2. J. Ortonn, *The story of semiconductors*, Oxford University Press, New York, 2004.
3. S.O. Kasap, *Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων*, 2η Έκδοση, Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2004.
4. J. Mc Murrey, *Οργανική Χημεία-Τόμος I*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2005.
5. M.I. Pech-Canul, *Semiconductors Synthesis, Properties and Applications*, Springer, Switzerland, 2019.
6. Ζ. Βασιλίδης, *Επιστήμη και τεχνολογία υλικών*, 2η Έκδοση, Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2021.
7. M.D. McCluskey, E.E. Haller, *Dopants and defects in semiconductors*, 2nd ed., Taylor & Francis Group, New York, 2018.
8. M. Sharon, *An Introduction to the Physics and Electrochemistry of Semiconductors*, Scrivener Publishing LLC., USA, 2016.
9. M. V. Fischetti, W.G. Vandenberghe, *Advanced Physics of Electron Transport in Semiconductors and Nanostructures*, Springer, Switzerland, 2016. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-01101-1>.
10. Κ. Καγκαράκης, *Ημιαγωγοί*, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1985.
11. G.P. Willeke, E.R. Weber, *Semiconductors and Semimetals, Advances in Photovoltaics: Part 3*, Elsevier, UK, 2014.
12. Μ.Σ. Μπουρουσιάν, *Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου-σεληνίου-τελλουρίου*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα. (1998).
13. M.C. Tamargo, *II-VI Semiconductor materials and their applications (Volume 12)*, Taylor & Francis Group, New York, 2002.
14. Y.P. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica. **34** (1967) 149–154.
15. K.P. O'Donnell, X. Chen, *Temperature dependence of semiconductor band gaps*, Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 2924–2926.
16. A. Abounadi, M. Di Blasio, D. Bouchara, J. Calas, M. Averous, O. Briot, N. Briot, T. Cloitre, R.L. Aulombard, B. Gil, *Reflectivity and photoluminescence measurements in ZnS epilayers grown by metal-organic chemical-vapor deposition*, Phys. Rev. B. **50** (1994) 11677–11683.
17. L. Vina, S. Logothetidis, M. Cardona, *Temperature dependence of the dielectric function of germanium*, Am. Phys. Soc. **30** (1984) 1979–1991.
18. L. Vina, M. Cardona, *Effect of heavy doping on the optical properties and the band structure of silicon*, Am. Phys. Soc. **29** (1981) 6739–6751.
19. R.P. Huebener, *Conductors, Semiconductors, Superconductors*, 3rd ed., Springer, Switzerland, 2019.
20. B.G. Yacobi, *Semiconductor Materials, An Introduction to Basic Principles*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004.
21. Μ.Σ. Μπουρουσιάν, *Χημεία Στερεάς Κατάστασης*, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2012.
22. Γ. Λιαπέρδος, *Επαφή p-n - Δίοδοι*, (n.d.). [https://liaperdos.gr/public/intro\\_to\\_electronics/xhtml/chapter\\_02.xhtml](https://liaperdos.gr/public/intro_to_electronics/xhtml/chapter_02.xhtml) (accessed March 12, 2022).
23. M.S. Leite, R.L. Woo, J.N. Munday, W.D. Hong, S. Mesropian, D.C. Law, H.A. Atwater, *Towards an optimized all lattice-matched InAlAs/InGaAsP/InGaAs multijunction solar cell with efficiency >50%*, Appl. Phys. Lett. **102** (2013) 1–6.
24. Δ. Καρούσος, *Φωτοηλεκτροχημεία ηλεκτροαποθεμάτων Cd(Zn)Se. Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων TiO<sub>2</sub>*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα. (2012).
25. J.D. Myers, J. Xue, *Organic semiconductors and their applications in photovoltaic devices*, Polym. Rev. **52** (2012) 1–37.
26. H.F. Haneef, A.M. Zeidell, O.D. Jurchescu, *Charge carrier traps in organic semiconductors: A review on the underlying physics and impact on electronic devices*, J. Mater. Chem. C. **8** (2020) 759–787.
27. U.W. Pohl, *Epitaxy of Semiconductors, Physics and Fabrication of Heterostructures*, 2nd ed., Springer, Switzerland, 2020.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

### ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

<b>2.1 Γενικά για τα Φωτοβολταϊκά στοιχεία .....</b>	<b>30</b>
<b>2.2 Το Φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο.....</b>	<b>32</b>
2.2.1 Πλεονεκτήματα και τύποι φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων .....	32
2.2.2 Ανάπτυξη επαφής ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη .....	33
2.2.2 Επίδραση του φωτισμού στη στιβάδα φορτίου χώρου της επαφής ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη .....	35
2.2.3 Απόδοση πολυκρυσταλλικών ηλεκτροδίων .....	36
2.2.4 Διεπαφή πολυστρωματικού ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη .....	37
<b>2.3 Φωτοηλεκτροχημεία των χαλκογενών του Cd.....</b>	<b>39</b>
2.3.1 Ηλεκτρολύτης πολύ-θειοανιόντων .....	39
2.3.2 Επαφή CdSe/ ηλεκτρολύτη πολυ-θειοανιόντων .....	40
2.3.3 Επαφή CdTe/ ηλεκτρολύτη πολυ-θειοανιόντων .....	42
<b>Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2 .....</b>	<b>44</b>

## 2.1 Γενικά για τα Φωτοβολταϊκά στοιχεία

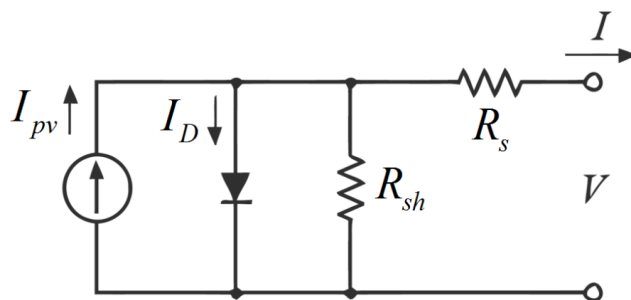
Οι τύποι των φωτοβολταϊκών (φ/β) στοιχείων στη γενική τους μορφή διακρίνονται με βάση την αναπτυσσόμενη επαφή (βλ. Κεφάλαιο 1, §1.5) σε:

- (α) Φωτοστοιχεία επαφής  $p-n$  (ημιαγωγός/ημιαγωγός)
- (β) Φωτοστοιχεία επαφής Schottky (ημιαγωγός/μέταλλο)
- (γ) Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία (ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης)

Τα στοιχεία που ανήκουν στους δύο πρώτους τύπους είναι γνωστά ως στερεά ηλιακά κύτταρα (solid state solar cells) και διατίθενται στο εμπόριο υπό τη μορφή επίπεδων πλαισίων ή συστοιχιών.

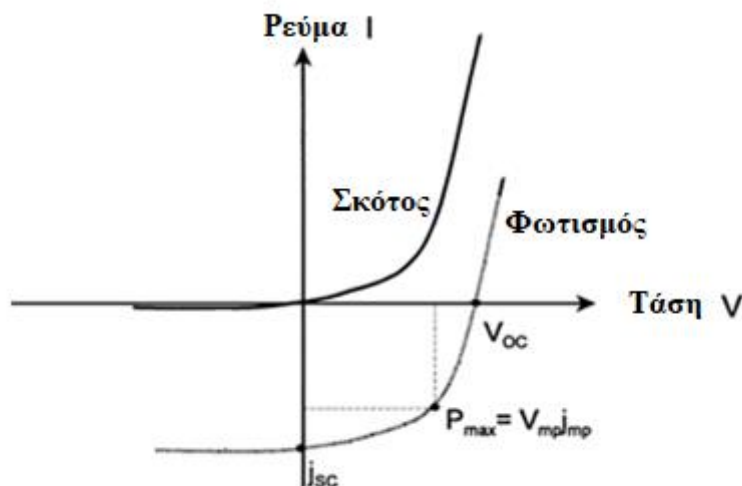
Το κοινό χαρακτηριστικό και στις τρεις περιπτώσεις – ανεξάρτητα από το είδος της επαφής – είναι αφενός η ύπαρξη φωτοαγώγιμων υλικών (ημιαγωγών), τα οποία μπορούν να μετατρέψουν τη φωτεινή ακτινοβολία σε φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος ( $e^-$ ,  $h^+$ ) και αφετέρου η δημιουργία διαφοράς δυναμικού στη διαφανική περιοχή (στιβάδα απογύμνωσης), λόγω διαφορετικών τιμών της ενέργειας Fermi στις δύο φάσεις, η οποία διαχωρίζει τους φωτοεπαγόμενους φορείς.

Ένα φ/β στοιχείο μπορεί να θεωρηθεί ισοδύναμο με το ηλεκτρικό κύκλωμα του Σχήματος 2.1. Η αναπτυσσόμενη επαφή ( $p-n$ , Schottky ή ημιαγωγού ηλεκτρολύτη) συμβολίζεται με μια πηγή ρεύματος και μια δίοδο ελέγχου πεπερασμένης αγωγιμότητας. Στο κύκλωμα περιλαμβάνεται μια αντίσταση σε σειρά  $R_s$  (series resistance), που οφείλεται στην ηλεκτρική αντίσταση της επαφής και του εσωτερικού των συστατικών μερών της διόδου και μια παράλληλη αντίσταση διαρροής της διόδου  $R_{sh}$  (shunt resistance), που αφορά στην απώλεια ρεύματος μέσω των διακλαδώσεων υψηλής αγωγιμότητας κατά μήκος της διόδου. Ως  $I_{pv}$  συμβολίζεται το φωτόρρευμα που παρέχεται από την πηγή και αντιστοιχεί στη ροή φωτονίων που προσπίπτει στο στοιχείο και  $I_D$  είναι το ‘σκοτεινό’ ανάστροφο ρεύμα της διόδου<sup>1</sup>.



Σχήμα 2.1: Ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου<sup>1</sup>.

Όταν η τάση είναι μηδενική, δηλαδή το εξωτερικό κύκλωμα είναι βραχυκυκλωμένο, το φωτόρρευμα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή  $I_{SC}$  (ρεύμα βραχυκύκλωσης), η οποία αντιστοιχεί στην αποτέμνουσα της χαρακτηριστικής καμπύλης ρεύματος-δυναμικού ( $I-V$  ή  $I-E$ ) στον κάθετο άξονα του διαγράμματος (Σχήμα 2.2). Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, η τάση που αναπτύσσεται ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου προκαλεί ένα αντίθετο ρεύμα, που αντισταθμίζει το φωτόρρευμα και, όταν αποκατασταθεί η ισορροπία, η διαφορά δυναμικού παίρνει την τιμή  $V_{OC}$  (τάση ανοιχτού κυκλώματος), η οποία αντιστοιχεί στην αποτέμνουσα της καμπύλης  $I-V$  στον οριζόντιο άξονα. Τα υπόλοιπα σημεία της καμπύλης αντιστοιχούν σε ενδιάμεσες καταστάσεις, στις οποίες το κύκλωμα κλείνει διαμέσου μιας εξωτερικής αντίστασης (κατανάλωσης), η οποία ρυθμίζει την πτώση τάσης και το μέγεθος του φωτορρεύματος.



**Σχήμα 2.2:** Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος - τάσης φωτοβολταϊκού στοιχείου σε συνθήκες σκότους και φωτισμού.

Σε κάθε σημείο της καμπύλης, το γινόμενο  $I \cdot V$  αντιστοιχεί στην ηλεκτρική ισχύ που δίνει το στοιχείο, και παριστάνεται από το εμβαδό του εγγεγραμμένου ορθογωνίου παραλληλογράμμου που περικλείεται από την καμπύλη και τους άξονες του διαγράμματος. Όταν το εμβαδό αυτό λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του, τότε η αποδιδόμενη, από το φωτοβολταϊκό στοιχείο, ηλεκτρική ισχύς μεγιστοποιείται. Αν στο σημείο μέγιστης ισχύος η τιμή του φωτορρεύματος είναι  $I_m$  και της τάσης  $V_m$ , τότε ο λόγος της μέγιστης ισχύος  $P_m = I_m V_m$ , προς το γινόμενο  $I_{SC} V_{OC}$ , καθορίζει τον **συντελεστή πλήρωσης  $FF$  (fill factor)**, σύμφωνα με τη σχέση:

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (2.1)$$

Ο συντελεστής πλήρωσης προκύπτει γεωμετρικά από τον λόγο των εμβαδών των αντίστοιχων ορθογωνίων, και επηρεάζεται άμεσα από τις τιμές των αντιστάσεων  $R_s$  και  $R_{sh}$ . Η αύξηση της αντίστασης διακλάδωσης  $R_{sh}$  και η μείωση της σειριακής αντίστασης  $R_s$  οδηγούν σε υψηλότερο συντελεστή πλήρωσης, με αποτέλεσμα την επίτευξη μεγαλύτερης απόδοσης (η ισχύς εξόδου του στοιχείου προσεγγίζει τη μέγιστη θεωρητική τιμή). Η αξιολόγηση ενός ηλιακού στοιχείου και ο χαρακτηρισμός της λειτουργίας του ως αποδοτικής ή μη, καθορίζεται από τις τιμές των 'εξωτερικών' παραμέτρων λειτουργίας  $FF$ ,  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$ , οι οποίες υπεισέρχονται στον υπολογισμό της απόδοσης του φ/β στοιχείου με βάση της σχέση:

$$\eta = \frac{P_m}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot V_{OC}}{H \cdot A} \quad (2.2)$$

όπου  $H$  είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και  $A$  το εμβαδό της επιφάνειας του στοιχείου.

Όπως φαίνεται από την εξίσωση (2.2), προκειμένου το ηλιακό στοιχείο να αποδίδει αυξημένες αποδόσεις, πρέπει να μεγιστοποιούνται οι τιμές των εξωτερικών παραμέτρων. Οι εξωτερικές ηλεκτρικές παράμετροι λειτουργίας του στοιχείου ελέγχονται από τις εσωτερικές, οι οποίες σχετίζονται με τις ιδιότητες των υλικών και της διεπιφάνειας. Επιπλέον, παράγοντες που επηρεάζουν τον συντελεστή απόδοσης, αποτελούν η σύσταση της ακτινοβολίας, το φορτίο του κυκλώματος και η θερμοκρασία του στοιχείου<sup>2</sup>.



## 2.2 Το Φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο

Το **φωτοβολταϊκό κελί υγρής επαφής** ή απλά **φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο (Photo-Electrochemical Cell, PEC)** είναι μια συνήθης ηλεκτροχημική διάταξη, με ημιαγωγικά υλικά στη θέση του ενός (ενεργό ηλεκτρόδιο) ή και των δύο ηλεκτροδίων. Η απορρόφηση φωτονίων από τον ημιαγωγό, με πρόσπτωση ακτινοβολίας στην επιφάνειά του, προκαλεί τη διέγερση ηλεκτρικών φορέων και την έναρξη διεπιφανειακών οξειδοαναγωγικών δράσεων με τον ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρεγερτικής δύναμης (φωτοδυναμικό) και φωτορρεύματος (όταν το κύκλωμα είναι κλειστό). Η αξιολόγηση των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων ακολουθεί την ίδια πορεία με τα φ/β στοιχεία στερεάς κατάστασης και ισχύουν οι ίδιες σχέσεις που αναφέρθηκαν στην § 2.1 όσον αφορά στο συντελεστή πλήρωσης και τη φωτοηλεκτροχημική απόδοση.

### 2.2.1 Πλεονεκτήματα και τύποι φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων

Η κατασκευή των PECs είναι αρκετά εύκολη, χωρίς να απαιτείται εξεζητημένη τεχνολογία όπως συμβαίνει για άλλου είδους επαφές. Επιπλέον, η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική μέσω των στοιχείων υγρής επαφής χαρακτηρίζεται από μερικά σημαντικά πλεονεκτήματα<sup>3</sup> σε σύγκριση με τα στερεά φωτοβολταϊκά στοιχεία, όπως:

- Στα PECs η διαφασική περιοχή δημιουργείται αυτόματα με την εμβάπτιση του ημιαγωγού στον ηλεκτρολύτη. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται το μεγάλο κόστος και η υψηλή τεχνολογία, που απαιτούνται για την κατασκευή επαφών *p-n* ή Schottky στα στερεά ηλιακά κύτταρα.

- Οι επιφάνειες των υλικών που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη επαφών *p-n* και Schottky δεν πρέπει να φέρουν δομικές αταξίες (στις οποίες συμπεριλαμβάνονται και τα περατωτικά όρια των κόκκων), ώστε να επιτευχθεί ο αποτελεσματικός διαχωρισμός των φορέων στην περιοχή της ένωσης, δηλαδή στο φράγμα δυναμικού. Στα PECs η αποδοτική λειτουργία είναι ευκολότερη εφόσον η επαφή στερεού-ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται τελειότερα καθώς το υγρό προσαρμόζεται στην τοπογραφία της στερεής επιφάνειας. Έτσι, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν μη υπερκαθαροί *πολυκρυσταλλικοί ημιαγωγοί χαμηλού κόστους* που ταυτόχρονα να παρουσιάζουν υψηλές φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις.

- Η χημική τροποποίηση της διεπιφάνειας ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη, που δύναται να οδηγήσει σε βελτιωμένες ιδιότητες, είναι πολύ ευκολότερη σε σχέση με τις στερεές επαφές.

- Στα PECs υπάρχει η δυνατότητα αποθήκευσης της παραγόμενης ενέργειας με προσθήκη ειδικού ηλεκτροδίου.

Ωστόσο, τα φωτοηλεκτροχημικά κελιά εμφανίζουν κάποια σημαντικά μειονεκτήματα, τα οποία δυσχεραίνουν τη γενικευμένη χρήση τους, όπως α) η διάβρωση των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων από τον ηλεκτρολύτη και β) τα τεχνικά προβλήματα που συνδέονται με τη διατήρηση του ηλεκτρολύτη (της υγρής φάσης) στο κλειστό σύστημα, κάτω από τον ήλιο, σε πραγματικές συνθήκες. Η ερευνητική δραστηριότητα γύρω από τα PECs, εκτός των άλλων, επικεντρώνεται και σε αυτά τα ζητήματα προκειμένου να ξεπεραστούν οι περιορισμοί που υπάρχουν.

Δύο βασικοί τύποι φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων είναι<sup>4</sup>:

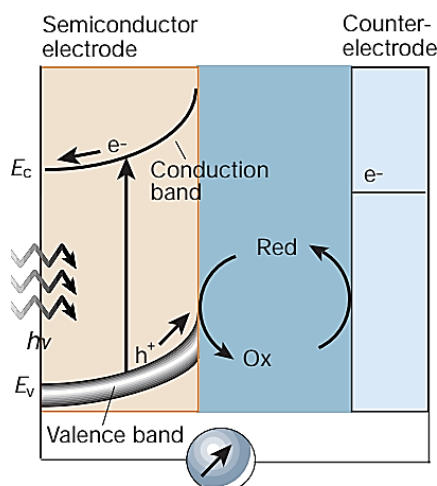
- ✓ Τα **αναγεννητικά φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία (regenerative PECs)**, τα οποία μετατρέπουν το φως σε ηλεκτρική ενέργεια χωρίς, επί της ουσίας, να προκαλείται κάποια χημική μεταβολή, δηλαδή δεν παρατηρείται μεταβολή της ελεύθερης

ενθαλπίας Gibbs ( $\Delta G=0$ ). Το μεγαλύτερο μέρος της επιστημονικής έρευνας που αφορά στα κελιά αναγεννητικού τύπου έχει επικεντρωθεί σε ημιαγωγούς II/VI ή III/V με προσμίξεις (κυρίως  $n$ -τύπου), τα οποία χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτες με οξειδοαναγωγικά ζεύγη όπως σουλφίδιο/πολυσουλφίδιο, βανάδιο(II)/βανάδιο (III) ή  $I_2/I_2^{-5}$ .

- ✓ Τα **φωτοηλεκτροσυνθετικά κύτταρα (photoelectrosynthetic cells)**, στα οποία η ενέργεια της φωτεινής ακτινοβολίας χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή μιας μη αυθόρμητης χημικής αντίδρασης και η χημική ενέργεια που δεσμεύεται στα προϊόντα αποθηκεύεται ώστε να ανακτηθεί αργότερα ( $\Delta G \neq 0$ ). Τα κύτταρα αυτά είναι χρονικά τα πρώτα που κατασκευάστηκαν και τα αρχικά συστήματα σχεδιάστηκαν για τη φωτοδιάσπαση του νερού και την παραγωγή μοριακού υδρογόνου. Το  $TiO_2$  αποτέλεσε τον αρχικά προτιμώμενο ημιαγωγό για τα συστήματα αυτά<sup>6</sup>, ωστόσο, λόγω του μεγάλου του ενεργειακού διακένου (3-3.2 eV), απορροφά μόνο στο υπεριώδες του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα να εμφανίζει μικρές αποδόσεις φωτομετατροπής<sup>7</sup>. Έκτοτε, έχουν αξιοποιηθεί ως φωτοκάθοδοι και άλλα ημιαγωγικά συστήματα μικρότερου ενεργειακού διακένου, όπως για παράδειγμα  $GaInP_2$ ,  $GaInS_2$  (CIS) και  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  (CIGS)<sup>8</sup>. Τα φωτοηλεκτροσυνθετικά κύτταρα περιέχουν δύο οξειδοαναγωγικά ζεύγη και ανάλογα με τη σχετική θέση των δυναμικών των δύο ζευγών, μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σε *φωτοκαταλυτικά κελιά* ( $\Delta G < 0$ ), όπου η ηλιακή ενέργεια συμμετέχει στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης που πραγματοποιείται στο κελί και σε *φωτοηλεκτρολυτικά* ( $\Delta G > 0$ ), όπου η ηλιακή ενέργεια αποθηκεύεται ως χημική με ενδοεργικές αντιδράσεις<sup>9</sup>.

## 2.2.2 Ανάπτυξη επαφής ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη

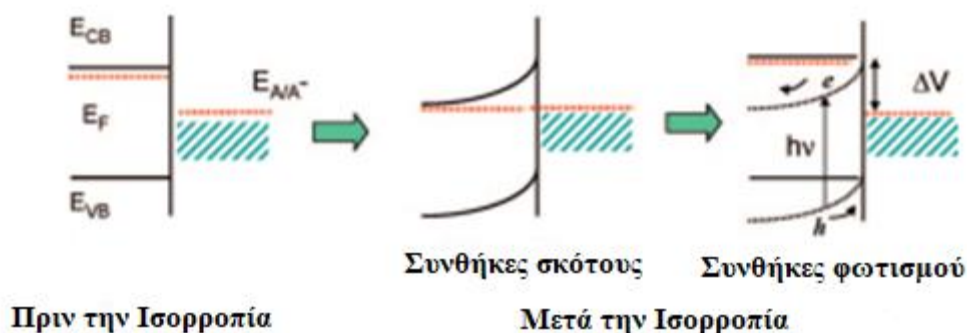
Υποθέτοντας ότι έχουμε ένα  $n$ -τύπου PEC, όταν η πλευρά του ημιαγωγού που έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη φωτίζεται, η επιφάνεια γεμίζει με φωτοεπαγόμενες οπές, οι οποίες οξειδώνουν τον ηλεκτρολύτη. Τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια μέσω της πίσω πλευράς τους ημιαγωγού 'ταξιδεύουν' στο αντίθετο ηλεκτρόδιο και προκαλούν αναγωγή του οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη (Σχήμα 2.3)<sup>10</sup>.



**Σχήμα 2.3:** Σχηματική αναπαράσταση φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου με φωτοηλεκτρόδιο  $n$ -τύπου ημιαγωγού<sup>4</sup>.

Στη πλευρά του ηλεκτρολύτη το φορτίο μπορεί να θεωρηθεί συγκεντρωμένο τοπικά στο επίπεδο της πλησιέστερης προσέγγισης των διαλυτωμένων ιόντων (εξωτερικό επίπεδο Helmholtz). Η περιοχή ανάμεσα στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz και την επιφάνεια του ημιαγωγού ονομάζεται διπλοστιβάδα *Helmholtz* και περιέχει κυρίως μόρια διαλύτη προσανατολισμένα σύμφωνα με το ηλεκτρικό πεδίο. Η διπλοστιβάδα που εκτείνεται πέρα από το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz προς το εσωτερικό του ηλεκτρολύτη ονομάζεται *Gouy-Charman* (στιβάδα διάχυσης φορτίου) και περιέχει περίσσεια αρνητικών ή θετικών ιόντων λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου της διεπιφάνειας. Η διπλοστιβάδα αυτή αντιστοιχεί στην ελαττωμένη πυκνότητα φορτίου λόγω της εξάπλωσης των διαχεόμενων ιόντων προς το εσωτερικό του ηλεκτρολύτη<sup>11</sup>.

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, η περιοχή κάμψης των ζωνών ονομάζεται *στιβάδα φορτίου χώρου* και το μήκος της (συνήθως 0.1-1μm) καθορίζεται από την πυκνότητα των φορέων. Στο Σχήμα 2.4 φαίνεται η κάμψη των ζωνών ενός ημιαγωγού τύπου-*n* καθώς το επίπεδο Fermi του εξισορροπείται με αυτό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους. Η αρχική διαφορά της  $E_F$  του ημιαγωγού και αυτής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους,  $E_{R/O}$  (στο Σχήμα 2.4 δηλώνεται ως  $E_{A/A^-}$ ) καθορίζει το μέγεθος του ενεργειακού διακένου της διόδου (ή την ένταση του φαινομένου κάμψης των ζωνών) όταν η διεπαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη φτάσει σε ισορροπία. Έτσι, λοιπόν, η ένταση του φαινομένου κάμψης των ζωνών μπορεί να ρυθμιστεί επιλέγοντας το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό ζεύγος στον ηλεκτρολύτη. Κατά τη φωτοδιέγερση, η στιβάδα φορτίου χώρου βοηθάει στο διαχωρισμό φορτίου, καθώς τα ηλεκτρόνια (φορείς πλειοψηφίας του *n*-ημιαγωγού) οδηγούνται στο εσωτερικό του ημιαγωγού (bulk) και οι οπές στη διεπιφάνεια με τον ηλεκτρολύτη (για *p*-ημιαγωγό η κατάσταση αντιστρέφεται, δηλαδή, η στιβάδα οδηγεί τα ηλεκτρόνια στη διεπιφάνεια και οι οπές οδηγούνται στο εσωτερικό του ημιαγωγού)<sup>12</sup>.



**Σχήμα 2.4:** Σχηματική αναπαράσταση της κάμψης ζωνών *n*-τύπου ημιαγωγού πριν και μετά την αποκατάσταση ισορροπίας<sup>12</sup>.

Η πόλωση του ημιαγωγού με την εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού προκαλεί μεταβολή των κατανομών φορτίου στη διεπιφάνεια. Σε συνθήκες θετικής ( $V > 0$ ) και αρνητικής ( $V < 0$ ) πόλωσης για *n*- και *p*-τύπου ημιαγωγούς, αντίστοιχα, οι ζώνες στην επιφάνειά τους κάμπτονται στην κατάλληλη κατεύθυνση για την υποβοήθηση της παραγωγής ανοδικού φωτορρέυματος σε *n*- ημιαγωγούς, και καθοδικού φωτορρέυματος σε *p*-ημιαγωγούς. Για την εμφάνιση του φωτοδυναμικού και του φωτορρέυματος υπό συνθήκες φωτισμού γίνεται αναλυτικότερη αναφορά στην §2.2.2.

### 2.2.2 Επίδραση του φωτισμού στη στιβάδα φορτίου χώρου της επαφής ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη

Όταν μία επαφή ακτινοβολείται, η συμπεριφορά του συστήματος καθορίζεται από τους φορείς μειοψηφίας, καθώς η συγκέντρωση των φορέων πλειοψηφίας με το φωτισμό δεν μεταβάλλεται σημαντικά. Όταν η επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη φωτίζεται και η ενέργεια των φωτονίων που απορροφούν είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο ( $h\nu > E_g$ ) του ημιαγωγού, τότε κάθε φωτόνιο διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ζεύγη  $e^-/h^+$  που δημιουργούνται στη διαφανική περιοχή διαχωρίζονται λόγω του υπάρχοντος ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο αναγκάζει τους φωτοεπαγόμενους φορείς να εγκαταλείψουν τη στιβάδα φορτίου χώρου και να κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις συνεισφέροντας στην αγωγή του ρεύματος στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στην περίπτωση ενός  $n$ -ημιαγωγού που βρίσκεται σε κατάσταση απογύμνωσης, τα ηλεκτρόνια ρέουν προς το εσωτερικό του ημιαγωγού, οι δε οπές προς τη διεπιφάνεια, όπου οξειδώνουν το αναγωγικό μέρος του ηλεκτρολύτη. Το αποτέλεσμα είναι η καθαρή ροή ρεύματος με τον ηλεκτρολύτη να μένει συνολικά αμετάβλητος. Οι φωτοεπαγόμενοι μειοψηφικοί φορείς ( $h^-$ ) θα επανασυνδεθούν με τους πλειοψηφικούς φορείς ( $e^-$ ) που υπάρχουν στη στιβάδα φορτίου χώρου ή κατά τη διάρκεια της οξειδωσης του αναγωγικού μέσου στον ηλεκτρολύτη, και αντίστοιχα θα συμβεί και στην πίσω πλευρά του ημιαγωγού. Κατά την επανασύνδεση των φορέων η απορροφούμενη ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα ή φωτεινή ενέργεια μεγαλύτερου μήκους κύματος (μικρότερης ενέργειας). Η μείωση του φορτίου χώρου που υπεισέρχεται με την επανασύνδεση αντανakλάται στον υποβιβασμό του φράγματος δυναμικού προκαλώντας ταυτόχρονα το διαχωρισμό των ενεργειών Fermi, με την  $E_F$  του ημιαγωγού να μετατοπίζεται σε σχέση με την  $E_{R/O}$ <sup>10</sup>.

Κάτω από συνθήκες σκότους, ο αριθμός των φορέων που έχουν αποκτήσει ενέργεια λόγω σχηματισμού της επαφής δίνεται από τη σχέση:

$$n_{carrier\_interface} = N_{total\_carrier} \exp\left(\frac{E_F - E_{R/O}}{KT}\right) \quad (2.3)$$

όπου  $E_F$  η ενέργεια Fermi του ημιαγωγού,  $E_{redox}$  η ενέργεια Fermi του ηλεκτρολύτη, και η διαφορά τους  $E_F - E_{R/O}$  είναι η διαφορά δυναμικού που σχηματίζεται μεταξύ του οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη και του ημιαγωγού, σε ιδανικές συνθήκες.

Υπό συνθήκες φωτισμού, η συγκέντρωση των φορέων στη διεπαφή θα αλλάξει από τον αριθμό των μειοψηφικών φορέων που δημιουργούνται στη διεπαφή. Ως αποτέλεσμα αυτού, θα αναπτυχθεί μια νέα ενέργεια ισορροπίας Fermi  $E_F^*$  αλλά δε θα υπάρξει καμιά επίδραση του φωτισμού στο επίπεδο Fermi του ηλεκτρολύτη,  $E_{R/O}$ . Η ενέργεια της διεπαφής από την κατάσταση φωτισμού μπορεί να εκφραστεί ως:

$$n_{light} - n_{dark} = \{N_{illum} - N_{dark}\} \exp\left(\frac{(E_F^* - E_{redox}) - (E_F - E_{R/O})}{KT}\right) \quad (2.4)$$

όπου  $n_{light}$  και  $n_{dark}$  είναι η συνολική συγκέντρωση των φορέων κάτω από συνθήκες φωτισμού και σκότους, αντίστοιχα. Η διαφορά τους είναι ίση με τον πραγματικό αριθμό των φωτοεπαγόμενων φορέων που έχουν αποκτήσει ενέργεια ίση με  $(E_F^* - E_{R/O}) - (E_F - E_{R/O}) = E_F^* - E_F$ . Ομοίως,  $N_{illum}$  και  $N_{dark}$  είναι οι συνολικές συγκεντρώσεις των φορέων που παράγονται εξαιτίας των συνθηκών φωτισμού και σκότους, αντίστοιχα.

Η εξίσωση (2.5) μπορεί να απλοποιηθεί:

$$\delta n = N_c \exp \frac{(E_F^* - E_F)}{KT} \quad (2.5)$$

όπου  $\delta n$  είναι ο αριθμός των φωτοεπαγόμενων φορέων που δημιουργούνται στη διεπιφάνεια και  $N_c$  είναι η διαφορά στη συνολική συγκέντρωση όλων των φορέων που υπάρχουν στο σύστημα που σχηματίζει η επαφή. Επειδή το μέγεθος της συγκέντρωσης των φορέων που δημιουργούνται από τον φωτισμό θα ήταν εξαιρετικά μικρότερο από το σύνολο του αριθμού φορέων που υπάρχουν στον ημιαγωγό υπό συνθήκες σκότους, η  $N_c$  μπορεί να ληφθεί ως η συνολική συγκέντρωση των φορέων που υπάρχουν στη ζώνη σθένους του. Η διαφορά των ενεργειών Fermi  $E_F^* - E_F$  είναι το **φωτοδυναμικό** που εμφανίζεται κατά τον φωτισμό του ημιαγωγού και ισοδυναμεί με την κάμψη των ζωνών στη διεπαφή, ή την αλλαγή του δυναμικού επαφής της διόδου.

Εάν το σύστημα είναι βραχυκυκλωμένο, τότε οι φωτοεπαγόμενοι φορείς που υπάρχουν στα πιο απομακρυσμένα άκρα της διεπαφής ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη μπορούν είτε να επανασυνδεθούν, είτε να ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος που συνδέεται με ένα εξωτερικό φορτίο (κατανάλωσης) και να επανασυνδεθούν κατά την εκτέλεση ηλεκτρικών εργασιών. Το αποτέλεσμα είναι η παρατήρηση **φωτορρέυματος** που οφείλεται στο εξωτερικό κύκλωμα. Η δύναμη πίσω από την ροή των φορέων στο εξωτερικό κύκλωμα προφανώς είναι το φωτοδυναμικό<sup>13</sup>.

### 2.2.3 Απόδοση πολυκρυσταλλικών ηλεκτροδίων

Προκειμένου ένα ημιαγωγίμο υλικό να χρησιμοποιηθεί ως ενεργό ηλεκτρόδιο σε PEC, θα πρέπει να παρουσιάζει χημική σταθερότητα στο περιβάλλον του επιλεγμένου ηλεκτρολύτη και, ταυτόχρονα, ικανοποιητική απορρόφηση στην περιοχή του ορατού. Επιπλέον, θα πρέπει να πραγματοποιείται ικανοποιητική κάμψη των ενεργειακών ζωνών στις συνθήκες λειτουργίας, ώστε το δυναμικό να είναι επαρκώς καθοδικό (ή ανοδικό) στην περίπτωση των *n*-τύπου (ή *p*-τύπου) ημιαγωγών.

Τα *πολυκρυσταλλικά λεπτά υμένια* ημιαγωγών προτιμώνται στην κατασκευή φωτοηλεκτροχημικών κελιών, λόγω της ευκολίας στην παραγωγή τους και του χαμηλού τους κόστους. Αρνητικός παράγοντας στην αξιοποίησή τους αποτελεί οι επανασυνδέσεις των φορέων που πραγματοποιούνται, εκτός των άλλων, και λόγω των περατωτικών ορίων των κόκκων στην κατεύθυνση της μεταφοράς του φορτίου. Ο αριθμός των περατωτικών ορίων είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Όσο ελαττώνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών του ημιαγωγού μειώνεται η 'σκοτεινή' ειδική αντίσταση που προκαλεί απώλεια σε φωτοδυναμικό και κατ' επέκταση μείωση του συντελεστή πλήρωσης και, ταυτόχρονα, οι επανασυνδέσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των πολυάριθμων κόκκων οδηγούν σε απώλεια φωτορρέυματος. Οι δύο αυτοί μηχανισμοί απώλειας εντείνονται με τη αύξηση του πάχους του υμενίου<sup>14</sup>.

Προκειμένου η λειτουργία των PEC να είναι αποδοτική, οι επιλεγμένοι πολυκρυσταλλικοί ημιαγωγοί θα πρέπει να παρουσιάζουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά<sup>15</sup>:

- ✓ Να έχουν επαρκώς μεγάλο μέγεθος κρυσταλλιτών για να απορροφάται πρακτικά όλη η ακτινοβολία στην ανώτερη στιβάδα τους, η οποία βρίσκεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Η απορρόφηση φωτός σε μεγαλύτερο βάθος δεν συνεισφέρει

αποτελεσματικά στην αύξηση φωτορρέυματος, λόγω της παγίδευσης των φορέων μειοψηφίας στα περατωτικά όρια των κόκκων.

- ✓ Το μήκος της στιβάδας φορτίου χώρου να είναι ίσο ή μεγαλύτερο από το βάθος απορρόφησης της ακτινοβολίας, ώστε να είναι αποτελεσματικός ο διαχωρισμός των φορέων.
- ✓ Η απορρόφηση ακτινοβολίας από τον ηλεκτρολύτη να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη.
- ✓ Στη διεπαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη πρέπει η συγκέντρωση των κέντρων επανασύνδεσης των φορέων να διατηρείται χαμηλή. Στην υγρή επαφή αυτό επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τις στερεές επαφές, καθώς όπως αναφέρθηκε ήδη, η υγρή φάση προσαρμόζεται πλήρως στην τοπογραφία της πολυκρυσταλλικής επιφάνειας, με αποτέλεσμα να περιορίζεται η δράση των δομικών ατελειών ως κέντρων επανασύνδεσης.

Η ιδανική μέγιστη απόδοση ενός PEC είναι μια συνάρτηση του συνδυασμού μεταξύ των χαρακτηριστικών της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, του εύρους του ενεργειακού διακένου και του μέγιστου δυνατού φωτοδυναμικού, το οποίο θεωρητικά έχει τιμή πολύ κοντά στο ενεργειακό διάκενο. Στην πραγματικότητα, είναι αρκετά μικρότερο (συνήθως  $>0.6$  V) και μεγαλύτερες τιμές φωτοδυναμικού μπορούν να επιτευχθούν μόνο με τη χρήση πολλαπλών ενεργών επαφών ή τη σύζευξη κελιών PEC.

#### 2.2.4 Διεπαφή πολυστρωματικού ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη

Η ανάπτυξη δομών πολλαπλών επαφών (multi junctions), όπως για παράδειγμα διπλές και τριπλές δομές, έχουν προσελκύσει ιδιαίτερα το ενδιαφέρον για την κατασκευή ηλιακών κελιών λεπτών υμενίων. Εκτός από τα στερεά φ/β στοιχεία πολλαπλών επαφών, η συγκεκριμένη τεχνολογία επεκτείνεται και στα φ/β στοιχεία υγρής επαφής (MPECs, Multiple Photoelectrochemical Cells).

Οι αρχικές δίοδοι που αναπτύχθηκαν, οι οποίες περιλάμβαναν ένα ηλεκτρόδιο με δύο ημιαγωγία στρώματα και έναν ηλεκτρολύτη, είχαν ως στόχο τη σταθεροποίηση του εσωτερικού ημιαγωγίου στρώματος (μικρού ενεργειακού διακένου) απέναντι στα φαινόμενα φωτοδιάβρωσης, καλύπτοντάς το με ένα ημιαγωγίο στρώμα μεγαλύτερου ενεργειακού διακένου. Για παράδειγμα, το  $\text{TiO}_2$  είναι ένας συνήθης ημιαγωγός, ο οποίος έχει αξιοποιηθεί για την κάλυψη τόσο μονοκρυσταλλικών όσο και πολυκρυσταλλικών ημιαγωγών *n*- και *p*- τύπου<sup>16</sup>. Στις περισσότερες περιπτώσεις η φωτοαπόκριση τέτοιων δομών καθοριζόταν σε μεγάλο βαθμό από το επιφανειακό στρώμα και γενικά, η σταθεροποίηση του υλικού βάσης δεν μπορούσε να επιτευχθεί, αν το πρώτο ήταν αρκετά πορώδες.

Άλλα παραδείγματα αποτελούν τα χαλκογενή στοιχεία (X) ή άλλα II-VI υλικά, τα οποία έχουν αποθεθεί ως προστατευτικά στρώματα πάνω σε ηλεκτρόδια χαλκογενών του Cd (CdX), ώστε τα δεύτερα να σταθεροποιηθούν και να αυξηθεί η απόδοσή τους σε PEC. Για πολλές δεκαετίες, δίοδοι με δομή *n*-CdSe/*p*-Se έχουν χρησιμοποιηθεί ως ανορθωτές και φωτοευαίσθητα στοιχεία, ενώ έχει διερευνηθεί η πιθανή εφαρμογή τους σε ηλιακά κελιά χαμηλού κόστους. Ενδεικτικά, οι Kampmann et al.<sup>17</sup> ανέπτυξαν διόδους CdSe/Se με ηλεκτραπόθεση στρώματος Se πάνω σε μονοκρυσταλλο *n*-CdSe, από ρυθμιστικό διάλυμα σεληνίτη σε συνθήκες σκότους ή με φωτοδιάσπαση κρυσταλλικού CdS σε μερικούς σταθεροποιητικό διάλυμα που περιείχε διάφορες ποσότητες σιδηροκυανιούχων ιόντων.

Το ZnSe είναι ένας ημιαγωγός που, επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί σε MPECs με σημαντική επίδραση στις φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες του CdSe. Το ZnSe έχει μεγάλο ενεργειακό διάκενο (~2.7) και, μαζί με το CdTe, είναι οι μόνες II-VI ημιαγωγίμες ενώσεις που μπορούν να ληφθούν και με τους δύο τύπους αγωγιμότητας (*n*- και *p*- τύπου). Η ενσωμάτωσή του σε διόδους που έχουν ως στρώμα διεπαφής CdSe, μπορεί να εμποδίσει την ηλεκτροχημική διάβρωση και, επηρεάζοντας την τάση ανοιχτού κυκλώματος, να ενισχύσει την απόδοση φωτομετατροπής που έχει το CdSe ως στρώμα απορρόφησης (absorber layer)<sup>18</sup>.

Πιο πρόσφατα, μελετήθηκαν σε PEC η φωτοβολταϊκή και χημική συμπεριφορά ηλεκτροχημικά παρασκευασμένων δομών μικροκρυσταλλικών CdSe και ZnSe (μονοστρωματικά και διστρωματικά συστήματα), με οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες πολυθειανιόντων και σιδηροκυανιούχων ιόντων<sup>19</sup>. Στον ηλεκτρολύτη πολυθειανιόντων προσδιορίστηκε μια αναπαραγωγίσιμη ανορθωτική συμπεριφορά, όπου τα διστρωματικά ηλεκτρόδια CdSe/ZnSe έδειξαν υψηλότερο φωτοδυναμικό και βελτιωμένη χημική σταθερότητα σε σχέση με το μονοστρωματικό CdSe. Σε σχέση με τον ηλεκτρολύτη  $\text{Fe}(\text{CN})_3^{3-/4-}$  (ουδέτερο pH), αν και γενικά παρείχε την αναμενόμενη ενισχυμένη κινητική της μεταφοράς φορτίου, ωστόσο ο μη αναστρέψιμος σχηματισμός αδιάλυτων αλάτων που παρατηρήθηκε μπορεί να προκαλέσει σοβαρή φθορά των φωτοανόδων. Περισσότερο σταθερή λειτουργία ενδεχομένως να μπορούσε να επιτευχθεί με αλκαλικό ηλεκτρολύτη  $\text{Fe}(\text{CN})_3^{6-/4-}$  (pH=12).

Επί του παρόντος σε ερευνητικό επίπεδο, τα ηλικιακά κελιά όπως αυτό του κρυσταλλικού Si έχουν φτάσει σε φωτοβολταϊκές αποδόσεις μετατροπής ~25%, που για ημιαγωγό με ενεργειακό διάκενο 1.1eV είναι κοντά στο θερμοδυναμικό βέλτιστο. Από την άλλη μεριά, αν τα ηλιακά κελιά είναι διατεταγμένα σε σειρά ώστε να σχηματίσουν μια συστοιχία, έχουν επιτευχθεί αποδόσεις φωτομετατροπής μεταξύ 30 και 40% (βλ. Εισαγωγή, Σχήμα Ε.1). Η ιδέα χρήσης κελιών με πολλαπλά ενεργειακά διακείνα για να συλλάβουν μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος έχει παρακινήσει πολύ το ερευνητικό ενδιαφέρον στον τομέα των φωτοβολταϊκών ηλιακών κελιών στερεάς κατάστασης και ως εκ τούτου έχει διεγείρει και τη φωτοηλεκτροχημική έρευνα. Σε μια σειρά από θεμελιώδεις εργασίες οι Licht et al.<sup>20-23</sup> ανέλαβαν τη διερεύνηση πολλών διατάξεων PEC πολλαπλών στρωμάτων και ανέπτυξαν ένα χρήσιμο σχήμα ταξινόμησης για τα MPECs, με βάση το αν οι συνδέσεις *p-n* είναι διατεταγμένες σε διπολικό (bipolar, π.χ. *pnpn*) ή αντεστραμμένο (inverted, π.χ. *pnnp*) τρόπο διαμόρφωσης. Χρησιμοποιώντας διστρωματικό σύστημα AlGaAs/Si, όπου το AlGaAs διαθέτει μεγάλο εύρος ενεργειακού διακένου ενώ το Si σχετικά μικρό, επιτεύχθηκε 19.2% απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Τέλος, σημειώνεται ότι η ανάπτυξη πολυστρωματικών συστημάτων με πολλαπλά ενεργειακά διακείνα χρησιμοποιώντας μεθόδους (ηλεκτρο)χημικής σύνθεσης, δίνει πολλές δυνατότητες κατασκευής χαμηλού κόστους ηλιακών και φωτοηλεκτροχημικών κελιών, που ταυτόχρονα θα δίνουν υψηλές αποδόσεις φωτομετατροπής. Η έρευνα γύρω από τα πολυστρωματικά συστήματα έχει επεκταθεί στην αξιοποίηση – εκτός από ανόργανες ημιαγωγίμες ενώσεις και κράματα – οργανικών ενώσεων και πολυμερών, προκειμένου να αναπτυχθούν υβριδικές διατάξεις με βελτιωμένες ιδιότητες.

## 2.3 Φωτοηλεκτροχημεία των χαλκογενών του Cd

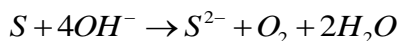
Οι πρώτες μελέτες<sup>24</sup> πάνω στις φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των ενώσεων II-VI πραγματοποιήθηκαν σε υδατικούς ηλεκτρολύτες, και η κύρια ηλεκτροχημική διεργασία ήταν η φωτοανοδική διάλυση του ημιαγωγού.

Η επιλογή του κατάλληλου ηλεκτρολύτη συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση των ωμικών και μη ωμικών απωλειών στο ηλεκτρολυτικό κελί. Προκειμένου οι απώλειες αυτές να διατηρηθούν σε χαμηλά επίπεδα, μια καλή επιλογή θα ήταν η χρήση διάφανων, αγωγίμων, θερμών και συμπυκνωμένων υδατικών διαλυμάτων τα οποία να παρέχουν την απαραίτητη σταθερότητα στο ηλεκτρόδιο/ημιαγωγό και την απαιτούμενη διαλυτότητα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους. Ωστόσο, οι απαιτήσεις αυτές δεν είναι πάντοτε εφικτό να ικανοποιούνται πλήρως και, επομένως, επιλέγονται ηλεκτρολύτες που μπορεί να υστερούν σε κάποιο από τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα, τα περισσότερα οξειδοαναγωγικά ζεύγη είναι χρωματιστά και έχουν, σε ορισμένες περιπτώσεις, περιορισμένη διαλυτότητα (ειδικά σε μη υδατικούς διαλύτες). Το φωτόρρευμα των κελιών σε τέτοιες περιπτώσεις είναι πιθανό να περιοριστεί από τη διαπερατότητα του διαλύματος και από την πόλωση της συγκέντρωσης που εμφανίζεται λόγω της διάχυσης των οξειδοαναγωγικών ειδών από τη μάζα του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του ημιαγωγού<sup>7</sup>.

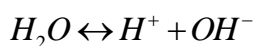
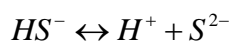
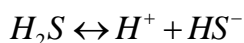
Επομένως, δεδομένου ότι δεν υπάρχει ιδανικός ηλεκτρολύτης, τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα έχουν επιλεγεί κυρίως με βάση τη σταθερότητα του φωτοηλεκτροδίου που αξιοποιείται κάθε φορά στο δεδομένο ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης πολυ-θειοανιόντων είναι πλέον ένα κοινό και ευρύτατα διαδεδομένο μέσο για χρήση σε PEC, που έχει εφαρμοστεί και μελετηθεί εκτενώς για τα χαλκογόνα του Cd. Στις επόμενες υποενότητες αναφέρονται κάποια βασικά στοιχεία που έχουν προκύψει από τη χρήση του.

### 2.3.1 Ηλεκτρολύτης πολυ-θειοανιόντων

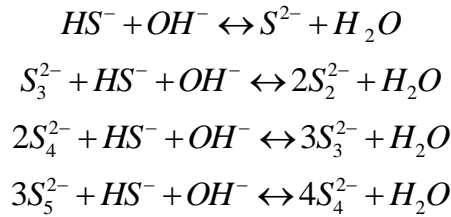
Η τυπική σύσταση του **ηλεκτρολύτη πολυ-θειοανιόντων** ( $S_x^{2-}$ ) προκύπτει από τη διάλυση των χημικών ειδών S, Na<sub>2</sub>S και NaOH σε γραμμομοριακές, συνήθως, αναλογίες. Το S, παρουσία του αλκάλειου, μπορεί να δώσει τις ακόλουθες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής:



Τα προϊόντα των παραπάνω δράσεων αντιδρούν με περίσσεια S και δίνουν ιόντα  $S_x^{2-}$ ,  $O_3^{2-}$  και  $S_2O_3^{2-}$ . Στο ηλεκτροχημικό περιβάλλον του PEC, το διάλυμα είναι ένα μίγμα θειοανιόντων και οξυ-θειοανιόντων με συμπεριφορά αρκετά πολύπλοκη για ακριβή θεωρητική περιγραφή. Οι Manassen et al<sup>25</sup> περιγράφουν την αποκατάσταση της συνολικής ισορροπίας στο εσωτερικό του διαλύματος μέσω του ακόλουθου ισοζυγίου πολλαπλών δράσεων:



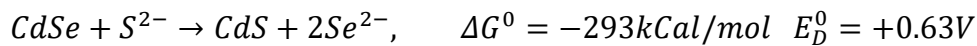




Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων χημικών ειδών υπολογίζονται ως συνάρτηση των αρχικών συγκεντρώσεων S,  $S^{2-}$  και  $OH^-$ . Παρακάτω αναφέρονται κάποια βασικά στοιχεία της συμπεριφοράς φωτοηλεκτροδίων CdSe και CdTe σε ηλεκτρολύτη  $S_x^{2-}$ .

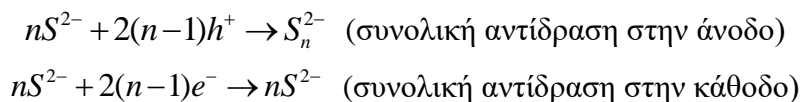
### 2.3.2 Επαφή CdSe/ ηλεκτρολύτη πολυ-θειοανιόντων

Όταν η διεπιφάνεια CdSe/ $S_x^{2-}$  ακτινοβολείται είναι θερμοδυναμικά ασταθής, καθώς η διάβρωση του φωτοηλεκτροδίου είναι αναπόφευκτη. Τα θερμοδυναμικά δεδομένα (ελεύθερη ενθαλία Gibbs, δυναμικό ανοδικής αποσύνθεσης) της φωτοδιάβρωσης του CdSe σε οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη πολυθειοανιόντων, είναι:



Η διάβρωση του CdSe είναι μια αντίδραση πολλών σταδίων και ο καθορισμός του βραδύτερου σταδίου εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες (πχ. δυναμικό, ένταση φωτεινής ακτινοβολίας, pH ηλεκτρολύτη κ.α.). Τα διάφορα φαινόμενα που πραγματοποιούνται είναι αρκετά περίπλοκα και για το λόγο αυτό επιδέχονται αρκετές προσεγγίσεις προκειμένου να δοθεί ένα μοντέλο που θα τα περιγράψει ικανοποιητικά. Έχει αναφερθεί ότι σε όξινα διαλύματα το κύριο προϊόν φωτοδιάβρωσης είναι το στοιχειακό Se, ενώ σε αλκαλικό περιβάλλον (π.χ.  $S_x^{2-}$ ) κύριο προϊόν είναι μάλλον τα οξυ-ανιόντα της μορφής  $[Se^{IV}O_n]^{x-}$ . Στη πρώτη περίπτωση περιλαμβάνεται η μεταφορά δύο οπών, ενώ στη δεύτερη εμπλέκονται έως και δέκα οπές<sup>26</sup>.

Η πρώτη επιτυχημένη φωτοηλεκτροχημική μετατροπή ορατής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια έχει αναφερθεί από τους Ellis et al.<sup>27</sup> σε αναγεννητικό PEC για μονοκρυσταλλικά ηλεκτρόδια CdSe και CdS και αλκαλικό ηλεκτρολύτη πολύ-θειοανιόντων. Μετά την αποκατάσταση των πολύπλοκων ισορροπιών, περιγράφουν τη συνολική αντιστρεπτή διεργασία που πραγματοποιείται στο κελί με τις δύο ακόλουθες αντιδράσεις:



Με βάση τις αντιδράσεις αυτές, στη φωτοάνοδο (CdSe ή CdS) πραγματοποιείται οξείδωση των σουλφιδίων ή πολυσουλφιδίων, ενώ στην κάθοδο (Pt) κάποια πολυσουλφιδικά είδη ανάγονται, ώστε ο ηλεκτρολύτης να μην υπόκειται σε κάποια χημική αλλαγή. Αν και η μετρούμενη απόδοση ισχύος σε ένα μη βελτιστοποιημένο κελί υπό μονοχρωματικό φωτισμό ήταν χαμηλότερη από 1%, φάνηκε, ωστόσο, ότι η απόδοση μετατροπής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες της διεπαφής. Συγκεκριμένα, οι αποδόσεις βρέθηκαν να ποικίλλουν έως και τρεις τάξεις μεγέθους ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής των κρυστάλλων και η

βελτιστοποίηση τη σύνθεσης οδήγησε σε σημαντικά βελτιωμένες τιμές ενώ, ταυτόχρονα, η σταθερότητα διατηρήθηκε ικανοποιητικά. Σε άλλη εργασία οι Ellis et al.<sup>28</sup> παρουσίασαν δεδομένα για τη σταθεροποίηση τόσο του CdS όσο και του CdSe σε ηλεκτρολύτη πολυθειανιόντων, καταστέλλοντας τη φωτοανοδική διάλυση. Επιπλέον, είναι σημαντικό ότι βρέθηκαν μεγάλα φωτοδυναμικά ανοιχτού κυκλώματος, έως 0.8V για το CdS και 0.65V για το CdSe. Ωστόσο, η αστάθεια του φωτορρέυματος για υψηλές εντάσεις φωτεινής ακτινοβολίας, που αντικατοπτρίζουν τις δομικές αλλαγές στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων σε αυτές τις συνθήκες, και η απορρόφηση σημαντικού τμήματος της ενέργειας του ορατού φάσματος από τον ηλεκτρολύτη πολυθειανιόντων, ήταν βασικά μειονεκτήματα των συστημάτων αυτών.

Στην προσπάθεια αναζήτησης τρόπων αναβάθμισης του PEC πολυθειανιόντων, οι Hodes et al.<sup>29</sup> εστίασαν την προσοχή τους στο αντίθετο ηλεκτρόδιο του στοιχείου. Μετά την ανακάλυψη ότι διάφοροι ημιαγωγοί μπορεί να είναι ικανοποιητικά σταθεροί έναντι στη φωτοδιάβρωση στο περιβάλλον του ηλεκτρολύτη πολυθειανιόντων, προέκυψε η ανάγκη για ένα φτηνό, αδρανές και αποδοτικό αντίθετο ηλεκτρόδιο με ελάχιστο υπερδυναμικό (over potential) για αναγωγή των σουλφιδίων ή πολυσουλφιδίων (στην περίπτωση *n*-τύπου φωτοηλεκτροδίου) ή για οξείδωση των πολυσουλφιδίων (για φωτοηλεκτρόδιο *p*-τύπου), δεδομένου ότι τα ηλεκτρόδια άνθρακα και λευκοχρύσου, που συνήθως χρησιμοποιούνταν για το σκοπό αυτό, δεν ήταν αρκετά δραστικά για το συγκεκριμένο οξειδοαναγωγικό ζεύγος. Οι Hodes et al. αναφέρουν ηλεκτρόδια χαμηλής πόλωσης που αποτελούνται από άνθρακα μεγάλης επιφάνειας και τεφλόν, έμπορτα με διαφορετικούς ηλεκτροκαταλύτες (π.χ. Pt, Co, Ni). Τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν με τη χρήση κοβαλτίου που απέδιδε υπερδυναμικό μικρότερο από 25 mV σε πυκνότητες ρεύματος 10 mA cm<sup>-2</sup> τόσο για την ανοδική όσο και για την καθοδική αντίδραση σε υδατικό ηλεκτρολύτη πολύ-θειανιόντων τυπικής σύστασης ( S 1M, Na<sub>2</sub>S 1M και NaOH 1M), χωρίς ανάδευση. Μεταγενέστερα πειράματα έδειξαν ότι τα ηλεκτροκαταλυτικά ενεργά είδη ήταν στην πραγματικότητα τα αντίστοιχα σουλφίδια που σχηματίστηκαν με τη βύθιση του ηλεκτροδίου στον θειούχο ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, οι McCann et al.<sup>30</sup> μελέτησαν τη σημασία του ελέγχου της θερμοκρασίας λειτουργίας των μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών κελιών υγρής επαφής *n*-CdSe/S<sub>x</sub><sup>2-</sup>/CoS για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής φωτομετατροπής και ανέδειξαν την καθοριστική επίδραση της θερμοκρασίας στην ισχύ εξόδου του κελιού.

Οι πρώτες υποθέσεις πάνω στη κινητική των PECs με επαφή CdX/ S<sub>x</sub><sup>2-</sup> προσδιορίζουν ως βραδύ στάδιο του μηχανισμού την διάλυση-εκρόφιση του S, που διαδέχεται την οξείδωση των ιόντων του και την ανταλλαγή S/Se στην επιφάνεια του φωτοηλεκτροδίου<sup>31</sup>. Το Se, ως προϊόν φωτοδιάσπασης του CdSe, φαίνεται να είναι πολύ καλός αγωγός οπών και η στιβάδα του παραμένει ανεκτά σταθερή στη παρουσία των φωτοπαραγόμενων -από το CdSe- οπών ενώ, ταυτόχρονα, λόγω του ενεργειακού του διακένου απορροφά μέρος του ηλιακού φάσματος. Με βάση αυτό, έχει υποστηριχτεί ότι η απορρόφηση μέρους της ακτινοβολίας από το Se σχετίζεται με τον κύριο μηχανισμό υποβάθμισης του CdSe στα PECs<sup>32</sup>. Ωστόσο, αναφέρεται ότι η δημιουργία άμορφου Se, πέρα από κάποιο όριο πάχους, δεν αυξάνει σημαντικά τις απώλειες επανασύνδεσης σε συνθήκες βραχυκύκλωσης στο PEC, τουλάχιστον για αλκαλικούς οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες, όπως είναι ο ηλεκτρολύτης πολύ-θειανιόντων, και κατά συνέπεια παρέχει ως ένα βαθμό προστασία σε περαιτέρω φωτοδιάσπαση του CdSe.





Η ίδια ερευνητική ομάδα<sup>34</sup> έδωσε μια γενική πειραματική περιγραφή για PEC με βάση το CdX σε ηλεκτρολύτες  $X^{2-}/X_x^{2-}$  (για X = S, Se και Te). Για τους οκτώ από τους εννέα συνδυασμούς συστημάτων ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη που εξετάστηκαν, βρήκαν ότι τα *n*-τύπου μονοκρυσταλλικά φωτοηλεκτρόδια CdX ήταν σταθερά στην ανοδική διάλυση. Το CdTe στον ηλεκτρολύτη  $S^{2-}/S_x^{2-}$  ήταν ο μόνος συνδυασμός όπου το προστιθέμενο χαλκογενές δεν συνέβαλλε ώστε να σταματήσει η αποσύνθεση του ηλεκτροδίου.

Οι Heller et al.<sup>35</sup> αναφέρουν την κατασκευή ηλιακού στοιχείου *n*-CdTe με ηλεκτρολύτη πολύ-σεληνοανιόντων (συγκεκριμένα: *n*-CdTe/0.8F K<sub>2</sub>Se-0.1F K<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>-1F KOH/C) με απόδοση 8% και έντονα προβλήματα διάβρωσης. Οι Sculfort et al.<sup>36</sup> παρουσιάζουν μια λεπτομερή ανάλυση των χαρακτηριστικών της διεπιφάνειας κρυστάλλου CdTe (με προσμίξεις ή μη) με όξινο ή αλκαλικό υδατικό ηλεκτρολύτη (με συγκεκριμένες τιμές pH, 0 και 14). Τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων δείχνουν ότι η διεπιφάνεια επιδεικνύει μια αναπαραγωγίσιμη συμπεριφορά Schottky, αλλά μόνο μετά από φωτοχημική κατεργασία του ηλεκτροδίου σε διάλυμα NaOH.

Μελετώντας την αστάθεια του CdTe σε υδατικά διαλύματα, οι Bhattacharya et al.<sup>37</sup> χρησιμοποίησαν δύο μεθόδους για τον χαρακτηρισμό των ηλεκτραποτιθέμενων πολυκρυσταλλικών υμενίων CdTe. Στην πρώτη, ένα στρώμα PbO<sub>2</sub> (~100 nm πάχους) εναποτέθηκε στην επιφάνεια του υμενίου CdTe (με εναπόθεση χωρίς ηλεκτρισμό) και τα επικαλυμμένα υμένια δοκιμάστηκαν σε αλκαλικό ηλεκτρολύτη  $S_x^{2-}$ . Στη δεύτερη προσέγγιση, χρησιμοποιήθηκε ένα μη υδατικό διάλυμα μεθανόλης/[*n*-Bu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub> με οξειδοαναγωγικό ζεύγος φερροκενίου/φερρικινίου (Fc/Fc<sup>+</sup>), το οποίο φάνηκε να είναι αποτελεσματικό στην καταστολή της διάβρωσης σε PEC. Ωστόσο, ο παράγοντας πλήρωσης βρέθηκε να είναι πολύ μικρότερος σε σχέση με την περίπτωση των μονοκρυστάλλων, υποδεικνύοντας ουσιαστικά την υποβάθμιση της αποτελεσματικότητας των κελιών λόγω του ανασυνδυασμού των φορέων.

Γενικά στη βιβλιογραφία, τα στοιχεία για σταθερά φωτοηλεκτρόδια *n* ή *p*-τύπου CdTe με υπολογίσιμες αποδόσεις είναι αρκετά περιορισμένα. Προκειμένου να σταθεροποιηθούν τα φωτοηλεκτρόδια CdTe και να περιοριστεί το φαινόμενο της φωτοδιάβρωσης, η σύγχρονη πειραματική έρευνα έχει στραφεί, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, στην ανάπτυξη πολυστρωματικών συστημάτων, για τα οποία γίνεται λόγος και στα κεφάλαια που ακολουθούν.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2

1. J. Cubas, S. Pindado, C. De Manuel, *Explicit Expressions for Solar Panel Equivalent Circuit Parameters Based on Analytical Formulation and the Lambert W-Function*, *Energies*. **7** (2014) 4098–4115.
2. Μ.Σ. Μπουρουσιάν, *Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου-σεληνίου-τελλουρίου*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα. (1998).
3. M. Bouroushian, *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*, Springer, 2010.
4. M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, *Nature*. **414** (2001) 338–344.
5. S. Licht, *Multiple Band Gap Semiconductor / Electrolyte Solar Energy Conversion*, (2001) 6281–6294.
6. A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor*, *Nature*. **238** (1972) 37–38.
7. F. Decker, S. Cattarin, *Photoelectrochemical Cells / Overview*, *Encycl. Electrochem. Power Sources*. (2009) 1–9.
8. W. Yang, R. Prabhakar, J. Tan, D. Tilley, J. Moon, *Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting*, *Chem. Soc. Rev.* **48** (2019) 4979–5015.
9. D. Wei, G. Amaratunga, *Photoelectrochemical Cell and Its Applications in Optoelectronics*, **2** (2007) 897–912.
10. M. Sharon, *An Introduction to the Physics and Electrochemistry of Semiconductors*, Scrivener Publishing LLC., USA, 2016.
11. E.G. Southampton, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Series in Physical Electrochemistry, New York, 1993.
12. P. V. Kamat, K. Tvrđy, D.R. Baker, J.G. Radich, *Beyond photovoltaics: Semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells*, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6664–6688.
13. A. Aruchamy, *Photoelectrochemistry and photovoltaics of layered semiconductors*, in: Springer Science & Business Media, 2013.
14. G. Hodes, *Nanocrystalline Photoelectrochemical Cells*, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 3136–3140.
15. B. Miller, A. Heller, M. Robbins, S. Menezes, K.C. Chang, J. Thomson, *Solar Conversion Efficiency of Pressure Sintered Cadmium Selenide Liquid Junction Cells*, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1019–1021.
16. M. Tomkiewicz, H. Fay, *Photoelectrolysis of Water with Semiconductors*, *Appl. Phys.* **28** (1979) 1–28.
17. A. Kampmann, V. Marcu, H.H. Strehblow, *Production and characterization of diodes made in thin p-Se layers on top of n-CdSe*, *J. Electroanal. Chem.* **280** (1990) 91–103.
18. K. Singh, S.S.D. Mishra, *Photoelectrochemical studies on galvanostatically formed multiple band gap materials based on CdSe and ZnSe*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **71** (2002) 115–129.
19. M. Bouroushian, D. Karoussos, T. Kosanovic, *Photoelectrochemical properties of electrodeposited CdSe and CdSe/ZnSe thin films in sulphide-polysulphide and ferro-ferricyanide redox systems*, *Solid State Ionics.* **177** (2006) 1855–1859.
20. S. Licht, O. Khaselev, P.A. Ramakrishnan, T. Soga, M. Umeno, *Multiple-Bandgap Photoelectrochemistry: Inverted Semiconductor Ohmic Regenerative Electrochemistry*, *J. Phys. Chem. B.* **102** (1998) 2546–2554.
21. S. Licht, O. Khaselev, T. Soga, M. Umeno, *Multiple bandgap photoelectrochemistry: Energetic configurations for solar energy conversion*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1** (1998) 20–23.
22. S. Licht, B. Wang, T. Soga, M. Umeno, *Light invariant, efficient, multiple band gap AlGaAs/Si/metal hydride solar cell*, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 4055–4057.
23. S. Licht, O. Khaselev, P.A. Ramakrishnan, *Multiple-Bandgap Photoelectrochemistry: Bipolar Semiconductor Ohmic Regenerative Electrochemistry*, *J. Phys. Chem. B.* **102** (1998) 2536–2545.
24. W.F. Giggenbach, *Equilibria Involving Polysulfide Ions in Aqueous Sulfide Solutions up to 240°*, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1724–1730.
25. J. Manassen, S. Licht, G. Hodes, *High-efficiency, thin-film, cadmium chalcogenide photoelectrochemical cell with in situ storage*, Israel, 1985.
26. P. Allongue, R. Tenne, *Primary Reactions in the Photocorrosion of CdSe Through Photocapacitance Measurements*, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 261–268.
27. A.B. Ellis, S.W. Kaiser, M.S. Wrighton, *Visible Light to Electrical Energy Conversion. Stable Cadmium Sulfide and Cadmium Selenide Photoelectrodes in Aqueous Electrolytes*, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1635–1637.
28. A.B. Ellis, S.W. Kaiser, M.S. Wrighton, *Optical to electrical energy conversion. Characterization of cadmium sulfide and cadmium selenide based photoelectrochemical cells*, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6855–6866.
29. G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, *Photo-electrochemical energy conversion: electrocatalytic sulphur electrodes*, *J. Appl. Electrochem.* **7** (1977) 181–182.
30. J.F. McCann, M. Skyllas Kazacos, D. Haneman, *Temperature dependence for the power outputs of n-*

- CdSe liquid junction cells*, Nature. **289** (1981).
31. G. Hodes, *Recent progress at the Weizmann Institute in the photoelectrochemistry of cadmium chalcogenides and CuIn Chalcogenides*, J. Photochem. **29** (1985) 243–256.
  32. K.W. Frese, *A high efficiency singlecrystal CdSe photoelectrochemical solar cell and an associated loss mechanism*, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 275–277.
  33. A.B. Ellis, S.W. Kaiser, M.S. Wrighton, *Optical to Electrical Energy Conversion: Cadmium Telluride-Based Photoelectrochemical Cells Employing Telluride/Ditelluride Electrolytes*, J. Am. Chem. Soc. **98** (1976) 6418–6420.
  34. A.B. Ellis, S.W. Kaiser, M.S. Wrighton, *Study of n-type semiconducting cadmium chalcogenide-based photoelectrochemical cells employing polychalcogenide electrolytes*, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 2839–2848.
  35. A. Heller, K.C. Chang, B. Miller, *Spectral Response and Efficiency Relations in Semiconductor Liquid Junction Solar Cells*, J. Electrochem. Soc. **124** (1977) 697–700.
  36. J.L. Sculfort, R. Triboulet, P. Lemasson, *The Semiconductor-Electrolyte Interface: Photocurrent and Related Parameters in Cadmium Telluride*, J. Electrochem. Soc. **131** (1984) 209–213.
  37. R.N. Bhattacharya, K. Rajeshwar, *Electrodeposition of CdTe Thin Films*, J. Electrochem. Soc. **131** (1984) 2032–2037.



<b>3.1 Ηλεκτρολυτική απόθεση .....</b>	<b>47</b>
3.1.1 Παράμετροι ηλεκτρολυτικής απόθεσης .....	48
3.1.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση συνεχούς ρεύματος (D.C.).....	49
3.1.3 Παλμική ηλεκτρολυτική απόθεση (P.C.) .....	49
<b>3.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση των χαλκογενών του Cd .....</b>	<b>52</b>
3.2.1 Τα στοιχεία Se, Te, Cd και οι ενώσεις CdSe και CdTe .....	52
3.2.2 Ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων .....	54
3.2.2.1 Περιγραφή Brenner .....	54
3.2.2.2 Μοντέλο Kröger .....	55
3.2.3 Ηλεκτρολυτική απόθεση CdSe .....	59
3.2.4 Ηλεκτρολυτική απόθεση CdTe .....	61
3.2.5 Ηλεκτρολυτική απόθεση Cd(Se,Te) .....	64
<b>Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3 .....</b>	<b>66</b>

### 3.1 Ηλεκτρολυτική απόθεση

Το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης περιγράφεται από τους δύο νόμους του Faraday που διατυπώθηκαν το 1832 και 1833, οι οποίοι συνοπτικά αναφέρουν:

1<sup>ος</sup> νόμος ηλεκτρόλυσης: Η μάζα των σωμάτων που ελευθερώνονται στην άνοδο και την κάθοδο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού είναι ανάλογη με την ποσότητα του ηλεκτρισμού που διέρχεται από τον ηλεκτρολύτη. Από τον ορισμό της, η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος ισούται με το πηλίκο του ηλεκτρικού φορτίου προς το χρόνο ( $I=Q/t$ ). Έτσι, μεγάλη ένταση ρεύματος ή μεγάλος χρόνος ηλεκτρόλυσης συνεπάγεται μεγαλύτερη ποσότητα σωμάτων που αποτίθενται στην άνοδο ή την κάθοδο.

2<sup>ος</sup> νόμος ηλεκτρόλυσης: Οι μάζες των διαφορετικών ιόντων που αποτίθενται στα ηλεκτρόδια κατά τη δίοδο της ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) είναι χημικά ισοδύναμες, είναι δηλαδή ανάλογες προς τα γραμμοϊσοδύναμά (g-eg) τους.

Οι μάζες  $m$  των μετάλλων ή άλλων στοιχείων που καταναλώνονται ή παράγονται στα ηλεκτρόδια ενός ηλεκτρολυτικού κελιού υπολογίζονται από τη σχέση (3.1), η οποία είναι γνωστή ως νόμος του Faraday:

$$m = \frac{A}{n} \cdot \frac{I \cdot t}{F} \quad (3.1)$$

όπου  $A$ , είναι το ατομικό βάρος στοιχείου,  $n$ , το φορτίο του ιόντος του στοιχείου,  $I$ , η ένταση του ρεύματος (A),  $t$ , ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης (s) και  $F$ , η σταθερά Faraday ( $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>1,2</sup>.

Η **ηλεκτρολυτική απόθεση (ηλεκτραπόθεση)** είναι μια τεχνική που βασίζεται στο φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης για το σχηματισμό ενός στρώματος μετάλλου ή ημιαγωγικής ένωσης πάνω σε ένα υπόστρωμα. Γενικά, για τον προσδιορισμό του πάχους των ηλεκτραποθεμάτων έχουν αναπτυχθεί ποικίλες θεωρητικές μέθοδοι, η πιο διαδεδομένη από τις οποίες βασίζεται στο νόμο του Faraday και είναι αυτή που ακολουθείται στο πλαίσιο της συγκεκριμένης πειραματικής έρευνας.

Οι επιφάνειες, πάνω στις οποίες γίνεται η απόθεση, είναι κυρίως μεταλλικές και υπόκεινται σε κατάλληλη κατεργασία προκειμένου να χρησιμοποιηθούν<sup>2</sup>. Με την τεχνική της ηλεκτραπόθεσης μπορεί να παραχθεί μεγάλη ποικιλία υλικών, όπως είναι οι ημιαγωγοί, οι υπεραγωγοί, τα αγώγιμα πολυμερή, διάφορα σύνθετα υλικά κ.α., με χρήσιμες ηλεκτρικές, μαγνητικές, ηλεκτρομαγνητικές, οπτικές και καταλυτικές ιδιότητες.

Η ηλεκτραπόθεση πλεονεκτεί σε σχέση με άλλες φυσικές ή χημικές μεθόδους απόθεσης καθώς είναι μια οικονομική τεχνική που προσφέρει τη δυνατότητα παραγωγής δειγμάτων μεγάλης επιφάνειας με την αξιοποίηση τεχνολογίας που προσαρμόζεται εύκολα σε βιομηχανική κλίμακα. Επιπλέον, δεν απαιτείται η χρήση υπερκαθαρών πρώτων υλών καθώς, λόγω της φύσης της μεθόδου, μπορεί να πραγματοποιηθεί κατάλληλος καθαρισμός/διαχωρισμός κατά την απόθεση.

Στον τομέα των ημιαγωγών, η τεχνική αυτή εφαρμόζεται για την παρασκευή στοιχειακών ημιαγωγών (π.χ. Si, Ge, Se, Te), διμερών ημιαγωγικών ενώσεων (π.χ. CdSe, CdTe, ZnSe), τριμερών ημιαγωγικών ενώσεων (π.χ. CuInSe<sub>2</sub>) και ημιαγωγικών κραμάτων (π.χ. CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>)<sup>3</sup>. Οι ημιαγωγιμότητες, όπως το εύρος του ενεργειακού διακένου, ο τύπος αγωγιμότητας, η σύσταση, το ποσοστό προσμίξεων κ.α. μπορούν να ρυθμιστούν εύκολα και με σχετική ακρίβεια από τις βασικές παραμέτρους ηλεκτρόλυσης (όπως το δυναμικό, το ηλεκτρικό φορτίο και τον χρόνο απόθεσης). Επιπλέον, η συγκεκριμένη μέθοδος ενδείκνυται



για την ανάπτυξη ετεροενώσεων που αξιοποιούνται στην κατασκευή φ/β στοιχείων, καθώς τα διαφορετικά στρώματα μπορούν να αναπτυχθούν εύκολα με απλή αλλαγή του ηλεκτρολύτη κατά την διαδικασία παραγωγής ή σε άλλες περιπτώσεις με κατάλληλη τροποποίηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης, με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε στη δημιουργία ενός ημιαγώγιμου στρώματος π.χ.  $n$ -τύπου αγωγιμότητας πάνω σε ένα  $p$ -τύπου ή το αντίστροφο.

### 3.1.1 Παράμετροι ηλεκτρολυτικής απόθεσης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική απόθεση είναι<sup>3</sup>:

- Δυναμικό απόθεσης: Η τάση απόθεσης είναι διαφορετική για κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση. Η διαφορά δυναμικού στους πόλους της διάταξης θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη ή ίση της τάσης απόθεσης προκειμένου να καταστεί δυνατή η διαδικασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης.
- pH-θερμοκρασία-ανάδευση ηλεκτρολυτικού λουτρού: Στην ηλεκτροαπόθεση κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται τρία είδη ηλεκτρολυτικών λουτρών.
  - ✓ Όξινα διαλύματα. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάζονται από θειικά ή χλωριούχα άλατα του μετάλλου και αποτελούνται κυρίως από απλά ιόντα. Στα διαλύματα αυτά μπορούν να εφαρμοστούν υψηλές πυκνότητες ρεύματος.
  - ✓ Αλκαλικά διαλύματα. Τα πιο συνήθη διαλύματα στην κατηγορία αυτή είναι τα κυανιούχα, τα οποία περιέχουν πιο πολύπλοκα ιόντα (σύμπλοκα) σε σχέση με τα όξινα. Στα αλκαλικά διαλύματα εφαρμόζονται χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος.
  - ✓ Σύνθετα διαλύματα. Το είδος αυτών των διαλυμάτων έχει αναπτυχθεί πρόσφατα και είναι όξινα ή ουδέτερα.

Η ρύθμιση του pH γίνεται με την προσθήκη ειδικών ρυθμιστικών διαλυμάτων (buffers). Επί της ουσίας, η ρύθμιση γίνεται προσθέτοντας στο λουτρό μικρές ποσότητες οξέων ή βάσεων. Επιπλέον, η ηλεκτρολυτική απόθεση επηρεάζεται από τη θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού και τις συνθήκες ανάδευσης.

- Σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και εισαγωγή πρόσθετων: Τα πρόσθετα μπορεί να είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις, που χρησιμοποιούνται σε μικρές συγκεντρώσεις και η προσθήκη τους στα ηλεκτρολυτικά λουτρά επηρεάζει τα χαρακτηριστικά των αποθεμάτων.
- Ηλεκτρόδια: Συνήθως χρησιμοποιούνται διαλυτές άνοδοι, οι οποίες έχουν κατασκευαστεί από το ίδιο το μέταλλο που πρόκειται να αποθεθεί στην κάθοδο (στις περιπτώσεις ηλεκτροαποθέσεων μετάλλων). Έτσι, με τη διάλυση διατηρείται σταθερή η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό. Σπανιότερα χρησιμοποιούνται αδρανείς άνοδοι, οι οποίες δεν διαλύονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Επίσης, η φύση του υποστρώματος (κάθοδος), πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η απόθεση, μπορεί να επηρεάσει τη δομή του αποθέματος λόγω των διαφόρων φαινομένων επίταξης που λαμβάνουν χώρα κατά τα αρχικά στάδια της πυρηνογένεσης (διαδικασία σχηματισμού των πρώτων κρυστάλλων).
- Μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας: Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο τύποι επιβαλλόμενου ρεύματος, το **συνεχές ρεύμα (D.C., Direct Current)** και το **παλμικό ρεύμα (P.C., Pulse Current)**. Ειδικότερα, οι διάφοροι τύποι παλμικών ρευμάτων που εφαρμόζονται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλώσεις χωρίζονται σε δύο

βασικές υποκατηγορίες: (α) τα μονοπολικά παλμικά ρεύματα (PC), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι μίας και μόνο κατεύθυνσης, και (β) τα διπολικά παλμικά ρεύματα (Pulse Reversed Current - PRC), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση (καθοδικοί και ανοδικοί παλμοί).

Η ηλεκτραπόθεση μπορεί να πραγματοποιείται με επιβολή σταθερού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες), όπου ο βασικός παράγοντας για τον καθορισμό των ιδιοτήτων των αποθεμάτων είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ή με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος, ελέγχοντας το ρυθμό αναγωγής των ιόντων στη κάθοδο (γαλβανοστατικές συνθήκες), όπου η κύρια παράμετρος είναι η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης. Στη βιομηχανία υπερισχύει η εφαρμογή γαλβανοστατικών συνθηκών, κυρίως στις εφαρμογές επιμεταλλώσεων, ενώ αντίθετα οι ερευνητικές βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρονται τόσο σε γαλβανοστατικές, όσο και σε ποτενσιοστατικές συνθήκες.

Στην παρούσα εργασία, για την ανάπτυξη των υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd, εφαρμόστηκε η *τεχνική της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες, με επιβολή κατά κύριο λόγο συνεχούς ρεύματος, και σε μικρότερη έκταση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς*. Αναλυτική αναφορά για την καθοδική ηλεκτραπόθεση των χαλκογενών του Cd γίνεται στην § 3.2.

### 3.1.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση συνεχούς ρεύματος (D.C.)

Η βασική διαφορά της απόθεσης υπό συνθήκες D.C. σε σχέση με την απόθεση υπό καθεστώς P.C. είναι ότι στην πρώτη περίπτωση το φαρανταϊκό ρεύμα δεν μηδενίζεται ποτέ, καθώς η ηλεκτρική διπλοστιβάδα δεν αποφορτίζεται ποτέ. Κατά την εφαρμογή D.C., η βασική παράμετρος που μπορεί να μεταβληθεί είναι η πυκνότητα ρεύματος ( $J$ ,  $A\ cm^{-2}$ ), η οποία υπολογίζεται από το πηλίκο της έντασης του ρεύματος ( $I$ ,  $A$ ) προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας ( $A$ ,  $cm^2$ ), σύμφωνα με τη σχέση:

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.2)$$

### 3.1.3 Παλμική ηλεκτρολυτική απόθεση (P.C.)

Η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (Σχήμα 3.1) εισάγει τρεις επιπρόσθετες παραμέτρους, οι οποίες επηρεάζουν το μηχανισμό της ηλεκτραπόθεσης:

- ✓ η πυκνότητα ρεύματος ( $J_p$ : peak current density) κατά την εφαρμογή του παλμού
- ✓ ο χρόνος επιβολής του παλμού ( $T_{on}$ ), κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιείται η απόθεση
- ✓ ο χρόνος διακοπής του παλμού ( $T_{off}$ ), κατά τη διάρκεια του οποίου μηδενίζεται το ρεύμα απόθεσης.

Από τις παραμέτρους αυτές προκύπτουν τρία ακόμα μεγέθη που χρησιμοποιούνται ευρέως στην περιγραφή των παλμικών ρευμάτων :

- ✓ η περίοδος του παλμού,  $T$  και η συχνότητά του,  $\nu$  που δίνονται από τις σχέσεις:

$$T = T_{on} + T_{off} \quad (3.3)$$

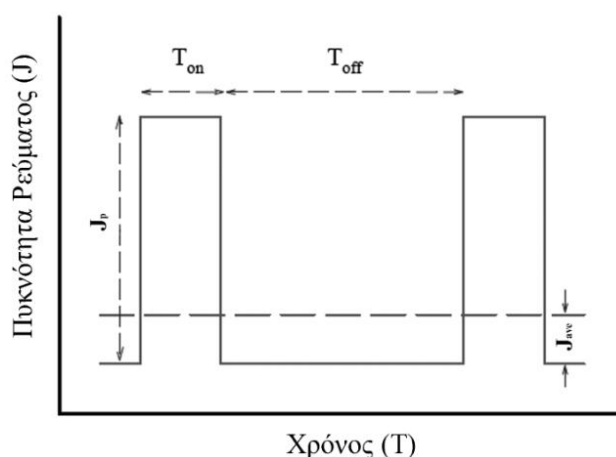
$$\nu = \frac{1}{T} \quad (3.4)$$

- ✓ το επί τις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής του παλμού *duty cycle %* (*dc%*: κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης), κατά τη διάρκεια του οποίου η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα:

$$d.c. \% = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \quad (3.5)$$

- ✓ η μέση πυκνότητα του ρεύματος:

$$J_{ave} = \frac{J_p T_{on}}{T_{on} + T_{off}} = J_p d.c.\% \quad (3.6)$$



**Σχήμα 3.1:** Παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς<sup>4</sup>.

Οι παράμετροι αυτές μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα η μια από την άλλη, δίνοντας πλήθος πιθανόν συνδυασμών, προκειμένου να ληφθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Ωστόσο, οι δυνατότητες αυτές δεν είναι απεριόριστες, αφού περιστελλονται από τις διαθέσιμες διατάξεις παραγωγής παλμών που έχουν κάποια κατασκευαστικά όρια λειτουργίας και τα διάφορα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και χωρητικά φαινόμενα που πραγματοποιούνται στη διπλοστιβάδα.

Τα βασικά πλεονεκτήματα της εφαρμογής των παλμικών ρευμάτων έναντι του συνεχούς, τα οποία διαπιστώθηκαν ήδη από τις πρώτες τους εφαρμογές στην ηλεκτραπόθεση μετάλλων είναι:

α) Η επίτευξη υψηλών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος και, επομένως, πολύ αρνητικών δυναμικών, γεγονός που οδηγεί στην εφαρμογή υψηλότερων μέσων πυκνοτήτων ρεύματος σε σχέση με τις συνήθεις τιμές του D.C.. Η υψηλή πυκνότητα του παλμικού ρεύματος σε συνδυασμό με την υψηλή υπέρταση, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το ρυθμό σχηματισμού των νέων πυρήνων κρυστάλλωσης, καθώς παρέχονται υψηλότερα ποσά ενέργειας, με αποτέλεσμα ο ρυθμός ανάπτυξης των αποθεμάτων να αυξάνεται<sup>5</sup>.

β) Η σημαντική επίδραση στα φαινόμενα φόρτισης-εκφόρτισης που πραγματοποιούνται στην περιοχή του κατολύτη (διεπιφάνεια καθόδου-ηλεκτρολύτη), όπως και στη διαδικασία της ανακρυστάλλωσης του αποθέματος. Μεταβάλλοντας κατάλληλα τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, τα φαινόμενα αυτά μπορούν εν δυνάμει να βελτιώσουν σημαντικά τις ιδιότητες του αποθέματος. Επιπλέον, μπορούν να οδηγήσουν ακόμα και στην ανάπτυξη νέων υλικών, τα οποία δεν είναι δυνατόν να παρασκευασθούν με τη χρήση D.C.<sup>6</sup>.

Αν και στα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, απαντάται σημαντικός αριθμός αναφορών για τη μελέτη της επίδρασης των παλμικών παραμέτρων στη δομή και το μέγεθος των κρυσταλλινών των αποθεμάτων, εντούτοις, είναι πολύ δύσκολο τα αποτελέσματα από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες να συγκριθούν μεταξύ τους, ακόμα και όταν πρόκειται για το ίδιο σύστημα ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, ενώ δεν είναι λίγες οι φορές που τα διάφορα αποτελέσματα εμφανίζονται να είναι αντικρουόμενα. Η πολυπλοκότητα της ίδιας της διαδικασίας ηλεκτραπόθεσης σε συνδυασμό με το πλήθος των παλμικών παραμέτρων και την έλλειψη μιας κοινά αποδεκτής 'πρότυπης' διαδικασίας για τη μελέτη των παραμέτρων αυτών, έχουν οδηγήσει σε αυτή την αντικρουόμενη εικόνα<sup>7</sup>.

Παρακάτω γίνεται μια προσπάθεια σύνοψης της επίδρασης των βασικών παλμικών παραμέτρων στην ανάπτυξη του αποθέματος.

#### ➤ **Επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης ( $J_p$ )**

Η αύξηση της  $J_p$  οδηγεί, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στην αύξηση του ρυθμού πυρηνογένεσης κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκρυστάλλωσης, η οποία με τη σειρά της οδηγεί στη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλινών και επομένως στην ανάπτυξη μικροκρυσταλλικότερων αποθεμάτων με συμπαγή δομή. Η μείωση του μεγέθους των κρυσταλλινών έχει αποδοθεί στην υψηλή υπέρταση, η οποία με τη σειρά της σχετίζεται με την αύξηση της διαθέσιμης ελεύθερης ενέργειας<sup>8</sup>.

#### ➤ **Επίδραση του χρόνου απόθεσης ( $T_{on}$ )**

Ο χρόνος επιβολής του παλμού  $T_{on}$  είναι ανάλογος του πάχους της παλλόμενης στιβάδας διάχυσης  $\delta_p$ . Επομένως, για μικρό χρόνο απόθεσης έχουμε μικρό πάχος της στιβάδας διάχυσης και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε στη σύνθεση μικροκρυσταλλικότερων συμπαγών και στιλπνών αποθεμάτων. Από την άλλη μεριά, όσο ο χρόνος απόθεσης αυξάνεται, το πάχος της στιβάδας διάχυσης, επίσης, αυξάνεται. Ωστόσο, τα αποθέματα που λαμβάνονται είναι πορώδη, εύθρυπτα, με κακή πρόσφυση στο υπόστρωμα και εμφανή σχηματισμό δενδριτών. Ο Ibl<sup>5</sup> αναφέρει ότι αυτό συμβαίνει διότι, εξαιτίας της αύξησης του πάχους της στιβάδας διάχυσης, ευνοείται η απόθεση στις επιφανειακές προεξοχές του μετάλλου και όχι στις κοιλότητες, με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται ομοιόμορφη απόθεση. Η μείωση του  $T_{on}$  οδηγεί στον περιορισμό αυτού του φαινομένου. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι η αύξηση του  $T_{on}$  συμβάλλει στην αύξηση της ποσότητας του υδρογόνου που παράγεται στην κάθοδο και έτσι μειώνεται η απόδοση του ρεύματος, καθώς σημαντικό ποσοστό του καταναλώνεται για την παραγωγή του υδρογόνου<sup>9</sup>.

#### ➤ **Επίδραση του χρόνου μη απόθεσης ( $T_{off}$ )**

Ο χρόνος διακοπής της απόθεσης  $T_{off}$  επιδρά με αρκετά πολύπλοκο τρόπο στα φαινόμενα προσρόφησης / εκρόφησης των διαφόρων χημικών ειδών στη μεταλλική επιφάνεια και κατ' επέκταση στη δημιουργία των αποθεμάτων. Για μεγάλους χρόνους διακοπής τα αποθέματα που παρασκευάζονται φαίνεται να είναι μικροκρυσταλλικά, πυκνότερης δομής, περισσότερο στιλπνά και λιγότερο πορώδη. Όμως, το γεγονός ότι κατά την εφαρμογή του επόμενου παλμού η επιφάνεια διαθέτει περισσότερα ενεργά κέντρα, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της προσρόφησης των διαφόρων χημικών ειδών και επομένως, να μειωθεί η απόδοση του παλμικού ρεύματος. Σε κάθε περίπτωση, η επιλογή του κατάλληλου συνδυασμού του χρόνου απόθεσης και μη απόθεσης είναι κρίσιμη για την παρασκευή αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες<sup>10</sup>.

Παρατηρείται ότι η επίδραση των χρόνων απόθεσης και μη στην ποιότητα και τα χαρακτηριστικά των αποθεμάτων δεν είναι πάντα προφανής, καθώς δεν επηρεάζουν τη δομή τους με τον ίδιο τρόπο πάντοτε και, συνεπώς, δεν μπορεί να είναι από την αρχή προβλέψιμη. Αυτό συμβαίνει, διότι, όπως αναφέρθηκε, ο μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα φαινόμενα ρόφησης και εκρόφησης, τα οποία με τη σειρά τους εξαρτώνται από το υπό εξέταση, κάθε φορά, σύστημα.

### ➤ **Επίδραση της συχνότητας του παλμού ( $\nu$ )**

Ερευνητικά αποτελέσματα έχουν δείξει ότι, σε γενικές γραμμές, οι υψηλές τιμές συχνότητας παλμών  $\nu$  ευνοούν τη σύνθεση αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες. Ωστόσο, η κατάλληλη επιλογή της συχνότητας του παλμικού ρεύματος απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να μην παραμορφώνεται η κυματομορφή του παλμικού ρεύματος. Επισημαίνεται ότι η επίτευξη των βέλτιστων χαμηλών τιμών συχνότητας περιορίζεται από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, ενώ η επίτευξη των βέλτιστων υψηλών τιμών συχνότητας περιορίζεται από τα χωρητικά φαινόμενα στην περιοχή του κατωλύτη<sup>11</sup>.

## **3.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση των χαλκογενών του Cd**

Η καθοδική ηλεκτρολυτική απόθεση, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι μια αποτελεσματική και οικονομική μέθοδος για την ανάπτυξη των διμερών ενώσεων CdSe και CdTe, καθώς και του τριμερούς συστήματος Cd(Se,Te). Στην ενότητα αυτή, αφού γίνεται μια σύντομη αναφορά για τις ενώσεις CdSe και CdTe και τα στοιχεία που τις απαρτίζουν, στη συνέχεια αναφέρονται τα βασικά θεωρητικά μοντέλα που έχουν προταθεί για να περιγράψουν την καθοδική τους ηλεκτραπόθεση και τα σημαντικότερα στοιχεία από την πειραματική έρευνα που έχει διεξαχθεί για αυτές.

### **3.2.1 Τα στοιχεία Se, Te, Cd και οι ενώσεις CdSe και CdTe**

Το σελήνιο (Se) και το τελλούριο (Te) θεωρούνται σχετικά σπάνια στοιχεία της λιθόσφαιρας και ανήκουν στην υπο-ομάδα του θείου (16<sup>η</sup> ομάδα του Περιοδικού Πίνακα). Ονομάζονται *χαλκογόνα ή χαλκογενή* καθώς είναι παραπροϊόντα της εξαγωγής χαλκού και διαχωρίζονται κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του. Η ηλεκτρονική διαμόρφωση της εξωτερικής στιβάδας τους είναι  $ns^2 np^4$  και η χημική συμπεριφορά τους προσομοιάζει με αυτή των αμετάλλων, αν και το Te παρουσιάζει πιο έντονο μεταλλικό χαρακτήρα.

**Στοιχειακό Se:** Έχουν αναγνωριστεί πέντε αλλοτροπικές μορφές, από τις οποίες οι τρεις είναι κρυσταλλικές. Οι δύο από τις κρυσταλλικές μορφές ανήκουν στο μονοκλινές σύστημα ( $\alpha$ - και  $\beta$ -) και ονομάζονται μαζί  $\beta$ - ή *ερυθρό κρυσταλλικό Se*, ενώ η τρίτη παρουσιάζει εξαγωνική (ή τριγωνική) συμμετρία και ονομάζεται *ημιμεταλλικό ή μεταλλικό Se*. Οι δυο μορφές μονοκλινούς Se είναι ασταθείς και τείνουν να μετατραπούν σε γκρίζο ημιμεταλλικό Se, το οποίο αποτελείται από μακριές αλυσίδες ατόμων ενωμένων με ομοιοπολικούς δεσμούς, παρουσιάζει φωτοαγωγιμότητα και είναι θερμοδυναμικά η σταθερότερη μορφή του στοιχείου. Οι υπόλοιπες αλλοτροπικές μορφές είναι το *ερυθρό, άμορφο* (αρχική ονομασία  $\alpha$ -Se) και το *μαύρο, ναλώδες Se*.

Το βασικό πρόβλημα κατά την ηλεκτραπόθεση του Se είναι η τάση του να σχηματίζει μια στερεή φάση ερυθρού άμορφου  $\alpha$ -Se, το οποίο συμπεριφέρεται ως μονωτής και

παθητικοποιεί την κάθοδο. Αν το υπόστρωμα καλυφθεί τελείως από άμορφο Se, το ρεύμα απόθεσης μηδενίζεται. Οι απαραίτητες συνθήκες για τη λήψη ημιμεταλλικού Se είναι: η πραγματοποίηση της διεργασίας σε όξινο περιβάλλον, υψηλή θερμοκρασία (κοντά στους 100°C) και σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, χωρίς αποφόρτιση ιόντων H<sup>+</sup>. Ο ποσοτικός διαχωρισμός του Se από έναν ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται συνήθως με τον ταυτόχρονο σχηματισμό χημικής ένωσης ή κράματος με μέταλλο.

**Στοιχειακό Te:** Το Te κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα. Το φαιόλευκο κρυσταλλικό Te διαθέτει μεταλλική λάμψη αλλά είναι κακός αγωγός της θερμότητας και συμπεριφέρεται περισσότερο σαν ημιαγωγός. Η αναγωγή του τελλουριώδους οξέος σε υδατικό διάλυμα (π.χ. με SO<sub>2</sub>) έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό Te σε άμορφη κατάσταση (φαιόμαυρο Te), η οποία, όμως, πιθανότατα αντιστοιχεί σε κρυσταλλικό Te σε λεπτό διαμερισμό. Το κρυσταλλικό "μεταλλικό" Te λαμβάνεται ηλεκτρολυτικά από αλκαλικά διαλύματα TeO<sub>2</sub> αλλά μπορεί να διαχωρισθεί και από όξινα διαλύματα. Το TeO<sub>2</sub> είναι επαμφοτερίζον οξείδιο και διαλύεται στα αλκάλια (σχηματίζοντας τελλουριώδη άλατα, όπως π. χ. το Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>) αλλά και στα οξέα, αν και δυσκολότερα (σχηματίζοντας άλατα όπως το βασικό νιτρικό 2TeO<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>). Οι τελλουριούχες ενώσεις των μετάλλων συνήθως λαμβάνονται με σύντηξη του μετάλλου με το Te.

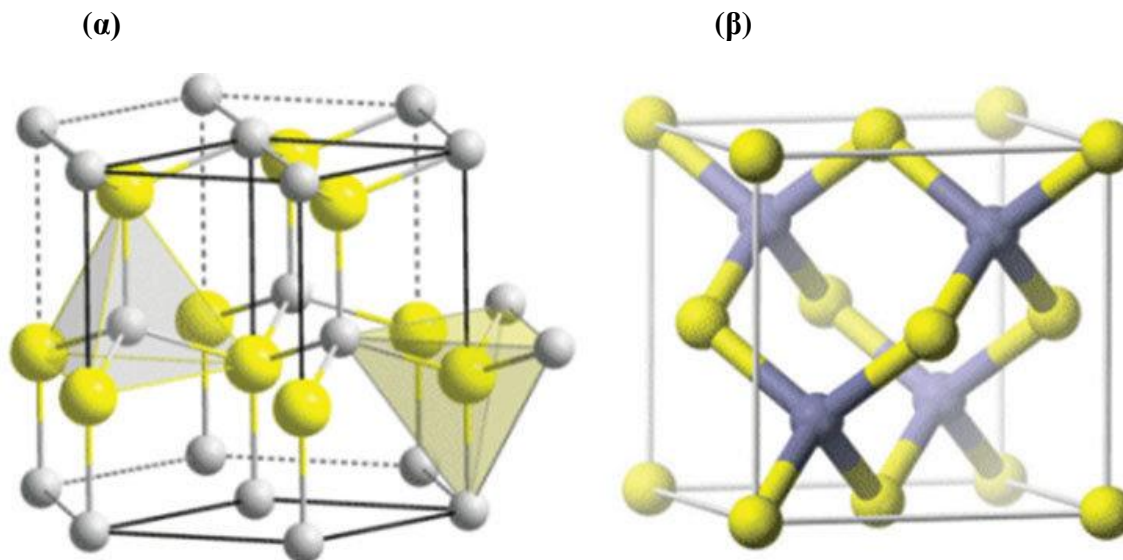
**Στοιχειακό Cd:** Είναι μεταλλικό στοιχείο μετάπτωσης (5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup>) της 12<sup>ης</sup> ομάδας του Περιοδικού Πίνακα. Κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα και σχηματίζει δισθενή κατιόντα (Cd<sup>2+</sup>). Δεδομένου ότι το Cd<sup>2+</sup> είναι η μόνη σταθερή κατάσταση οξειδωσης, η διαλυτότητα του Cd είναι σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστη από τις αλλαγές στο δυναμικό οξειδοαναγωγής<sup>12</sup>.

Οι ενώσεις του Cd με το Se και το Te ονομάζονται *χαλκογόνα ή χαλκογενή του Cd* και θεωρούνται διμεταλλικές, αν και ο χαρακτηρισμός δεν είναι ακριβής. Στις διμεταλλικές ενώσεις η αναλογία ατόμων δεν ανταποκρίνεται αναγκαστικά στο σθένος τους και η χημική ανάλυση δεν δύναται να πιστοποιήσει, αν μεταξύ των δύο μετάλλων υπάρχει χημική ένωση, ομοιογενές μίγμα ή στερεό διάλυμα. Σημειώνεται ότι πολλές διμεταλλικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διαλύουν ένα από τα συστατικά τους που βρίσκεται σε περίσσεια.

**Σεληνιούχο κάδμιο (CdSe):** κρυσταλλώνεται σε εξαγωνική δομή βουρτσιτή (wurtzite ή εξαγωνικού θειούχου ψευδαργύρου) με παραμέτρους πλέγματος:  $a=4.29\pm 0.01$  Å και  $c=7.00\pm 0.02$  Å. Παρατηρείται μια τετραεδρική τοποθέτηση των ατόμων Cd και Se, αλλά τα πλέγματα που διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο είναι εξαγωνικά (Σχήμα 3.2.α). Η στοιχειώδης κυψελίδα περιλαμβάνει 4 άτομα Cd και 4 άτομα Se. Η πυκνότητα<sup>13</sup> του εξαγωνικού CdSe είναι 5.66 g/cm<sup>3</sup>. Το εύρος του ενεργειακού διακένου της κρυσταλλικής ένωσης είναι 1.7 eV<sup>14</sup> (σε πολλές εργασίες αναφέρεται και 1.74 ή 1.75 eV στους 300°K). Το CdSe κρυσταλλώνεται, ακόμη, σε μια αλλοτροπική μετασταθή κυβική δομή σφαλερίτη (zinc blende ή κυβικού θειούχου ψευδαργύρου – ZnS) με  $a=6.04\pm 0.03$  Å, η οποία μετασχηματίζεται στη σταθερή εξαγωνική συνήθως με ανόπτηση του υλικού<sup>15</sup>.

**Τελλουριούχο κάδμιο (CdTe):** Κρυσταλλώνεται σε κυβική δομή σφαλερίτη με παράμετρο πλέγματος  $a=6.48\pm 0.2$  Å. Το πλέγμα της ένωσης προκύπτει, όταν τα άτομα του Cd και του Te τοποθετηθούν σε - διακεκριμένα - εδροκεντρωμένα κυβικά πλέγματα και οι δομές αυτές μετατοπιστούν η μία από την άλλη κατά το ένα τέταρτο μιας διαγωνίου χώρου. Η στοιχειώδης κυψελίδα είναι κύβος και περιλαμβάνει τέσσερα «μόρια» CdTe, δηλ. 4 άτομα Cd και 4 άτομα Te. Εάν τα άτομα Cd και Te ήταν όμοια, η δομή που περιγράφηκε αντιστοιχεί σε αυτή του διαμαντιού. Κάθε άτομο στο πλέγμα του CdTe περιβάλλεται από ένα

συμμετρικό τετράεδρο ατόμων του αντίθετου τύπου<sup>16</sup>. Η πυκνότητα<sup>13</sup> του κυβικού CdTe είναι  $5.86 \text{ g/cm}^3$ . Το εύρος του ενεργειακού διακένου της κρυσταλλικής ένωσης αναφέρεται ως  $1.56 \text{ eV}$  στους  $300 \text{ K}$ <sup>14</sup> αλλά και μικρότερο ( $1.44 \text{ eV}$  και  $1.5 \text{ eV}$  για μια μετασταθή εξαγωνική μορφή).



Σχήμα 3.2: (α) Εξαγωνική δομή βουρτσίτη και (β) κυβική δομή σφαλερίτη.

### 3.2.2 Ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων

Για τη μελέτη της ηλεκτραπόθεσης ενώσεων και κραμάτων έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα. Δύο από τα σημαντικότερα είναι η περιγραφή Brenner και το μοντέλο Kröger, τα οποία περιγράφονται στη συνέχεια.

#### 3.2.2.1 Περιγραφή Brenner

Με βάση το πρότυπο Brenner<sup>17</sup>, η συναπόθεση δυαδικών ενώσεων και κραμάτων καθορίζεται από αρκετούς παράγοντες όπως είναι: τα δυναμικά ισορροπίας των επιμέρους συστατικών σε δεδομένες συνθήκες, η καθοδική πόλωση (υπέρταση) που είναι μέτρο της μη αντιστρεπτότητας της ηλεκτροδιακής δράσης, οι σχετικές ενεργότητες των ιόντων στον ηλεκτρολύτη και στη διεπιφάνεια αποθέματος/ηλεκτρολύτη, οι συντελεστές διάχυσής τους στο διάλυμα, η σταθερότητα του αποθέματος και η υπέρταση του υδρογόνου στην κάθοδο. Επομένως, η συναπόθεση δύο στοιχείων είναι ένα σύνθετο φαινόμενο που απαιτεί μια αρκετά πολύπλοκη περιγραφή. Σημειώνεται ότι οι παραπάνω παράγοντες μεταβάλλονται με την αλλαγή της θερμοκρασίας και της πυκνότητας του ρεύματος ηλεκτρόλυσης.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η συναπόθεση δύο στοιχείων M, N σε κάποιο υπόστρωμα, θα πρέπει ο ηλεκτρολύτης να περιέχει ιόντα  $M^{m+}$  και  $N^{n+}$  και να ικανοποιείται η συνθήκη :

$$E' = E_M + \eta_M = E_N + \eta_N \quad (3.7)$$

όπου  $E'$  είναι το δυναμικό που επιβάλλεται στην κάθοδο.

Με χρήση της εξίσωσης του Nernst η σχέση (3.7) γράφεται:

$$E_M^o + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} + \eta_M = E_N^o + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_N^{n+}}{a_N} + \eta_N \quad (3.8)$$

όπου  $E_M^o$  και  $E_N^o$  είναι τα δυναμικά ισορροπίας,  $\eta_M$  και  $\eta_N$  οι υπερτάσεις για το Μ και Ν, αντίστοιχα. Οι ενεργότητες  $a_M$  και  $a_N$  στη στερεά φάση είναι διαφορετικές της μονάδας, αν τα συστατικά στοιχεία Μ και Ν σχηματίζουν κράμα.

Η εξίσωση (3.8) εξασφαλίζει ότι τα διαφορετικά ιόντα αποφορτίζονται στην ίδια τιμή καθοδικού δυναμικού και η ικανοποίηση της επιτυγχάνεται επί της ουσίας με τη ρύθμιση των ενεργοτήτων των ιόντων στον ηλεκτρολύτη και των τιμών της υπέρτασης απόθεσης των στοιχείων. Βέβαια, όσο περισσότερο απομακρυσμένες είναι οι τιμές των δυναμικών ισορροπίας τόσο δυσκολότερη είναι η ικανοποίηση της.

Με απλούστερο τρόπο, η ταυτόχρονη απόθεση δύο στοιχείων μπορεί να επιτευχθεί με πόλωση της καθόδου σε δυναμικό αρνητικότερο από το δυναμικό ισορροπίας του λιγότερου ευγενούς (περισσότερο αναγωγικού) στοιχείου. Με βάση την ιδέα αυτή και το γεγονός ότι η ταχύτητα απόθεσης – ή αλλιώς η πυκνότητα ρεύματος – για κάθε συστατικό είναι συνάρτηση της αντίστοιχης απομάκρυνσης του δυναμικού από τη τιμή ισορροπίας, μπορεί να υποτεθεί ότι η συνολική πυκνότητα του ρεύματος θα προκύπτει ως άθροισμα των επιμέρους τιμών για τα διακεκριμένα στοιχεία και η σύσταση του κράματος θα καθορίζεται από τις τιμές αυτές. Σύμφωνα με το πρότυπο Brenner η απλοποιημένη αυτή περιγραφή και η δυνατότητα άθροισης των ρευμάτων ανήκει στην ιδανική περίπτωση, η οποία παρατηρείται πολύ σπάνια. Πράγματι, οι συγκεντρώσεις των ιόντων στην διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη κατά την διάρκεια της συναπόθεσης είναι διαφορετικές από τις συγκεντρώσεις που παρατηρούνται, όταν η απόθεση κάθε στοιχείου γίνεται ξεχωριστά.

Με βάση τις παρατηρήσεις του Brenner η απόκλιση από την ιδανική κατάσταση μπορεί να αποδοθεί σε διάφορους παράγοντες, όπως είναι:

- α) η φύση της επιφάνειας του υποστρώματος (κάθοδος), που είναι διαφορετική σε σύγκριση με την περίπτωση απλής απόθεσης, λόγω της μεταβολής (απόκλισης από τη μονάδα) των ενεργοτήτων της στερεάς φάσης
- β) η μεταβολή στην κινητική της αποφόρτισης ενός κατιόντος λόγω της παρουσίας του άλλου και
- γ) ο διαφορετικός τρόπος που μπορεί να επηρεάζεται η απόθεση κάθε στοιχείου από τη τυχόν αποφόρτιση των υδρογονοκατιόντων.

### 3.2.2.2 Μοντέλο Kröger

Έχει παρατηρηθεί ότι τα δυναμικά ισορροπίας των συστατικών στοιχείων μετατοπίζονται σε θετικότερες τιμές, όταν συναποτίθενται για το σχηματισμό ένωσης ή κράματος, σε σχέση με τις τιμές που προκύπτουν από την απλή ηλεκτροπόθεση του εκάστοτε στοιχείου, λόγω της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού της ένωσης ή του κράματος. Επιπλέον, με βάση διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί γύρω από την ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων, έχει παρατηρηθεί ότι στην πράξη το δυναμικό συναπόθεσης τείνει να είναι θετικότερο από το δυναμικό απόθεσης του ευγενέστερου στοιχείου. Γενικά, η μετατόπιση αυτή του δυναμικού, αν και δεν έχει ερμηνευτεί πλήρως, είναι σταθερή για μια χημική ένωση, άλλα μεταβάλλεται



σε ένα κράμα ανάλογα με τη σύσταση. Κατά συνέπεια, η ρύθμιση της στοιχειομετρίας ενός αποθέματος, μέσω του ελέγχου του ηλεκτροχημικού δυναμικού είναι συχνά δύσκολη<sup>18</sup>.

Το 1978, ο Kröger<sup>19</sup> πρότεινε το ομώνυμο μοντέλο προκειμένου να περιγράψει τη μεταβολή του δυναμικού ισορροπίας κάθε στοιχείου κατά τη συναπόθεση. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, οι ρυθμοί απόθεσης των στοιχείων στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη θεωρούνται ίσοι, ενώ δεν λαμβάνεται υπόψη η αποφόρτιση των υδρογονοκατιόντων. Εισάγοντας την έννοια του *οιονεί-παραμένουτος δυναμικού* (*Quasi Rest Potential, QRP*), ο Kröger θεώρησε ότι η συναπόθεση των επιμέρους στοιχείων, έστω τα στοιχεία M και N, θα συμβεί στην κάθοδο της διάταξης, όταν εφαρμοστεί δυναμικό ίσο με το άθροισμα του δυναμικού πόλωσης και του QRP. Το QRP ορίζεται ως το δυναμικό απόθεσης κατά το οποίο οι ενεργότητες των ιόντων στον ηλεκτρολύτη είναι ίσες με αυτές που παρουσιάζονται στη διεπιφάνεια υποστρώματος /ηλεκτρολύτη. Το QRP εξαρτάται από τα δυναμικά ισορροπίας των επιμέρους στοιχείων ( $E_M$ ,  $E_N$ ), την αλληλεπίδρασή τους στην κάθοδο κατά την συναπόθεση, τις ενεργότητες των ιόντων στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη καθώς και από τη σχετική ισχύ των ρευμάτων ανταλλαγής των στοιχείων στο απόθεμα.

Τα QRP των στοιχείων M και N που αποτίθενται ηλεκτρολυτικά και σχηματίζουν ένωση  $M_rN_s$  θα είναι, σύμφωνα με τον τύπο του Nernst:

$$E_M = E_M^o + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} \quad (3.9)$$

$$E_N = E_N^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_N^{n+}}{a_N} \quad (3.10)$$

όπου,  $a_M^{m+}$ ,  $a_N^{n+}$  οι ενεργότητες των ιόντων στη διεπιφάνεια υγρού/στερεού και  $a_M$ ,  $a_N$  οι ενεργότητες στη στερεά φάση του αποθέματος.

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο περιγράφεται από τη δράση:



όπου  $\Delta G$  είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας Gibbs.

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης (3.11) είναι:

$$K = \frac{a_{M_rN_s}}{a_M^r a_N^s} \quad (3.12)$$

και επειδή  $a_M^r a_N^s \approx 1$  η σχέση (3.12) γίνεται:

$$a_{M_rN_s} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (3.13)$$

Επομένως, οι ενεργότητες των M και N στη στερεά φάση είναι αντιστρόφως ανάλογες. Στην απλούστερη περίπτωση, η  $M_rN_s$  είναι η μόνη χημική ένωση στο σύστημα. Οι πιο ακραίες περιπτώσεις που μπορούν να υπάρξουν κατά τη συναπόθεση είναι είτε να έχουμε την ένωση  $M_rN_s$  και το στοιχείο M είτε την ένωση  $M_rN_s$  και το στοιχείο N. Οι δύο αυτές ακραίες περιπτώσεις περιγράφονται από τις σχέσεις που ακολουθούν:

$$\begin{aligned}
 & a_{M_r N_s} = 1 \\
 \text{Απόθεμα σύστασης } M_r N_s / M: & a_M = 1 \\
 & a_N = \exp\left(-\frac{\Delta G}{sRT}\right)
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

$$\begin{aligned}
 & a_{M_r N_s} = 1 \\
 \text{Απόθεμα σύστασης } M_r N_s / N: & a_N = 1 \\
 & a_M = \exp\left(-\frac{\Delta G}{rRT}\right)
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

Η πιο ικανοποιητική περίπτωση αποθέματος που μπορεί να σχηματιστεί είναι η ένωση  $M_r N_s$ . Συνήθως, όμως, η σύσταση του αποθέματος κυμαίνεται μεταξύ των δύο ακραίων συστάσεων. Έτσι, ως αποτέλεσμα της μεταβολής των ενεργοτήτων  $a_M$  και  $a_N$  των στοιχείων στο απόθεμα, έχουμε αντίστοιχες διακυμάνσεις στα δυναμικά ισορροπίας των στοιχείων.

Με τη βοήθεια των σχέσεων (3.14) και (3.15), οι μέγιστες μεταβολές του QRP για κάθε στοιχείο δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις:

$$\Delta E_M = -\frac{\Delta G}{rmF} \tag{3.16}$$

$$\Delta E_N = -\frac{\Delta G}{snF} \tag{3.17}$$

Επειδή  $\Delta G < 0$ , τα διακεκριμένα δυναμικά των δύο συστατικών γίνονται θετικότερα, όταν η ενεργότητά τους μειώνεται. Η μετατόπιση αυτή ευνοεί το λιγότερο ευγενές στοιχείο (έστω το στοιχείο N είναι ευγενέστερο σε σχέση με το M, δηλαδή  $E_N^\circ > E_M^\circ$ ), διότι, έτσι, γίνεται πιο εύκολη η αναγωγή του.

Με βάση τον Kröger, ένα ομογενές απόθεμα δύο συστατικών με δεδομένη σύσταση μπορεί να κατέχει μόνο ένα δυναμικό (QRP), το οποίο είναι αποτέλεσμα των διεργασιών ανταλλαγής μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη και προκύπτει από τις συνδυασμένες ιδιότητες των δύο στοιχείων. Η παρατήρηση αυτή περιγράφεται από την ακόλουθη ισότητα:

$$E_M = E_N = E_{M_r N_s} = QRP \tag{3.18}$$

Η (3.18) οδηγεί στο συσχετισμό των ενεργοτήτων  $a_M^{m+}$  και  $a_N^{n+}$  στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη, ώστε να καθοριστεί ο βαθμός συνεισφοράς τους στο ρεύμα ανταλλαγής ή αλλιώς, εντοπίζονται τα χημικά είδη που καθορίζουν το δυναμικό, όταν πραγματοποιείται η απόθεση.

Στην ακραία περίπτωση που έχουμε απόθεμα  $M_r N_s + M$ , για να ισχύει η (3.18) θα πρέπει στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη να ισχύει  $a_M^{m+} \gg a_N^{n+}$ . Αυτό σημαίνει ότι το λιγότερο ευγενές στοιχείο M είναι εκείνο που καθορίζει το δυναμικό απόθεσης, καθώς η αυξημένη ιοντική ενεργότητα συνδέεται με έλεγχο της κινητικής της μεταφοράς φορτίου.

Αντίθετα, στην ακραία περίπτωση που έχουμε απόθεμα  $N + M_r N_s$ , το ποιο στοιχείο (M ή N) θα είναι εκείνο που καθορίσει το δυναμικό απόθεσης εξαρτάται από το αν η διαφορά των κανονικών δυναμικών των στοιχείων  $E_M^0 - E_N^0$  είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από τη μέγιστη

μετατόπιση  $\Delta E_M$  του ευγενούς στοιχείου M. Έτσι, διακρίθηκαν δύο κατηγορίες, οι οποίες ονομάστηκαν Κλάσεις:

**Κλάση I:** Όταν  $E_M^0 - E_N^0 > |\Delta E_M| \leftrightarrow E_M^0 - E_N^0 > \left| \frac{\Delta G}{rmF} \right|$  θα πρέπει να ισχύει  $a_M^{m+} \gg a_N^{n+}$  και,

έτσι, το δυναμικό απόθεσης του  $N + M_rN_s$  καθορίζεται από το λιγότερο ευγενές στοιχείο M. Σημειώνεται ότι ο λόγος  $a_M^{m+} / a_N^{n+}$  δεν είναι τόσο μεγάλος όσο στα όρια της φάσης του καθαρού M. Η συναπόθεση των δύο στοιχείων είναι δυνατή, εάν ο ηλεκτρολύτης περιέχει το N σε χαμηλή συγκέντρωση και το M σε υψηλή, γιατί μόνο σε αυτές τις συνθήκες είναι δυνατή η μείωση της ιοντικής ενεργότητας του N σε σχέση με το M στη διεπιφάνεια αποθέματος/ηλεκτρολύτη. Η εφαρμογή στο σύστημα ενός δυναμικού ηλεκτρόλυσης θετικότερου από το δυναμικό ισορροπίας του M έχει ως αποτέλεσμα την απόθεση του N, αλλά για κάθε ιόν του ευγενέστερου συστατικού που αποτίθεται είναι δυνατή η ταυτόχρονη αναγωγή r/s ιόντων M, λόγω της μετατόπισης του δυναμικού. Κατά τη διάρκεια της απόθεσης τα ιόντα  $N^{n+}$  εξαντλούνται στη διεπιφάνεια και έτσι απαιτείται η αναπλήρωσή τους από το εσωτερικό του διαλύματος, με διάχυση μέσω μιας λεπτής στιβάδας ηλεκτρολύτη κοντά στη διεπιφάνεια, το πάχος της οποίας εξαρτάται από την ανάδευση του ηλεκτρολύτη. Με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος απόθεσης, ο λόγος r/s μεγαλώνει, ενώ αντίστροφο αποτέλεσμα έχει η αύξηση του ρυθμού ανάδευσης, η οποία προκαλεί μείωση του πάχους του στρώματος διάχυσης.

Αν γίνει η γραφική παράσταση του ρεύματος  $I$  σε συνάρτηση με το καθοδικό δυναμικό  $V$ , θα διαπιστωθεί ότι για δυναμικά θετικότερα του δυναμικού ισορροπίας του στοιχείου M, έχουμε αύξηση του ρεύματος που οφείλεται στην αναγωγή των ιόντων  $N^{n+}$  του πιο ευγενούς στοιχείου N στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/υπόστρωμα. Όταν εξαντληθούν τα ιόντα  $N^{n+}$  κοντά στη διεπιφάνεια, τότε το ρεύμα  $I$  παραμένει σταθερό (πλατώ, plateau) για μια περιοχή δυναμικού περίπου ίση με  $\Delta E_M$ . Στην περιοχή αυτή λαμβάνονται στοιχειομετρικά αποθέματα  $M_rN_s$ . Τη στιγμή που το δυναμικό απόθεσης γίνει πιο αρνητικό από τη περιοχή του πλατώ, τότε λαμβάνει χώρα αναγωγή των ιόντων  $M^{m+}$  και επομένως μεγάλη αύξηση του ρεύματος  $I$ , λόγω του ότι  $a_M^{m+} \gg a_N^{n+}$ .

**Κλάση II:** Όταν είναι  $E_N^0 - E_M^0 < |\Delta E_M| \leftrightarrow E_N^0 - E_M^0 < \left| \frac{\Delta G}{rmF} \right|$  θα πρέπει να ισχύει  $a_M^{m+} < a_N^{n+}$ ,

δηλαδή ο ηλεκτρολύτης να είναι πλούσιος σε ιόντα  $N^{n+}$  του πιο ευγενούς στοιχείου N. Τότε το δυναμικό απόθεσης του  $N + M_rN_s$  καθορίζεται από το πιο ευγενές στοιχείο  $N^{n+}$ . Υπενθυμίζεται ότι αυτό ισχύει μόνο για αποθέματα πλούσια σε N (στο όριο N/M<sub>r</sub>N<sub>s</sub>) ενώ, στο άλλο άκρο, στην περίπτωση παρασκευής μιγμάτων M<sub>r</sub>N<sub>s</sub>+M με  $a_M^{m+} > a_N^{n+}$ , το M παραμένει το στοιχείο που καθορίζει το δυναμικό (συμπεριφορά Κλάσης I), ακόμα και αν η διαφορά  $E_N^0 - E_M^0$  είναι μικρότερη από τη συνολική μετατόπιση του QRP του M. Επομένως, στην Κλάση II το δυναμικό του αποθέματος καθορίζεται είτε από το N είτε από το M ανάλογα με τις ιοντικές ενεργότητές τους ή αλλιώς τις σχετικές συνεισφορές τους στο ρεύμα ανταλλαγής. Το μεταβατικό σημείο για την αλλαγή χαρακτήρα είναι αυτό, στο οποίο οι ιοντικές ενεργότητες είναι της ίδιας τάξης. Το δυναμικό που αντιστοιχεί στο σημείο αυτό είναι θετικότερο από τα δυναμικά ισορροπίας των διακεκριμένων στοιχείων που συναποτίθενται.

Συνοψίζοντας, σύμφωνα με τον Kröger, εάν οι ρυθμοί απόθεσης των συστατικών είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, διακρίνονται δύο κατηγορίες συναπόθεσης, ανάλογα με το αν η διαφορά στα δυναμικά ισορροπίας των διακεκριμένων στοιχείων είναι μεγαλύτερη (Κλάση I)

ή μικρότερη (Κλάση II) από τη μεταβολή/μετατόπιση των δυναμικών αυτών, λόγω του σχηματισμού της ένωσης ή του κράματος. Στην πρώτη κατηγορία το δυναμικό της απόθεσης καθορίζεται από το λιγότερο ευγενές συστατικό (με το αρνητικότερο δυναμικό αναγωγής) σε όλο το εύρος των τιμών της σύστασης του αποθέματος και μεταβάλλεται ως συνεχής μονότονη συνάρτηση της σύστασης αυτής. Στην περίπτωση της κατηγορίας II η ιδιότητα του καθορισμού του δυναμικού απόθεσης μπορεί να αποδοθεί σε καθένα από τα δύο συστατικά ανάλογα με την τιμή της σύστασης σε σχέση με μια ενδιάμεση τιμή, η οποία οριοθετεί την αλλαγή του ρόλου αυτού<sup>20</sup>.

**Οι ενώσεις CdSe και CdTe ανήκουν στην Κλάση I.** Το Cd είναι σε αυτές το λιγότερο ευγενές στοιχείο, το οποίο καθορίζει το δυναμικό απόθεσης.

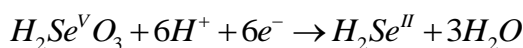
### 3.2.3 Ηλεκτρολυτική απόθεση CdSe

Ο ηλεκτροχημικός σχηματισμός του CdSe έχει ερευνηθεί ευρέως από πολλές ερευνητικές ομάδες. Οι Gruszecki et al.<sup>21</sup> στην ανασκόπηση που κάνουν μέχρι το 1992 για τις μεθόδους παρασκευής λεπτών πολυκρυσταλλικών υμενίων CdSe που προορίζονται για εφαρμογή σε ηλιακά κύτταρα, δίνουν ιδιαίτερη έμφαση στις παραλλαγές της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης, οι οποίες θεωρούν ότι υπερτερούν έναντι άλλων τεχνικών τόσο σε ευκολία όσο και σε κόστος. Η πρώτη ηλεκτρολυτική απόθεση CdSe έγινε το 1968 από μια ομάδα Λιθουανών<sup>22</sup>, η οποία χρησιμοποίησε όξινο υδατικό λουτρό (pH=0, θ=20°C) που περιείχε CdSO<sub>4</sub> και H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε Cu και Pt και τα αποθέματα παρουσίασαν *n*- ή *p*-τύπου αγωγιμότητα ανάλογα με τη στοιχειομετρία Cd:Se.

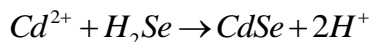
Αργότερα, οι Hodes et al.<sup>23</sup> χρησιμοποίησαν παρόμοια μέθοδο στις πρώτες απόπειρες για την παρασκευή πολυκρυσταλλικών υμενίων CdSe και τα ληφθέντα αποθέματα υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία υπό αδρανείς συνθήκες, προκειμένου να απομακρύνουν την περίσσεια Se. Τα υμένια αυτά, τα χρησιμοποίησαν σε PEC χωρίς, όμως, ικανοποιητικά αποτελέσματα, αφού εμφάνισαν πολύ χαμηλό συντελεστή πλήρωσης.

Την ίδια περίοδο, οι Miller et al.<sup>24</sup> κατάφεραν να συνθέσουν CdSe με ανοδίωση Cd από αλκαλικό ηλεκτρολύτη που περιείχε ιόντα Se<sup>2-</sup>. Ωστόσο, με αυτή τη μέθοδο υπήρχε πρόβλημα στη μεταφορά ιόντων μέσω του ανοδικού ηλεκτρολυτικού φιλμ, με αποτέλεσμα να καταμετρηθούν αρκετά μικρές αποδόσεις (έως 0.6%). Οι Murthy et al.<sup>25</sup>, χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο αλλά με επακόλουθη χημική και θερμική κατεργασία, αύξησαν την απόδοση των υμενίων σε 0.9%.

Η καθοδική ηλεκτραπόθεση του CdSe στηρίζεται στην ταυτόχρονη αναγωγή μιας ένωσης του Se και των ιόντων Cd<sup>2+</sup>, σε τέτοιες συνθήκες, ώστε να μπορούν να συναποτεθούν και τα δύο. Οι Skyllas-Kazacos και Miller<sup>26</sup> μελέτησαν το μηχανισμό της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης, χρησιμοποιώντας περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου (Rotating Disc Electrode, R.D.E.) και περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δακτυλίου (Rotating Ring Disc Electrode, R.R.D.E.). Σύμφωνα με αυτούς οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο, παρουσία των ιόντων Cd<sup>2+</sup>, είναι:



Ο σχηματισμός τελικά της ένωσης CdSe γίνεται μέσω της δράσης:



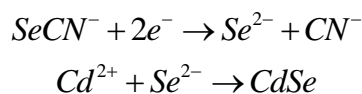
Το στοιχειακό Se που σχηματίζεται με βάση τον παραπάνω μηχανισμό αντιδράσεων παθητικοποιεί την κάθοδο και η παραγωγή του ανταγωνίζεται την παραγωγή ανιόντων  $Se^{2-}$ . Επισημαίνεται ότι ο σχηματισμός του Se επηρεάζει δραστικά την μορφολογία του αποθέματος και την εξέλιξη της απόθεσης. Για περιορισμό του προβλήματος αυτού, η συγκέντρωση του  $H_2SeO_3$  που χρησιμοποιείται στο λουτρό πρέπει να διατηρείται μικρή (< 5 mM).

Οι Houston et al.<sup>27</sup>, διερευνώντας το δυναμικό απόθεσης στην ποτενσιοστατική καθοδική ηλεκτραπόθεση και βελτιώνοντας χημικά τα υποστρώματα, κατάφεραν να επιτύχουν αποδόσεις έως και 4.2% για υμένια CdSe σε φωτοχημικό κελί. Οι Chandra και Pandey<sup>28</sup> με τη σειρά τους, μελέτησαν την καθοδική ηλεκτραπόθεση του CdSe και προσδιόρισαν την αξία του  $SeO_2$  στο λουτρό, καθώς και τη σημασία της καθοδικής επιφάνειας στις ιδιότητες των αποθεμάτων.

Οι Loizos et al.<sup>29</sup> απέδειξαν ότι η περιοχή του δυναμικού ηλεκτραπόθεσης όπου το CdSe μπορεί να αποθεθεί αποτελεσματικά, από όξινα υδατικά λουτρά που περιέχουν υψηλή αναλογία  $\frac{[Cd^{2+}]}{[H_2SeO_3]}$ , αντιστοιχεί ακριβώς στο πλατώ διάχυσης της καμπύλης πόλωσης που

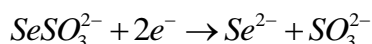
προκύπτει, όταν η μεταφορά μάζας στο λουτρό ελέγχεται από περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου. Ο περιορισμός της πυκνότητας ρεύματος και η επέκταση του πλατώ φάνηκε να εξαρτώνται από τη συγκέντρωση του πρόδρομου χαλκογόνου. Η αναστολή της διεπαφής που προκλήθηκε από την περίσσεια των ιόντων  $Cd^{2+}$  κρίθηκε ωφέλιμη, καθώς θεωρήθηκε ότι συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό ως βήμα καθορισμού του ρυθμού διάχυσης, ρυθμίζοντας έτσι μια σχετικά αργή επιφανειακή διαδικασία κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Μια άλλη προσέγγιση προτάθηκε από τον Skyllas-Kazacos<sup>30</sup> για την παρασκευή υμενίων CdSe και CdTe, χρησιμοποιώντας κυανιούχα λουτρά με ιόντα  $SeCN^-$  και  $TeCN^-$ , τα οποία προέκυψαν από τη διάλυση Se ή Te σε πυκνό διάλυμα KCN. Συγκεκριμένα για το CdSe, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται με αυτή τη μέθοδο είναι:



Με τη τεχνική αυτή, αν και αποφεύγεται η παρουσία ιόντων  $Se^{IV+}$  υψηλού αριθμού οξείδωσης και η πιθανή αναγωγή τους σε στοιχειακό Se, οι αποδόσεις των υμενίων σε φωτοχημικό κελί ήταν πολύ χαμηλές (~0.2%).

Επιπλέον, από τους Skyllas-Kazacos και Miller<sup>31</sup> προτάθηκε η χρήση των ιόντων  $SeSO_3^{2-}$ , πετυχαίνοντας με τον τρόπο αυτό την απελευθέρωση ιόντων  $Se^{2-}$ , σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι αποδόσεις που επιτεύχθηκαν με τη τεχνική αυτή ήταν περίπου στο 1%. Δεδομένου ότι το δυναμικό του Cd είναι ηλεκτροθετικότερο από το κανονικό δυναμικό της παραπάνω αντίδρασης, υπάρχει η πιθανότητα απόθεσης στοιχειακού Cd στην κάθοδο. Οι Cocivera et al.<sup>32</sup> για να αποφύγουν το γεγονός αυτό, χρησιμοποίησαν τριοξικό νιτρίλιο για να συμπλοκοποιήσουν τα ιόντα Cd, ώστε να μειωθεί η συγκέντρωσή τους και να μετατοπιστεί

το κανονικό δυναμικό αναγωγής του Cd σε ηλεκτραρνητικότερες τιμές. Με τη μέθοδο αυτή κατάφεραν να βελτιώσουν την απόδοση των υμενίων, η οποία έφτασε στα 5.9%.

Οι Pandey et al.<sup>33,34</sup> παρασκεύασαν ημιαγώγιμα υμένα CdSe με καθοδική ηλεκτραπόθεση από όξινο διάλυμα περίσσειας Cd<sup>2+</sup>, SeO<sub>2</sub> και EDTA (σύμπλοκο) σε τρία στάδια, τα οποία εμφάνισαν καλύτερες αποδόσεις. Η μελέτη αυτή υποδεικνύει ότι η τεχνική των επαναλαμβανόμενων σταδίων δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τη συνήθη διαδικασία του ενός σταδίου. Με παρόμοια τεχνική, οι Kressin et al.<sup>35</sup> παρασκεύασαν πολυκρυσταλλικά υμένα CdSe μικτής κυβικής και εξαγωνικής δομής, κάνοντας σάρωση του δυναμικού σε ηλεκτρόδια Ti και Ni με ρυθμό 10 V/s, μεταξύ -0.4 και -0.8 V/SCE, σε όξινο λουτρό κατάλληλης περιεκτικότητας σε Cd<sup>2+</sup> και SeO<sub>2</sub>. Κατά τη μέθοδο αυτή, σε κάθε κύκλο δυναμικού επιτεύχθηκε απόθεση ενός μονοατομικού στρώματος CdSe. Το χαρακτηριστικό στοιχείο της διεργασίας ήταν η συνεχής ηλεκτρολυτική απόθεση και αφαίρεση της περίσσειας των ατόμων Cd, με σκοπό την αντίδραση των τελευταίων – κατά τον ανοδικό κύκλο – με την περίσσεια Se, εξασφαλίζοντας την αποφυγή συσσώρευσης στοιχειακού Se.

Μια λεπτομερής περιγραφή τη καθοδικής απόθεσης CdSe σε υποστρώματα Ti από τυπικό όξινο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε γαλβανοστατικές συνθήκες δόθηκε από τους Tomkiewitz et al.<sup>36</sup>. Ο μηχανισμός ηλεκτραπόθεσης περιεγράφηκε με όρους ανταγωνισμού μεταξύ χημικών αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό Se και στην ηλεκτροχημική αναγωγή του Se σε πολυσεληνίδιο. Ειδικότερα, φάνηκε πώς ο μηχανισμός ανάπτυξης του υμενίου είναι υπεύθυνος για την παρατηρούμενη μορφολογία ‘cauliflower’ (ανεξαρτήτως αν τα υμένα έχουν υποβληθεί σε διαδικασία ανόπτησης ή όχι), η οποία θεωρήθηκε ότι είναι κατάλληλη για ηλιακά κύτταρα υγρής επαφής λόγω του ότι μέσω αυτής παρέχεται μεγάλη «πραγματική» επιφάνεια.

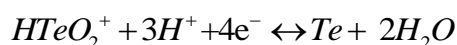
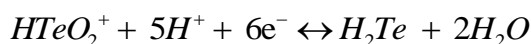
Γενικά, μπορούμε να πούμε ότι η τυπική μέθοδος της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης έχει αναπτυχθεί για να δώσει κατά βάση συμπαγή και συνεκτικά πολυκρυσταλλικά υμένα *n*-CdSe κυβικής δομής με καλά καθορισμένη στοιχειομετρία. Η λήψη αποθεμάτων μικτής ή καθαρά εξαγωνικής δομής με τη μέθοδο αυτή, προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση των υμενίων, έχει αποτελέσει βασικό αντικείμενο έρευνας και προσπάθειας της παρούσας διατριβής.

Στις σύγχρονες μελέτες, η καθοδική ηλεκτραπόθεση συχνά – συνδυαζόμενη, ενδεχομένως, και με άλλες τεχνικές – χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη ετεροεπαφών με το CdSe, όπως για παράδειγμα σε συστήματα CdS/CdSe<sup>37</sup> και CdSe/CdTe<sup>38</sup>. Τέλος, εκτός από τη τεχνολογία των λεπτών υμενίων, η μέθοδος της ηλεκτραπόθεσης έχει αξιοποιηθεί για την ανάπτυξη νανοδομών CdSe, π.χ. κβαντικών τελειών (quantum dots)<sup>39</sup> και νανοσυρμάτων (nanowires)<sup>40</sup>, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς, όπως σε ηλιακά κύτταρα (π.χ. τα Quantum Dot Sensitized Solar Cells - QDSSC), σε βιοαισθητήρες, σε διόδους laser, στη βιοϊατρική απεικόνιση κ.α.

### 3.2.4 Ηλεκτρολυτική απόθεση CdTe

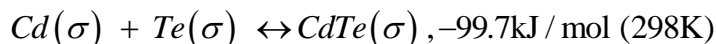
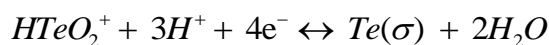
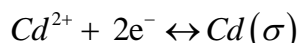
Η καθοδική ηλεκτραπόθεση του CdTe αρχικά διερευνήθηκε από τους Panicker et al.<sup>41</sup>, με την παρασκευή λεπτών υμενίων CdTe κυβικής δομής, *n*- και *p*- τύπου ημιαγωγιμότητας, από όξινο υδατικό λουτρό (*pH*=2.5-3, *θ*=20-90°C), το οποίο περιείχε περίσσεια CdSO<sub>4</sub> και ήταν κορεσμένο σε TeO<sub>2</sub>. Από τη συγκεκριμένη εργασία φάνηκε η δυνατότητα ανάπτυξης πολυκρυσταλλικών αποθεμάτων, σε ποτενσιοστατικό καθεστώς, με βελτιωμένες ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι Engelken και Van Doren<sup>42</sup>, χρησιμοποιώντας την κινητική Butler-Volmer, ανέπτυξαν ένα μοντέλο με βάση τη μελέτη της ηλεκτραπόθεσης CdTe από όξινο διάλυμα (pH=2.5) ιόντων  $Cd^{2+}$  και  $HTe^{(IV)}O_2^+$ . Το μοντέλο αυτό προσομοιάζει την ηλεκτραπόθεση στοιχειομετρικών ενώσεων  $M_1X_1$ , όπου M μέταλλο και X: Te, Se, As, Sb (και άλλα ημιμέταλλα) και, συγκεκριμένα, περιγράφει θεωρητικά την υποτασική απόθεση του καδμίου, υπολογίζοντας τις συνθήκες παρασκευής δειγμάτων ιδανικής στοιχειομετρίας. Η χημική ένωση CdTe προκύπτει ως αποτέλεσμα μιας ταχείας επιφανειακής δράσης στη στερεά φάση, μεταξύ των  $HTe^{(IV)}O_2^+$  που διαχέονται στην κάθοδο και των  $Cd^{2+}$ , που αποτίθενται υποτασικά. Οι πιθανοί μηχανισμοί αναγωγής των  $HTe^{(IV)}O_2^+$  περιγράφηκαν από τις ακόλουθες δράσεις:



Ο μηχανισμός αντίδρασης σε όξινα λουτρά τελλουρίου έχει αποτελέσει αντικείμενο σημαντικής συζήτησης στη βιβλιογραφία, κυρίως ως προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων ανταλλαγής σε οποιοδήποτε δυναμικό, την ταυτότητα των αναγόμενων ειδών, την έκταση αναγωγής, όπως, επίσης, και την πιθανότητα συνεισφοράς σε διάφορα επιφανειακά φαινόμενα. Επισημαίνεται ότι για τυπικά όξινα λουτρά η ηλεκτροκρυστάλλωση του CdTe διαφέρει σε κάποια σημεία από αυτήν του CdSe. Για το CdTe η έρευνα περιορίζεται, λόγω της μικρής διαλυτότητας του  $TeO_2$  και του μικρού εύρους δυναμικού, στο οποίο λαμβάνονται καλής ποιότητας αποθέματα CdTe (μερικές δεκάδες mV από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του καδμίου). Αντίθετα, η διαλυτότητα του  $SeO_2$  ή του  $H_2SeO_3$  είναι πολύ υψηλότερη και η ένωση του CdSe είναι εφικτό να ληφθεί σε ένα εύρος δυναμικού που μπορεί να είναι μεγαλύτερο των 200 mV.

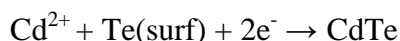
Γενικά, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>42</sup>, οι κύριες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κάθοδο κατά την ηλεκτρολυτική παρασκευή CdTe από όξινο διάλυμα  $CdSO_4$  και  $TeO_2$  είναι:



Οι Sella et al.<sup>43</sup> βρήκαν ότι ο σχηματισμός του CdTe δεν μπορεί να ελεγχθεί μόνο από τη διάχυση αλλά και από την προσρόφηση των ιόντων  $HTeO_2^+$ . Πρότειναν ότι η διαδικασία σχηματισμού του CdTe μπορεί να περιγραφεί από αντικατάσταση των προσροφημένων ιόντων  $HTeO_2^+$  από  $Cd^{2+}$  και περαιτέρω αναγωγή αυτών των ιόντων σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση σχηματισμού του CdTe μπορεί να συνεχίσει:



Οι Sella et al.<sup>43</sup> πραγματοποίησαν την έρευνα ηλεκτροαπόθεσης του CdTe σε διαλύματα που περιείχαν χαμηλή και παραπλήσια συγκέντρωση του ευγενούς (Te) και του λιγότερου ευγενούς (Cd) συστατικού και προσδιόρισαν την επίδραση της συγκέντρωσης των ιόντων

$\text{Cd}^{2+}$  στο μηχανισμό απόθεσης του  $\text{CdTe}$ . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για λόγο συγκεντρώσεων  $\text{Cd}^{2+}/\text{Te(IV)} < 10$  στο λουτρό παρατηρείται ο σχηματισμός  $\text{CdTe}$  με ένα μηχανισμό αναγωγής σε δύο στάδια και η συνολική διεργασία ελέγχεται από τον ανταγωνισμό μεταξύ των προσροφημένων στο καθοδικό υπόστρωμα χημικών ειδών, που συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ο τύπος νόθευσης του  $\text{CdTe}$  μπορεί να ελεγχθεί από το δυναμικό ηλεκτραπόθεσης. Οι Panicker et al.<sup>41</sup> ανέφεραν μια κρίσιμη τιμή του QRP (+340 mV έναντι του δυναμικού απόθεσης στοιχειακού καδμίου  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$ ), όπου σε αρνητικότερες τιμές αποτέθηκε  $n\text{-CdTe}$ , ενώ σε θετικότερες αποτέθηκε  $p\text{-CdTe}$ . Οι Kampmann et al.<sup>44</sup> διαπίστωσαν ότι ο σχηματισμός  $n\text{-CdTe}$  (σε υπόστρωμα  $\text{CdS}$ ) πραγματοποιείται μόνο σε δυναμικά απόθεσης πολύ κοντά στην τιμή έναρξης απόθεσης του  $\text{Cd}$  (συγκεκριμένα σε +5mV ως προς  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$ ). Σε θετικότερα δυναμικά παρατηρήθηκε εξάρτηση του τύπου αγωγιμότητας από το πάχος του υμενίου, καθώς το  $\text{CdTe}$  από  $n$ -τύπου στα αρχικά στάδια της απόθεσης, μετατρέπεται βαθμιαία σε  $p$ -τύπου μετά από ένα ορισμένο πάχος. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη συσσώρευση στοιχειακού  $\text{Te}$  στο απόθεμα μετά το σχηματισμό των πρώτων πυρήνων. Πιο συγκεκριμένα, στα θετικότερα δυναμικά η ενσωμάτωση ενδιάμεσων ατόμων  $\text{Te}$  ή κενών θέσεων  $\text{Cd}$  που λειτουργούν ως αποδέκτες, ενισχύεται, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό  $p\text{-CdTe}$ , ενώ στα πιο αρνητικά (αλλά θετικότερα του δυναμικού  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$ ), τα ενδιάμεσα άτομα  $\text{Cd}$  δρουν ως διπλά ιονισμένοι δότες, δημιουργώντας, έτσι,  $n$ -αγωγιμότητα. Οι δύο αυτές δράσεις είναι ανταγωνιστικές η μια ως προς την άλλη. Στην πράξη, έχει παρατηρηθεί ότι η ηλεκτραπόθεση  $p\text{-CdTe}$  από τυπικά όξινα λουτρά παρουσιάζει δυσκολίες και για το λόγο αυτό ακολουθείται θερμική κατεργασία προκειμένου να προκληθεί μετατροπή από  $n$ - σε  $p$ -τύπου αγωγιμότητα.

Τα καθοδικά φωτορρέυματα που παρατηρήθηκαν για το  $\text{CdTe}$  έχουν ερμηνευτεί ως ένδειξη αγωγιμότητας τύπου  $p$ <sup>45</sup>. Οι Sugimoto και Peter<sup>46</sup> διερεύνησαν την επίδραση του φωτισμού κατά την απόθεση του  $\text{CdTe}$ , χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα μονοκρυσταλλικό πυρίτιο  $n$ -τύπου, καθώς πάνω του μπορούν να αναπτυχθούν εξαιρετικά λεία και ομοιόμορφα υμένα  $\text{CdTe}$  (στις αρνητικές τιμές δυναμικού που χρησιμοποιούνται για την απόθεση του  $\text{CdTe}$ , το  $n\text{-Si}$  δεν παρουσιάζει φωτοεπίδραση, αφού βρίσκεται στην περιοχή συσσώρευσης). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο φωτισμός προκαλεί μια σύνθετη σειρά αντιδράσεων που μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη διαδικασία ηλεκτραπόθεσης. Η επίδραση στη μορφολογία και τη στοιχειομετρία του αποθέματος εξαρτώνται από τη σύνθεση του διαλύματος.

Παρά την υψηλή διαλυτότητα των ειδών  $\text{Te(IV)}$  σε αλκαλικά διαλύματα, η γνώση γύρω από τα χαρακτηριστικά ηλεκτραπόθεσης του  $\text{CdTe}$  από αλκαλικά μέσα είναι πιο περιορισμένη σε σχέση με αυτή που υπάρχει για τα όξινα υδατικά λουτρά. Βέβαια, προκειμένου να εκμεταλλευτούν τη μεγαλύτερη διαλυτότητα του  $\text{TeO}_2$ , έχουν γίνει προσπάθειες από ερευνητικές ομάδες με αλκαλικούς – υδατικούς και μη – ηλεκτρολύτες. Για παράδειγμα, οι Murase et al.<sup>47</sup> διερεύνησαν την απόθεση  $\text{CdTe}$  από αμμωνιακό υδατικό ηλεκτρολύτη που περιείχε  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{TeO}_2$  και ρυθμιστικό διάλυμα  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ( $\text{pH}=10.7$ ). Σε αυτό τον ηλεκτρολύτη, το  $\text{Cd(II)}$  και τα είδη  $\text{Te(IV)}$  διαλύονται ως ιόντα  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  και  $\text{TeO}_3^{2-}$ , αντίστοιχα. Σε κανονικές συνθήκες, τα υμένα  $\text{CdTe}$  που παρασκευάζονται – υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες – από αυτά τα διαλύματα περιέχουν περίσσεια  $\text{Cd}$ , η οποία οδηγεί σε δένδριτική ανάπτυξη. Ωστόσο, σε δυναμικά θετικότερα του δυναμικού αναγωγής, επιτεύχθηκε να κατασταλεί η συναπόθεση του στοιχειακού  $\text{Cd}$  και να παραχθούν



στοιχειομετρικά αποθέματα CdTe πάνω σε υποστρώματα επιχρυσωμένων φύλλων χαλκού, τα οποία παρουσίασαν επίπεδη και ομοιόμορφη μορφολογία. Όπως αναφέρθηκε και για την περίπτωση του CdSe, οι Skyllas-Kazacos<sup>30</sup> διερεύνησαν το TeCN ως πιθανή πηγή Te για την ηλεκτραπόθεση CdTe, καθώς θεώρησαν ότι αυτό το είδος είναι λιγότερο πιθανόν να οξειδώσει τα καθοδικά παραγόμενα ιόντα τελλουριδίου, σε σχέση με το TeO<sub>2</sub>. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό παρασκευάστηκε με διάλυση σκόνης Te σε συμπυκνωμένο υδατικό διάλυμα KCN και προσθήκη CdCl<sub>2</sub> και EDTA. Τα παραγόμενα αποθέματα εμφάνισαν ικανοποιητική στοιχειομετρία, καθώς ήταν απαλλαγμένα από περίσσεια Te. Σε άλλη εργασία οι Windheim et al.<sup>48</sup>, περιγράφουν την καθοδική ηλεκτροαπόθεση CdTe/Ti σε περιβάλλον φωτοηλεκτροχημικού κελιού, με διάλυμα ανθρακικού προπυλενίου, που περιέχει Cd(II) και τελλουριούχο τρι-*n*-βουτυλοφωσφίνη (BPT). Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής αποδόθηκε στη μεγάλη διαλυτότητα του BPT σε οργανικούς διαλύτες και τον μικρότερο αριθμό οξείδωσης του Te(II) σε σύγκριση με το TeO<sub>2</sub>. Ο φωτισμός της καθόδου κατά την απόθεση, εμποδίζει την ταχεία μείωση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης σε σταθερό δυναμικό και, σύμφωνα με τους ερευνητές, βελτιώνει τη μορφολογία και συνεκτικότητα των αποθεμάτων.

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα γύρω από την ηλεκτραπόθεση του CdTe, όπως και στην περίπτωση του CdSe, έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη ετεροεπαφών και πολυστρωματικών συστημάτων, με πιο συνηθισμένη την ετεροεπαφή CdS/CdTe<sup>49,50</sup>. Το CdTe, λόγω του υψηλού συντελεστή απορρόφησης και του μικρότερου μήκους διάχυσης των φορέων, έχει θεωρηθεί ένα από τα πολλά υποσχόμενα υλικά απορρόφησης για την ανάπτυξη πολυστρωματικών λεπτών υμενίων για εφαρμογή σε ηλιακά κελιά. Επιπλέον, πέρα από τη μορφή των λεπτών υμενίων, πλέον αξιοποιούνται διάφορες νανοδομές CdTe, όπως νανοράβδοι (nanorods) και νανοςύρματα (nanowires)<sup>51</sup>, νανοσωλήνες (nanotubes)<sup>52</sup> κ.α.

### 3.2.5 Ηλεκτρολυτική απόθεση Cd(Se,Te)

Το μικτό σύστημα CdSe<sub>x</sub>Te<sub>(1-x)</sub> ή Cd(Se,Te) μπορεί να παρασκευαστεί ηλεκτρολυτικά από όξινο διάλυμα που περιέχει Cd<sup>2+</sup>, TeO<sub>2</sub> και SeO<sub>2</sub>. Η τιμή του γραμμομοριακού κλάσματος *x* εξαρτάται από την αναλογία Te:Se και η μεταβολή του αλλάζει το εύρος της απαγορευμένης ζώνης του ημιαγωγού.

Οι Hodes et al.<sup>53</sup> παρασκεύασαν με ποτενσιοστατική καθοδική απόθεση τα συστήματα CdSe<sub>x</sub>Te<sub>(1-x)</sub> και CdSe από όξινα και αλκαλικά διαλύματα σε θερμοκρασίες 20-50°C, χρησιμοποιώντας ως πρόσθετα στον ηλεκτρολύτη επιφανειοδραστικές ουσίες (Triton X-100). Τα αποθέματα παρουσίαζαν κυβική δομή και υποβλήθηκαν σε ανόπτηση στους 600 °C (475 °C για το CdSe), ώστε να μεταβούν σε εξαγωνική δομή. Η βέλτιστη σύσταση του κράματος ήταν για *x*=0.65 (CdSe<sub>0.65</sub>Te<sub>0.35</sub>) και οι τυπικές τιμές των αποδόσεων που καταμετρήθηκαν σε PEC για τα υμένια αυτής της σύστασης ήταν περίπου 4-5%. Το ενεργειακό τους διάκενο προσδιορίστηκε στα 1.4 eV. Δεν διαπιστώθηκαν διαφορές στη φωτοηλεκτροχημική σταθερότητα των αποθεμάτων με διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Ωστόσο, σε παλαιότερη εργασία οι Hodes et al.<sup>54</sup> αναφέρουν για δείγματα CdSe<sub>x</sub>Te<sub>(1-x)</sub> και CdSe, που παρασκευάστηκαν με χημική μέθοδο, ότι τα εξαγωνικά συστήματα ήταν περισσότερο σταθερά στον ηλεκτρολύτη του PEC σε σχέση με τα κυβικά, γεγονός που αποδόθηκε στην μεγαλύτερη ισχύ των δεσμών του εξαγωνικού κρυστάλλου. Με τον ίδιο τρόπο έχουν παρασκευαστεί από όξινο ηλεκτρολύτη (*pH*= 2, 40-60°C) λεπτά υμένια CdSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub> με *E<sub>g</sub>*=1.55eV, τα οποία παρουσίασαν εξαγωνική δομή μετά από ανόπτηση στους 650°C, αλλά αυτή τη φορά δεν χρησιμοποιήθηκε κάποιος επιφανειοδραστικός

παράγοντας. Τα εν λόγω συστήματα εμφάνισαν μικρότερες φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις, σε σχέση με εκείνα που συντέθηκαν με Triton X-100<sup>55</sup>.

*Η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται στην καθοδική ηλεκτροπόθεση πολυκρυσταλλικών υμενίων CdSe και CdTe, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των υβριδικών συστημάτων. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα, κατά τα οποία στα υβρίδια χρησιμοποιήθηκε το μίκτο σύστημα Cd(Se,Te), προκειμένου να μελετηθεί η δυνατότητα μείωσης του ενεργειακού διακένου στα εν λόγω συστήματα και εν τέλει η επίδρασή του στις φωτοηλεκτροχημικές τους ιδιότητες. Για την ηλεκτροπόθεση του Cd(Se,Te) δεν χρησιμοποιήθηκε κάποια επιφανειοδραστική ουσία.*

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3

1. I.A. Μουμτζής, Δ.Π. Σάζου, *Ηλεκτροχημεία*, Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1992.
2. Ν.Σ. Σπυρέλλης, *Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1997.
3. Μ.Σ. Μπουρουσιάν, *Χημεία Στερεάς Κατάστασης*, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
4. C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, *Potential distribution at the surface of a ring-disk electrode*, J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol. **69** (1972) 737–740.
5. N. Ibl, *Some theoretical aspects of Pulse Electrolysis*, Surf. Technol. **10** (1980) 81–104.
6. M.R. Kalantary, D.R. Gabe, M.R. Goodenough, *Unipolar and bipolar pulsed current electrodeposition for PCB production*, J. Appl. Electrochem. **23** (1993) 231–240.
7. A.M. El-Sherik, U. Erb, *Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition*, J. Mater. Sci. **30** (1995) 5743–5749.
8. W. Kim, R. Weil, *Pulse plating effects in nickel electrodeposition*, Surf. Coatings Technol. **38** (1989) 289–298.
9. S. Yoshimura, S. Chida, E. Sato, N. Kubota, *Pulsed current of electrodeposition of palladium*, Met. Finish. **84** (1986) 39–42.
10. N. Ibl, J.C. Puipe, H. Angerer, *Electrocrystallization in pulse Electrolysis*, Surf. Technol. **6** (1978) 287–300.
11. Ρ. Κούτσικου, *Παλμική ηλεκτροαπόθεση και χαρακτηρισμός λεπτών φιλμ χαλκοπυριτικού CuInSe<sub>2</sub>*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα. (2016).
12. M. Wakaki, T. Shibuya, K. Kudo, *Cd (Cadmium)*, Phys. Prop. Data Opt. Mater. **1** (2020) 81–150.
13. P. Lide, ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 71st ed., CRC Press, 1990.
14. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., John Wiley & Sons, N.Y., 1981.
15. F.A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys (Second Supplement)*, Mc Graw Hill. (1969) 223–226.
16. C. Kittel, *Solid State Physics*, 5th ed., John Wiley & Sons Inc, 1979.
17. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, N.Y.1, 1963.
18. G.F. Fulop, R.M. Taylor, *Electrodeposition of Semiconductors*, Annu. Rev. Mater. Sci. **15** (1985) 197–210.
19. F.A. Kröger, *Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys or Compounds*, J. Electrochem. Soc. (1978) 2028–2034.
20. Μ.Σ. Μπουρουσιάν, *Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου-σεληνίου-τελλουρίου*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα. (1998).
21. T. Gruszecki, B. Holmström, *Preparation of thin films of polycrystalline CdSe for solar energy conversion I. A literature survey*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **31** (1993) 227–234.
22. E.I. Patsauskas, I.V. Yanitskii, A.I. Saudargaite, No, in: 10th Lith. Conf. Electrochem., Vilnius, 1968: p. 143.
23. G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, *Photoelectrochemical energy conversion and storage using polycrystalline chalcogenide electrodes*, Nature. **261** (1976) 403–404.
24. B. Miller, A. Heller, M. Robbins, S. Menezes, K.C. Chang, J. Thomson, *Solar Conversion Efficiency of Pressure Sintered Cadmium Selenide Liquid Junction Cells*, J. Electrochem. Soc. **124** (1977) 1019–1021.
25. A.S.N. Murthy, K.S. Reddy, *Photoelectrochemical studies on polycrystalline CdS (Chemical Bath Deposition) and CdSe (Chemical Bath and Electro Deposition) thin film electrodes*, J. Power Sources. **13** (1984) 159–167.
26. M. Skyllas-Kazacos, B. Miller, *Studies in Selenious Acid Reduction and CdSe Film Deposition*, J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 869–873.
27. G.J. Hiouston, J.F. McCann, D. Haneman, *Optimising the photoelectrochemical performance of electrodeposited CdSe semiconductor electrodes*, J. Electroanal. Chem. **134** (1982) 37–47.
28. S. Chandra, R.K. Pandey, *Photoelectrochemical cell for solar energy conversion using electrocodeposited CdSe films*, Phys. Status Solidi. **59** (1980) 787–794.
29. Z. Loizos, N. Spyrellis, *Electrochemical Synthesis of semiconducting CdSe Thin Films*, Thin Solid Films. **204** (1991) 139.
30. M. Skyllas-Kazacos, *Electrodeposition of CdSe and CdSe+CdTe thin films from cyanide solutions*, J. Electroanal. Chem. **148** (1983) 233–239.
31. M. Skyllas Kazacos, B. Miller, *Electrodeposition of CdSe Films from Selenosulfite Solution*, J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 2378–2381.
32. M. Concivera, A. Darkowski, B. Love, *Thin film CdSe Electrodeposited from Selenosulfate Solution*, J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol. **131** (1984) 2514–2517.
33. R.K. Pandey, R.B. Gore, A.J.N. Rooz, *Investigation of traps and minority-carrier diffusion length in n-CdSe films*, Appl. Phys. **20** (1987) 1059–1062.
34. R.K. Pandey, S.R. Kumar, A.J.N. Rooz, S. Chandra, *Photoelectrochemical and solar cell studies of n-*

- CdSe films grown by repeated electrodeposition cycles*, Thin Solid Films. **200** (1991) 1–9.
35. A.M. Kressin, V. V. Doan, J.D. Klein, M.J. Sailor, *Synthesis of Stoichiometric Cadmium Selenide Films via Sequential Monolayer Electrodeposition*, Chem. Mater. **3** (1991) 1015–1020.
  36. M. Tomkiewicz, I. Ling, W. Parsons, *Morphology, Properties, and Performance of Electrodeposited n-CdSe in Liquid Junction Solar Cells*, J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol. **129** (1982) 2016–2022.
  37. C. Lu, L. Zhang, Y. Zhang, S. Liu, G. Liu, *Fabrication of CdS/CdSe bilayer thin films by chemical bath deposition and electrodeposition, and their photoelectrochemical properties*, Appl. Surf. Sci. **319** (2014) 278–284.
  38. L. Tian, H. Yang, J. Ding, Q. Li, Y. Mu, Y. Zhang, *Synthesis of the wheat-like CdSe/CdTe thin film heterojunction and their photovoltaic applications*, Curr. Appl. Phys. **14** (2014) 881–885.
  39. Y. Golan, E. Ter-Ovanesyan, Y. Manassen, L. Margulis, G. Hodes, I. Rubinstein, E.G. Bithell, J.L. Hutchison, *Electrodeposited quantum dots IV. Epitaxial short-range order in amorphous semiconductor nanostructures*, Surf. Sci. **350** (1996) 277–284.
  40. J. Mallet, I. Kante, P. Fricoteaux, M. Molinari, M. Troyon, *Temperature and pH influences on the structural and the emission properties of electrodeposited CdSe nanowires*, J. Solid State Electrochem. **16** (2012) 1041–1047.
  41. M.P.R. Panicker, M. Knaster, F.A. Kröger, *Cathodic Deposition of CdTe from Aqueous Electrolytes*, J. Electrochem. Soc. **125** (1978) 566.
  42. R.D. Engelken, T.P. Van Doren, *Ionic Electrodeposition of II–VI and III–V Compounds I*, J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 2904.
  43. C. Sella, P. Boncorps, J. Vedel, *The Electrodeposition Mechanism of CdTe from Acidic Aqueous Solutions*, J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 2043–2047.
  44. A. Kampmann, P. Cowache, J. Vedel, D. Lincot, *Investigation on the optical, photoelectrochemical and structural properties of as-deposited CdTe*, J. Electroanal. Chem. **387** (1995) 53–64.
  45. K.K. Mishra, K. Rajeshwar, *A re-examination of the mechanisms of electrodeposition of CdX and ZnX (X = Se, Te) semiconductors by the cyclic photovoltammetric technique*, J. Electroanal. Chem. **273** (1989) 169–182.
  46. Y. Sugimoto, L.M. Peter, *Photoeffects during cathodic electrodeposition of CdTe*, J. Electroanal. Chem. **386** (1995) 183–188.
  47. K. Murase, H. Uchida, T. Hirato, Y. Awakura, *Electrodeposition of CdTe Films from Ammoniacal Alkaline Aqueous Solution at Low Cathodic Overpotentials*, J. Electrochem. Soc. **146** (1999) 531–536.
  48. J. Von Windheim, A. Darkowski, M. Cocivera, *Photoelectrochemical Deposition and Properties of Thin-Film Cadmium Telluride.*, Can. J. Phys. **65** (1987) 1053–1059.
  49. D.G. Diso, F. Fauzi, O.K. Echendu, O.I. Olusola, I.M. Dharmadasa, *Optimisation of CdTe electrodeposition voltage for development of CdS/CdTe solar cells*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **27** (2016) 12464–12472.
  50. F. Majid, A. Malik, S. Ata, Z. Hussain, I. Bibi, M. Iqbal, M. Rafay, H. Rizvi, *Structural and optical properties of multilayer heterostructure of CdTe/CdSe thin films*, Zeitschrift Fur Phys. Chemie. **233** (2019) 1215–1231.
  51. G. She, T. Cai, T. Cai, L. Mu, W. Shi, W. Shi, *Template-free electrochemical synthesis of Cd/CdTe core/shell nanowires and CdTe nanotubes*, CrystEngComm. **22** (2020) 4301–4305.
  52. W.P.R. Liyanage, M. Nath, *CdS-CdTe heterojunction nanotube arrays for efficient solar energy conversion*, J. Mater. Chem. A. **4** (2016) 14637–14648.
  53. G. Hodes, J. Manassen, S. Neagu, D. Cahen, Y. Mirovsky, *Electroplated cadmium chalcogenide layers: Characterization and use in photoelectrochemical solar cells*, Thin Solid Films. **90** (1982) 433–438.
  54. G. Hodes, J. Manassen, *Effect of photoelectrode crystal structure on output stability of Cd(Se,Te)/polysulfide photoelectrochemical cells*, J. Am. Chem. Soc. **102** (18) (1980) 5962–5964.
  55. R.N. Bhattacharya, *Electrodeposited CdSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub>: Photoelectrochemical solar cells*, J. Appl. Electrochem. **16** (1986) 168–174.



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**  
**ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ**  
**(ΑΝΟΡΓΑΝΟΙ-ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ)**  
**ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ**

4.1 Γενικά για τους υβριδικούς ημιαγωγούς .....	69
4.2 Παραδείγματα υβριδικών συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd.	71
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4 .....	74

## 4.1 Γενικά για τους υβριδικούς ημιαγωγούς

Η σύγχρονη έρευνα στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και πιο συγκεκριμένα όσον αφορά στη βελτίωση των φ/β στοιχείων, έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη νέων υλικών για την αντικατάσταση των άκαμπτων ηλιακών συστημάτων και τη μείωση του κόστους κατασκευής τους, ώστε να γίνουν πιο προσιτά. Όπως αναφέρθηκε στην §1.6 του Κεφαλαίου 1, οι οργανικοί ημιαγωγοί (όπως συζευγμένα πολυμερή, μικρά μόρια, παράγωγα φουλερενίου και νανοσωλήνες άνθρακα) έχουν θεωρηθεί ως πολλά υποσχόμενα υλικά που μπορούν να αξιοποιηθούν προς αυτή την κατεύθυνση, καθώς χαρακτηρίζονται από ιδιότητες, όπως υψηλούς συντελεστές απορρόφησης, κατάλληλη μηχανική ευελιξία, χαμηλή θερμοκρασία επεξεργασίας (που συνεπάγεται μειωμένο κόστος κατασκευής) κ.α. Επιπλέον, στα οργανικά/πολυμερή φ/β στοιχεία το γυάλινο υπόστρωμα μπορεί να αντικατασταθεί με ένα εύκαμπτο πλαστικό υπόστρωμα, δημιουργώντας εύκαμπτα φ/β πλαίσια επιθυμητού σχήματος<sup>1</sup>. Ωστόσο, οι χαμηλές αποδόσεις μετατροπής των οργανικών φ/β – προερχόμενες από τη χαμηλή τους απορρόφηση στην περιοχή του ερυθρού και τη φτωχή τους ικανότητα να δημιουργούν και να διαχωρίζουν φορείς – σε συνδυασμό με τη μικρή σταθερότητα που παρουσιάζουν στις περιβαλλοντικές συνθήκες, αποτελούν σημαντικά εμπόδια για την εμπορική τους ανάπτυξη.

Για την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων έχουν προταθεί διάφορες προσεγγίσεις, όπως είναι η ανάπτυξη μια νέας κατηγορίας υλικών, που ονομάζονται **υβριδικοί ημιαγωγοί** και προκύπτουν από το συνδυασμό οργανικών και ανόργανων ενώσεων σε μια ενιαία δομή. Η ενσωμάτωση αυτή μπορεί να οδηγήσει σε διαφοροποίηση, ενίσχυση ή συνδυασμό χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των μεμονωμένων ενώσεων και, κατά συνέπεια, σε εντελώς τροποποιημένες φυσικοχημικές ιδιότητες και λειτουργικότητα στο τελικό σύστημα. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η κατηγοριοποίηση που πρότειναν οι Ong et al.<sup>2</sup> για τα υβριδικά συστήματα που βρίσκουν εφαρμογή σε ηλιακά κελιά.



Σχήμα 4.1: Κατηγοριοποίηση υβριδικών ηλιακών κελιών<sup>2</sup>.

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.1, τα υβριδικά συστήματα με ανόργανους ημιαγωγούς (π.χ. IV, III-V, II-VI) και οργανικές ενώσεις (π.χ. πολυμερή, oligομερή, μικρά μόρια, νανοσωλήνες άνθρακα, φουλερενικά παράγωγα κ.α.), αποτελούν μια σημαντική κατηγορία που δίνει τη δυνατότητα πολλών συνδυασμών. Οι ανόργανοι ημιαγωγοί μπορούν να αξιοποιούνται είτε με τη δομή επίπεδης επιφάνειας, όπως είναι τα λεπτά υμένια (thin films), είτε με τη μορφή νανοδομών, όπως οι κβαντικές τελείες, οι νανοσωλήνες, τα νανοσύρματα και οι νανοράβδοι<sup>2</sup>. Συνηθέστερα, η δομή των υβριδικών συστημάτων μπορεί να προκύψει είτε με την εναλλαγή ανόργανων και οργανικών στρωμάτων στοιβαγμένων το ένα πάνω στο άλλο, είτε με μίγματα (blends) που περιλαμβάνουν ένα ή δύο οργανικά υλικά και ανόργανες νανοδομές<sup>1</sup>.

Αναφέρεται ότι τα νανο-φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι μια νέα τεχνολογία φωτοβολταϊκών στοιχείων, που βρίσκεται ακόμα σε ερευνητικό επίπεδο, και η εφαρμογή της δύναται να μειώσει διάφορους περιορισμούς και εμπόδια που εμφανιζόντουσαν στις προηγούμενες τεχνολογίες, βελτιώνοντας σημαντικά τη σχέση αποδοτικότητας-κόστους. Τα υλικά νανοκλίμακας έχουν τη δυνατότητα να ελέγχουν το ενεργειακό διάκενο (band-gap engineering), βελτιώνοντας, έτσι, τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του φ/β στοιχείου, να ενισχύουν το μήκος της αποτελεσματικής οπτικής διαδρομής των φωτονίων και να μειώνουν σημαντικά την πιθανότητα επανασύνδεσης των ελεύθερων φορέων. Επιπλέον, η αξιοποίηση των νανοϋλικών συνεισφέρει στην ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του συστήματος, μειώνει την ποσότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται και οι κατασκευές που προκύπτουν είναι ελαφρύτερες σε βάρος και έχουν μικρότερο κόστος. Κάποια από τα πιο γνωστά νανο-φωτοβολταϊκά είναι<sup>3,4</sup>:

- Quantum dot solar cells QDSCs: φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών τελειών/κουκίδων
- Carbon nanotubes-based solar cells CNTs: φωτοβολταϊκά στοιχεία βασισμένα σε νανοσωλήνες άνθρακα
- Quantum well solar cells QWSCs: φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών πηγαδιών
- Nanowire solar cells: φωτοβολταϊκά στοιχεία νανοσυρμάτων κ.α.

Τα φ/β στοιχεία, ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες (Dye Sensitized Solar Cells-DSSCs), είναι ίσως η περισσότερο μελετημένη κατηγορία υβριδικών ηλιακών κελιών. Τα DSSCs αποτελούνται από νανοπορώδη οξειδία μετάλλου (συνήθως  $\text{TiO}_2$ ), στα οποία έχουν παρεισφρήσει τα ευαισθητοποιημένα μόρια της χρωστικής (π.χ. σταθερό ρουθίνιο ( $\text{Ru} \text{ 11}$ )), και σχηματίζεται μια υγρή επαφή<sup>5</sup>. Η απορρόφηση φωτονίων από τη χρωστική έχει ως αποτέλεσμα τη γρήγορη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο μεταλλικό οξείδιο και, ακολούθως, τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο (π.χ.  $\text{SnO}_2$ ). Αντίστοιχα, ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον ηλεκτρολύτη στη χρωστική. Η ενίσχυση της απόδοσης μετατροπής που παρατηρείται σε αυτού του τύπου τα κελιά, οφείλεται στην υψηλή κινητικότητα των ιόντων στον υγρό ηλεκτρολύτη, τα οποία αντισταθμίζουν γρήγορα τις αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των φωτοεπαγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και, έτσι, ελαχιστοποιείται η διαδικασία επανασύνδεσης στη διεπαφή. Οι αποδόσεις των DSSCs που βασίζονται σε υγρούς ηλεκτρολύτες έχουν ξεπεράσει το 10%. Ωστόσο, η διαρροή και η εξάτμιση του υγρού ηλεκτρολύτη δημιουργεί δυσκολίες στη μακροπρόθεσμη φωτοχημική σταθερότητα της φ/β συσκευής. Για να ξεπεραστούν αυτά τα φαινόμενα έχουν ήδη αρχίσει να αξιοποιούνται ηλεκτρολύτες πηκτές (gel), στερεάς φάσης, ιοντικοί υγροί ηλεκτρολύτες (ionic liquid) ή οργανικοί ημιαγωγοί τύπου-p ως ηλεκτρολύτες<sup>6</sup>.

Άλλες κατηγορίες υβριδικών ημιαγωγών προκύπτουν από:

- μήτρες που προέρχονται από οξειδία μετάλλου (π.χ.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ), στις οποίες ενσωματώνονται συζευγμένα πολυμερή
- μίγματα ημιαγωγίων νανοδομών με συζευγμένα πολυμερή.

Επισημαίνεται ότι οι υβριδικοί ημιαγωγοί, εκτός των στερεών φ/β και φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων, βρίσκουν εφαρμογή σε πολλά επιστημονικά και τεχνολογικά πεδία, όπως για παράδειγμα στην οπτοηλεκτρονική, όπου αξιοποιούνται για την κατασκευή διόδων εκπομπής φωτός (Light-Emitting diodes – LEDs), φωτοανιχνευτών, φωτοαισθητήρων, τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistor- FET) κ.α.

Στην υποενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται παραδείγματα υβριδικών ημιαγωγίων συστημάτων με βάση το CdSe και το CdTe, τα οποία έχουν αναπτυχθεί σε ερευνητικό επίπεδο με διάφορους τρόπους.

## 4.2 Παραδείγματα υβριδικών συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd

Αδιαμφισβήτητα, από τα χαλκογενή του Cd, το CdSe χρησιμοποιείται συχνότερα για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων με διάφορες τεχνικές, με πολύ σημαντική εφαρμογή την κατασκευή υβριδικών ηλιακών κυττάρων. Παρακάτω αναφέρονται κάποια ενδεικτικά παραδείγματα.

Μια συνήθης προσέγγιση για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe είναι η αξιοποίηση κάποιου πολυμερικού στρώματος. Ενδεικτικά, οι Chartier et al.<sup>7</sup> παρουσίασαν την ηλεκτραπόθεση πολύ-3(μεθυλοθειοφαινίου) (PMeT), που είναι ένα οργανικό αγωγίο πολυμερές, σε πολυκρυσταλλικά στρώματα CdSe, τα οποία αποτέθηκαν από χημικό λουτρό (Chemical Bath Deposition -CBD) πάνω σε υπόστρωμα ITO (indium tin oxide). Το υπόστρωμα δέχθηκε μια προεπεξεργασία με δυναμικό στην UPD περιοχή του ζεύγους  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ , κατά την οποία άτομα Cd δημιουργούν κέντρα πυρήνων για την ανάπτυξη του στρώματος CdSe, ενισχύοντας, έτσι, την προσκόλλησή του στο υπόστρωμα και επιτρέποντας την ηλεκτροχημική εναπόθεση του PMeT χωρίς καταπόνηση του υμενίου CdSe από τον ηλεκτρολύτη. Ωστόσο, η απόδοση του συγκεκριμένου συστήματος ήταν σχετικά μικρή και αξιολογήθηκε στο 1.3%. Οι Sène et al.<sup>8</sup> επίσης παρουσίασαν την ανάπτυξη υβριδικών φωτοβολταϊκών δομών με απόθεση λεπτών υμενίων CdSe – με την τεχνική εναπόθεσης από χημικό λουτρό (CBD) – πάνω σε PMeT. Επειδή το PMeT μπορεί να είναι είτε ένας ημιαγωγός τύπου *p* είτε ένας οιονει μεταλλικός αγωγός, και το CdSe να είναι ένας ημιαγωγός τύπου-*n*, με την εναπόθεση CdSe πάνω σε PMeT φτιάχτηκε μια *p-n* επαφή, ενώ με τον ηλεκτροπολυμερισμό PMeT πάνω σε απόθεμα CdSe φτιάχτηκε μια επαφή τύπου Schottky. Οι αποδόσεις των δύο αυτών διόδων βελτιώθηκαν, όταν η απόθεση του CdSe από το χημικό λουτρό έγινε παρουσία πυριτικού βολφραμικού οξέος (STA), και στην περίπτωση της επαφής Schottky έφτασε το 2.7%.

Στην ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe, εκτός από πολυμερή, έχουν αξιοποιηθεί διάφορες δομές άνθρακα, όπως είναι το φουλερένιο, το γραφένιο και παράγωγά τους. Για παράδειγμα, οι Babkair et al.<sup>9</sup> παρουσίασαν τη σύνθεση ενός υβριδικού υλικού δέκτη που αποτελούνταν από CdSe και οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide, GO), τροποποιημένο με αμινομάδες (Functionalized GO, *f*-GO). Για τη δημιουργία του υβριδίου *f*-GCdSe, αρχικά συντέθηκε το *f*-GO, το οποίο αποτέλεσε τη μήτρα, στην οποία, εν συνεχεία, αναπτύχθηκαν νανοκρύσταλλοι CdSe. Προκειμένου να γίνει κατανοητή η διαδικασία δημιουργίας και μεταφοράς των φορέων σε διεπιφάνεια δότη/δέκτη, δημιουργήθηκε ένα



σύστημα λεπτών υμενίων P3HT/f-GCdSe, στο οποίο πραγματοποιήθηκαν μελέτες φωτοφωταύγειας και φασματοσκοπίας απορρόφησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή οπτική πυκνότητα και μεγάλο χρόνο ζωής των ελεύθερων φορέων, υποδεικνύοντας ότι το f-GCdSe είναι ένας εξαιρετικός δέκτης ηλεκτρονίων για οργανικές φ/β συσκευές.

Εκτός από την ανάπτυξη λεπτών υμενίων, η σύγχρονη πειραματική έρευνα προκειμένου να ξεπεράσει τα ζητήματα χαμηλής απόδοσης μετατροπής, επικεντρώνεται στην αξιοποίηση διάφορων νανοδομών του CdSe για τη δημιουργία βελτιωμένων υβριδικών συστημάτων, με τις κβαντικές τελείες (QDs) να αποτελούν την πλέον συνήθη νανοδομή που χρησιμοποιείται. Η λογική που ακολουθείται συνήθως είναι να ενσωματώνονται κολλοειδείς νανοδομές του CdSe σε μια πολυμερική μήτρα, όπως P3HT<sup>10,11</sup> (συχνότερα), PCDTBT<sup>12</sup> ή PCPDTBT<sup>13,14</sup>. Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση των υβριδικών ηλιακών κελιών που βασίζονται σε νανοδομές CdSe, γίνεται προσπάθεια αντικατάστασης των προσδετών (ligands) που προέρχονται από τη σύνθεση των κολλοειδών δομών του ημιαγωγού (και συνήθως παρουσιάζουν μονωτική συμπεριφορά), με άλλα μικρότερα μόρια όπως πυριδίνες, αμίνες, θειόλες κλπ., ώστε να ενισχυθεί η μεταφορά φορτίου<sup>15-17</sup>.

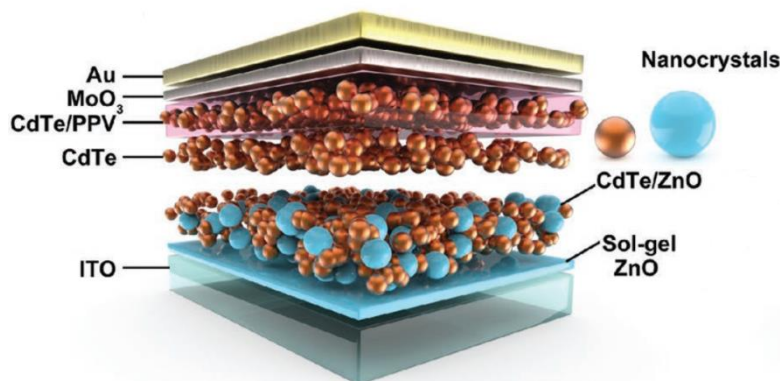
Όπως ήδη αναφέρθηκε, εκτός από τη χρήση συζευγμένων πολυμερών, οι νανοδομές CdSe έχουν συνδυαστεί με φουλερενικά παράγωγα για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων. Ενδεικτικά οι Bang et al.<sup>18</sup> εισήγαγαν τη σύνθεση ενός σύνθετου υλικού που αποτελούνταν από CdSe QDs, χημικά συνδεδεμένες με μόρια φουλερενίου (C<sub>60</sub>), τα οποία ήταν τροποποιημένα με θειόλη. Διαπιστώθηκε ότι η μεταφορά των ηλεκτρονίων γίνεται από τις QDs προς τα μόρια C<sub>60</sub> και η κινητική μεταφοράς του φορτίου είναι άμεσα εξαρτώμενη από το μέγεθος των QDs. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερο ήταν το μέγεθος των QDs, τόσο μεγαλύτερο ήταν το παραγόμενο φωτόρρευμα.

Στην περίπτωση του CdTe, η πειραματική έρευνα γύρω από τα λεπτά υμένια επικεντρώνεται περισσότερο στην ανάπτυξη ετεροεπαφών με άλλους ανόργανους ημιαγωγούς και στον τύπο νόθευσης του CdTe. Ωστόσο, το CdTe έχει επίσης γίνει μια ελκυστική επιλογή για την ανάπτυξη υβριδικών φ/β κελιών, κυρίως με βάση τις κολλοειδείς νανοδομές του. Τα συζευγμένα πολυμερή PPV, MEH-PPV, PNV, P3HT είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα ως πολυμερική μήτρα για την ενσωμάτωση των νανοδομών CdTe.

Οι Fan et al.<sup>21</sup> ανέπτυξαν ένα υβριδικό σύστημα με βάση νανοκρυστάλλους CdTe (μέγεθος 3 nm) και PNV. Ωστόσο, χρησιμοποιώντας τη βέλτιστη αναλογία μεταξύ των νανοκρυστάλλων PNV και CdTe (1:18), το αποτέλεσμα της απόδοσης του κελιού ήταν μόλις 0.86%. Οι Yao et al.<sup>22</sup> ανέμιξαν νανοκρυστάλλους CdTe (3.32 nm) με P3HT (2.09 nm), προκειμένου να ληφθεί ένα σύνθετο στρώμα, το οποίο αποτέλεσε το ενεργό στρώμα φ/β κελιού. Το συγκεκριμένο σύστημα περιλάμβανε επίσης ένα συμπληρωματικό στρώμα νανοκρυστάλλων CdTe. Η καλύτερη απόδοση κελιού (4.32%) καταγράφηκε για τη δομή που βασίστηκε στο ενεργό στρώμα με αναλογία δότη-δέκτη 1:24 και θερμική επεξεργασία στους 265°C (αν και ο χρόνος ανόπτησης περιορίστηκε πολύ εξαιτίας της παρουσίας του πολυμερούς).

Πιο πρόσφατα, οι Chen et al.<sup>23</sup> χρησιμοποίησαν νανοκρυστάλλους CdTe (18 nm), νανοκρυστάλλους ZnO (35 nm) και PPV στην ανάπτυξη φ/β κελιών με μια αρχιτεκτονική διπλής όψης (Σχήμα 4.2). Το στρώμα CdTe βρισκόταν ταυτόχρονα μεταξύ στρώματος ZnO:CdTe (αύξηση της ικανότητας εξαγωγής ηλεκτρονίων) και στρώματος CdTe:PPV (αύξηση της ικανότητας εξαγωγής οπών), σε μια δομή τύπου “sandwich”. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε ένα συμπληρωματικό στρώμα ZnO, που δείχνει καλύτερη διαπερατότητα και υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, ώστε να συμβάλλει στην παραγωγή και μεταφορά

των φορέων φορτίου. Το σύστημα έδωσε απόδοση 6.51%, καθώς με τη συγκεκριμένη διάταξη αυξήθηκε το πλάτος της περιοχής εξάντλησης και η διάρκεια ζωής των φορέων, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απορρόφησης του φωτός.



**Σχήμα 4.2:** Αρχιτεκτονική του συστήματος που περιγράφηκε από τους Chen et al.<sup>23</sup>.

Πρέπει να τονιστεί ότι η βιβλιογραφική ανασκόπηση γύρω από τη χρήση του CdSe και του CdTe, είτε μεμονωμένα είτε μαζί με άλλους ανόργανους ημιαγωγούς (π.χ. CdS, ZnO κ.α.<sup>19,20</sup>), για το σχηματισμό υβριδικών νανοσυστημάτων δεν μπορεί να περιοριστεί στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διατριβής, καθώς, υπάρχει πληθώρα ερευνητικών εργασιών που ασχολούνται με τα υλικά αυτά. Ωστόσο, παρά τη μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα, η ανάγκη επίτευξης όλο και μεγαλύτερων αποδόσεων μετατροπής εξακολουθεί να βρίσκεται στο προσκήνιο και να γίνονται προσπάθειες προς την κατεύθυνση αυτή.

Η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται στο σχεδιασμό, την ανάπτυξη και το χαρακτηρισμό νέων υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγικών συστημάτων με βάση πολυκρυσταλλικά λεπτά υμένια CdSe και CdTe (με μέγεθος κρυσταλλιτών στην νανοκλίμακα), αξιοποιώντας μια σειρά από διαφορετικά οργανικά μόρια, προκειμένου να μελετηθεί η επίδρασή τους στις ιδιότητες του τελικού συστήματος. Στην ανάλυση που γίνεται στα επόμενα κεφάλαια, φαίνεται πώς ο αμοιβαίος συνδυασμός των ιδιοτήτων των επιμέρους υλικών της υβριδικής δομής μπορεί να προσδώσει νέα χαρακτηριστικά στο τελικό σύστημα, τα οποία δεν παρατηρούνται απαραίτητα στα αρχικά συστατικά. Η ανάπτυξη αυτών των νέων συστημάτων είναι μια διαδικασία που εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, όπως είναι οι παράμετροι ηλεκτρόλυσης, το πάχος των υμενίων, η δομή και το είδος των οργανικών μορίων κ.α. Επομένως, εξαιτίας αυτής της πολυπλοκότητας, δεν είναι εύκολο να προβλεφθεί πάντα η συμπεριφορά του τελικού συστήματος και είναι χαρακτηριστικό ότι η υβριδοποίηση δεν οδηγεί πάντα σε βελτιωμένα υλικά, καθώς υπήρξαν και περιπτώσεις που παρατηρήθηκε υποβάθμιση του ημιαγωγικού χαρακτήρα των χαλκογενών του Cd. Για το λόγο αυτό, στη συγκεκριμένη μελέτη έχει γίνει προσπάθεια να ελεγχθούν όσο το δυνατό περισσότερες πειραματικές παράμετροι, προκειμένου να αποδοθεί όσο το δυνατόν πιο ολοκληρωμένα η συμπεριφορά των εξεταζόμενων συστημάτων.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4

1. M. Socol, *Hybrid Nanocomposite Thin Films for Photovoltaic Applications : A Review*, *Nanomaterials*. **11** (2021) 1117.
2. P.L. Ong, I.A. Levitsky, *Organic / IV, III-V semiconductor hybrid solar cells*, *Energies*. **3** (2010) 313–334.
3. V. V. Tyagi, N.A.A. Rahim, N.A. Rahim, J.A.L. Selvaraj, *Progress in solar PV technology: Research and achievement*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **20** (2013) 443–461.
4. T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, *Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects*, *Sol. Energy*. **85** (2011) 1580–1608.
5. M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells*, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **4** (2003) 145–153.
6. M. Wang, S.J. Moon, M. Xu, K. Chittibabu, P. Wang, N. Le Cevey-Ha, R. Humphry-Baker, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Efficient and stable solid-state dye-sensitized solar cells based on a high-molar-extinction-coefficient sensitizer*, *Small*. **6** (2010) 319–324.
7. P. Chartier, H.N. Conga, C. Sene, *Hybrid organic-inorganic photovoltaic junctions: Case of the all thin-film CdSe/poly(3-methylthiophene) junction*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **52** (1998) 413–421.
8. C. Sène, H.N. Cong, M. Dieng, P. Chartier, *Hybrid photovoltaic structures based on polymer/chemically grown cadmium selenide films: Effect of silicotungstic acid on the junction properties*, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000) 1541–1553.
9. S.S. Babkair, A. Azam, K. Singh, S.K. Dhawan, M.T. Khan, *Synthesis and optoelectrical properties of f-graphene/cadmium selenide hybrid system*, *J. Nanophotonics*. **9** (2015) 093048.
10. J.E. Brandenburg, X. Jin, M. Kruszynska, J. Ohland, J. Kolny-Olesiak, I. Riedel, H. Borchert, J. Parisi, *Influence of particle size in hybrid solar cells composed of CdSe nanocrystals and poly(3-hexylthiophene)*, *J. Appl. Phys.* **110** (2011).
11. M.J. Greaney, S. Das, D.H. Webber, S.E. Bradforth, R.L. Brutchey, *Improving open circuit potential in hybrid P3HT: CdSe bulk heterojunction solar cells via colloidal tert-butylthiol ligand exchange*, *ACS Nano*. **6** (2012) 4222–4230.
12. J.Y. Lek, L. Xi, B.E. Kardynal, L.H. Wong, Y.M. Lam, *Understanding the effect of surface chemistry on charge generation and transport in poly(3-hexylthiophene)/CdSe hybrid solar cells*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **3** (2011) 287–292.
13. Y. Zhou, M. Eck, C. Veit, B. Zimmermann, F. Rauscher, P. Niyamakom, S. Yilmaz, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, M. Krüger, *Efficiency enhancement for bulk-heterojunction hybrid solar cells based on acid treated CdSe quantum dots and low bandgap polymer PCPDTBT*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **95** (2011) 1232–1237.
14. K.F. Jeltsch, M. Schädel, J.B. Bonekamp, P. Niyamakom, F. Rauscher, H.W.A. Lademann, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, K. Meerholz, *Efficiency enhanced hybrid solar cells using a blend of quantum dots and nanorods*, *Adv. Funct. Mater.* **22** (2012) 397–404.
15. N. Radychev, I. Lokteva, F. Witt, J. Kolny-Olesiak, H. Borchert, J. Parisi, *Physical origin of the impact of different nanocrystal surface modifications on the performance of CdSe/P3HT hybrid solar cells*, *J. Phys. Chem. C*. **115** (2011) 14111–14122.
16. S. Kwon, H.C. Moon, K.G. Lim, D. Bae, S. Jang, J. Shin, J. Park, T.W. Lee, J.K. Kim, *Improvement of power conversion efficiency of P3HT:CdSe hybrid solar cells by enhanced interconnection of CdSe nanorods via decomposable selenourea*, *J. Mater. Chem. A*. **1** (2013) 2401–2405.
17. W. Fu, L. Wang, Y. Zhang, R. Ma, L. Zuo, J. Mai, T.K. Lau, S. Du, X. Lu, M. Shi, H. Li, H. Chen, *Improving polymer/nanocrystal hybrid solar cell performance via tuning ligand orientation at CdSe quantum dot surface*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **6** (2014) 19154–19160.
18. J.H. Bang, P. V. Kamat, *CdSe quantum dot-fullerene hybrid nanocomposite for solar energy conversion: Electron transfer and photoelectrochemistry*, *ACS Nano*. **5** (2011) 9421–9427.
19. N. V. Tkachenko, *Effect of the Donor/Acceptor Size on the Rate of Photo-Induced Electron Transfer*, *Photochem.* **2** (2022) 918–931.
20. L. Qian, J. Yang, R. Zhou, A. Tang, Y. Zheng, T.K. Tseng, D. Bera, J. Xue, P.H. Holloway, *Hybrid polymer-CdSe solar cells with a ZnO nanoparticle buffer layer for improved efficiency and lifetime*, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 3814–3817.
21. Z. Fan, H. Zhang, W. Yu, Z. Xing, H. Wei, Q. Dong, W. Tian, B. Yang, *Aqueous-solution-processed hybrid solar cells from poly(1,4-naphthalenevinylene) and CdTe nanocrystals*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **3** (2011) 2919–2923.
22. S. Yao, Z. Chen, F. Li, B. Xu, J. Song, L. Yan, G. Jin, S. Wen, C. Wang, B. Yang, W. Tian, *High-efficiency aqueous-solution-processed hybrid solar cells based on P3HT Dots and CdTe nanocrystals*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **7** (2015) 7146–7152.
23. N.N. Chen, G. Jin, L.J. Wang, H.N. Sun, Q. Sen Zeng, B. Yang, H.Z. Sun, *Highly Efficient Aqueous-Processed Hybrid Solar Cells: Control Depletion Region and Improve Carrier Extraction*, *Adv. Energy Mater.* **9** (2019) 1–7.



<b>5.1 Ηλεκτροχημικά συστήματα - Σύστημα τριών ηλεκτροδίων .....</b>	<b>76</b>
<b>5.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας .....</b>	<b>77</b>
5.2.1 Ανάπτυξη ανόργανου ημιαγωγού με τη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης .....	79
5.2.2 Ανάπτυξη υβριδικού (ανόργανου-οργανικού) συστήματος .....	83
5.2.2.1 Μέθοδος ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης .....	83
5.2.2.2 Μέθοδος εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων – εναπόθεση οργανικού τμήματος με την τεχνική «spin coating» .....	87
<b>5.3 Ηλεκτρόδια εργασίας.....</b>	<b>90</b>
5.3.1 Μεταλλικά ηλεκτρόδια τιτανίου .....	90
5.3.2 Παθητικότητα τιτανίου .....	91
5.3.3 Προετοιμασία ηλεκτροδίων τιτανίου.....	91
5.3.4 Κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός υποστρώματος Ti .....	92
<b>5.4 Χαρακτηρισμός αποθεμάτων.....</b>	<b>93</b>
5.4.1 Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD) .....	94
5.4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) .....	102
5.4.3 Φασματοσκοπία μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (EDS) .....	105
5.4.4 Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης φωτός .....	105
<b>5.5 Εκτίμηση φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης - Διάταξη PEC .....</b>	<b>107</b>
<b>Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5 .....</b>	<b>113</b>

## 5.1 Ηλεκτροχημικά συστήματα - Σύστημα τριών ηλεκτροδίων

Η κινητική συμπεριφορά των ηλεκτροχημικών συστημάτων επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους, οι οποίες μπορούν να οριοθετηθούν με βάση το τμήμα της ηλεκτρονικής διάταξης που εκδηλώνεται η επίδρασή τους. Μια τυπική διάκριση των παραμέτρων αυτών παρουσιάζεται στον πίνακα που ακολουθεί:

**Πίνακας 5.1:** Παράμετροι κινητικής συμπεριφοράς ηλεκτροχημικών συστημάτων.

<b>Εξωτερικών συνθηκών</b>	Θερμοκρασία, πίεση, χρόνος
<b>Μεταφοράς μάζας από και προς το ηλεκτρόδιο</b>	Ένταση ηλεκτρικού πεδίου, συγκέντρωση των συστατικών στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, προσρόφηση
<b>Ηλεκτρολυτικού διαλύματος</b>	Συγκεντρώσεις ηλεκτρενεργών και άλλων συστατικών, φύση και συγκέντρωση φέροντα ηλεκτρολύτη, ιοντική ισχύς, pH, φύση του διαλύτη
<b>Ηλεκτροδίου</b>	Φύση, γεωμετρία και επιφανειακή κατάσταση
<b>Ηλεκτρικού καθεστώτος</b>	Δυναμικό, ένταση ή πυκνότητα ρεύματος, ποσότητα διερχόμενου φορτίου

Ο έλεγχος των παραπάνω παραμέτρων και η γνώση των δράσεων και αλληλεπιδράσεων των μεταβολών τους κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι απαραίτητες προϋποθέσεις για τη διεξοδική μελέτη της συμπεριφοράς ενός συστήματος.

Ωστόσο, οι παράμετροι του ηλεκτρικού καθεστώτος που εφαρμόζεται σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, είναι αυτές που χαρακτηρίζουν την ακολουθούμενη ηλεκτροχημική τεχνική. Η **ποτενσιοστατική μέθοδος** (potentiostatic method), η οποία ακολουθείται στη παρούσα διατριβή, ανήκει στις τεχνικές ελέγχου δυναμικού. Συγκεκριμένα, στο ηλεκτρόδιο εργασίας εφαρμόζεται με τη βοήθεια ενός ποτενσιοστάτη ένα σταθερό (στατικές συνθήκες, steady state) ή ελεγχόμενα μεταβαλλόμενο (μη-στατικές συνθήκες, non steady state) δυναμικό, και καταγράφεται η μεταβολή του ρεύματος σε συνάρτηση με το χρόνο (καμπύλες  $I-t$ ). Η μεταβολή του δυναμικού μπορεί να γίνεται είτε κατά βήματα είτε συνεχώς με ορισμένο ρυθμό. Στις ποτενσιοστατικές μεθόδους δύναται να χρησιμοποιηθούν **γεννήτριες παλμών** (pulse generators), που παράγουν παλμούς ελεγχόμενου δυναμικού διαφόρων τύπων.

Για να διεξαχθεί μια ηλεκτροχημική αντίδραση σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, πρέπει η εφαρμοζόμενη εξωτερικά διαφορά δυναμικού να είναι τέτοια ώστε, αφενός να είναι επιτρεπτή θερμοδυναμικά η διεξαγωγή της ολικής αντίδρασης, και αφετέρου να αντιμετωπίζονται αποτελεσματικά τόσο τα φαινόμενα πόλωσης στα ηλεκτρόδια όσο και η εσωτερική αντίσταση που προβάλλει το ηλεκτρολυτικό λουτρό στη διέλευση του ρεύματος. Επομένως, για την πραγματοποίηση της ολικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης, το εφαρμοζόμενο δυναμικό ( $E$ ) θα πρέπει να αποκτήσει, τουλάχιστον, την τιμή που υπολογίζεται από τη σχέση:

$$E = E_C - E_A - |\eta_A| - |\eta_C| - iR_S \quad (5.1)$$

όπου  $E_C$ ,  $E_A$ : τα δυναμικά ισορροπίας της καθοδικής και της ανοδικής δράσης

$\eta_C$ ,  $\eta_A$ : η καθοδική και η ανοδική υπέρταση

$R_S$ : η (ωμική) πτώση τάσης διαλύματος με εσωτερική αντίσταση

Η κινητική μελέτη των διαφόρων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και η διερεύνηση του μηχανισμού τους, πραγματοποιείται με τη λήψη των **καμπύλων πόλωσης ή καμπύλων ρεύματος-δυναμικού (polarization or current – potential curves,  $I-E$  curves)**. Οι καμπύλες αυτές λαμβάνονται μεταβάλλοντας το δυναμικό του συστήματος ηλεκτρόδιο εργασίας / ηλεκτρολυτικό διάλυμα και καταγράφοντας την ένταση ή την πυκνότητα του ρεύματος που το διαρρέει.

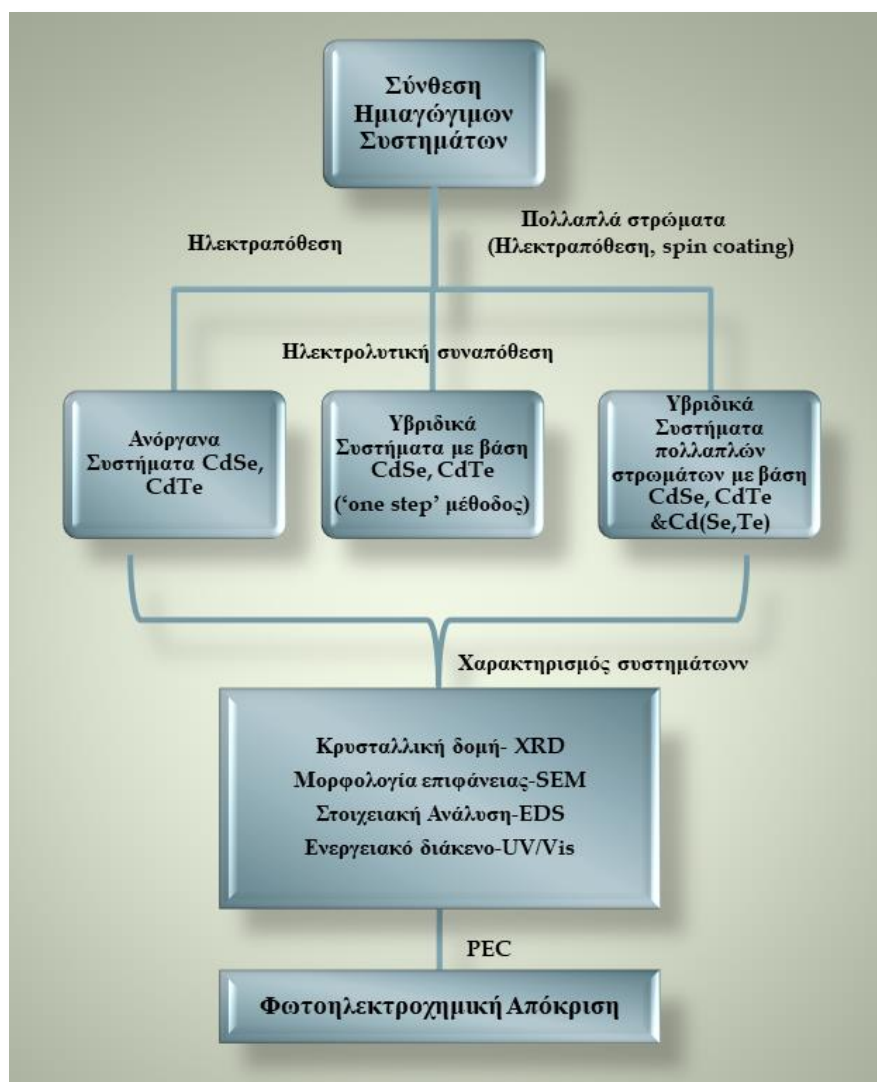
Η ηλεκτροχημική κυψελίδα (ή αλλιώς ηλεκτρολυτικό κελί) που χρησιμοποιείται για την κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και τη λήψη των καμπύλων  $I-E$  πρέπει να είναι κατάλληλα διαμορφωμένη για το σκοπό αυτό. Σε ένα κελί δύο ηλεκτροδίων, για να πάρουμε την καμπύλη πόλωσης μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε ένα ηλεκτρόδιο – που για το λόγο αυτό λέγεται **ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode, WE)** ή **ενδεικτικό ηλεκτρόδιο (Indicator Electrode)** – πρέπει το άλλο ηλεκτρόδιο να εκπληρώνει ορισμένες προϋποθέσεις, όπως να λειτουργεί ως αναφορά, δηλαδή το δυναμικό του WE να μετρείται ως προς το δυναμικό του. Έπειτα, πρέπει η επιφάνεια του να είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν του WE, ώστε τα φαινόμενα πόλωσης να μην επηρεάζουν αισθητά το δυναμικό του. Σε ένα κελί δύο ηλεκτροδίων οι καμπύλες πόλωσης δεν προσφέρουν πολλά στην κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα καθώς, τόσο οι υπερτάσεις, όσο και ο όρος  $iR_S$  στην σχέση 5.1 μεταβάλλονται με το ρεύμα και σε διαφορετική κατεύθυνση.

Στις σύγχρονες ηλεκτροκινητικές τεχνικές χρησιμοποιούνται **κυψελίδες τριών ηλεκτροδίων**, εισάγεται, δηλαδή, ένα τρίτο ηλεκτρόδιο, το **ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode, RE)**. Το καθεστώς ηλεκτρόλυσης αποκαθίσταται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και στο **βοηθητικό ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης (Auxiliary Electrode ή Counter Electrode, CE)**. Το δυναμικό του WE ελέγχεται/ρυθμίζεται σε σχέση με το RE, μέσω ενός κυκλώματος ανάδρασης ποτενσιοστάτη. Το RE μετράει ποτενσιομετρικά το δυναμικό του WE, δηλαδή χωρίς να διέρχεται ρεύμα μέσα από το κύκλωμα του, παρά ελάχιστα  $\mu A$ , και έτσι η συνεισφορά της ωμικής πτώσης τάσης  $iR_S$  στο μετρούμενο δυναμικό ελαχιστοποιείται. Απαραίτητη προϋπόθεση για όλα αυτά είναι το RE να βρίσκεται πολύ κοντά στην ενεργό επιφάνεια του WE. Επιπλέον, η  $R_S$ , όπως συμβαίνει και στα συστήματα δύο ηλεκτροδίων, περιορίζεται σημαντικά με την χρησιμοποίηση CE μεγάλης επιφάνειας σε σχέση με το WE<sup>1,2</sup>.

## 5.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Στο πλαίσιο της παρούσας διαδακτορικής διατριβής παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ανόργανα και υβριδικά (ανόργανα-οργανικά) συστήματα χαλκογενών του καδμίου. Αρχικά, ηλεκτροαποτέθηκαν ανόργανα υμένα CdSe και CdTe, τα οποία αποτέλεσαν τα συστήματα αναφοράς για τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη των υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων, που ακολούθησε. Η παρασκευή των υβριδικών υμενίων πραγματοποιήθηκε με δύο βασικές τεχνικές: την **ηλεκτρολυτική συναπόθεση (electro-codeposition)**, όπου το ανόργανο και το οργανικό μέρος του ημιαγωγού εμπεριέχονταν ταυτόχρονα στο αρχικό ηλεκτρολυτικό λουτρό, και αυτή της **εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων (multi-layered deposition)**, όπου πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές αποθέσεις του ανόργανου (ηλεκτροαπόθεση) και του

οργανικού (τεχνική **spin coating**) μέρους του τελικού συστήματος. Για την επιλογή του οργανικού τμήματος των υβριδικών συστημάτων αξιοποιήθηκε ποικιλία οργανικών ενώσεων, όπως για παράδειγμα φουλερενικά παράγωγα, οργανομεταλλικές ενώσεις και εμπορικά διαθέσιμα οργανικά άλατα. Για την ηλεκτραπόθεση των ημιαγωγών χρησιμοποιήθηκε, κατά κύριο λόγο, καθεστώς συνεχούς ρεύματος (Direct Current, D.C.), ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις, όπου θα γίνει συγκεκριμένη αναφορά στα επόμενα κεφάλαια, επιλέχθηκε η χρήση παλμικού ρεύματος (Pulse Current, P.C.) και η μεταβολή των παραμέτρων duty cycle (*d.c.*) και συχνότητας επιβολής παλμού (*v*).



**Σχήμα 5.1:** Διάγραμμα σχηματικής απεικόνισης της πειραματικής διαδικασίας.

Εν συνεχεία, όλα τα αποθέματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μικροδομή τους, την επιφανειακή τους μορφολογία, τη στοιχειακή σύσταση και το ενεργειακό τους διάκενο με τις μεθόδους χαρακτηρισμού που παρουσιάζονται στην §5.4 του παρόντος κεφαλαίου. Τέλος, τα συστήματα αξιολογήθηκαν ως προς τη φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά εντός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου (**Photoelectrochemical cell, PEC**), όπου υπολογίστηκε η φωτοηλεκτροχημική τους απόδοση. Στο Σχήμα 5.1 περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

Τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν στα κεφάλαια που ακολουθούν παρουσιάζουν ικανοποιητική επαναληψιμότητα, δεδομένου ότι η παρασκευή κάθε αποθέματος

επαναλήφθηκε ικανές φορές για την ασφάλεια του αποτελέσματος. Σημειώνεται ότι από τις επαναλήψεις επιλέχθηκε να παρουσιαστούν τα αντιπροσωπευτικότερα δείγματα, και όχι απαραίτητα τα βέλτιστα σε κάθε περίπτωση, ώστε να διασφαλιστεί η αξιοπιστία των συμπερασμάτων στα οποία οδηγηθήκαμε.

### 5.2.1 Ανάπτυξη ανόργανου ημιαγωγού με τη μέθοδο της ηλεκτροπόθεσης

Η μέθοδος που επιλέχθηκε για την ανάπτυξη των ανόργανων υμενίων CdSe και CdTe μέσου πάχους 1-5  $\mu\text{m}$ , τα οποία στη συνέχεια θα αποτελέσουν το ανόργανο τμήμα των υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) συστημάτων, είναι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων. Η διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε συνίσταται στην ταυτόχρονη καθοδική απόθεση καδμίου/σεληνίου ή καδμίου/τελλουρίου από όξινο υδατικό διάλυμα, το οποίο περιείχε κατάλληλα αναγώγιμες μορφές των ιόντων των στοιχείων αυτών.

Η ηλεκτροχημική διάταξη αποτελείται από μία συμβατική θερμοστατούμενη κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων, συνδεδεμένη με ποτενσιοστάτη. Ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν εμπορικής προέλευσης (99.6%) κυλινδρικά δισκία καθαρού Ti, για τα οποία απαιτείται κατάλληλη προετοιμασία, όπως αναλυτικά περιγράφεται στην §5.3.3. Η θερμοκρασία του λουτρού ρυθμίστηκε στους  $85 \pm 1$  °C. Για την παρασκευή αποθεμάτων σε συνθήκες παλμικού ρεύματος (P.C.) χρησιμοποιήθηκε παλμογεννήτρια, η οποία συνδέθηκε με τον ποτενσιοστάτη.

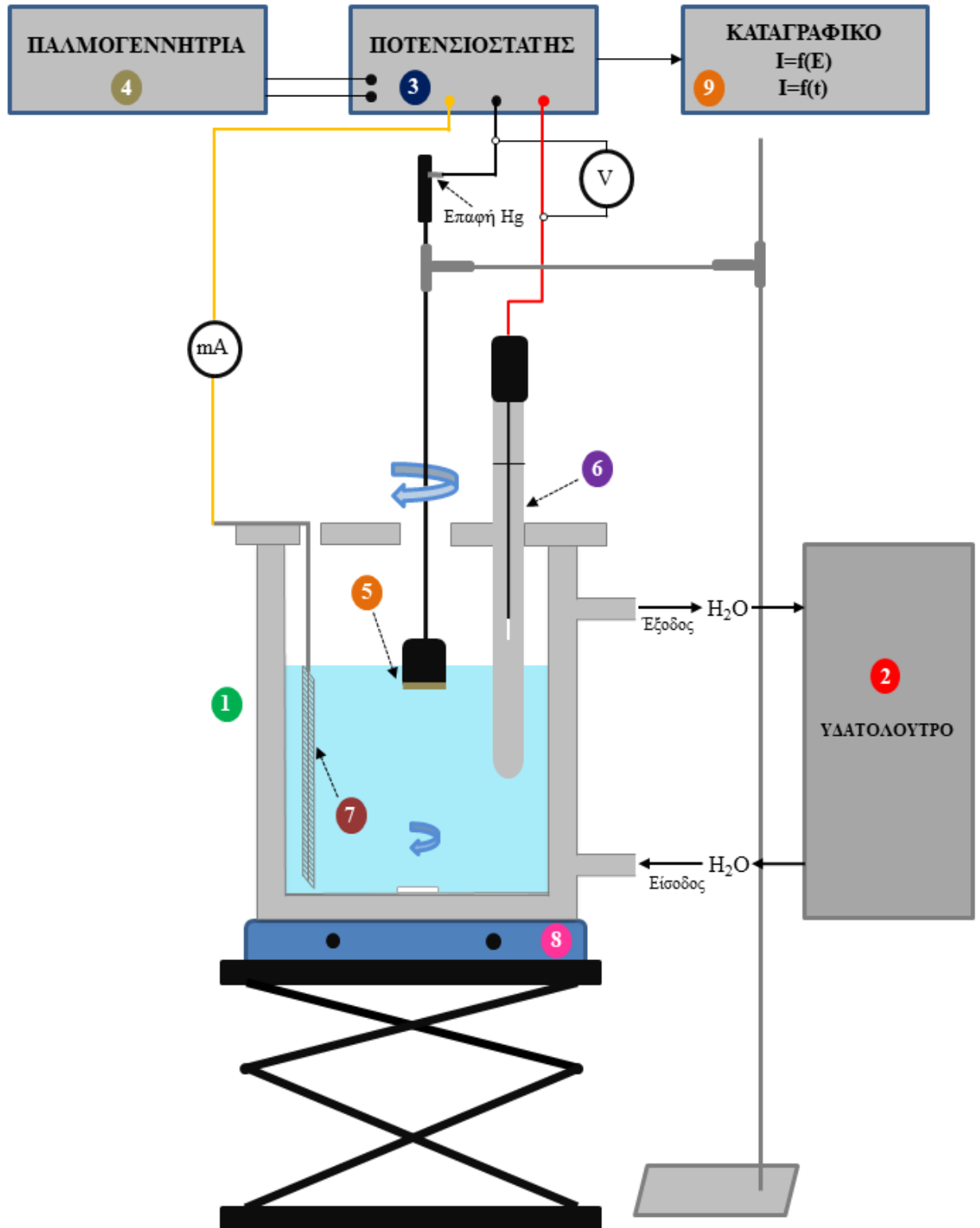
Η σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην ηλεκτροαπόθεση παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2 και περιλαμβάνει τα ακόλουθα κύρια μέρη:

#### 1. Ηλεκτρολυτική κυψελίδα (ηλεκτρολυτικό κελί)

Το ηλεκτρολυτικό κελί της διάταξης είναι κατασκευασμένο από πυρίμαχο γυαλί και έχει χωρητικότητα ~400 mL. Είναι θερμοστατούμενο, καθώς διαθέτει διπλά τοιχώματα για την κυκλοφορία θερμού νερού με τη βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος υδατόλουτρου με θερμοστάτη, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας στο λουτρό ηλεκτρόλυσης ( $85 \pm 1$  °C). Το δοχείο της κυψελίδας καλύπτεται από καπάκι σιλικόνης, κατάλληλα διαμορφωμένο όσο αναφορά στο μέγεθος και τη θέση των οπών εισαγωγής των ηλεκτροδίων, τόσο για την στήριξή τους, όσο και για να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες ύδατος από τον ηλεκτρολύτη λόγω εξάτμισης στη θερμοκρασία των πειραμάτων. Κατά τη διεξαγωγή των ηλεκτροαποθέσεων, οι τυχόν απώλειες νερού αναπληρώνονταν τακτικά για να διατηρείται αμετάβλητη η περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη στα ενεργά συστατικά. Η κυψελίδα καθαριζόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα με ισχυρό διάλυμα χρωμοθειϊκού οξέος ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).



## ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΚΕΛΙ



Σχήμα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.

## 2. Υδατόλουτρο

Το υδατόλουτρο, χωρητικότητας 12 L, που είναι συνδεδεμένο με την κυψελίδα της διάταξης, είναι της εταιρείας Lauda με κυκλοφορητή θέρμανσης μοντέλου E100 και εύρος λειτουργίας 25 έως 120 °C.

## 3. Ποτενσιοστάτης

Ο ποτενσιοστάτης, που χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο του εφαρμοζόμενου, στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα, δυναμικού, σε στατικές (σταθερό δυναμικό) ή μη στατικές (σάρωση δυναμικού) συνθήκες, είναι της εταιρείας Bank Elektronik, μοντέλο Wenking PGS 81R. Ο ποτενσιοστάτης διαθέτει ενσωματωμένο αμπερόμετρο αναλογικής ένδειξης, με κλίμακα 0.1mA-1A. Βολτόμετρο συνδέεται παράλληλα στον ποτενσιοστάτη για τον έλεγχο του εφαρμοζόμενου δυναμικού, ενώ σε σειρά συνδέεται αμπερόμετρο για τον έλεγχο της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα.



Εικόνα 5.1: Ποτενσιοστάτης διάταξης τύπου Wenking PGS 81R.

## 4. Παλμογεννήτρια

Για την παρασκευή ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, συνδέθηκε με τον ποτενσιοστάτη γεννήτρια παλμών της εταιρείας Bank Elektronik, μοντέλου Wenking DPC 72. Η γεννήτρια αυτή έχει τη δυνατότητα παραγωγής απλών και διπλών τετραγωνικών παλμών, οι οποίοι επιβάλλονται στα ηλεκτρόδια υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Κατά την επιβολή συνθηκών παλμικού ρεύματος, η γεννήτρια παράγει τετραγωνικούς παλμούς, τα χαρακτηριστικά των οποίων (ύψος, πλάτος, συχνότητα και πολικότητα) είναι δυνατό να καθοριστούν ύστερα από ειδικές ρυθμίσεις της γεννήτριας. Κάθε επιβαλλόμενος παλμός υπερτίθεται σε ένα ρυθμιζόμενο συνεχές δυναμικό (offset), συγκεκριμένου ύψους, πλάτους και πολικότητας. Οι τιμές του offset δυναμικού και του δυναμικού των υπερτιθέμενων παλμών μπορούν να μεταβληθούν από 0 έως  $\pm 10$  V και το πλάτος των τετραγωνικών παλμών λαμβάνει τιμές σε ένα εύρος από 1 ms έως 100 s (άρα το duty cycle του παλμού μπορεί να κυμανθεί από 0 έως 99%). Η χρονική διάρκεια του offset δυναμικού μπορεί να μεταβάλλεται από 10 ms έως 1000 s, επομένως η συχνότητα του εφαρμοζόμενου παλμού μπορεί να κυμανθεί από  $10^{-3}$  έως  $10^2$  Hz. Αναφορά στις επιλεγμένες τιμές των παραμέτρων αυτών για την πραγματοποίηση των πειραμάτων, γίνεται στα αντίστοιχα κεφάλαια.



*Εικόνα 5.2: Παλμογεννήτρια διάταξης τύπου Wenking DPC 72.*

### 5. Ηλεκτρόδιο εργασίας-Κάθοδος (WE)

Τα ηλεκτρόδια εργασίας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυλινδρικά δίσκία Ti, τα οποία, αφού υποστούν κατάλληλη προκατεργασία (§5.3.3), προσαρμόστηκαν μέσω του σπειρώματός τους στην άκρη ενός άξονα από ανοξείδωτο χάλυβα, ο οποίος είναι συνδεδεμένος σε κινητήρα ρυθμιζόμενης ταχύτητας στροφών. Η ενεργός ηλεκτροδιακή επιφάνεια αντιστοιχεί στη διατομή της μιας πλευράς του κυλίνδρου, η οποία εμβαπτίστηκε κάθετα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αποτελώντας την κάθοδο (αρνητικό πόλο του ηλεκτροχημικού στοιχείου). Το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου (Rotating Disc Electrode, R.D.E.) λειτουργεί σαν αντλία, έλκοντας το διάλυμα κάθετα προς τον κινούμενο δίσκο και στη συνέχεια εξακοντίζοντάς το προς την περιφέρεια. Με τη ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής του ηλεκτροδίου ελέγχεται η μεταφορά μάζας στο διάλυμα και κατ' επέκταση η ηλεκτροχημική κινητική. Η ταχύτητα περιστροφής ρυθμίστηκε σε όλα τα πειράματα στα 500 rpm.

### 6. Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE)

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ελέγχει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ καθόδου και ανόδου, η οποία πρέπει να διατηρείται σταθερή. Επί της ουσίας η τιμή του δυναμικού απόθεσης είναι η τιμή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ καθόδου και ηλεκτροδίου αναφοράς. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο υδραργύρου/θεικού υφυδραργύρου  $Pt|Hg|Hg_2SO_4(sat)|K_2SO_4(sat)$  (κορεσμένο ηλεκτρόδιο θεικών-Saturated Sulfate Electrode, SSE), με δυναμικό +0.64 V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) στους 25 °C<sup>2,3</sup>.

### 7. Βοηθητικό ηλεκτρόδιο ή Ηλεκτρόδιο μέτρησης-Άνοδος (CE)

Ως άνοδος χρησιμοποιείται ένα πλέγμα από αδρανές μέταλλο, συγκεκριμένα Pt, το οποίο είναι τοποθετημένο πλευρικά στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. Η άνοδος, όπου πραγματοποιείται η ημιαντίδραση της οξειδωσης (αποφόρτιση ανιόντων), αποτελεί τον θετικό πόλο του ηλεκτροχημικού στοιχείου.

### 8. Μαγνητικός αναδευτήρας

Η χρήση μαγνητικού αναδευτήρα ήταν απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή ρύθμιση της τιμής του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Η μαγνητική ανάδευση κατά την προετοιμασία του λουτρού εξασφάλιζε την ενιαία σύστασή του κατά την προσθήκη H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, προκειμένου το pH του να φθάσει στην επιθυμητή πειραματική τιμή (pH=2.2). Η πλειοψηφία των υμενίων

παρασκευάστηκε χωρίς ανάδευση στο λουτρό. Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των αποθέσεων μαγνητική ανάδευση, ώστε να μην προκύπτει τοπική εξάντληση κάποιου ενεργού συστατικού, αυτή θα επισημαίνεται καταλλήλως.

## 9. Καταγραφικό

Η καταγραφή των μεταβολών τάσης, έντασης ρεύματος και χρόνου γίνονται σε Η/Υ μέσω ειδικού μετατροπέα του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (Log 214A της εταιρείας Xenon).

Για την παρασκευή των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό (*ultrapure*, αγωγιμότητας 18.3 ΜΩ·cm), από συσκευή Easy Pure Barnstead RF. Το pH ρυθμιζόταν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού pH-μετρου (Xenon, pH-127) εξοπλισμένο με ηλεκτρόδιο υάλου και θερμοστοιχείο. Η διόρθωση στην επιθυμητή τιμή pH= 2.2 στη θερμοκρασία εργασίας γίνονταν με την προσθήκη σταγόνων διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Για την απόθεση των ανόργανων αποθεμάτων το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιλάμβανε αναλυτικής βαθμίδας CdSO<sub>4</sub> 0.2 M (χρησιμοποιήθηκε ένυδρο άλας Cd<sub>3</sub>O<sub>12</sub>S<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O, 98%, Acros Organics). Στην περίπτωση απόθεσης του CdSe, το λουτρό περιείχε 2·10<sup>-3</sup> M σεληνιόδου (IV) οξέος (H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, 98%, Acros Organics), ενώ για την απόθεση του CdTe περιείχε 0.5·10<sup>-3</sup> M οξείδιο του τελλουρίου (IV) (TeO<sub>2</sub>, 99.9995% metal basis, Alfa Aesar), που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση κορεσμού του για pH=2.2 στους 85°C<sup>4</sup>. Για την απόθεση του τριμερούς συστήματος CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub><sup>i</sup> (εν συντομία Cd(Se,Te)), το οποίο αξιοποιήθηκε μόνο στην ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων με τη μέθοδο των πολλαπλών στρωμάτων, το λουτρό ήταν κορεσμένο σε TeO<sub>2</sub> (0.5·10<sup>-3</sup> M), ενώ η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> μεταβλήθηκε μεταξύ 0.5 και 5·10<sup>-3</sup> M. Κατά τη διάρκεια της απόθεσης του CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> πραγματοποιείται η ταυτόχρονη καθοδική απόθεση καδμίου/σεληνίου/τελλουρίου.

### 5.2.2 Ανάπτυξη υβριδικού (ανόργανου-οργανικού) συστήματος

Οι υβριδικοί ημιαγωγοί αποτελούν μια νέα πολύ ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών, η σύνθεση των οποίων βασίζεται στη λογική του συνδυασμού ανόργανων και οργανικών ενώσεων σε μια ενιαία δομή. Με την επιλογή κατάλληλων οργανικών ενώσεων, οι οποίες ανάλογα με τις λειτουργικές μονάδες που η καθεμία ενσωματώνει στο μόριό της μπορούν να λειτουργήσουν ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων, είναι δυνατό να επιτευχθεί στοχευμένη τροποποίηση των χαρακτηριστικών των ανόργανων ημιαγωγών. Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, η ανάπτυξη των υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων με βάση ανόργανα λεπτά υμένα χαλκογενών του καδμίου, τα οποία ηλεκτροαποτίθενται σε υποστρώματα Ti όπως ήδη αναφέρθηκε, πραγματοποιήθηκε με δύο μεθόδους: την **ηλεκτρολυτική συναπόθεση** (electro-codeposition) και αυτήν της **εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων** (multi-layered deposition).

#### 5.2.2.1 Μέθοδος ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης

<sup>i</sup> Τα τριμερή συστήματα μεταβλητής σύστασης αναφέρονται πολύ συχνά και ως ημιαγώγιμα κράματα ή μικτά συστήματα ή στερεά διαλύματα ενώσεων (όπως στην περίπτωση μας του CdSe και του CdTe). Η στοιχειομετρία των κραμάτων δεν είναι καθορισμένη αλλά περιορίζεται θεωρητικά, όσον αφορά στα μονοφασικά συστήματα, από οριακές τιμές.

Η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης οδηγεί στην ανάπτυξη υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων σε ένα μόνο στάδιο (one step) και αποτελεί μία ηλεκτροχημική διαδικασία ταυτόχρονης απόθεσης του οργανικού και του ανόργανου μέρους του υβριδικού υλικού.

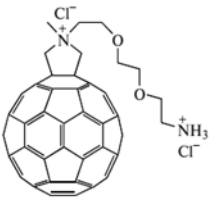
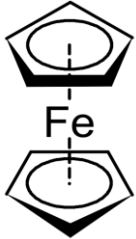
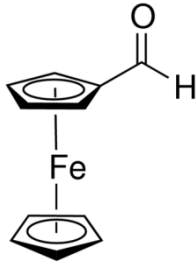
Συγκεκριμένα, το ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε περιείχε, εκτός από τα απαραίτητα χημικά είδη για την απόθεση του ανόργανου ημιαγωγού (στην περίπτωση μας για την απόθεση CdSe ή CdTe), μία υδατοδιαλυτή οργανική ένωση, η οποία δύναται να συναποτεθεί ηλεκτρολυτικά. Η μεθοδολογία και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκαν είναι αντίστοιχες με αυτές για την ανάπτυξη των ανόργανων υμενίων (§ 5.2.1), με μόνη διαφορά ότι στην σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού προστέθηκε η επιθυμητή κάθε φορά οργανική ουσία. Στον Πίνακα 5.2 αναφέρονται αναλυτικά οι οργανικές ενώσεις που επιλέχθηκαν να συναποτεθούν με τους ανόργανους ημιαγωγούς για τη σύνθεση υβριδικών συστημάτων. Επιπλέον, στον Πίνακα 5.3 αναφέρονται αναλυτικά εμπορικά διαθέσιμα οργανικά άλατα τα οποία, αξιοποιώντας την τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ηλεκτροχημική συναπόθεση χαρακτηρίζεται από σημαντική ευελιξία, καθώς είναι δυνατό να επηρεαστούν άμεσα και επιλεκτικά οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος, μεταβάλλοντας κατάλληλα, είτε τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είτε τις επιβαλλόμενες ηλεκτρολυτικές παραμέτρους<sup>5</sup>.

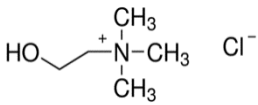
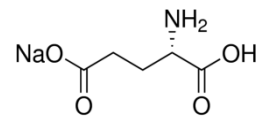
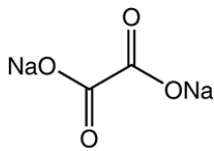
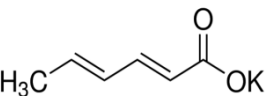
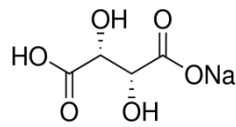


**Εικόνα 5.3:** Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων.

**Πίνακας 5.2:** Οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων με τη μέθοδο της συναπόθεσης.

Οργανική ένωση	Χημικός Τύπος	MW (g·mol <sup>-1</sup> )	Δομή	Προέλευση	Επιλεγμένη συγκέντρωση στο λουτρό (M)	θ (°C)	pH	Ανόργανο τμήμα υβριδικού συστήματος	
Δι άλας φολυεροπυρολιδίνης	C <sub>69</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	981.83		Μερικώς υδατοδιαλυτό	Εργαστηριακή	4·10 <sup>-4</sup> (κορεσμένο)		CdSe, CdTe	
Φερροκένιο (Fc)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Fe	186.03		Μερικώς υδατοδιαλυτό, ευδιάλυτο στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες	Εμπορική Ferrocene 98%, Aldrich	2·10 <sup>-3</sup>	85±1	2.2	CdSe
Φερροκεναλδεΐδη (FcCHO)	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> FeO	214.05		Μερικώς υδατοδιαλυτό, ευδιάλυτο στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες	Εμπορική Ferrocenalddehyd 98%, Acros Organics	2·10 <sup>-3</sup>			CdSe

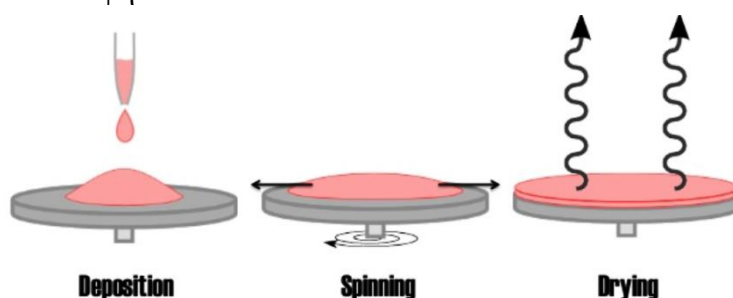
**Πίνακας 5.3:** Εμπορικά διαθέσιμα οργανικά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα στην ηλεκτραπόθεση υβριδικών ημιαγώγιμων συστημάτων με τη μέθοδο της συναπόθεσης.

Οργανικό άλας	Χημικός Τύπος	MW (g·mol <sup>-1</sup> )	Δομή	Προέλευση	Επιλεγμένη συγκέντρωση στο λουτρό (M)	θ (°C)	pH	Ανόργανο τμήμα υβριδικού συστήματος
Χλωριούχος Χολίνη (ChCl)	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> ClNO	139.62		Εμπορική, Choline Chloride, Serva				CdSe
Όξινο L-Γλουταμινικό Νάτριο (MSG)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> Na	191.10		Εμπορική, L-Glutamic Acid, Sodium Salt, Aldrich				CdSe, CdTe
Οξαλικό Νάτριο	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	134.00		Εμπορική, Sodium Oxalate 99%, Alfa Aesar	2·10 <sup>-3</sup>	85±1	2.2	CdSe, CdTe
Σορβικό Κάλιο	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> KO <sub>2</sub>	150.22		Εμπορική, Potassium Sorbate≥99.0%, Sigma Aldrich				CdSe, CdTe
Όξινο L-τρυγικό Νάτριο	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>6</sub>	172.07		Εμπορική, Sodium Hydrogentartrate 98%, Sigma Aldrich				CdSe, CdTe

### 5.2.2.2 Μέθοδος εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων – εναπόθεση οργανικού τμήματος με την τεχνική «spin coating»

Με τη μέθοδο των πολλαπλών στρωμάτων πραγματοποιείται η διαδοχική απόθεση ανόργανων - οργανικών υμενίων με στόχο τη δημιουργία ενός πολυστρωματικού υβριδικού συστήματος. Συγκεκριμένα, στην επιφάνεια ενός ηλεκτραποτιθέμενου ανόργανου υμενίου αποτίθεται ένα λεπτό στρώμα κατάλληλης οργανικής ουσίας με την τεχνική spin coating. Ακολούθως μπορεί να δημιουργηθεί ένα τρίτο στρώμα ανόργανου ημιαγωγού με τη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης κ.ο.κ

- **Spin coating:** Η επίστρωση μέσω περιστροφής «spin coating» αποτελεί μία συνήθη τεχνική και χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς βιομηχανικούς και τεχνολογικούς τομείς. Πλεονέκτημά της αποτελεί η γρήγορη και εύκολη παρασκευή ομοιόμορφων υμενίων με πάχος από μερικά nm έως μερικά μm και επιφανειακή έκταση που μπορεί να ποικίλει αρκετά, από τετραγωνικά χιλιοστά έως και τετραγωνικά μέτρα. Λόγω της δυνατότητας να επιτυγχάνονται υψηλές ταχύτητες περιστροφής, η υψηλή ροή αέρα οδηγεί σε χρόνους ταχείας ξήρανσης, γεγονός που με τη σειρά του έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη συνεκτικότητα στα υμένια που προκύπτουν. Η μέθοδος συνήθως περιλαμβάνει την ομοιογενή απόθεση του υμενίου μέσω ενστάλαξης διαλύματος της επιθυμητής ουσίας σε πτητικό διαλύτη, καθώς το υπόστρωμα περιστρέφεται. Στην αρχή, το διάλυμα ενσταλάζεται υπό χαμηλή ταχύτητα περιστροφής, η οποία στη συνέχεια αυξάνεται. Η φυγόκεντρος δύναμη που αναπτύσσεται, σε συνδυασμό με την επιφανειακή τάση, ωθεί το διάλυμα να ανακατανεμηθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Κατά τη διάρκεια της περιστροφής σε υψηλή ταχύτητα ο διαλύτης εξατμίζεται πλήρως, αφήνοντας μόνο τα μόρια της ουσίας στην επιφάνεια του υποστρώματος (Σχήμα 5.3). Ωστόσο, οι μικροί χρόνοι ξήρανσης μπορούν να οδηγήσουν σε χαμηλότερες αποδόσεις για ορισμένες συγκεκριμένες νανοτεχνολογίες (όπως για παράδειγμα για μικρομοριακά οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, OFETs), οι οποίες απαιτούν χρόνο για την κρυστάλλωσή τους. Επιπλέον, η πραγματική χρήση υλικού σε μια διαδικασία spin coating είναι τυπικά πολύ χαμηλή (περίπου 10% ή λιγότερο), με το υπόλοιπο να διαφεύγει πλευρικά και να σπαταλιέται, γεγονός που αν και δεν είναι συνήθως πρόβλημα για ερευνητικά περιβάλλοντα, είναι σαφώς σπατάλη σε βιομηχανικό επίπεδο. Παρά τα μειονεκτήματα αυτά, η τεχνική spin coating είναι το σημείο εκκίνησης και αναφοράς για τις περισσότερες ερευνητικές και βιομηχανικές διεργασίες που απαιτούν λεπτή και ομοιόμορφη επικάλυψη<sup>6</sup>.

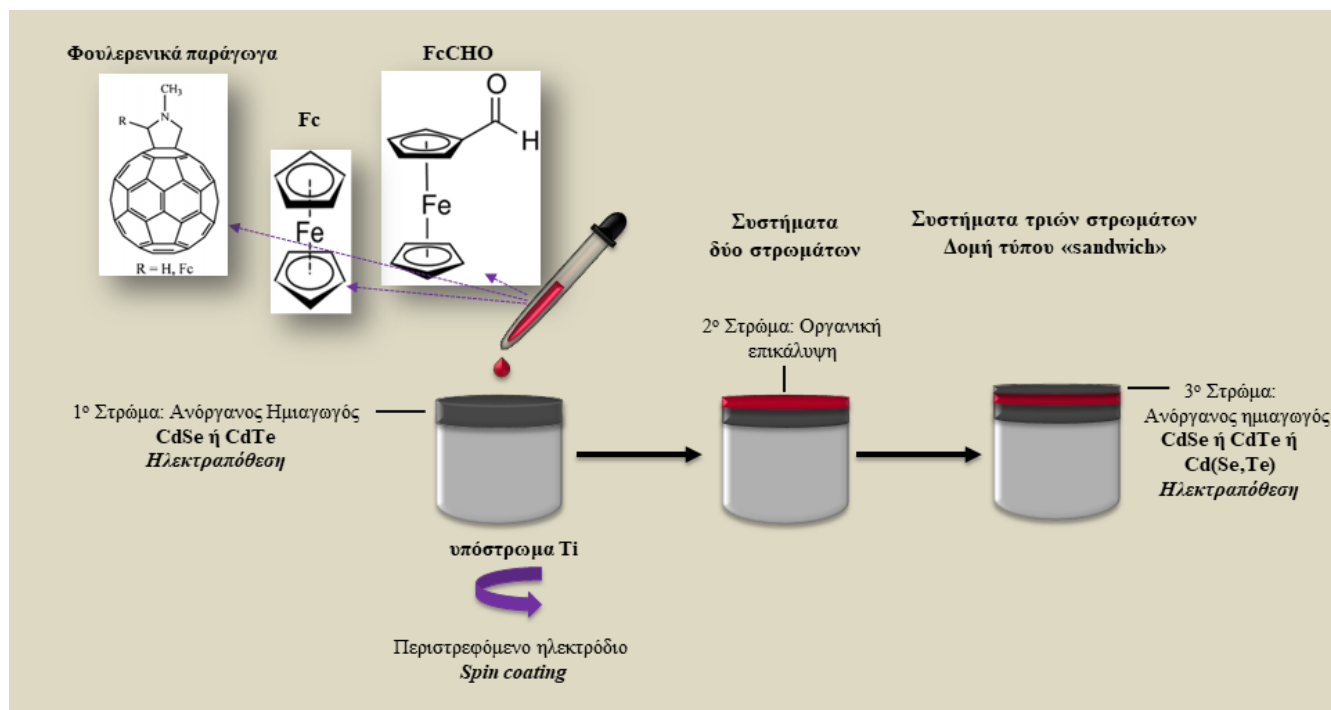


Σχήμα 5.3: Τεχνική spin coating.



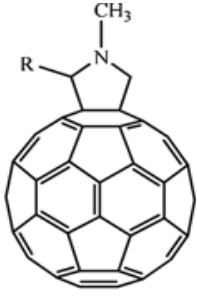
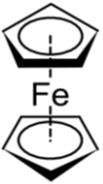
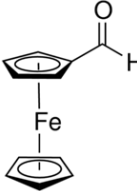
Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση υβριδικών συστημάτων δύο (double-layered) και τριών στρωμάτων (three-layered). Η ανάπτυξη των διαστρωματικών ημιαγωγών έγινε με την εναπόθεση μιας επιλεγμένης οργανικής ένωσης με την τεχνική spin coating πάνω σε ένα ηλεκτραπόθεμα CdSe ή CdTe (ανόργανο-οργανικό στρώμα), ενώ στην περίπτωση των τριστρωματικών συστημάτων ακολούθησε μια δεύτερη ηλεκτροχημική απόθεση ανόργανου συστήματος CdSe, CdTe ή Cd(Se,Te) πάνω από το οργανικό στρώμα, καταλήγοντας σε μια δομή τριών στρωμάτων, τύπου “sandwich” όπως ονομάστηκε (ανόργανο-οργανικό-ανόργανο στρώμα).

Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ο συνδυασμός πολλών διαφορετικών οργανικών ενώσεων, με στρώματα από τον ίδιο ή ενδεχομένως διαφορετικούς ημιαγωγούς, συνδυάζοντας τα επιμέρους χαρακτηριστικά τους σε μια ενιαία δομή. Οι ιδιότητες του τελικού υβριδικού προϊόντος μπορούν να διαφοροποιούνται ή και να βελτιώνονται σημαντικά σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες των επιμέρους τμημάτων του, όπως προέκυψε από την πειραματική έρευνα (βλ. Κεφάλαιο 9). Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τα διαδοχικά βήματα που ακολούθηθηκαν για την ανάπτυξη των υβριδικών συστημάτων πολλαπλών στρωμάτων. Στον Πίνακα 5.4 αναγράφονται αναλυτικά οι οργανικές ουσίες που επιλέχθηκαν για τη δημιουργία των υβριδικών συστημάτων δύο και τριών στρωμάτων. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις για το διάλυμα του spin coating ήταν τολουόλιο με σύσταση 30 mg κάθε ουσίας σε 5 ml διαλύτη. Μετά την επίστρωση της οργανικής ένωσης, τα δοκίμια δέχθηκαν ήπια θερμική κατεργασία (75°C) για ξήρανση και σταθεροποίηση του οργανικού στρώματος.



**Σχήμα 5.4:** Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης υβριδικών συστημάτων δύο και τριών στρωμάτων με τη μέθοδο της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων.

**Πίνακας 5.4:** Οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων με τη μέθοδο της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων.

Οργανική ένωση	Δομή	Διαλύτης	Σύσταση Διαλύματος Spin Coating (mg/mL)	Προέλευση	Ανόργανο τμήμα υβριδικού συστήματος	Τύπος υβριδικού συστήματος	Ήπια θερμική κατεργασία* (°C)
<b>N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη</b>	 <p>R = H, Fc</p>	Τολουόλιο	30/5	Εργαστηριακή	CdSe	Διπλά στρώματα	75
<b>Μείγμα αντίδρασης N-μέθυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (C60-C70 + CH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>COOH+HCHO)</b>				Εργαστηριακή	CdSe	Διπλά και τριπλά στρώματα (τύπου 'sandwich')	
<b>Μείγμα αντίδρασης N-μέθυλο-2-φεροκένυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (C60-C70 + CH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>COOH + FcCHO)</b>				Εργαστηριακή	CdSe		
<b>Φεροκένιο (Fc)</b>				Εμπορική Ferrocene 98%, Aldrich	CdSe, CdTe, Cd(Se,Te)	Διπλά και τριπλά στρώματα (τύπου 'sandwich')	75
<b>Φεροκεναλδεΐδη (FcCHO)</b>				Εμπορική Ferrocenecarbaldehyd 98%, Acros Organics	CdSe		

\* Η θερμική κατεργασία πραγματοποιείται μετά την εφαρμογή του οργανικού στρώματος για 24 ώρες

### 5.3 Ηλεκτρόδια εργασίας

Όπως ήδη αναφέρθηκε στην §5.1, μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την κινητική της ηλεκτραπόθεσης και κατ' επέκταση τις ιδιότητες των λαμβανόμενων ημιαγωγικών αποθεμάτων είναι η φύση, η γεωμετρία και η επιφανειακή κατάσταση του ηλεκτροδίου εργασίας, το οποίο θα αποτελέσει το καθοδικό υπόστρωμα της απόθεσης. Αποτελέσματα από προηγούμενες μελέτες<sup>7-11</sup>, όπου χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικού τύπου ηλεκτρόδια (Ti, Ni, αγώγιμο γυαλί), δείχνουν ότι η καθοδική επιφάνεια είναι κρίσιμη για τη δομή και τις ιδιότητες σε όλη την έκταση του αποτιθέμενου ημιαγωγού.

Γενικά, τα ηλεκτρόδια εργασίας πρέπει να είναι ανθεκτικά στη διάβρωση και να προάγουν μεγάλη υπέρταση στην καθοδική έκλυση του H<sub>2</sub> και την ανοδική του O<sub>2</sub> (σε υδατικά διαλύματα), δηλαδή πρέπει να παρουσιάζουν συμπεριφορά ιδανικά πολούμενου ηλεκτροδίου. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να υπάρχει σχετικά μεγάλη περιοχή δυναμικών, στην οποία δεν παρατηρείται κάποια ανοδική ή καθοδική δράση που να οφείλεται στο υλικό του ηλεκτροδίου<sup>1</sup>. Η περιοχή αυτή, η οποία ονομάζεται και 'παράθυρο δυναμικού', είναι «ελεύθερη» για τη διεξαγωγή των επιθυμητών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και έχει προσδιοριστεί για τα μεταλλικά ηλεκτρόδια Ti, Ni και για αγώγιμο γυαλί από προηγούμενη ερευνητική εργασία<sup>12</sup>. Επιπλέον, το κάθε ηλεκτρόδιο, πέρα από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του, πρέπει να μπορεί να υποβληθεί σε διάφορες χημικές ή φυσικές κατεργασίες, οι οποίες να μεταβάλλουν την επιφανειακή του κατάσταση, αλλάζοντας, συχνά με δραστικό τρόπο, τη συμπεριφορά του κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής διεργασίας. Όσον αφορά στα μεταλλικά ηλεκτρόδια, προκειμένου να περιορισθεί το φαινόμενο της επίταξης κατά τα αρχικά στάδια της ηλεκτραπόθεσης, αλλά και για να αποφευχθεί η παρασκευή αποθεμάτων αυξημένου πορώδους<sup>13</sup>, χρησιμοποιείται κάποια μηχανική ή χημική κατεργασία των μεταλλικών υποστρωμάτων με στόχο τη λείανσή τους.

#### 5.3.1 Μεταλλικά ηλεκτρόδια τιτανίου

Στην παρούσα διατριβή, ως ηλεκτρόδια εργασίας επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια τιτανίου (Ti). Το Ti (με πλάτος 'παράθυρου δυναμικού' περίπου 1.3 V σε  $pH=2.2$ <sup>12</sup>) παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον ως υπόστρωμα κυρίως για την ανάπτυξη ημιαγωγών CdSe και CdSe<sub>x</sub>Te<sub>(1-x)</sub>, λόγω της εξαγωνικής δομής του και των αναμενόμενων φαινομένων επίταξης κατά την ηλεκτραπόθεση. Επιπρόσθετα, στο μεγαλύτερο εύρος των πειραματικών συνθηκών, τα ηλεκτροποθέματα πάνω σε υποστρώματα Ti φαίνεται να παρουσιάζουν καλύτερη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά και μεγαλύτερη σταθερότητα στα φαινόμενα φωτοδιάβρωσης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πάνω σε Ni<sup>8,9</sup>.

Τα ηλεκτρόδια Ti είναι κυλινδρικά τεμάχια μήκους 1 cm, που λαμβάνονται από την κοπή μεταλλικών ράβδων "εμπορικής" καθαρότητας και ακτίνας  $r = 0.6$  cm. Η περιφέρεια του τεμαχίου μονώνεται με θερμο-συστελλόμενο πλαστικό και η εγκάρσια διατομή παραμένει η ενεργός επιφάνεια του ηλεκτροδίου ( $A \approx 1.131$  cm<sup>2</sup>), η οποία πριν την απόθεση λειαίνεται και προετοιμάζεται κατάλληλα, όπως περιγράφεται στην §5.3.3. Το μειονέκτημα στη χρήση του Ti, ως ηλεκτροδίου εργασίας, προκύπτει από την παρουσία ενός ανθεκτικού στρώματος οξειδίου, το οποίο παθητικοποιεί την επιφάνειά του, ενώ παράλληλα πιθανές προσμίξεις O<sub>2</sub>, Cr, Mn, V, Fe, C κ.α., μπορεί να δρουν καταλυτικά και, σε πολλές περιπτώσεις, να μεταβάλλουν τη φυσικοχημική συμπεριφορά του καθαρού μετάλλου.

### 5.3.2 Παθητικότητα τιτανίου

Η αντίσταση του Ti στη διάβρωση οφείλεται στη δημιουργία ενός συμπαγούς και συνεκτικού στρώματος οξειδίου που παθητικοποιεί την επιφάνειά του. Λόγω της μεγάλης δραστηριότητάς του, το Ti σε καθαρή μορφή παρουσιάζει μεγάλη χημική συγγένεια με το O<sub>2</sub>, το N<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>. Τα αέρια αυτά, προσροφώνται στην επιφάνειά του, σχηματίζοντας ενώσεις όπως Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN, και υδρίδια TiH<sub>x</sub>, στις οποίες το Ti συμμετέχει με μικρούς αριθμούς οξειδωσης. Μεγαλύτερη έκθεση του μετάλλου στην ατμόσφαιρα ή σε κατάλληλο χημικό περιβάλλον οδηγεί στη δέσμευση περισσότερου O<sub>2</sub> και συνεπώς στην περαιτέρω οξειδωση του Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε TiO<sub>2</sub>.

Το δυναμικό ισορροπίας του μετάλλου σε ένα ηλεκτρολυτικό λουτρό εξαρτάται από το στρώμα του οξειδίου και κινείται σε θετικότερες τιμές όσο το πάχος του στρώματος αυξάνεται. Επισημαίνεται ότι το δυναμικό του μετάλλου δεν είναι ομοιόμορφο σε όλη την έκταση της επιφάνειάς του, γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ότι το στρώμα του οξειδίου είναι πορώδες (με διάμετρο πόρων ίση με μερικά μm) και η πρόσβαση του ηλεκτρολύτη στο μεταλλικό Ti είναι δυνατή μονάχα μέσω των πόρων του. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί με την προσθήκη αλάτων ευγενέστερων (δηλ. λιγότερων ηλεκτροθετικών) μετάλλων στο λουτρό. Στην περίπτωση αυτή, παρατηρείται ισχυρή απόκλιση του δυναμικού του ηλεκτροδίου προς τη θετική κατεύθυνση, γεγονός που συνηγορεί στην παραδοχή του πορώδους του στρώματος οξειδίου, καθώς θεωρείται ότι τα ευγενή μέταλλα αποτίθενται και καλύπτουν μερικώς τους πόρους της επιφάνειας. Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή αν το επιφανειακό στρώμα δεν ήταν πορώδες, η παρουσία τους (των ευγενών στοιχείων) δεν θα είχε καμιά επίδραση στην ηλεκτρική συμπεριφορά του Ti.

Το ηλεκτρόδιο Ti παρουσιάζει ένα συνεχώς αυξανόμενο αρνητικό δυναμικό όταν εμβαπτισθεί σε οξύ, το οποίο βαθμιαία διαλύει το επιφανειακό στρώμα οξειδίου. Το υδροφθορικό οξύ (HF) προσβάλλει δραστικά το επιφανειακό οξείδιο και ως εκ τούτου αποτελεί τον καλύτερο διαλύτη για αυτό (πιθανώς λόγω του σχηματισμού διαλυτών φθοροσυμπλόκων κατά την αντίδραση). Η χημεία της επίδρασης του οξέος στην επιφάνεια του Ti είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τη συγκέντρωση του οξέος, τη φύση της επιφάνειας (βαθμός λείανσης, παρουσία προσμίξεων) κτλ. Τα ανόργανα οξέα είναι λιγότερο αποτελεσματικά από το HF, εκτός από την περίπτωση αντίδρασης εν θερμώ, ενώ τα καυστικά αλκάλια, ακόμα και εν θερμώ, δεν προσβάλλουν το μέταλλο<sup>14</sup>.

### 5.3.3 Προετοιμασία ηλεκτροδίων τιτανίου

Η προετοιμασία των μεταλλικών ηλεκτροδίων Ti, ώστε να δεχθούν τα ηλεκτραποτιθέμενα ημιαγωγά υμένα, περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- Απόξεση και λείανση με γυαλόχαρτα ανθρακοπυριτίου διαφορετικής τραχύτητας (800, 1200, 2000, 4000 grit).
- Μηχανικό καθαρισμό και λείανση σε περιστρεφόμενο τροχό με βελούδινη επιφάνεια με σκόνη αλουμίνιας (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), κοκκομετρίας 0.25-0.45 μm, έως ότου αποκτήσουν όψη «καθρέφτη».
- Μόνωση της παράπλευρης επιφάνειας των κυλινδρικών δοκιμίων με θερμοσυστελλόμενο πλαστικό.

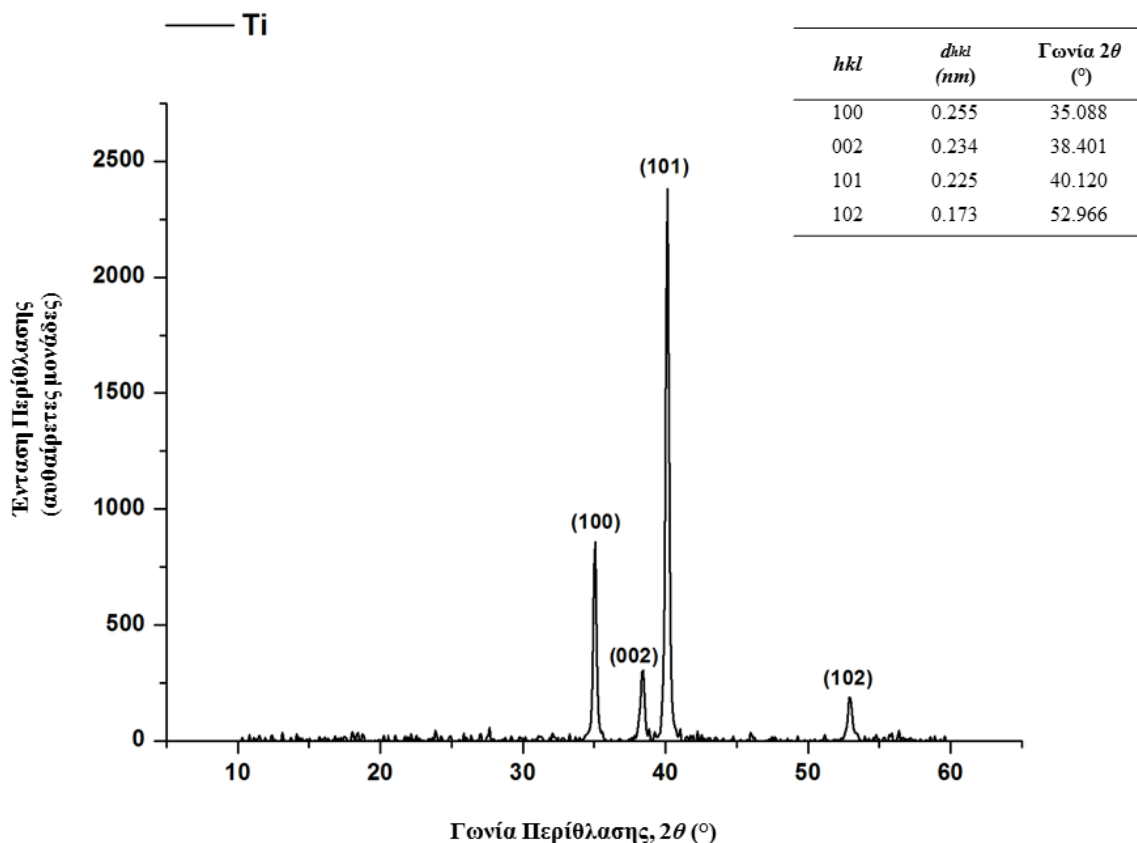
- Καθαρισμό των ηλεκτροδίων με διαδοχική εμβάπτιση σε συνήθεις διαλύτες (αιθανόλη, υπερκαθαρό νερό) σε λουτρό υπερήχων.
- Χημική προσβολή της επιφάνειας των ηλεκτροδίων σε διάλυμα HF 10% για 10 s, ώστε να απομακρυνθεί το παθητικό στρώμα οξειδίου  $TiO_x$ . Στη συνέχεια έκπλυση των ηλεκτροδίων με υπερκαθαρό νερό για σύντομο χρονικό διάστημα (1 min) σε λουτρό υπερήχων. Ο χημικός καθαρισμός πραγματοποιείται ακριβώς πριν από κάθε ηλεκτροχημικό πείραμα.



**Σχήμα 5.5:** α) Περιστρεφόμενος τροχός για τη λείανση των δοκιμίων, β) συσκευή υπερήχων, γ) εμβάπτιση των δοκιμίων σε συνήθεις διαλύτες για την εισαγωγή τους στους υπέρηχους, δ) δοκίμιο που φέρει πάνω του απόθεμα CdSe και δοκίμιο στο οποίο έχει ξεκινήσει η διαδικασία της λείανσης και φαίνεται το υπόστρωμα του Ti να αποκτά όψη καθρέφτη.

### 5.3.4 Κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός υποστρώματος Ti

Προκειμένου να είναι γνωστές οι γραμμές περίθλασης του υποστρώματος και οι γωνίες που εμφανίζονται, αρχικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X σε δοκίμια Ti, τα οποία είχαν προετοιμαστεί κατάλληλα, όπως περιγράφηκε παραπάνω (συμπεριλαμβανομένου του σταδίου χημικής προσβολής με HF). Στο διάγραμμα XRD του Σχήματος 5.6 εμφανίζονται οι κορυφές του υποστρώματος Ti μεταξύ των γωνιών  $2\theta$ : 10–60°, και υπολογίζονται οι αντίστοιχες γωνίες που εμφανίζονται.



**Σχήμα 5.6:** Διάγραμμα XRD υποστρώματος Ti. Πάνω δεξιά: Τα κρυσταλλικά επίπεδα του εξαγωνικού Ti, οι αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων,  $d_{hkl}$  και οι αντίστοιχες γωνίες περίθλασης  $2\theta$ .

Στα επόμενα κεφάλαια στα διαγράμματα περίθλασης των ηλεκτραποτιθέμενων ημιαγωγικών συστημάτων οι κορυφές του Ti θα επισημαίνονται με την ένδειξη υπόστρωμα, όταν αυτές θα εμφανίζονται. Η εμφάνιση των κορυφών του υποστρώματος παρατηρείται συνήθως λόγω είτε μικρού πάχους, είτε χαμηλής κρυσταλλικότητας του παραγόμενου ημιαγωγικού υμενίου.

#### 5.4 Χαρακτηρισμός αποθεμάτων

Ο δομικός και κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD, Bruker D8 Advance, πηγή Cu-K $\alpha$ ) μεταξύ των γωνιών  $2\theta$ : 10–60° με ταχύτητα σάρωσης της γωνίας 0.1 °/s. Περαιτέρω μελέτη της μικροδομής, της επιφανειακής μορφολογίας και της στοιχειακής ανάλυσής τους έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, FEI Quanta 200) με ενσωματωμένο αναλυτή διασποράς ακτίνων X (EDS). Ανάλογα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά κάθε επιφάνειας χρησιμοποιήθηκαν οι ανιχνευτές ETD ή LFD με κριτήριο την όσο το δυνατό ευκρινέστερη και λεπτομερή απεικόνιση των επιφανειών των ημιαγωγών, ενώ σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ο ανιχνευτής SSED, ώστε να απεικονίζονται διακριτά οι διαφορές της σύστασης στην επιφάνεια του δείγματος. Οι Mix μικρογραφίες που παρουσιάζονται είναι το αποτέλεσμα του ψηφιακού συνδυασμού των μικρογραφιών του ETD/LFD και του SSED ανιχνευτή. Η ανάλυση EDS πραγματοποιήθηκε είτε σε μια ευρύτερη περιοχή (full frame analysis) είτε σε ένα σημείο του δείγματος (spot analysis), οπότε θα επισημαίνεται καταλλήλως.

Ο προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου των ημιαγωγικών υμενίων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης φωτός (φασματοφωτόμετρο UV/Vis/NIR V-770 της Jasco, το οποίο διαθέτει σφαίρα ολοκλήρωσης ISV-922/ISN-901i 60 mm). Τα φάσματα ανάκλασης ελήφθησαν εντός της περιοχής UV-Vis, με μεταβαλλόμενο μήκος κύματος από 400 έως 1200 nm και ρυθμό 400 nm/min. Το φάσμα ανάκλασης των ηλεκτροδίων Ti (υπόστρωμα) χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις ως αναφορά (base line) για όλα τα δείγματα.

Τέλος, η μέτρηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των λεπτών υμενίων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια φωτοηλεκτροχημικού κελιού (ή αλλιώς στοιχείου υγρής επαφής, PEC), που διαθέτει σύστημα τριών ηλεκτροδίων (αναλυτικά βλ. §5.5). Η τελική αξιολόγηση των ημιαγωγών προέκυψε από το συνδυασμό όλων των παραπάνω μετρήσεων και χαρακτηρισμών. Για τις διαφοροποιήσεις στις πειραματικές συνθήκες κατά την διάρκεια του χαρακτηρισμού των παραγόμενων υλικών θα γίνεται σχετική αναφορά.

Ακολούθως γίνεται σύντομη περιγραφή και ανάλυση των αρχών λειτουργίας των μεθόδων χαρακτηρισμού των αποθεμάτων.

#### 5.4.1 Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Γερμανό Φυσικό W. Röntgen και η ονομασία τους οφείλεται στο γεγονός ότι η φύση τους ήταν άγνωστη την εποχή εκείνη. Η κυματική τους φύση αποδείχθηκε με τα πρώτα πειράματα περίθλασης του Max von Laue το 1913. Αργότερα ο Barkla απέδειξε ότι οι ακτίνες X είναι εγκάρσια κύματα, οπότε και επαληθεύτηκε η ηλεκτρομαγνητική τους φύση<sup>15</sup>.

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος της τάξης του Å ( $1\text{Å} = 0.1\text{ nm} = 10^{-10}\text{ m}$ ), η οποία στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα εκτείνεται μεταξύ της περιοχής των ακτίνων γ και του υπεριώδους. Συγκεκριμένα, το εύρος του μήκους κύματος τους είναι από περίπου  $10^{-5}\text{ Å}$  έως  $100\text{ Å}$ . Ωστόσο, στη συμβατική φασματοσκοπία ακτίνων X περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό στην περιοχή μεταξύ  $0.1\text{ Å}$  και  $0.25\text{ Å}$ . Η ενεργειακή αυτή περιοχή είναι ίσως η περισσότερο χρησιμοποιούμενη για τον χαρακτηρισμό των στερεών. Ακτίνες X παράγονται από την επιβράδυνση φορτισμένων σωματιδίων υψηλής ενέργειας π.χ. ηλεκτρονίων, όταν συγκρούονται με την ύλη ή με μεταπτώσεις ηλεκτρονίων στα εσωτερικά τροχιακά των ατόμων. Η απόκριση των στερεών στην πρόσκρουση ηλεκτρονίων περιλαμβάνει συνήθως την εκπομπή ενός συνεχούς φάσματος ακτινοβολίας, με αιχμές εκπομπής (κορυφές) σε ορισμένα μήκη κύματος<sup>16</sup>.

Το συνεχές φάσμα εκπομπής αντιστοιχεί σε μια ευρεία περιοχή ενέργειας ακτίνων X και προκύπτει από συγκρούσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων της δέσμης της πηγής και των ατόμων του υλικού-στόχου («λευκή ακτινοβολία» ή ακτινοβολία *Bremsstrahlung*). Σε κάθε σύγκρουση το ηλεκτρόνιο επιβραδύνεται, και παράγεται ένα φωτόνιο με ενέργεια ακτίνων X. Η ενέργεια του φωτονίου είναι ίση με τη διαφορά των κινητικών ενεργειών του ηλεκτρονίου πριν και μετά τη σύγκρουση. Γενικά, τα ηλεκτρόνια μιας δέσμης επιβραδύνονται από μια σειρά συγκρούσεων. Η απώλεια της κινητικής ενέργειας που προκύπτει διαφέρει από σύγκρουση σε σύγκρουση. Έτσι, οι ενέργειες των εκπεμπόμενων φωτονίων ποικίλλουν συνεχώς σε σημαντικό εύρος.

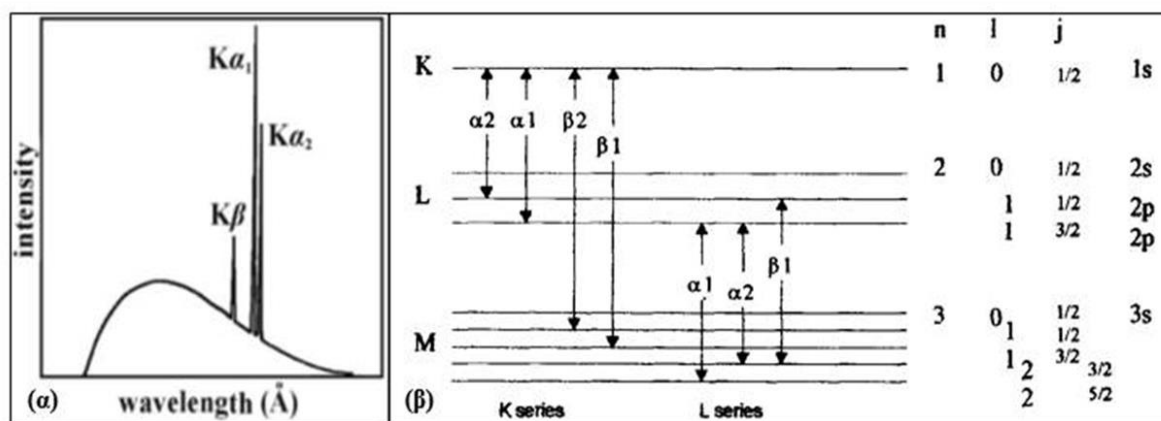
Το γραμμικό φάσμα οφείλεται στην εκπομπή ακτινοβολίας X μεγάλης έντασης από ιοντισμένα άτομα, και παράγεται, όταν τα ταχέα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο υλικό έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να απομακρύνουν πλήρως εσωτερικά ατομικά ηλεκτρόνια. Ο

ιονισμός ενός ατόμου ακολουθείται από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις, που συνοδεύονται από εκπομπή φωτονίων ακτίνων X με χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας καθορίζεται συγκεκριμένα από α) τις ηλεκτρονικές ενεργειακές στάθμες που συμμετέχουν στις μεταπτώσεις και β) τον ατομικό αριθμό του στοιχείου που ακτινοβολείται<sup>16,17</sup>.

Πρακτικά, οι ακτίνες X, για αναλυτικούς σκοπούς, παράγονται από μια μεταλλική αντικάθοδο λυχνίας κενού (συνήθως αποτελείται από στοιχεία όπως Cu, Co, Fe, Cr, Ag, Mo<sup>18</sup>) όταν σε αυτήν προσπίπτουν θερμοϊονικά ηλεκτρόνια, τα οποία εκπέμπονται από κατάλληλη κάθοδο και επιταχύνονται προς την αντικάθοδο με την επιβολή υψηλής τάσης (10-100 kV). Η μορφή του γραμμικού φάσματος, που υπερτίθεται στο συνεχές, εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου της αντικαθόδου. Από την άλλη, τα συνεχή φάσματα από διαφορετικά μεταλλικά στοιχεία έχουν την ίδια μορφή και ως εκ τούτου δεν χαρακτηρίζουν το συγκεκριμένο μέταλλο (στο Σχήμα 5.7.α παρουσιάζεται το φάσμα Cu).

Οι κορυφές του γραμμικού φάσματος χωρίζονται σε ομάδες, οι οποίες ονομάζονται σειρές K, L, M και N (κατά τη φορά αυξανόμενου μήκους κύματος) ανάλογα με τις ηλεκτρονικές στάθμες που συμμετέχουν στην μετάπτωση. Οι κύριες γραμμές της σειράς K είναι η  $K_{\alpha}$  που αντιστοιχεί σε μετάπτωση ηλεκτρονίου  $p$  από στιβάδα L στην K ( $2p \rightarrow 1s$ ) και η  $K_{\beta}$ , που αντιστοιχεί σε μετάπτωση ηλεκτρονίου  $p$  από στιβάδα M στην K ( $3p \rightarrow 1s$ ), με σχέση εντάσεων εκπομπής  $I_{K_{\alpha}}: I_{K_{\beta}} \approx 6.5$ . Επιπρόσθετα, η  $K_{\alpha}$  περιλαμβάνει στην πραγματικότητα δύο διαφορετικές γραμμές, τις  $K_{\alpha 1}$  και  $K_{\alpha 2}$ , επειδή τα δύο πιθανά spin του ηλεκτρονίου  $2p$  που μεταπίπτει αντιστοιχούν σε ελαφρώς διαφορετικές ενέργειες (Σχήμα 5.7.β). Εντούτοις, οι μονοχρωματικές γραμμές  $K_{\alpha 1}$  και  $K_{\alpha 2}$  δεν οδηγούν πάντα σε διακριτές αποκρίσεις, όταν προσπίπτουν σε ένα υλικό.

Η σειρά K είναι πολύ εντονότερη από τις υπόλοιπες σειρές, ως εκ τούτου χρησιμοποιείται συχνότερα στις ακτινογραφικές μελέτες των κρυστάλλων. Για την παραγωγή ακτινοβολίας  $K_{\alpha}$  από την αντικάθοδο μιας λυχνίας, η τάση επιτάχυνσης των θερμοϊονικών ηλεκτρονίων πρέπει να είναι επαρκώς υψηλή ( $>10\text{kV}$ ), ώστε να καταστεί δυνατός ο ιοντισμός εσωτερικών ηλεκτρονίων  $1s$ . Αλλά, για τους σκοπούς της ανάλυσης, η παραγόμενη δέσμη πρέπει να είναι επίσης μονοχρωματική. Έτσι, το ανεπιθύμητο μέρος του φάσματος εκπομπής αποκόπτεται, π.χ. με δίοδο της ακτινοβολίας από κατάλληλο φίλτρο απορρόφησης ή περίθλασή της σε μονοκρυστάλλο και κατόπιν επιλογή του επιθυμητού μήκους κύματος.



**Σχήμα 5.7:** α) Φάσμα εκπομπής ακτίνων X του Cu, β) Διάγραμμα ηλεκτρονικών ενεργειακών επιπέδων και οι αντίστοιχοι κβαντικοί αριθμοί, όπου εμφανίζονται οι κυριότερες μεταπτώσεις που συνδέονται με την παραγωγή ακτίνων X.



Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε αντικάθοδος Cu. Τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος των γραμμών  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ , η μέση τιμή τους ( $K_{\alpha}$  μέσο), καθώς και η  $K_{\beta}$  και το φίλτρο για το Cu παρατίθενται στον Πίνακα 5.5<sup>17</sup>:

**Πίνακας 5.5:** Μήκη κύματος εκπομπής ακτίνων X για μεταλλικό στόχο Cu.

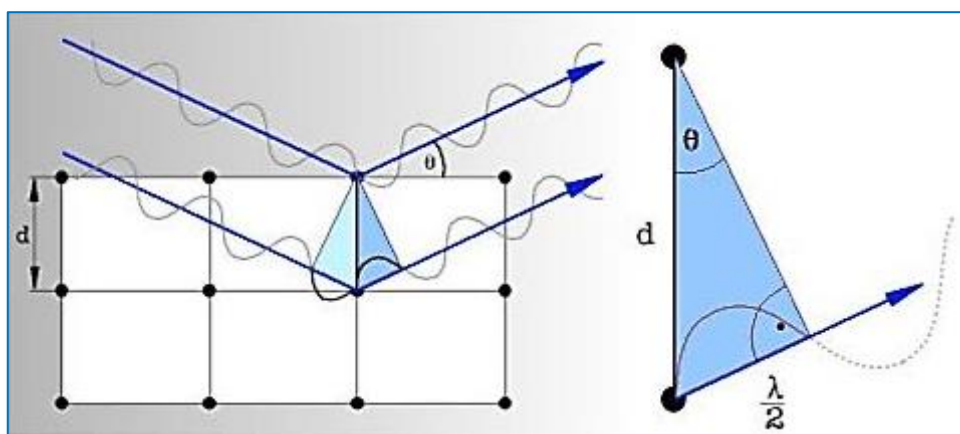
Μέταλλο Ανόδου Στόχος	Z	$K_{\alpha 1}$ (Å)	$K_{\alpha 2}$ (Å)	$K_{\alpha}$ μέσο (Å)	$K_{\beta}$ (Å)	Φίλτρο
Cu	29	1.5405	1.5443	1.5418	1.3922	Ni

### ➤ Νόμος του Bragg

Το πολύπλοκο φαινόμενο της περίθλασης σε κρυστάλλους ερμηνεύθηκε από τον W. L. Bragg με μια προσέγγιση απλούστευσης του ως ακολούθως: Τα στρώματα ατόμων συνιστούν κρυσταλλικά επίπεδα που συμπεριφέρονται ως ημιδιαφανή κάτοπτρα στην ακτινοβολία X. Κάθε επίπεδο ανακλά μόνο ένα μέρος της ακτινοβολίας, ενώ το υπόλοιπο διέρχεται μέσω του επιπέδου αυτού για να ανακλαστεί από τα επόμενα, διαδοχικά, παράλληλα επίπεδα (κρυσταλλικές έδρες). Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων ( $hkl$ ) με διαχωριστική απόσταση  $d$ , που δέχονται μονοχρωματική ακτινοβολία υπό ορισμένη γωνία  $\theta$ , θα δίνει εποικοδομητική συμβολή όταν ισχύει η σχέση:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (5.2)$$

όπου,  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X και  $n=1,2,3,\dots$ , η τάξη περίθλασης. Η σχέση (5.2) είναι γνωστή ως συνθήκη του Bragg και μέσω αυτής εκφράζεται ότι η “διαφορά πορείας” ( $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ ) μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα με δείκτες Miller ( $hkl$ ) πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος ( $\lambda$ ) της ακτινοβολίας (Σχήμα 5.8)<sup>17</sup>.



**Σχήμα 5.8:** Περίθλαση των ακτίνων X από ένα κρύσταλλο.

Επομένως, προκειμένου να εκδηλωθεί το φαινόμενο περίθλασης των ακτίνων X θα πρέπει να ισχύει ότι  $d_{hkl} > \lambda / 2$ , δηλαδή αποτέλεσμα περίθλασης σε κρυστάλλους μπορεί να δώσει η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, της οποίας το μήκος κύματος δεν ξεπερνά τις χαρακτηριστικές αποστάσεις της κρυσταλλικής δομής, ιδιότητα που διαθέτουν οι ακτίνες X. Έτσι, μεταβάλλοντας τη γωνία  $\theta$ , κατά τρόπο ώστε να ικανοποιείται συνεχώς η συνθήκη Bragg, μπορούν να προσδιοριστούν οι εσωτερικές αποστάσεις  $d_{hkl}$  των κρυσταλλικών επιπέδων. Καθώς οι αποστάσεις αυτές είναι χαρακτηριστικές των διαφορετικών κρυσταλλικών ενώσεων, τελικά, είναι δυνατή η αναγνώρισή τους και η λεγόμενη δομική τους ανάλυση (structure analysis)<sup>15</sup>.

### ➤ Δείκτες Miller

Σημειώνεται ότι τα κρυσταλλικά σώματα κατατάσσονται σε 7 κρυσταλλικά συστήματα, τα οποία περιλαμβάνουν όλες τις δυνατές τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές. Στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα ο Bravais, μελετώντας τη γεωμετρική δομή των κρυσταλλικών πλεγμάτων διαφόρων μεταλλικών υλικών, απέδειξε ότι τα 7 αυτά κρυσταλλικά συστήματα συνδέονται με 14 διαφορετικά είδη κρυσταλλικών πλεγμάτων (πλέγματα Bravais, βλ. Σχήμα 5.9). Από τα 14 είδη αυτά, τα σημαντικότερα είναι το κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (face-centered cubic - FCC), το κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (body-centered cubic - BCC) και το μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα (hexagonal close-packed - HCP).

Οι κρυσταλλικές δομές (όπως οι fcc, hcp) μπορεί να θεωρηθεί ότι, σε συγκεκριμένες διευθύνσεις, συγκροτούνται από παράλληλα στρώματα ή επίπεδα ατόμων, τα οποία σχηματίζουν μια τρισδιάστατη διάταξη. Τα επίπεδα αυτά συνήθως συμπίπτουν με πλεγματικά επίπεδα που καθορίζονται από το σχήμα και τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας. Ο τρόπος διάταξης κάθε ομάδας παράλληλων κρυσταλλογραφικών ή πλεγματικών επιπέδων χαρακτηρίζεται από τους **δείκτες Miller**, οι οποίοι είναι ακέραιοι αριθμοί που αναπαριστούν τη θέση μιας έδρας του κρυστάλλου ως προς τους τρεις άξονες συμμετρίας. Διαφορετικές έδρες της κρυσταλλικής κυψελίδας χαρακτηρίζονται από διαφορετικές τριάδες δεικτών Miller, οι οποίοι γράφονται μέσα σε παρενθέσεις ( $hkl$ ). Όταν οι δείκτες Miller συμβολίζουν κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις γράφονται μέσα σε αγκύλες [ ], μέσα σε < >, όταν συμβολίζουν οικογένειες κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων και σε άγκιστρα, { }, όταν συμβολίζουν οικογένειες κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Οι αρνητικοί δείκτες γράφονται με μία παύλα πάνω από τον αντίστοιχο αριθμό<sup>19-21</sup>.

		Κρυσταλλικά συστήματα						
		Κυβικό	Τετραγωνικό	Ορθορομβικό	Ρομβοεδρικό	Μονοκλινές	Τρικλινές	Εξαγωνικό
Κρυσταλλικά πλέγματα	Απλό (P)							
	Χωροκεντρωμένα (I)							
	Εδροκεντρωμένα (F)							
	Μονοπλευρικά κεντρωμένα (C)							

Σχήμα 5.9: Οι στοιχειώδεις κυψελίδες των 14 πλεγμάτων Bravais, κατανεμημένες στα 7 κρυσταλλικά συστήματα<sup>22</sup>.

Για τα ορθογώνια κρυσταλλικά συστήματα (τετραγωνικά, κυβικά, ορθορομβικά), όπου ισχύει η σχέση  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , η τιμή του  $d$  για μια ομάδα επιπέδων που χαρακτηρίζεται από δείκτες Miller ( $hkl$ ) δίνεται από τον τύπο:

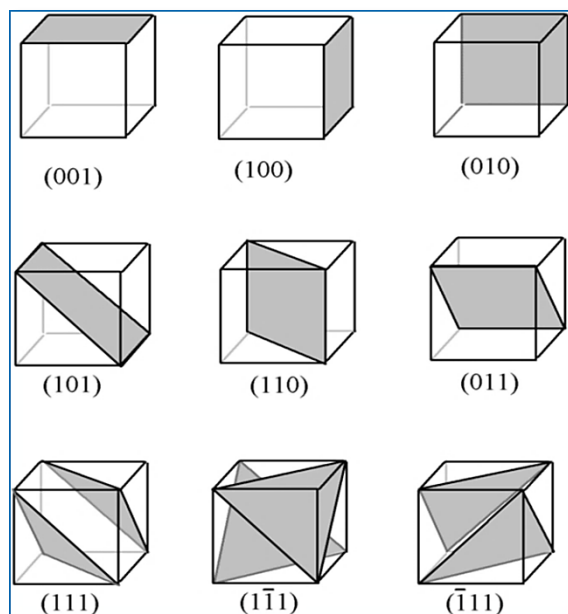
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{5.3}$$

Στο κυβικό σύστημα και μόνο σε αυτό, οι δείκτες Miller μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης κάθετης σε ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο είναι οι ίδιοι με τους δείκτες Miller του επιπέδου αυτού (π.χ. η διεύθυνση  $[100]$  είναι κάθετη στο επίπεδο  $(100)$ )<sup>19</sup>. Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των κρυσταλλογραφικών επιπέδων μίας κυβικής κυψελίδας. Στην περίπτωση του κυβικού συστήματος [ $a = b = c$ ] η εξίσωση (5.3) γίνεται:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \tag{5.4}$$

από την οποία εύκολα αποδεικνύεται ότι η παράμετρος πλέγματος  $a$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$a = d_{111} \cdot \sqrt{3} \tag{5.5}$$



Σχήμα 5.10: Κρυσταλλογραφικά επίπεδα και δείκτες Miller σε κυβική κυψελίδα<sup>20</sup>.

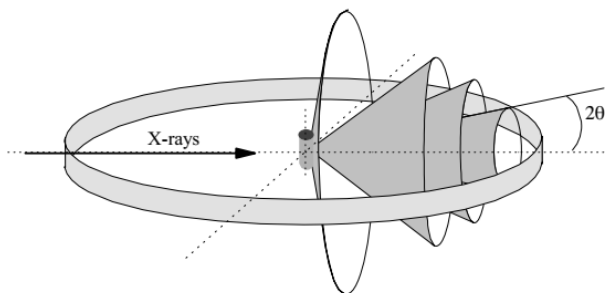
Παρόμοιες σχέσεις για το εξαγωνικό σύστημα είναι<sup>12</sup>:

$$a = 2d_{11,0} \quad (5.6)$$

$$c = 2d_{00,2} \quad (5.7)$$

### ➤ Τεχνική περίθλασης-μέθοδος Debye-Scherrer

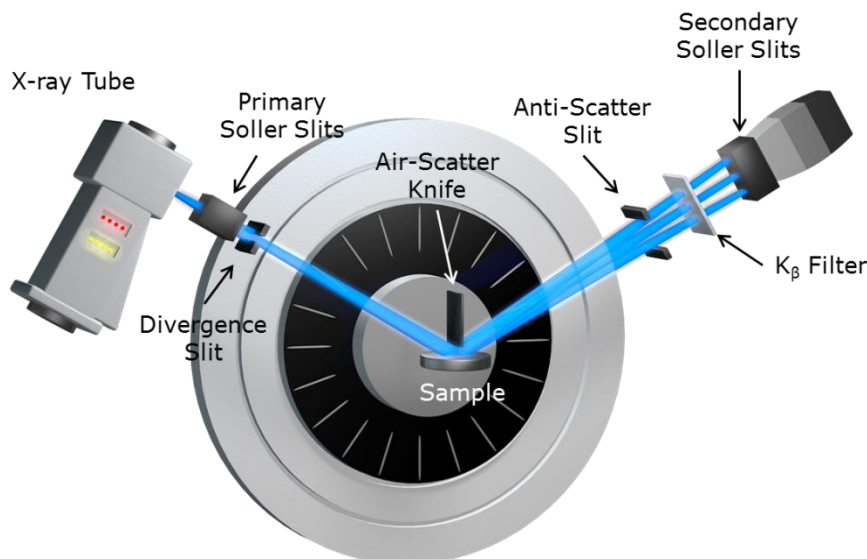
Συνοπτικά, η τεχνική περίθλασης που ακολουθήθηκε βασίζεται στην μέθοδο Debye-Scherrer για τη μελέτη λεπτόκκοκων κρυσταλλικών στερεών και περιλαμβάνει την παρακάτω διαδικασία: Μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X, αφού υποστεί τους κατάλληλους περιορισμούς με διαφράγματα ή με πιο πολύπλοκες διατάξεις (divergent slit, soller slit scatter slit), προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό εξέταση στερεού δείγματος και η ανακλώμενη κατά Bragg ακτινοβολία συλλέγεται από κατάλληλο ανιχνευτή (Detector). Η γωνία πρόσπτωσης μεταβάλλεται περιστρέφοντας το δείγμα με σταθερή γωνιακή ταχύτητα  $\theta(t)$ . Η σχετική κίνηση του ανιχνευτή κατέχει ταχύτητα  $\theta(t)$  ή  $2\theta(t)$  (ανάλογα με τον τύπο του οργάνου). Τα δεδομένα του ανιχνευτή καταγράφονται μέσω ενός μετρητή σπινθηρισμών ως διαγράμματα έντασης της περιθλώμενης δέσμης/γωνίας  $\theta$ .



Σχήμα 5.11: Κώνος ακτινοβολίας περίθλασης από κρυσταλλική έδρα πολυκρυσταλλικού δείγματος.

Αποτέλεσμα της περίθλασης είναι η δημιουργία ενός συνόλου κώνων ακτινοβολίας με κεντρικό άξονα την προσπίπτουσα ακτινοβολία X και ημιγωνία  $2\theta$  (Σχήμα 5.11), καθένας

από τους οποίους αντιστοιχεί σε διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα. Αυτό συμβαίνει γιατί, ενώ η μοναδική απαίτηση για περίθλαση είναι το συγκεκριμένο κρυσταλλικό επίπεδο να σχηματίζει γωνία Bragg με την προσπίπτουσα δέσμη, δεν τίθεται κανένας περιορισμός στο γωνιακό προσανατολισμό των κρυσταλλικών επιπέδων γύρω από τον άξονα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Οι κώνοι περίθλασης μπορούν να καταγραφούν σε φωτογραφικό φιλμ και από τα μεγέθη τους να υπολογιστούν οι διαχωρισμοί  $d$  των επιπέδων.



Σχήμα 5.12: Σχηματική απεικόνιση περιθλασίμετρου ακτίνων X.

Οι πληροφορίες που αποκτώνται από ένα διάγραμμα περίθλασης (D.S.) οδηγούν σε συμπεράσματα που αφορούν:

- ✓ Στην ταυτοποίηση της αποτιθέμενης ένωσης, με σύγκριση των μετρούμενων πειραματικά γωνιών ( $2\theta$ ) και εντάσεων των κορυφών ( $I$ ) ή ενδοπλεγματικών αποστάσεων ( $d$ ) με τιμές αναφοράς από τη βιβλιογραφία.
- ✓ Στην ποιοτική εκτίμηση του επιπέδου και της έκτασης της κρυστάλλωσης, η οποία απορρέει από την ένταση και κατανομή των κορυφών περίθλασης.
- ✓ Στον προσδιορισμό της υφής (*texture*) του πλέγματος: Τα ηλεκτρολυτικά αποθέματα συχνά χαρακτηρίζονται από ένα στατιστικά προτιμώμενο προσανατολισμό των κρυσταλλιτών κατά μήκος ενός άξονα  $[hkl]$  κάθετου στο επίπεδο ανάπτυξης του κρυστάλλου. Όταν συμβαίνει αυτό, η κορυφή περίθλασης ( $hkl$ ) είναι εντονότερη από τις υπόλοιπες κορυφές σε βαθμό ανάλογο του ποσοστού των προσανατολισμένων κρυσταλλιτών. Στην εκτίμηση ενός διαγράμματος D.S. πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η αναμενόμενη κατανομή των υψών των κορυφών, η οποία στην ιδανική περίπτωση (μονοκρυστάλλος) καθορίζεται από πρότυπους πίνακες (βάση δεδομένων πρότυπων JCPDS). Μεγάλες εντάσεις περίθλασης συναντώνται σχεδόν πάντα σε μικρές γωνίες  $\theta$ , και ο προσδιορισμός της υφής πραγματοποιείται, ουσιαστικά, με τη σύγκριση της πραγματικής κατανομής εντάσεων με την ιδανική.
- ✓ Στην εκτίμηση του φαινομένου μεγέθους των κρυσταλλιτών από το πλάτος στο μέσον μιας κορυφής περίθλασης ( $FWHM$ )<sup>12,16,17</sup>.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X του Οριζοντίου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ της

εταιρείας Bruker, μοντέλο D8 Advance, αντικαθόδου χαλκού ( $\lambda_{Cu-K\alpha}=1.54\text{\AA}$ ), ενώ εφαρμόστηκε εύρος σάρωσης (γωνία  $2\theta$ ) από  $10^\circ$  έως  $60^\circ$ .



Εικόνα 5.4: XRD ( D8 Advance, Bruker) της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

#### ➤ Προσδιορισμός του Φαινομένου Μέσου Μεγέθους των Κρυσταλλιτών

Όταν ένα καλά κρυσταλλωμένο δείγμα σκόνης με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών  $10\ \mu\text{m}$  εξετάζεται με την τεχνική XRD, οι κορυφές περίθλασης είναι οξείες, συμμετρικές και σαφώς καθορισμένες. Ωστόσο, αν το δείγμα περιέχει κρυσταλλίτες μικρότερους των  $500\ \text{nm}$ , υπάρχουν μεγάλες εσωτερικές μικροπαραμορφώσεις (microstrains) ή μεγάλη πυκνότητα σφαλμάτων επιστοίβασης (stacking faults) και άλλων αταξιών, οι οποίες οδηγούν στη λήψη διευρυμένων και ασύμμετρων κορυφών περίθλασης. Η απλή περίπτωση της διεύρυνσης της κορυφής μπορεί να γίνει κατανοητή θεωρώντας την παρεμβολή των σκεδαζόμενων ακτίνων X από διαφορετικές θέσεις του κρυσταλλίτη. Έτσι, ένας μεγάλος κρυσταλλίτης, δηλαδή μεγαλύτερος από μερικά μικρόμετρα, περιλαμβάνει  $50000$  διαδοχικά ( $hkl$ ) επίπεδα και δίνει μία στενή κορυφή περίθλασης, διότι σε γωνίες ελαφρώς εκατέρωθεν της γωνίας Bragg λαμβάνει χώρα συμβολή με πλήρη απόσβεση. Ένα φωτόνιο που σκεδαζείται από το επάνω ( $hkl$ ) επίπεδο θα είναι εντελώς εκτός φάσης από ένα φωτόνιο που σκεδαζείται από ένα ( $hkl$ ) επίπεδο βαθιά μέσα στον κρυσταλλίτη, π.χ.  $40000$  επίπεδα από την επιφάνεια, σε γωνίες πλησίον της γωνίας Bragg. Όμως, αν ο κρυσταλλίτης είναι μικρότερος από τα θεωρούμενα  $40000$  επίπεδα, τότε δεν θα συμβεί πλήρης απόσβεση αλλά θα παρατηρηθεί κάποια ένταση περίθλασης σε γωνίες ελαφρώς διαφορετικές της γωνίας Bragg. Φυσικά, καθώς ο κρυσταλλίτης γίνεται μικρότερος, η αποσβεστική συμβολή κοντά στη γωνία Bragg μειώνεται και η κορυφή περίθλασης γίνεται πλατύτερη<sup>23</sup>.

Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών,  $d$ , μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Scherrer:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (5.8)$$

όπου:

$d$ , το φαινόμενο μέσο μέγεθος των κρυστάλλων σε nm

$K$ , αδιάστατος συντελεστής σχήματος, ο οποίος έχει τυπική τιμή περίπου 0.9, αλλά ποικίλλει ανάλογα με το πραγματικό σχήμα του κρυσταλλίτη (στους υπολογισμούς λαμβάνεται ίση με 0.94)

$\lambda$ , το μήκος κύματος της ακτινοβολίας  $X$  σε nm ( $\lambda_{Cu K\alpha}=0.154$  nm)

$FWHM$ , το πλάτος μίας γραμμής περίθλασης στο μέσον της σε ακτίνια.

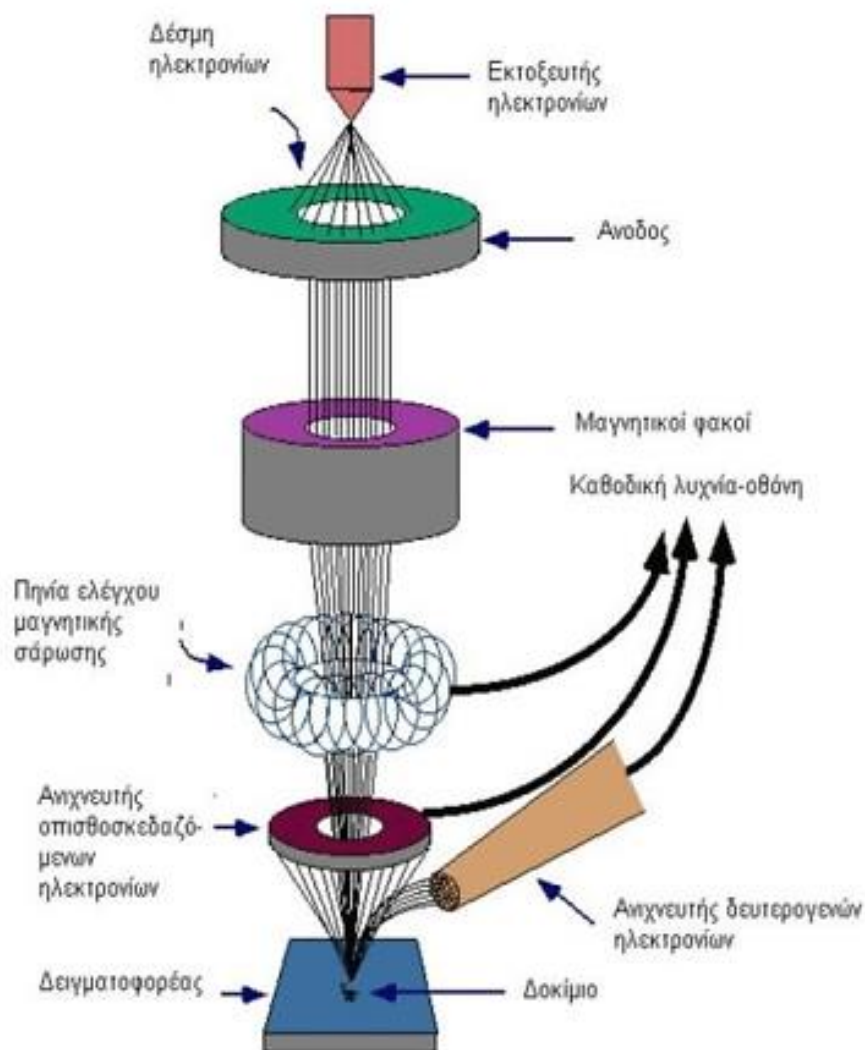
Η σχέση (5.8) συσχετίζει το φαινόμενο μέσο μέγεθος των κρυστάλλων με την παρατηρούμενη διεύρυνση των γραμμών περίθλασης των διαγραμμάτων D.S.. Ωστόσο, μία δεύτερη αιτία διεύρυνσης των γραμμών περίθλασης, έχει να κάνει με τις εσωτερικές παραμένουσες τάσεις,  $\epsilon$ , των κρυσταλλιτών<sup>23</sup>, οι οποίες περιπλέκουν σημαντικά την εικόνα και στην παρούσα διατριβή δεν έχει ληφθεί υπόψη.

#### 5.4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με άτομα στην επιφάνεια ενός στερεού, σε συνθήκες κενού. Τα ηλεκτρόνια, μπορούν να εστιάσουν σε πολύ μικρή επιφάνεια, όπως για παράδειγμα σε έναν κόκκο του υλικού, και έτσι καθίσταται δυνατή η μελέτη των δειγμάτων στη μικρο-κλίμακα. Στην κορυφή μιας στήλης που βρίσκεται σε συνθήκες κενού, υπάρχει μια θερμαινόμενη κάθοδος βολφραμίου, η οποία παράγει τη δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτεύοντα ηλεκτρόνια, Primary Electrons-PE). Η δέσμη διέρχεται από ένα επιταχυντή σταθερής τάσης ώστε να αποκτήσει σταθερό μήκος κύματος. Η επιτάχυνση της δέσμης επιτυγχάνεται με εφαρμογή τάσεων από 5 έως και μερικές δεκάδες keV (accelerating voltage) και, στη συνέχεια, σαρώνει την επιφάνεια του υπό εξέταση δείγματος μέσω συστημάτων ηλεκτροστατικής εκτροπής. Οι πληροφορίες για το δείγμα λαμβάνονται ανιχνεύοντας ηλεκτρόνια (δευτερογενή ηλεκτρόνια, Secondary Electrons-SE, ή οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, Back-Scattered Electrons-BSE ) ή ακτινοβολίες διαφόρων μηκών κύματος (π.χ. ακτίνες X) που εκπέμπονται από την επιφάνειά του. Τα ηλεκτρονικά ή φωτονικά αυτά σήματα (αποκαλούμενα συχνά με τον όρο «δευτερεύουσα ακτινοβολία»), συλλέγονται και οδηγούνται σε οθόνη καθοδικού σωλήνα μετά από κατάλληλη ενίσχυση. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και, τέλος, το σύστημα κενού (βλ. Σχήμα 5.13).

Η διείσδυση της δέσμης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δείγματος καθορίζεται από την ποσότητά τους στη δέσμη (emission current), από τη διάμετρο (spot size) και από την ενέργεια επιτάχυνσης (accelerating voltage) της δέσμης και φυσικά από το είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος). Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης φθάσουν την υπό εξέταση επιφάνεια, διεισδύουν σε αυτήν και ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις. Έτσι, μπορούν να συγκρουστούν ελαστικά με τον πυρήνα των ατόμων του δείγματος (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και ως αποτέλεσμα σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν έως και το 80% της αρχικής ενέργειας). Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι εκείνα που σκεδάζονται με γωνία 180° και έχουν μεγαλύτερη ενέργεια (είναι συγκρίσιμη με εκείνη των πρωτευόντων ηλεκτρονίων), εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα, ενώ το ποσοστό εκπομπής τους εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των ατόμων του δείγματος. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερος είναι ο ατομικός αριθμός, τόσο πιθανότερη είναι η παραγωγή των BSE και έτσι προκύπτει διαφοροποίηση στο προκύπτον σήμα και, κατά συνέπεια, στην απεικόνιση

της επιφάνειας με αποτέλεσμα οι «βαρύτερες» φάσεις να φαίνονται λαμπρότερες από τις «ελαφρύτερες». Με τον τρόπο αυτό, μέσω των BSE είναι δυνατό να αποκτώνται πληροφορίες σχετικά την επιφανειακή σύσταση του δείγματος.



Σχήμα 5.13: Σχηματική απεικόνιση οργανολογίας SEM-EDS<sup>18</sup>.

Η εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι αποτέλεσμα της μη ελαστικής σύγκρουσης των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος. Στην περίπτωση αυτή, τα πρωτεύοντα ηλεκτρόνια μεταφέρουν όλη την απαιτούμενη ενέργεια στα ηλεκτρόνια του ατόμου ώστε να εκπεμφθούν ως δευτερογενή, τα οποία έχουν ενέργεια μικρότερη των 50 eV. Το μεγαλύτερο ποσοστό των SE, παράγονται από τα πρώτα nm της επιφάνειας του δείγματος, καθώς αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος απορροφώνται εύκολα από τη μάζα του εξεταζόμενου υλικού λόγω απώλειας της ενέργειάς τους από επιπρόσθετες ανελαστικές συγκρούσεις. Συνεπώς, η ανίχνευση των SE οδηγεί στην απεικόνιση της επιφανειακής μορφολογίας του δείγματος.

Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως σε ένα SEM, είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE), όπως ο ανιχνευτής Everhart-Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD) και ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector, GED), ανιχνευτές των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) όπως ο ανιχνευτής δίοδου στερεάς



φάσης (Solid State Electron Detector, SSED), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου–πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύεται η ενεργειακή διασπορά ακτίνων X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS), η οποία αναλύεται στην §5.4.3.

Η τεχνική SEM (σε τύπο εκπομπής) δεν είναι καταστροφική για το δείγμα και δεν απαιτεί ιδιαίτερη προετοιμασία. Χρησιμοποιείται για τοπογραφικές μελέτες επιφανειών στο σύνολο σχεδόν των στερεών (μέταλλα, ημιαγωγοί, μονωτές, πολυμερή, βιολογικά υλικά κτλ.), όταν δεν έχουν προβλήματα σταθερότητας στο κενό και δεν επηρεάζονται από την ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων. Ο σωστός χειρισμός του οργάνου και η προσεκτική προετοιμασία των δειγμάτων έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή απεικονίσεων υψηλής ευκρίνειας ακόμα και σε πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις καθώς και αξιόπιστες φασματομετρικές πληροφορίες. Η μέγιστη ανάλυση που επιτυγχάνεται σε αναλύσεις ρουτίνας φτάνει τα 250 Å (25 nm)<sup>16,18,24,25</sup>.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι ένα ισχυρό εργαλείο στη μελέτη της μορφολογίας των αποθεμάτων, την αναγνώριση των επιφανειακών ατελειών τους και στην εξαγωγή με αυτόν τον τρόπο συμπερασμάτων για την καταλληλότητα των συνθηκών παρασκευής ή των διαφόρων επιφανειακών κατεργασιών. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του Οριζοντίου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, Quanta 200 της εταιρείας FEI, συνδυασμένο με φασματόμετρο μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (EDS) της εταιρείας EDAX. Το Quanta 200 δύναται να λειτουργήσει σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης στον θάλαμο: υψηλού κενού (High Vacuum  $\approx 2 \cdot 10^{-3}$  Pa), χαμηλού κενού (Low Vacuum  $\approx 3-12$  Pa) και περιβάλλοντος (Environmental Scanning Electron Microscopy ESEM), ώστε να μπορεί να μελετηθεί ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων (από αγωγίμα υλικά έως βιολογικά δείγματα), χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία τους. Διαθέτει τρεις διαφορετικούς ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων, για κάθε διαφορετικό τρόπο λειτουργίας κενού: Everhart–Thornley (ETD), Large Field Detector (LFD), Gaseous Electron Detector (GED), έναν ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων Solid State Electron Detector (SSED) καθώς και ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDS)<sup>18</sup>.



**Εικόνα 5.5:** Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, FEI Quanta 200) της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, με ενσωματωμένο αναλυτή διασποράς ακτίνων X (EDS). Πάνω αριστερά:

Τοποθέτηση των προς μελέτη δοκιμίων (ηλεκτραποτισμένα ημιαγώγιμα συστήματα επί υποστρωμάτων Ti) για εισαγωγή στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

### 5.4.3 Φασματοσκοπία μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (EDS)

Η φασματοσκοπία μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων X, αλλιώς ανάλυση EDS (Energy Dispersive Spectroscopy ή EDX ή EDAX), είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της επιφανειακής στοιχειακής σύστασης του δείγματος και λειτουργεί αποκλειστικά σε συνδυασμό με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Η τεχνική EDS βασίζεται στην παραγωγή φάσματος ακτίνων X, το οποίο είναι χαρακτηριστικό των στοιχείων από τα οποία αποτελείται το δείγμα. Συγκεκριμένα, κατά την ανάλυση, το δείγμα βομβαρδίζεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις στιβάδες των ατόμων, που προκαλούνται από την ανελαστική διασπορά των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων στα επιφανειακά στρώματα του στερεού, είναι η αιτία παραγωγής ακτίνων X, χαρακτηριστικών της στοιχειακής σύστασης. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας για κάθε ισχυρή ενεργειακά μετάπτωση είναι χαρακτηριστικό για κάθε διακεκριμένο χημικό στοιχείο. Συγκεκριμένα ισχύει:

$$\lambda = \frac{1}{Z - \sigma} \quad (\text{Νόμος Moseley}) \quad (5.9)$$

όπου  $Z$  : ο ατομικός αριθμός του στοιχείου και

$\sigma$  : σταθερά

Το σήμα της εκπεμπόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας X λαμβάνεται από τον ανιχνευτή (τύπου διόδου ημιαγωγού, λιθίου–πυριτίου, SiLi), ο οποίος κατόπιν επεξεργασίας το διαβιβάζει σ' έναν πολυκάναλο αναλυτή, που ταξινομεί τα διαφορετικού μήκους κύματα ανάλογα με την έντασή τους. Η αριθμητική επεξεργασία των δεδομένων αυτών σε σύγκριση με στοιχεία από πρότυπα δείγματα, που περιέχονται στη βάση δεδομένων του οργάνου, επιτρέπει τον καθορισμό των ποσοστιαίων αναλογιών των συστατικών στο υπό μελέτη δείγμα. Μειονέκτημα της εν λόγω μεθόδου προσδιορισμού της επιφανειακής σύστασης στερεών είναι η αδυναμία ανίχνευσης στοιχείων με ατομικό αριθμό μικρότερο ή ίσο του 8. Οι μετρήσεις είναι ιδιαίτερα αξιόπιστες, όταν η επιφάνεια του δείγματος είναι παρεμφερούς μορφολογίας με το αντίστοιχο πρότυπο δείγμα και όσο το δυνατόν πιο λεία. Πάντως, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η αβεβαιότητα στον προσδιορισμό της σύστασης ενός μίγματος ή μιας ένωσης δεν είναι μεγαλύτερη του 3% (σχετικό σφάλμα  $\pm 3\%$ )<sup>17,24,25</sup>.

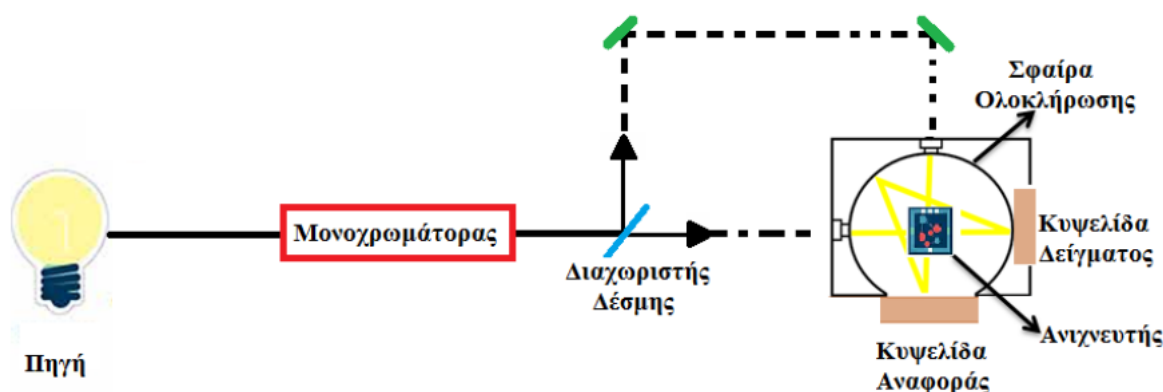
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι εξοπλισμένο με μία διάταξη μικροανάλυσης ακτίνων X από διασπορά ενέργειας, από την οποία έχουν προκύψει τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης των ημιαγώγιμων αποθεμάτων που παρουσιάζονται στα επόμενα κεφάλαια. Τα σχήματα των φασμάτων που παραλείπονται στο κείμενο, παρατίθενται στο Παράρτημα II.

### 5.4.4 Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης φωτός

Για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου (Energy gap,  $E_g$ ) ημιαγώγιμων υλικών έχουν εφαρμοστεί πολλές μέθοδοι, με πιο συνήθεις εκείνες της φασματοσκοπίας απορρόφησης, φωτοφωταύγειας και ανάκλασης. Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης

(Diffuse reflectance spectroscopy) στο υπεριώδες και ορατό φάσμα ((UV-Vis), είναι μια κοινή οπτική μέθοδος για τη μέτρηση του εύρους του  $E_g$  ημιαγωγών, η οποία χρησιμοποιείται, όταν η ακτινοβολία δε μπορεί να διαπεράσει το προς μέτρηση δείγμα και επομένως ο υπολογισμός του δεν μπορεί να βασιστεί στη μέτρηση του συντελεστή απορρόφησης της φωτεινής ακτινοβολίας από το προς εξέταση υλικό.

Οι μετρήσεις διάχυτης ανάκλασης βασίζονται στη μέτρηση της ανακλώμενης, από το δείγμα, ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος σε φασματοφωτόμετρο που διαθέτει σφαίρα ολοκλήρωσης (integrating sphere). Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζεται σχηματική αναπαράσταση της φασματοσκοπικής διάταξης. Συγκεκριμένα, μονοχρωματική δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας οδηγείται στο υπό εξέταση δείγμα και σε κατάλληλο ανακλαστήρα/υλικό αναφοράς. Η ακτινοβολία, που επιστρέφει, τόσο από κατοπτρική ανάκλαση όσο και από διάχυση, λόγω των πολλαπλών ανακλάσεων που πραγματοποιούνται εξαιτίας της αδρής επιφάνειας του ημιαγωγού, συλλέγεται στην εσωτερική επιφάνεια της σφαίρας ολοκλήρωσης, η οποία είναι επικαλυμμένη με υλικό υψηλής ανακλαστικότητας (πχ.  $\text{BaSO}_4$  ή  $\text{MgO}$ ). Σε ένα σημείο της σφαίρας υπάρχει ανιχνευτής, ο οποίος μετράει την ένταση της ακτινοβολίας, που διαχέεται από όλη την εσωτερική επιφάνεια. Πιο αναλυτικά, οι ακτίνες φωτός προσπίπτουν σε ένα σημείο του εσωτερικού τοιχώματος και ύστερα από πολλαπλές σκεδαζόμενες ανακλάσεις διαχέονται ομοιόμορφα στα υπόλοιπα σημεία της σφαίρας. Η διάχυση της ακτινοβολίας εντός της κοιλότητας είναι πλήρης και συμμετρική, εξαιτίας του γεωμετρικού σχήματος της σφαίρας και της ανακλαστικής επιφάνειας που καλύπτει το εσωτερικό της, με αποτέλεσμα στον ανιχνευτή να φτάνει ένα ολοκληρωμένο σήμα. Τα σήματα που προέρχονται εναλλακτικά από το δείγμα και το υλικό αναφοράς συγκρίνονται σε κατάλληλη διάταξη και ο λόγος των εντάσεών τους ( $I/I_0$ ) καταχωρείται και καταγράφεται σε συνάρτηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.



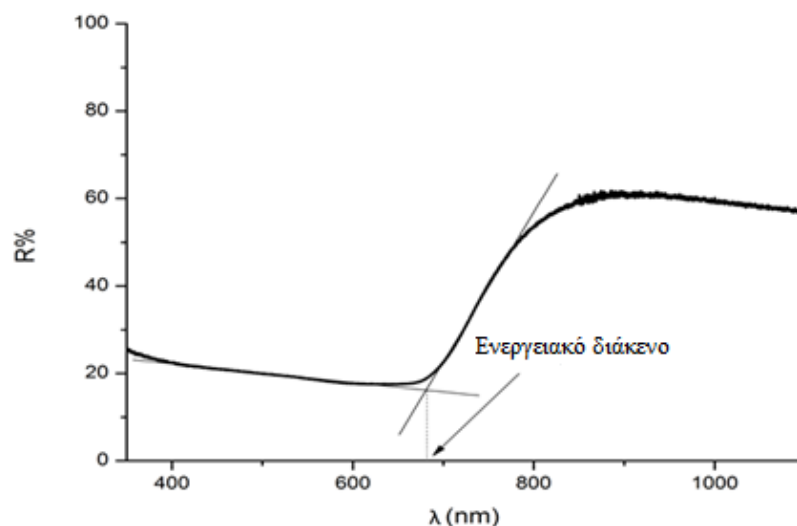
Σχήμα 5.14.: Φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης.

Για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου των ανόργανων και υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων που παρασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV/Vis/NIR V-770 της εταιρείας Jasco με σφαίρα ολοκλήρωσης ISV-922/ISN-901i 60 mm. Αντί δείγματος αναφοράς, που να φέρει τα χαρακτηριστικά του πλήρως ανακλαστικού δείγματος, χρησιμοποιήθηκε το υπόστρωμα  $\text{Ti}$ , πάνω στο οποίο αναπτύχθηκαν όλα τα ημιαγωγά υμένα. Με τον τρόπο αυτό, η απορρόφηση ακτινοβολίας που οφείλεται στο υπόστρωμα αφαιρείται (baseline), καθώς μπορεί να παρεμποδίζει ή να επικαλύπτει τις

απορροφήσεις που οφείλονται στο υμένιο αυτό καθαυτό. Ο λόγος της έντασης της διάχυτα ανακλώμενης ακτινοβολίας του ημιαγωγού ως προς την ένταση της διάχυτα ανακλώμενης ακτινοβολίας από το υπόστρωμα ( $I/I_0$ ), συνιστά την ανάκλαση του δείγματος  $R$ , και καταγράφεται σε συνάρτηση του μήκους κύματος  $\lambda$  στο φάσμα ανάκλασης<sup>26</sup>.

Μια απότομη αλλαγή στην κλίση της καμπύλης του φάσματος ανάκλασης (ή αντίστοιχα την εκδήλωση ακμής στο φάσμα απορρόφησης) αποκαλύπτει τον ημιαγωγικό χαρακτήρα του προς εξέταση υλικού και αντιστοιχεί στην απότομη αύξηση της απορρόφησης, όταν στον ημιαγωγό προσπίπτει ακτινοβολία με ενέργεια πλησίον εκείνης του  $E_g$ . Σύμφωνα με τα παραπάνω, η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό της τιμής του  $E_g$  είναι απλή γραφική επεξεργασία του φάσματος ανάκλασης (Σχήμα 5.15). Το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο σημείο αλλαγής της κλίσης οδηγεί στον υπολογισμό του εύρους του ενεργειακού διακένου από τη σχέση<sup>26</sup>:

$$E(eV) = \frac{1239.8(eV \times nm)}{\lambda(nm)} \quad (5.10)$$



**Σχήμα 5.15:** Υπολογισμός  $E_g$  με γραφική επεξεργασία φάσματος ανάκλασης.

Εναλλακτικά, μια από τις πιο σημαντικές θεωρίες που έχουν διατυπωθεί για τη μελέτη της πορείας της φωτεινής ακτινοβολίας κατά τη διέλευσή της μέσα από ένα υλικό για τον προσδιορισμό του άμεσου και έμμεσου  $E_g$  ημιαγωγών, είναι η θεωρία των *Kubelka* και *Munk*<sup>27-30</sup>, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, ο συντελεστής διάχυτης ανάκλασης ενός δείγματος ( $R$ ) μπορεί να συσχετιστεί με τον συντελεστή απορρόφησης (*absorption coefficient*,  $K$ ) και τον συντελεστή σκέδασης (*scattering coefficient*,  $S$ ) για δεδομένο μήκος κύματος  $\lambda$  σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (συνάρτηση K-M):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (5.11)$$

όπου ο συντελεστής  $R$  υπολογίζεται πειραματικά ως το πηλίκο της ανακλώμενης ακτινοβολίας του δείγματος προς την ακτινοβολία που ανακλάται από το λευκό πρότυπο αναφοράς ( $R = R_{sample}/R_{standard}$ ).

Ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης  $\alpha$  για ημιαγωγό άμεσου ενεργειακού διακένου και μονοχρωματική ακτινοβολία, συνδέεται με το εύρος του  $E_g$  με την εξίσωση:

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5.12)$$

όπου  $h\nu$  : είναι η ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων και

$A$  : σταθερά αναλογίας.

Όταν το υλικό σκεδάζεται με απόλυτα διάχυτο τρόπο, ο συντελεστής απορρόφησης  $K$  της K-M ισούται με  $2\alpha$  ( $K = 2\alpha$ ). Σε αυτήν την περίπτωση, λαμβάνοντας υπόψη το συντελεστή σκέδασης  $S$  της K-M ως σταθερό με σχέση με το μήκος κύματος και λόγω της (5.12), προκύπτει η σχέση:

$$[F(R)h\nu]^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (5.13)$$

Ως εκ τούτου, από γραφική επεξεργασία των διαγραμμάτων (*Tauc-plots*) της τροποποιημένης σχέσης της *Kubelka-Munk*  $[F(R)h\nu]^2$  σε σχέση με την ενέργεια των φωτονίων ( $h\nu$ ) μπορούν να προκύψουν οι σχετικές τιμές των  $E_g$  των ημιαγωγών, οι οποίες προέρχονται από τα σημεία τομής των εφαπτόμενων γραμμικών τμημάτων στις ακμές απορρόφησης, όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία<sup>31,32</sup>.

Στο Κεφάλαιο 6 γίνεται υπολογισμός των  $E_g$  των ανόργανων ημιαγωγών CdSe και CdTe και με τους δύο τρόπους, δηλαδή με άμεση επεξεργασία του φάσματος ανάκλασης αλλά και με εφαρμογή της *Kubelka-Munk*, ώστε να συγκριθούν οι δύο μέθοδοι και να μειωθεί η υποκειμενικότητα στους υπολογισμούς, δεδομένου ότι πολλές φορές αναφέρονται προβλήματα και αποκλίσεις στα βιβλιογραφικά δεδομένα ανάλογα με τον τρόπο που χρησιμοποιείται κάθε φορά.

## 5.5 Εκτίμηση φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης - Διάταξη PEC

Το τελικό στάδιο αξιολόγησης των ημιαγωγικών συστημάτων που αναπτύχθηκαν, ήταν η εκτίμηση της φωτοηλεκτροχημικής τους απόδοσης, δηλαδή της απόδοσης μετατροπής του φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα, η οποία πραγματοποιήθηκε σε διάταξη στοιχείου υγρής επαφής (liquid junction), το **φωτοηλεκτροχημικό κελί (Photoelectrochemical Cell- PEC)**. Το PEC είναι ένα ηλεκτροχημικό σύστημα, το οποίο λειτουργεί με ποτενσιοστατικό έλεγχο τριών ηλεκτροδίων. Τα παραγόμενα ημιαγωγικά συστήματα, χρησιμοποιήθηκαν ως οπτικά ενεργά ηλεκτρόδια του PEC. Η σχηματιζόμενη διεπαφή είναι ανορθωτική και όχι ωμική, δηλαδή επιτρέπει τη διέλευση ρεύματος μόνο προς τη μία διεύθυνση (διάχυση φορέων πλειονότητας προς τη φάση του διαλύματος), με επιβολή ορθής πόλωσης.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.16 και αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη:

### 1. Ηλεκτροχημική κυψελίδα (κελί)

Το κελί του PEC είναι ένα γυάλινο δοχείο χωρητικότητας περίπου 50ml. Ο πυθμένας του αποτελείται από λεπτό δίσκο χαλαζία και είναι διαφανής στην ακτινοβολία του φωτός. Ο οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα υδατικό διάλυμα πολυθειοανιόντων ( $S_x^{2-}$ , Sulfide Polysulfide Solution - SPS) που παρασκευάζεται με αρχικές συγκεντρώσεις 1M σε S, 1M σε NaOH και 1M σε  $Na_2S$ . Η στεγανότητα του συστήματος

στην εξωτερική ατμόσφαιρα είναι σημαντική, καθώς κατά τη διάρκεια της διεργασίας απελευθερώνονται θειούχα αέρια. Η κυψελίδα κλείνεται με καπάκι από Teflon που φέρει οπές για τη στήριξη των ηλεκτροδίων.

## 2. Ηλεκτρόδιο εργασίας

Η ενεργός επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας συνίσταται από το προς αξιολόγηση ημιαγώγιμο υμένιο. Το ηλεκτρόδιο εργασίας εισάγεται από το πάνω μέρος του δοχείου και τοποθετείται με την ενεργό επιφάνεια του σε μικρή απόσταση από το ‘παραθύρο’ εισόδου της ακτινοβολίας.

## 3. Ηλεκτρόδιο αναφοράς και αντίθετο ηλεκτρόδιο

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς, όπως και το αντίθετο ηλεκτρόδιο, είναι από σύρμα λευκοχρύσου (Pt), έτσι ώστε οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-δυναμικού να μην περιέχουν συνεισφορές από πόλωση του αντίθετου ηλεκτροδίου και να επηρεάζονται ελάχιστα από την ωμική πτώση τάσης στο κελί. Έτσι, διευκολύνεται η άμεση καταγραφή των ηλεκτρικών παραμέτρων  $V_{OC}$  και  $I_{SC}$  της ανορθωτικής επαφής, καθώς η αρχή των αξόνων  $I - V$  είναι τοποθετημένη στην κατάλληλη θέση (το βοηθητικό ηλεκτρόδιο είναι ίδιο με το αναφοράς, δηλ. Pt). Σε αντίθετη περίπτωση χρήσης άλλου ηλεκτροδίου αναφοράς, θα έπρεπε εκ νέου να τοποθετηθεί η αρχή των αξόνων σε εκείνο το δυναμικό, όπου η τάση μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και βοηθητικού ηλεκτροδίου θα μηδενιζόταν. Το δυναμικό του Pt είναι επαρκώς σταθερό στο περιβάλλον του οξειδοαναγωγικού συστήματος ( $\approx -0,46V/NHE$  στο σκοτάδι). Η στήριξη και μόνωση των ηλεκτροδίων επιτυγχάνεται με τη χρήση στελεχών από teflon, κατάλληλων διαστάσεων<sup>33</sup>.

## 4. Λαμπτήρας αλογόνου

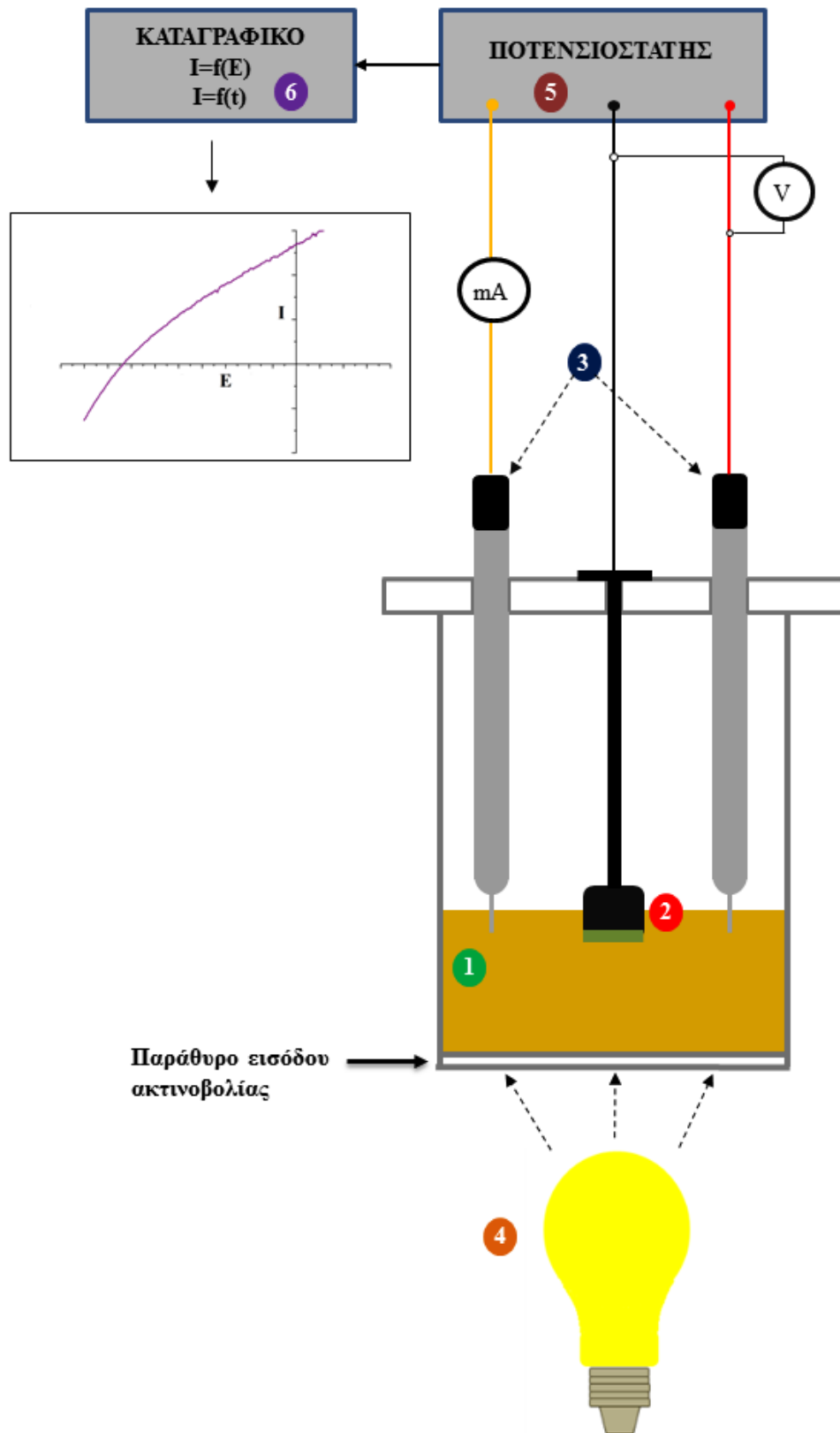
Ο φωτισμός του κελιού επιτυγχάνεται με λάμπα αλογόνου με νήμα βολφραμίου, σε οπτικό φάσμα παρόμοιο με το ηλιακό φως. Η ισχύς της ακτινοβολίας ρυθμίζεται σε ένταση ενός ήλιου (1 sun), δηλαδή μετρείται σε  $100 \text{ mW/cm}^2$  στο ύψος του ‘παραθύρου’ εισόδου στην κυψελίδα.

## 5. Ποτενσιοστάτης

Ο ποτενσιοστάτης, που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του εφαρμοζόμενου δυναμικού στο κελί PEC, είναι ο ίδιος που χρησιμοποιήθηκε και στην ηλεκτραπόθεση (Wenking PGS 81R, Bank Elektronik).

## 6. Καταγραφικό

Η καταγραφή των μεταβολών τάσης, έντασης ρεύματος και χρόνου γίνονται σε Η/Υ. Από εκεί λαμβάνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης, ώστε να γίνει ο υπολογισμός των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων.



Σχήμα 5.16: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης PEC.

Η μέθοδος της βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης δυναμικού ή της κυκλικής βολταμμετρίας (CV), εάν πραγματοποιείται σάρωση μιας περιοχής δυναμικών και προς τις δύο κατευθύνσεις, αποτελεί ένα βασικό τρόπο χαρακτηρισμού των διεπαφών ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, καθότι οι καταγραφόμενες καμπύλες  $I-V$  (καμπύλες πόλωσης) αποτυπώνουν τον ανορθωτικό χαρακτήρα της διεπαφής. Στην περίπτωση των εξεταζόμενων συστημάτων, που έχουν τη δυνατότητα φωτομετατροπής, η σάρωση δυναμικού του ημιαγωγίου ηλεκτροδίου πραγματοποιείται στο σκοτάδι ή υπό φωτισμό. Στις συνθήκες φωτισμού η μέθοδος ονομάζεται φωτοβολταμμετρία.

Οι χαρακτηριστικές (φωτο)καμπύλες πόλωσης προκύπτουν με σάρωση του δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς από  $-0.45V$  έως  $+0.1 V/Pt$ . Η σάρωση του δυναμικού επιβάλλεται από τον ποτενσιοστάτη με ρυθμό  $5 mV/s$ . Η απόκριση των ενεργών ηλεκτροδίων στην προσπίπτουσα ακτινοβολία (έντασης ενός ήλιου) καταγράφεται ως φωτόρρευμα σε χαρακτηριστική καμπύλη  $I-V$ . Η έναρξη λήψης φωτορρευμάτων πραγματοποιείται σε αρνητικότερα δυναμικά (ως προς Pt), όσο η ένταση του φωτός αυξάνεται. Η τιμή του δυναμικού έναρξης, με σταθερή ακτινοβολία, καθορίζει την τάση ανοιχτού κυκλώματος,  $V_{oc}$ . Οι απώλειες ακτινοβολίας από απορρόφηση στο διάλυμα θεωρούνται αμελητέες. Τα ρεύματα σκότους των δειγμάτων είναι πρακτικά μηδενικά στην περιοχή δυναμικών που μας ενδιαφέρει ( $< 0 V/Pt$ ), άρα δεν υπάρχουν ενεργοί φορείς μειοψηφίας για να συμμετάσχουν στη μεταφορά φορτίου. Σε περίπτωση που καταγραφεί κάποιο ρεύμα στο σκοτάδι, αφαιρείται από τα αντίστοιχα φωτορρεύματα. Ο υπολογισμός των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων από τις καμπύλες πόλωσης του PEC, και συγκεκριμένα του **ρεύματος βραχυκύκλωσης  $J_{SC}$** , της **τάσης ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$** , της **μέγιστης ισχύς  $P_m$** , του **συντελεστή πλήρωσης  $FF$**  και της **φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης  $\eta$**  (αναλυτικότερα βλ. Κεφάλαιο 2), συντελεί στην τελική αξιολόγηση του ημιαγωγού που αναπτύχθηκε, εκτιμώντας τις τιμές τους σε σχέση με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το χαρακτηρισμό των συστημάτων.



**Εικόνα 5.6:** Φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC) της εργαστηριακής διάταξης.



Τέλος, αναφέρεται ότι η διάταξη ψύχεται με ανεμιστήρα έτσι ώστε να μην παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια των μετρήσεων με φωτισμό. Συγκεκριμένα, για το χρονικό διάστημα που διαρκεί κάθε μέτρηση με βάση τη ταχύτητα σάρωσης και το εύρος των δυναμικών έχει παρατηρηθεί ότι δεν υπάρχει αισθητή αύξηση της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5

1. I.A. Μουμτζής, Δ.Π. Σάζου, *Ηλεκτροχημεία*, Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1992.
2. E.G. Southampton, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Series in Physical Electrochemistry, New York, 1993.
3. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2008.
4. L.E. Lyons, G.C. Morris, D. Horton, D. H. Keyes, *Cathodically electrodeposited films of cadmium telluride*, J. Electroanal. Chem. **168** (1984) 101–116.
5. E. Chountoulesi, C. Mitzihtra, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, *One-step electrocodeposition for developing new hybrid semiconductors*, Mater. Lett. **93** (2013) 45–48.
6. *Spin coating: A guide to theory and techniques*, Ossila. (2016). <https://www.ossila.com/pages/spin-coating> (accessed October 28, 2019).
7. Z. Loizos, N. Spyrellis, *Electrochemical Synthesis of semiconducting CdSe Thin Films*, Thin Solid Films. **204** (1991) 139–149.
8. M. Bouroushian, C. Kollia, Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, *Substrate effect on the structure and properties of electrodeposited CdSe and Cd(Se, Te) coatings*, Appl. Surf. Sci. **102** (1996) 112–119.
9. M. Bouroushian, Z. Loizos, N. Spyrellis, *Electrocrystallization of CdSe upon various substrates. Structural arrangement and photoelectrochemical performance*, Appl. Surf. Sci. **156** (2000) 125–134.
10. M. Bouroushian, T. Kosanovic, Z. Loizos, N. Spyrellis, *On a thermodynamic description of Se(IV) electroreduction and CdSe electrolytic formation on Ni, Ti and Pt cathodes in acidic aqueous solution*, Electrochem. Commun. **2** (2000) 281–285.
11. M. Bouroushian, J. Charoud-Got, Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, *Structure and properties of CdSe and CdSexTe1-x electrolytic deposits on Ni and Ti cathodes: Influence of the acidic bath pH*, Thin Solid Films. **381** (2001) 39–47.
12. Μ.Σ. Μπουρουσιάν, *Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου-σεληνίου-τελλουρίου*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα. (1998).
13. H. Deng, P. Moller, *Effect of the substrate surface morphology on the porosity of electroless nickel coatings*, Trans. Inst. Met. Finish. **71** (1993) 142–148.
14. A.J. Bard, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Marcel Dekker, New York, 1975.
15. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1978.
16. D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., USA, 2006.
17. Μ.Σ. Μπουρουσιάν, *Χημεία Στερεάς Κατάστασης*, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2012.
18. Μ. Οξενκιουν-Πετροπούλου, *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις*, 2η Έκδοση, ΕΜΠ, Αθήνα, 2003.
19. Γ.Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής, *Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*, 1η Έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2003.
20. Γ.Ν. Χαϊδεμενόπουλος, *Φυσική Μεταλλουργία*, 1η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2007.
21. W.D. Callister, D.G. Rethwish, *Materials Science and Engineering. An Introduction*, 9th ed., John Wiley & Sons Inc, New York, 2013.
22. [http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais\\_lattice](http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice).
23. Ρ. Κούτσικου, *Παλμική ηλεκτροαπόθεση και χαρακτηρισμός λεπτών φιλμ χαλκοπυριτικού CuInSe2*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα. (2016).
24. B.G. Yacobi, D.B. Holt, *Scanning Electron Microscopy*, Springer, New York, 1994.
25. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H. Scott, D.C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4th ed., Springer, New York, 2018.
26. Z. Chen, H.N. Dinh, E. Miller, *UV-Vis Spectroscopy in Photoelectrochemical water splitting: standards, experimental methods, and protocols*, 1st ed., Springer, New York, 2013.
27. N. Ghobadi, *Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure*, Int. Nano Lett. **3** (2013) 2–5.
28. R. López, R. Gómez, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO2: A comparative study*, J. Sol-Gel Sci. Technol. **61** (2012) 1–7.
29. S. Ebraheem, A. El-Saied, *Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO2 by Using Diffuse Reflectance Technique*, Mater. Sci. Appl. **04** (2013) 324–329.
30. A.E. Morales, E.S. Mora, U. Pal, *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*, Rev. Mex. Física. **53** (2007) 18–22.
31. D. Friedrich, M. Schlosser, R. Weihrich, A. Pfitzner, *Polymorphism of CsGaS2-structural characterization of a new two-dimensional polymorph and study of the phase-transition kinetics*, Inorg. Chem. Front. **4** (2017) 393–400.
32. S.K. Suram, P.F. Newhouse, J.M. Gregoire, *High Throughput Light Absorber Discovery, Part I: An Algorithm for Automated Tauc Analysis*, ACS Comb. Sci. **18** (2016) 673–681.

33. Δ. Καρούσος, *Φωτοηλεκτροχημεία ηλεκτροαποθεμάτων Cd(Zn)Se. Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων TiO<sub>2</sub>*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα. (2012).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

## ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑ ΧΑΛΚΟΓΕΝΩΝ ΤΟΥ Cd-ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

<b>6.1 Ηλεκτρολυτική απόθεση ανόργανων λεπτών υμενίων CdSe και CdTe σε καθεστώς D.C. ....</b>	<b>116</b>
<b>6.2 Χαρακτηρισμός D.C. αποθεμάτων CdSe και CdTe και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής τους απόκρισης ....</b>	<b>120</b>
6.2.1 Κρυσταλλική δομή.....	120
6.2.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση.....	124
6.2.3 Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου.....	128
6.2.4 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης.....	132
<b>6.3 Ηλεκτρολυτική απόθεση ανόργανων λεπτών υμενίων CdSe σε καθεστώς P.C. ....</b>	<b>136</b>
<b>6.4 Χαρακτηρισμός P.C. αποθεμάτων CdSe και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής τους απόκρισης ....</b>	<b>137</b>
6.4.1 Κρυσταλλική δομή.....	138
6.4.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση.....	141
6.4.3 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης.....	146
<b>Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6 .....</b>	<b>150</b>

## 6.1 Ηλεκτρολυτική απόθεση ανόργανων λεπτών υμενίων CdSe και CdTe σε καθεστώς D.C.

Προκειμένου να σχεδιαστούν και να μελετηθούν τα υβριδικά (ανόργανα-οργανικά) ημιαγώγιμα συστήματα, η παρουσίαση των οποίων θα γίνει αναλυτικά στα κεφάλαια που ακολουθούν, απαραίτητη προϋπόθεση ήταν ο προσδιορισμός των συστημάτων αναφοράς, ώστε να γίνει εφικτή η μελέτη των νέων υβριδικών υλικών, συγκριτικά με τα αρχικά καθαρά ανόργανα. Στο Κεφάλαιο 6 γίνεται αναλυτική παρουσίαση των συνθηκών παρασκευής των ανόργανων αποθεμάτων CdSe και CdTe, τα οποία αποτέλεσαν τη βάση για την ανάπτυξη των υβριδικών ημιαγωγών, καθώς και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων τους.

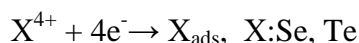
Πραγματοποιήθηκαν καθοδικές ηλεκτραποθέσεις, πάνω σε ηλεκτρόδια Ti, υπό σταθερό δυναμικό (συνεχούς ρεύματος - **direct current, D.C.**) από όξινα υδατικά ηλεκτρολυτικά λουτρά, με επιλεγμένη σύσταση και συνθήκες ηλεκτρόλυσης, οι οποίες έχουν προκύψει από τη μέχρι σήμερα πειραματική έρευνα<sup>1-5</sup>, για τη λήψη ικανοποιητικών στοιχειομετρικών αποθεμάτων των διμερών ενώσεων. Συγκεκριμένα, το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε για τις αποθέσεις λεπτών υμενίων CdSe περιείχε 0.2 M CdSO<sub>4</sub> και 2·10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, ενώ το αντίστοιχο για τις αποθέσεις CdTe περιείχε 0.2 M CdSO<sub>4</sub> και 0.5·10<sup>-3</sup> M TeO<sub>2</sub> (τιμή κορεσμού για pH=2.2). Το σύνολο των αποθέσεων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 85±1°C και pH με τιμή 2.2, με ταχύτητα περιστροφής της καθόδου ρυθμισμένη στα 500 rpm. Υπενθυμίζεται ότι το βοηθητικό ηλεκτρόδιο στην κυψελίδα ήταν ένα επιπλατινωμένο πλέγμα, το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν δισκίο τιτανίου, ενώ ως αναφορά χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο υδραργύρου/θεικού υφυδραργύρου Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SSE: +0.64V vs. SHE στους 25 °C).

Η καθοδική ηλεκτραπόθεση διμερών ενώσεων και κραμάτων καθορισμένης στοιχειομετρικής σύστασης ερευνήθηκε από τον Kröger<sup>6</sup>, με βάση τη θερμοδυναμική αποθέματος-ηλεκτρολύτη και το ρυθμό μεταφοράς των χημικών ειδών στο διάλυμα (αναλυτικότερα βλ. Κεφάλαιο 3). Σύμφωνα με το μοντέλο Kröger, η λήψη στοιχειομετρικών αποθεμάτων των ενώσεων CdX της Κλάσης I, μπορεί να επιτευχθεί από υδατικά διαλύματα με υποτασική απόθεση του λιγότερου ευγενούς στοιχείου, σε συνθήκες ηλεκτρολυτικού σχηματισμού της χημικής ένωσης. Έτσι, οι ενώσεις CdTe και CdSe παρασκευάζονται καθοδικά, από λουτρά με χαμηλές συγκεντρώσεις σε χαλκογόνα και περίσσεια καδμίου, σε δυναμικά απόθεσης θετικότερα από το δυναμικό ισορροπίας του καδμίου λόγω της ελεύθερης ενθαλπίας Gibbs που εκλύεται κατά το σχηματισμό της ένωσης. Κατά τη διάρκεια της απόθεσης η συγκέντρωση των ιόντων Cd<sup>2+</sup> δεν μεταβάλλεται σημαντικά, ενώ η συγκέντρωση των ιόντων HTeO<sub>2</sub><sup>+</sup> και HSeO<sub>2</sub><sup>+</sup> στον ηλεκτρολύτη πρακτικά μηδενίζεται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα ο ρυθμός αναγωγής και απόθεσης του χαλκογόνου, και κατ' επέκταση της διμερούς ένωσης, να ελέγχεται από τη διάχυση. Έτσι, η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση των ιόντων του χαλκογόνου στον ηλεκτρολύτη και ελέγχεται από τις παραμέτρους που επηρεάζουν το πάχος της στιβάδας διάχυσης (π.χ. ανάδευση).

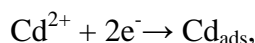
Τα αποθέματα CdSe παρήχθησαν τυπικά με συνολική διέλευση φορτίου 8-9 C κατά την ηλεκτρόλυση, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η λήψη υμενίου πάχους 4-6 μm κατά προσέγγιση, ενώ τα αποθέματα CdTe παρήχθησαν με συνολική διέλευση φορτίου 7-8 C ώστε να ληφθούν υμένια πάχους 3-5 μm κατά προσέγγιση. Το συνολικό φορτίο απόθεσης μετρήθηκε κουλομετρικά και, προκειμένου να επιτευχθεί η διέλευση του απαιτούμενου φορτίου, ο

χρόνος απόθεσης καθορίστηκε σύμφωνα με τη μετρούμενη ένταση του ρεύματος, για την περίπτωση του CdSe στα 30min, ενώ για την περίπτωση του CdTe στα 75min. Κατά τη διάρκεια των αποθέσεων η τιμή του ρεύματος παρέμεινε σχεδόν σταθερή, παρουσιάζοντας μια μικρή πτωτική τάση με το πέρασμα του χρόνου, καθώς αυξανόταν η αντίσταση της καθόδου λόγω του σχηματισμού του ημιαγωγίμου υλικού.

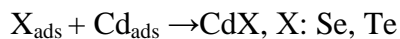
Ο μηχανισμός ηλεκτροκρυστάλλωσης σε όξινα υδατικά διαλύματα θεικών ιόντων είναι παρόμοιος στις περιπτώσεις του CdSe και του CdTe. Συνοπτικά, μπορεί να υποθεθεί ότι η ηλεκτροκρυστάλλωση των ενώσεων CdSe και CdTe γίνεται σε τρία στάδια. Αρχικά τα ιόντα των χαλκογόνων ανάγονται (εκφορτίζονται) στην κάθοδο και προσροφώνται στην επιφάνειά της ως ad-atoms (δηλαδή προσροφημένα άτομα) με βάση την αντίδραση<sup>5</sup>:



Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου (κάθοδος) είναι ήδη μερικώς κατειλημμένη από τα προσροφημένα ιόντα  $Cd^{2+}$ , τα οποία κατά τη διάρκεια ενός 2<sup>ου</sup> σταδίου και λόγω της παρουσίας των προσροφημένων ατόμων του χαλκογόνου ( $Se_{ads}/Te_{ads}$ ) ανάγονται υποτασικά σε  $Cd_{ads}$ , με βάση την αντίδραση:

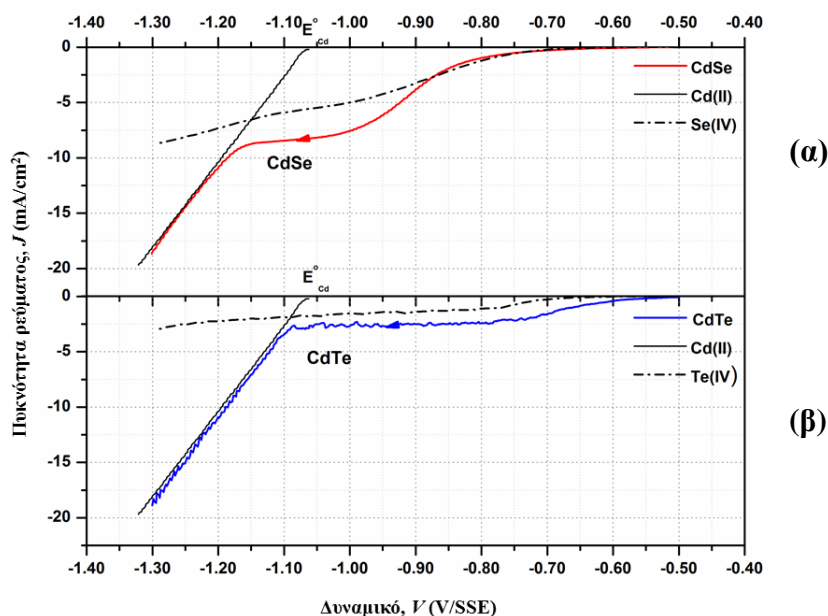


Στο 3<sup>ο</sup> και τελικό στάδιο, που αποτελεί το βραδύτερο όλης της διεργασίας, τα προσροφημένα άτομα όλων των χημικών ειδών διαχέονται επιφανειακά προς συγκεκριμένες θέσεις προκειμένου να ενσωματωθούν στο σχηματιζόμενο κρυσταλλικό πλέγμα:



Άτομα των χαλκογόνων, τα οποία δε δεσμεύονται από  $Cd_{ads}$  στο 2<sup>ο</sup> και στο 3<sup>ο</sup> στάδιο, προσεταιρίζονται όμοια άτομα και συνιστούν τοπικές περισσειες ελεύθερου Se ή Te, που παρεμποδίζουν το σχηματισμό των ημιαγωγίμων ενώσεων.

Τα πειραματικά δυναμικά απόθεσης επιλέχθηκαν βάσει των κυκλικών βολταμμετριών που πραγματοποιήθηκαν αρχικά στα λουτρά εργασίας και των καμπύλων πόλωσης (βολταμμογραφήματα) που προέκυψαν (Σχήμα 6.1). Το εύρος σάρωσης δυναμικού ήταν από -0.50 έως -1.30 V/SSE με ταχύτητα σάρωσης  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Επιπλέον, προκειμένου να ληφθούν τα βολταμμογραφήματα των μονομερών ενώσεων του Se(IV) και του Te(IV), πραγματοποιήθηκαν κυκλικές βολταμμετρίες σε ηλεκτρολύτη απουσία Cd, όπου το  $CdSO_4$  αντικαταστάθηκε με  $K_2SO_4$ , και προστέθηκαν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις του αντίστοιχου χαλκογόνου κάθε φορά.



**Σχήμα 6.1:** Καθοδικά βολταμμογραφήματα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (500rpm) στα διαλύματα εργασίας ( $pH=2.2$ ,  $\theta=85\pm 1^\circ C$ ) για τις αποθέσεις **α)** CdSe ( $2\cdot 10^{-3} M H_2SeO_3$ ,  $0.2 M CdSO_4$ ) και **β)** CdTe ( $0.5\cdot 10^{-3} M TeO_2$ ,  $0.2 M CdSO_4$ ), με ταχύτητα σάρωσης  $10 mV\cdot s^{-1}$ . Με διακεκομμένη γραμμή δίνονται οι καμπύλες πόλωσης των μονομερών Se(IV) ( $2\cdot 10^{-3} M H_2SeO_3$ ,  $0.2 M K_2SO_4$ ) και Te(IV) ( $0.5\cdot 10^{-3} M TeO_2$ ,  $0.2 M K_2SO_4$ ).

Συνεκτικά, στοιχειομετρικά, με ομαλή επιφάνεια, ηλεκτραποθέματα των διμερών ενώσεων λαμβάνονται σε δυναμικά που αντιστοιχούν στην περιοχή της σταθερής, λόγω διάχυσης, πυκνότητας ρεύματος (πλατώ) των βολταμμογραφημάτων. Η ένταση του ρεύματος στο 'πλατώ' ουσιαστικά περιορίζεται από την ανάπτυξη του αποθέματος λόγω της διάχυσης των ιόντων σεληνίου ή τελλουρίου διαμέσου της λεπτής διεπιφανειακής στιβάδας.

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.1, από τις καμπύλες αναγωγής των χαλκογόνων (βλ. διακεκομμένη γραμμή), η πειραματική έναρξη απόθεσης καθαρού Se παρατηρείται μονάχα μετά τα  $-0.70 V/SSE$  και καθαρού Te μετά τα  $-0.60 V/SSE$ . Με βάση τις βολταμμετρικές που πραγματοποιήθηκαν στον ηλεκτρολύτη απουσία των χαλκογόνων (βλ. συνεχής μαύρη γραμμή), παρατηρείται ότι το δυναμικό έναρξης απόθεσης του Cd ( $E_{Cd}^0$ ) υπολογίζεται περίπου στα  $-1.07 V/SSE$ . Το δυναμικό αυτό αποκλίνει ελαφρά σε πιο αρνητικές τιμές με την παρουσία των χαλκογόνων ( $-1.15 V/SSE$  στην περίπτωση του CdSe και  $-1.10 V/SSE$  στην περίπτωση του CdTe), λόγω της υπέρτασης που δημιουργείται από το αυξημένο (λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας ρεύματος) πάχος του παραγόμενου αποθέματος. Καθώς η σάρωση του δυναμικού εξελίσσεται κατά την καθοδική κατεύθυνση, μετά την έναρξη απόθεσης του μεταλλικού Cd, η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται με ταχύτατο ρυθμό, λόγω της ανάπτυξης δενδριτών στην επιφάνεια του αποθέματος.

Μετά τα  $-0.70 V/SSE$ , η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται με διάφορους ρυθμούς ( $dJ/dV$ ), μέχρι την αποκατάσταση της οριακής τιμής διάχυσης, όπου μηδενίζεται η επιφανειακή συγκέντρωση των ιόντων του χαλκογόνου. Με βάση την καμπύλη πόλωσης του CdSe (Σχήμα 6.1.α), για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, το οριακό επίπεδο διάχυσης ξεκινά μετά τα  $-0.90 V/SSE$  και διατηρείται μέχρι τα  $-1.15 V/SSE$ , στα όρια μιας περιοχής μεγέθους περίπου 250mV. Επομένως τα δυναμικά απόθεσης του CdSe επιλέχθηκαν μέσα σε αυτό το εύρος, δηλαδή από  $-0.90$  έως  $-1.10 V/SSE$  (αναφέρονται αναλυτικά στον Πίνακα 6.1).

Με βάση την καμπύλη πόλωσης του CdTe (Σχήμα 6.1.β), για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, παρατηρείται ότι το πλατώ λόγω διάχυσης ξεκινάει στα  $-0.70$  V/SSE και εκτείνεται σε ένα εύρος περίπου  $400\text{mV}$ , έως τα  $-1.10$  V/SSE. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία<sup>1</sup>, η μετάβαση από p σε n ημιαγώγιμο χαρακτήρα του CdTe παρατηρείται περίπου στα  $-1.03$  V/SSE, εξαιτίας των μεταβολών στη στοιχειομετρία της ένωσης. Στην επόμενη παράγραφο του παρόντος κεφαλαίου (§6.2), αναφέρεται αναλυτικά ότι για το CdTe, στην περιοχή του πλατώ από  $-0.70$  έως  $-0.90$  V/SSE, δεν ήταν εφικτή η λήψη συνεκτικών και καλά κρυσταλλωμένων αποθεμάτων. Επομένως, τα δυναμικά απόθεσης του CdTe επιλέχθηκαν, όπως και στην περίπτωση του CdSe, στην περιοχή  $-0.90$  έως  $-1.10$  V/SSE (Πίνακας 6.1).

Η σύσταση των ηλεκτρολυτικών λουτρών και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης για την παρασκευή των D.C. αποθεμάτων CdSe και CdTe συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1.

**Πίνακας 6.1:** Πειραματικές συνθήκες ηλεκτραπόθεσης για την παραγωγή ανόργανων αποθεμάτων CdSe και CdTe σε καθεστώς D.C.

Σύσταση Ηλεκτρολύτη				Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
CdSe		CdTe			
CdSO <sub>4</sub>	0.2 M	CdSO <sub>4</sub>	0.2 M	Περιστροφή Καθόδου	500 rpm
				pH	2.2
				Θερμοκρασία	85±1°C
				Τύπος Ρεύματος	D.C.
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	2·10 <sup>-3</sup> M	TeO <sub>2</sub>	0.5·10 <sup>-3</sup> M	Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE)	-0.90, -0.95, -1.00, -1.05, και -1.10 V
				Ηλεκτρικό Φορτίο	8-9 C (CdSe) & 6-7 C (CdTe)

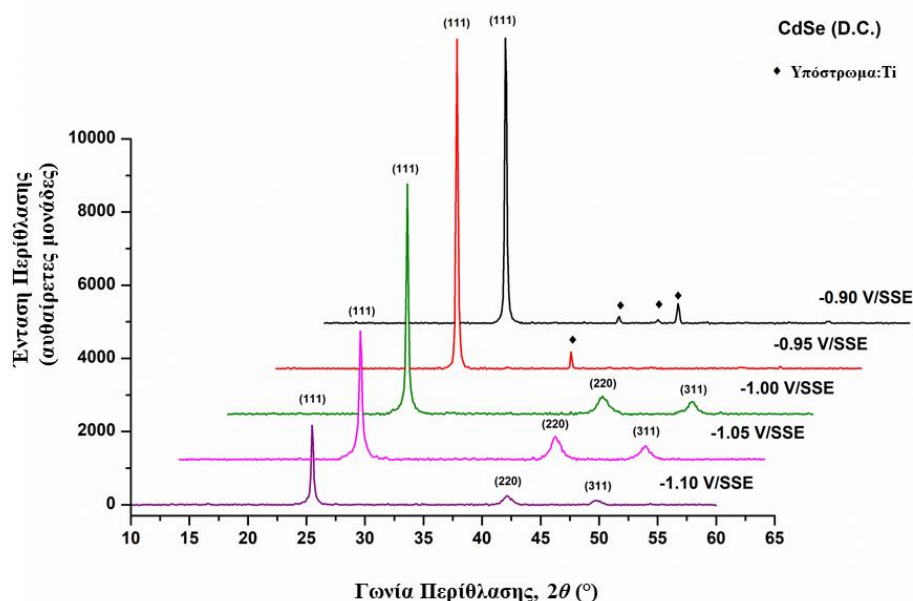
Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των αποθεμάτων με μια ποικιλία μεθόδων, που περιελάμβανε τη μελέτη της κρυσταλλικής τους δομής με χρήση της τεχνικής XRD, λαμβάνοντας διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (αλλιώς διαγράμματα D.S.) και ταυτοποιώντας τις κορυφές τους, όπως επίσης, την παρατήρηση της μορφολογίας και την εκτίμηση της στοιχειακής σύστασης των στερεών υμενίων με τις τεχνικές SEM και EDS, αντίστοιχα. Ο προσδιορισμός του ενεργειακού τους διακένου έγινε με φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου UV/Vis/NIR με σφαίρα ολοκλήρωσης. Τέλος, η φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά μελετήθηκε σε φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο υγρής επαφής (PEC). Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των D.C. ανόργανων αποθεμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στην υποενότητα που ακολουθεί (§6.2).



## 6.2 Χαρακτηρισμός D.C. αποθεμάτων CdSe και CdTe και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής τους απόκρισης

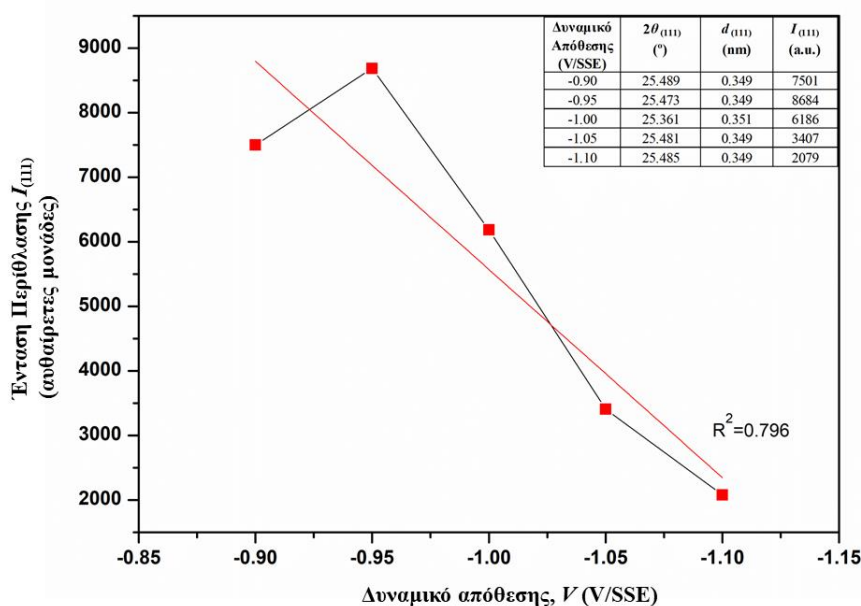
### 6.2.1 Κρυσταλλική δομή

Τα αποτελέσματα που αφορούν στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (texture) των D.C. αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης στο εύρος του πλατώ διάχυσης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2. Στο διάγραμμα XRD (αλλιώς ακτινοδιάγραμμα D.S.) σημειώνονται τα κρυσταλλικά επίπεδα (*hkl*) του CdSe στην γραμμή περίθλασης που αντιστοιχούν. Παρατηρείται ότι, ανεξαρτήτως του δυναμικού απόθεσης, τα δείγματα CdSe κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα με ισχυρό (111) προτιμώμενο προσανατολισμό στα κρυσταλλικά επίπεδα. Τονίζεται ότι για την περίπτωση του κυβικού κρυσταλλικού συστήματος, οι δείκτες Miller μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης κάθετης σε ένα επίπεδο είναι ίδιοι με τους δείκτες Miller του επιπέδου αυτού (βλ. §5.4.1). Για παράδειγμα, η κρυσταλλογραφική διεύθυνση [111] είναι κάθετη στο επίπεδο (111). Σημειώνεται ότι σε υψηλές εντάσεις της (111) κορυφής όλες οι υπόλοιπες κορυφές περίθλασης ουσιαστικά εξαφανίζονται. Τέλος, οι κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα τιτανίου επισημαίνονται ως υπόστρωμα (substrate).



**Σχήμα 6.2:** Διάγραμμα XRD αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE) στο εύρος του πλατώ διάχυσης.

Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζεται η ένταση της (111) κύριας κορυφής του κυβικού CdSe σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων που προσαρμόζεται στα δεδομένα του σχήματος απεικονίζει μια σαφή τάση βελτίωσης στην κρυσταλλικότητα του CdSe με την εφαρμογή δυναμικών απόθεσης στο ανοδικό άκρο του πλατώ διάχυσης. Η ποιότητα της κρυσταλλικότητας εκτιμάται από το ύψος και το πλάτος των κορυφών περίθλασης. Συγκεκριμένα, τα κρυσταλλικότερα δείγματα εμφανίζονται σε δυναμικά απόθεσης -0.90 και -0.95 V/SSE.



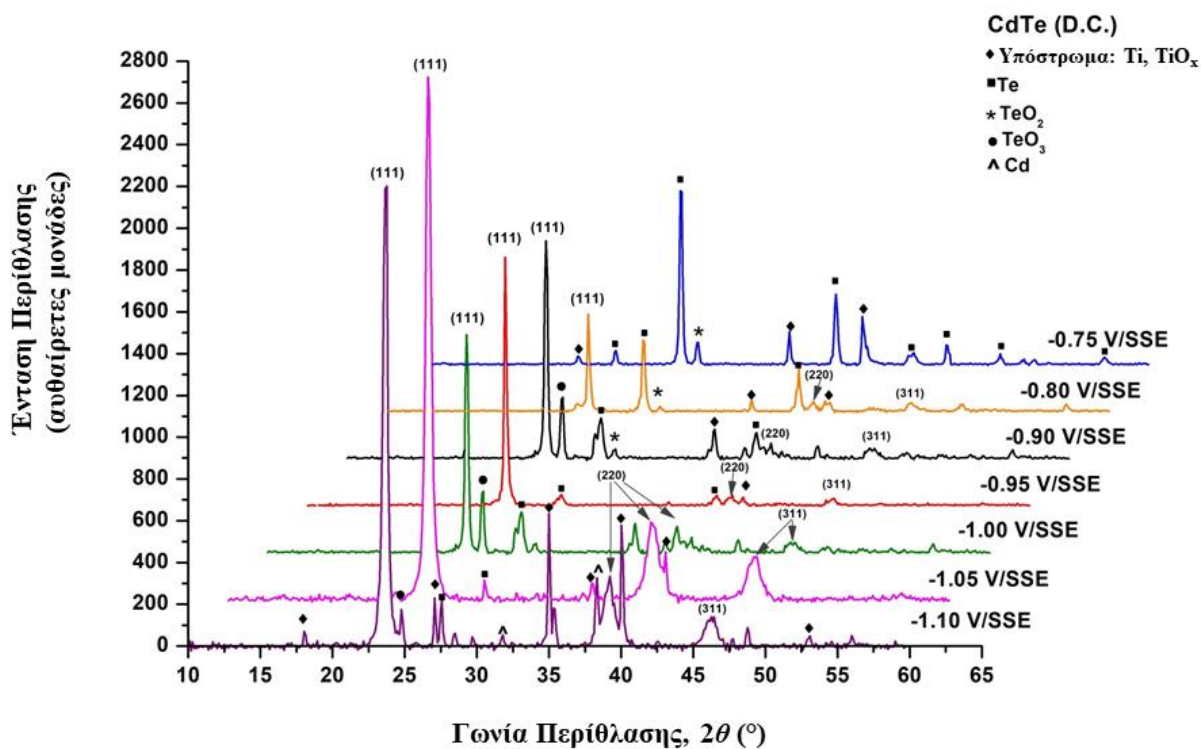
**Σχήμα 6.3:** Ένταση της κορυφής (111) από διαγράμματα XRD αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C, για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE). Στον ένθετο πίνακα αναγράφονται για κάθε δυναμικό απόθεσης η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής.

Είναι αξιοσημείωτο, ότι στο εύρος των καθοδικότερων δυναμικών (-1.05 και -1.10 V/SSE), που παρατηρείται μείωση της έντασης της (111) κορυφής και ταυτόχρονα αύξηση του πλάτους της, εμφανίζονται ενδείξεις εξαγωνικής διευθέτησης. Παρόλα αυτά, η κυβική φάση του CdSe επικρατεί, με αποτέλεσμα δύσκολα να εντοπίζεται η (100) κορυφή του εξαγωνικού συστήματος.

Η εκτίμηση των δεδομένων από τα διαγράμματα XRD επιτρέπει ένα προσεγγιστικό υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων CdSe μέσω της εξίσωσης Scherrer (βλ. §5.4.1 Κεφαλαίου 5). Επομένως, τα ημιαγώγια αποθέματα συνιστούν πολυκρυσταλλικά υλικά με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών περίπου 38 nm, χωρίς να υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις για κάθε δυναμικό απόθεσης.

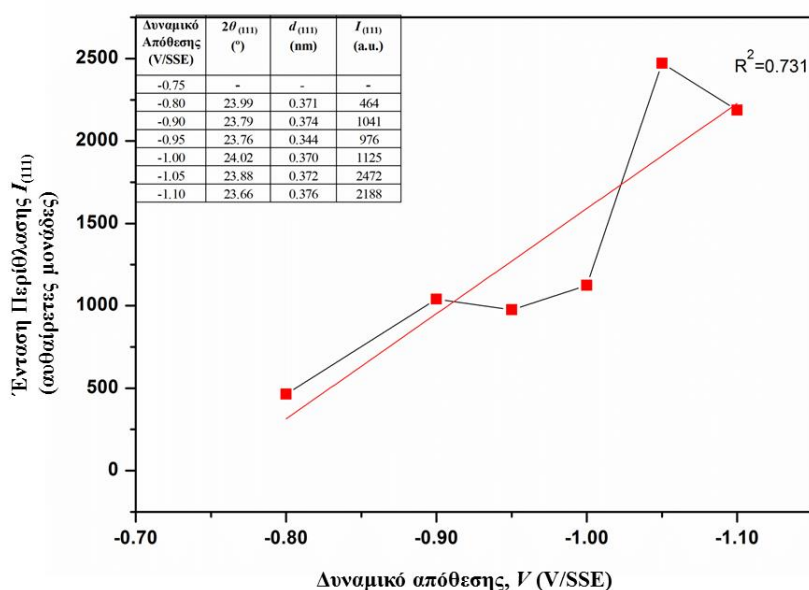
Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα XRD για την κρυσταλλική δομή των αποθεμάτων CdTe, τα οποία παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. σε δυναμικά σε όλο το εύρος του πλατώ διάχυσης που προέκυψε από το καθοδικό βολταμμογράφημα. Παρατηρείται ότι, όπως και στην περίπτωση του CdSe, το CdTe κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα με ισχυρό (111) προτιμώμενο προσανατολισμό στα κρυσταλλικά επίπεδα, τα οποία σημειώνονται επάνω στο σχήμα. Δεδομένου ότι οι (111) κορυφές είναι χαμηλής σχετικά έντασης, γεγονός που υποδεικνύει χαμηλότερη ποιότητα κρυσταλλικότητας συγκριτικά με τα αποθέματα CdSe, οι (220) και (311) κορυφές της κυβικής δομής είναι επιπλέον ορατές στα περισσότερα αποθέματα, όπως επίσης και οι κορυφές του υποστρώματος. Ταυτόχρονα, τα φάσματα εμφανίζουν μια αρκετά πιο περίπλοκη εικόνα σε σχέση με τα αντίστοιχα του CdSe. Αυτό οφείλεται, μεταξύ άλλων, και στην ύπαρξη αρκετών κορυφών που αντιστοιχούν σε στοιχειακό Te, αλλά και σε οξειδιά του ( $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$ ) που πιθανότατα προέρχονται από την οξείδωση του Te που δεν συμμετέχει στο σχηματισμό της ένωσης του CdTe. Η εμφάνιση των κορυφών αυτών είναι εντονότερη στα θετικότερα δυναμικά. Παρόλα αυτά, η μεταβολή του δυναμικού απόθεσης δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την εικόνα που παρουσιάζουν τα ακτινοδιαγράμματα, με εξαίρεση τα -0.75 V/SSE, που, αν και βρίσκεται εντός του πλατώ του

βολταμμογραφήματος, δεν εμφανίζει κορυφή CdTe. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας του αποθέματος, που περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο (§6.2.2).



**Σχήμα 6.4:** Διάγραμμα XRD αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.75, -0.80, -0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE) σε όλο το εύρος του πλατώ διάχυσης.

Στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζεται η ένταση της (111) κύριας κορυφής του κυβικού CdTe σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης, όπου παρατηρείται ότι στην περίπτωση του CdTe η κρυσταλλικότητα αυξάνεται απότομα, όταν το δυναμικό γίνει περισσότερο αρνητικό (από -1.05 V/SSE).



**Σχήμα 6.5:** Ένταση της κορυφής (111) από διαγράμματα XRD αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.75, -0.80, -0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE). Στον ένθετο πίνακα αναγράφονται για κάθε δυναμικό απόθεσης η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ο χαρακτήρας της αγωγιμότητας του CdTe μπορεί να ελεγχθεί από το δυναμικό ηλεκτραπόθεσης. Η επίδραση του δυναμικού απόθεσης πάνω στις ιδιότητες του CdTe έχει μελετηθεί από τους Panicker et al.<sup>7</sup>, οι οποίοι βασιζόμενοι στη δουλειά του Kröger<sup>6</sup>, ανέφεραν μια κρίσιμη τιμή του οιονεί-παραμένουτος δυναμικού (+340 mV έναντι του δυναμικού απόθεσης στοιχειακού Cd/Cd<sup>2+</sup>), κάτω από την οποία είναι εφικτή η απόθεση *n*-τύπου CdTe, ενώ σε θετικότερα δυναμικά από αυτό θα έπρεπε να σχηματίζεται *p*-τύπου CdTe. Η επίδραση του δυναμικού απόθεσης στον τύπο των προσμίξεων παρουσιάστηκε εν συνεχεία από τους Kampmann et al.<sup>8</sup>. Η αλλαγή στον τύπο αγωγιμότητας μπορεί να ερμηνευτεί με βάση τις μεταβολές στη στοιχειομετρία των αποθεμάτων, παράλληλα με τη δημιουργία χημικών ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα του CdTe. Η εξήγηση μπορεί να δοθεί από το μηχανισμό ηλεκτραπόθεσης, στηριζόμενο στην υπόθεση των ενδογενών προσμίξεων: στα θετικότερα δυναμικά, όπου ευνοείται η απόθεση του Te έτσι ώστε να αναπτύσσονται αποθέματα CdTe πλούσια σε Te, η ενσωμάτωση των διάμεσων ατόμων Te ή των κενών θέσεων Cd, που δρουν ως δέκτες, ενισχύεται, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό πλούσιων σε Te *p*-τύπου αποθεμάτων CdTe. Αντίστοιχα, σε αρνητικότερα δυναμικά, αλλά θετικότερα από το δυναμικό απόθεσης του Cd/Cd<sup>2+</sup>, τα διάμεσα άτομα Cd δρουν ως διπλά ιοντισμένοι δότες στο CdTe, δημιουργώντας, έτσι, αγωγιμότητα *n*-τύπου, ανταγωνιζόμενη την προηγούμενη δράση. Οι Loizos et al.<sup>1</sup> χρησιμοποιώντας παρόμοια μέθοδο παρασκευής από όξινο λουτρό με pH=2.2 προσδιορίζουν το κρίσιμο δυναμικό αλλαγής του τύπου αγωγιμότητας με βάση την κατεύθυνση του φωτορρέυματος σε PEC πολυθειανιόντων, σε +0.07 V ως προς Cd/Cd<sup>2+</sup>, γεγονός που φαίνεται να επιβεβαιώνεται και από την παρούσα διατριβή. Στην πραγματικότητα, παρατηρούνται πολλές δυσκολίες στην ηλεκτραπόθεση *p*-τύπου στρωμάτων από τυπικά όξινα λουτρά, όπως αναφέρεται και στην ανάλυση που γίνεται παρακάτω. Για το λόγο αυτό, πολλές φορές ακολουθείται μια ‘post-deposition’ θερμική επεξεργασία, ώστε να γίνει εφικτή η μετατροπή της *n*- σε *p*-τύπου αγωγιμότητα.

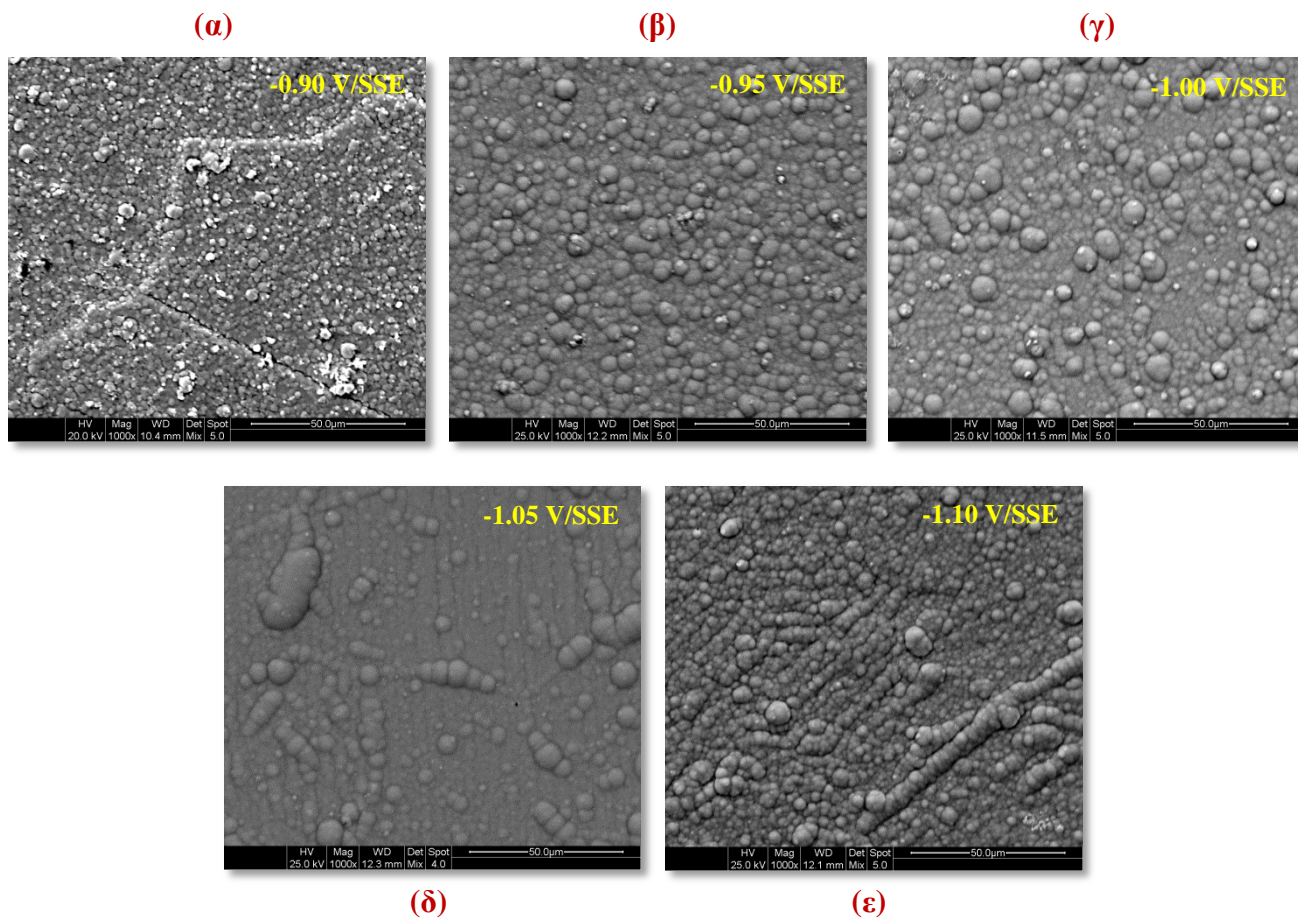
Ο προσεγγιστικός υπολογισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των δοκιμίων CdTe μέσω της εξίσωσης Scherrer έδωσε τιμή περίπου 38 nm, όπως και στην περίπτωση του CdSe.

### 6.2.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση

Στις μικρογραφίες SEM του Σχήματος 6.6 φαίνονται οι επιφάνειες των δειγμάτων CdSe, παρασκευασμένων σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης και  $pH=2.2$ . Όλα τα δείγματα εμφανίζουν την τυπική επιφανειακή μορφολογία “cauliflower”, χωρίς αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις σε σχέση με το δυναμικό απόθεσης. Οι επιφάνειες είναι ομοιογενείς και σχετικά ομαλές, με εξαίρεση ίσως την επιφάνεια του δείγματος που παρασκευάστηκε στα  $-0.90$  V/SSE, όπου τα επιφανειακά κονδυλοειδή εξογκώματα λευκότερου χρώματος είναι πλούσια σε Se. Ωστόσο, η ύπαρξη της περίσσειας του Se δεν φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά την κρυσταλλικότητα του αποθέματος (βλ. Σχήμα 6.3). Η ερυθρή απόχρωση που διακρίνεται μακροσκοπικά στο δείγμα στα  $-0.90$  V/SSE μπορεί να οδηγήσει στο συμπέρασμα παρουσίας  $\beta$ - ή ερυθρού κρυσταλλικού Se. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η αλλοτροπική μορφή Se είναι ασταθής και τείνει να μετατραπεί σε γκρίζο ημιμεταλλικό Se, το οποίο είναι η θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή του στοιχείου και παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία αυξάνει με το φωτισμό (φωτοαγωγιμότητα). Τα αποτελέσματα από την μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των δειγμάτων (βλ. § 6.2.4), μειώνουν το ενδεχόμενο ύπαρξης ποσότητας ερυθρού άμορφου  $\alpha$ -Se, καθώς συμπεριφέρεται ως μονωτής και θα παθητικοποιούσε την κάθοδο. Αν το υπόστρωμα καλύπτονταν από άμορφο Se, το ρεύμα απόθεσης θα μειώνονταν έως και θα μηδενίζονταν, κάτι που δεν παρατηρήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης όπως προέκυψαν από τα φάσματα EDS (αναλυτικά τα φάσματα EDS παρατίθενται στο Παράρτημα II). Επιπλέον, αναγράφεται ο λόγος Cd/Se, ο οποίος είναι ενδεικτικός της στοιχειομετρίας της διμεταλλικής ένωσης.

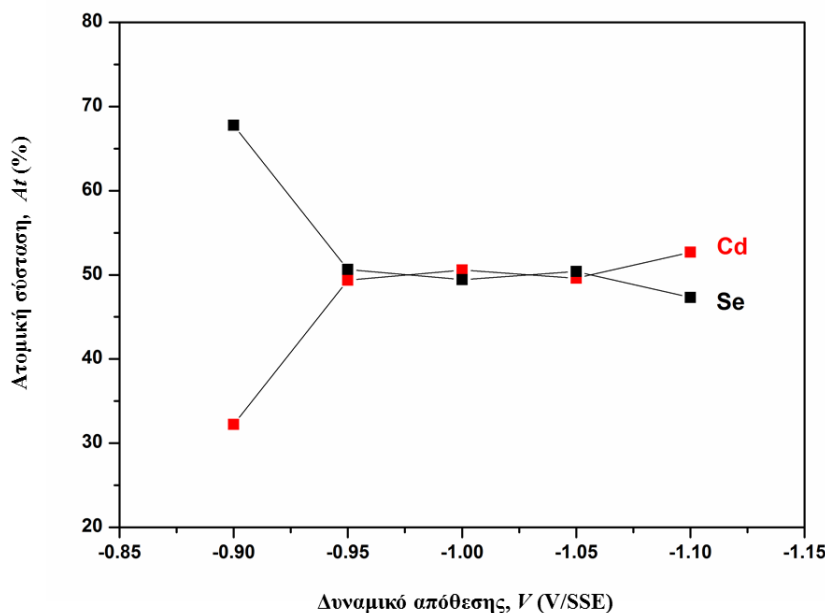
Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζεται η γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης EDS σε συνάρτηση του δυναμικού απόθεσης. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι καλύτερη στοιχειομετρία, με αναλογία Cd/Se σχεδόν 1:1, εμφανίζουν τα δείγματα από  $-0.95$  έως  $-1.05$  V/SSE. Επιπλέον επιβεβαιώνεται ότι στα  $-0.90$  V/SSE υπάρχει περίσσεια σεληνίου στο απόθεμα, ενώ αντίστοιχα στα  $-1.10$  V/SSE υπάρχει μικρή περίσσεια Cd, που ωστόσο δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη μορφολογία της επιφάνειας (Σχήμα 6.6.ε).



**Σχήμα 6.6:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για τιμές δυναμικού απόθεσης **α)** -0.90, **β)** -0.95, **γ)** -1.00, **δ)** -1.05 και **ε)** -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: x1000).

**Πίνακας 6.2:** Ατομική σύσταση αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS.

Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	Cd (At%)	Se (At%)	Cd/Se
<b>-0.90</b>	32.23	67.77	0.48
<b>-0.95</b>	49.36	50.64	0.97
<b>-1.00</b>	50.57	49.43	1.02
<b>-1.05</b>	44.94	55.06	0.82
<b>-1.10</b>	52.68	47.32	1.11

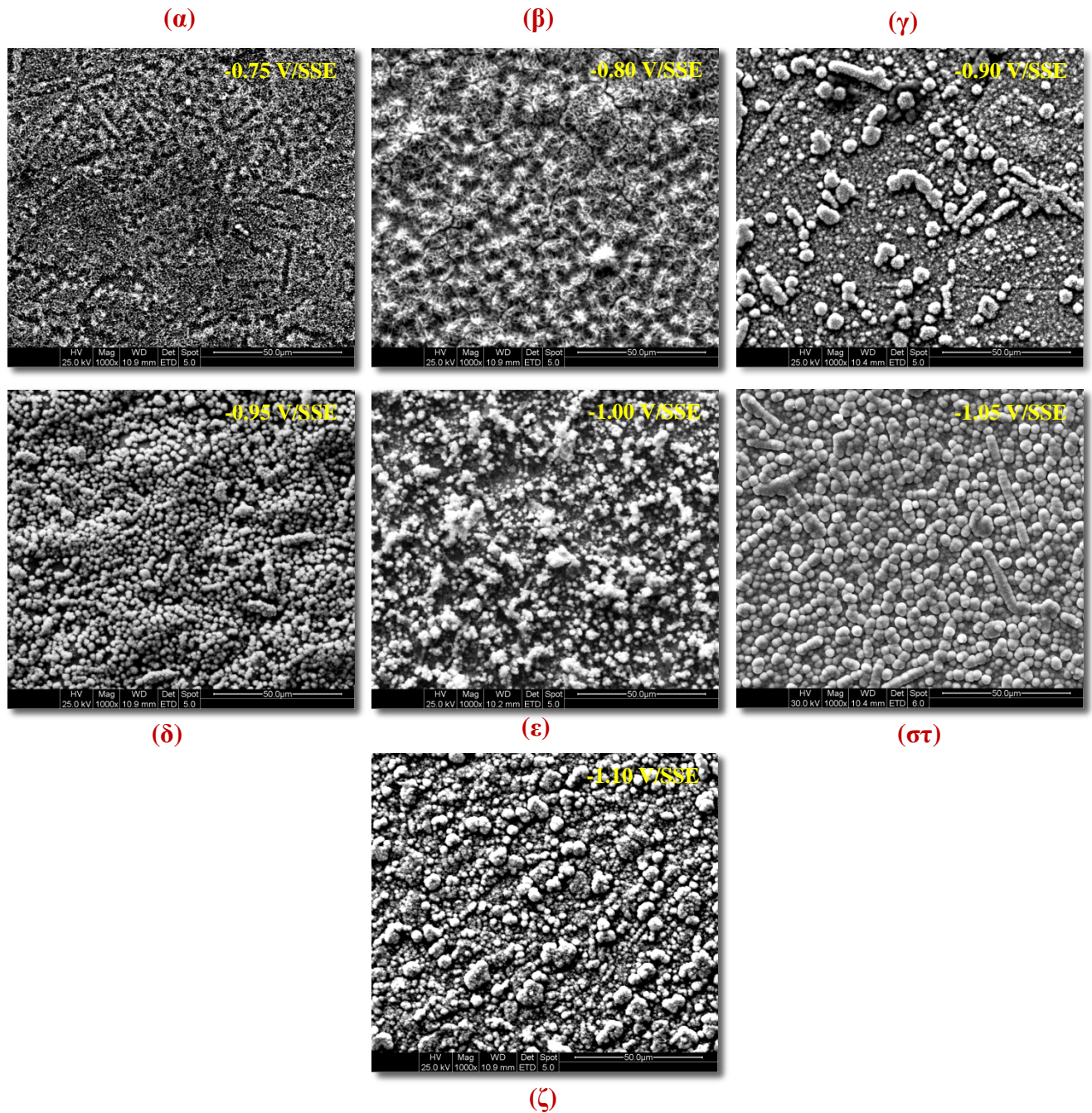


**Σχήμα 6.7:** Ατομική (EDS) σύσταση αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης.

Στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζονται μικρογραφίες SEM από τις επιφάνειες δειγμάτων CdTe που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης και  $pH=2.2$ . Παρατηρείται ότι τα αποθέματα, που αντιστοιχούν στα ανοδικότερα δυναμικά, παρουσιάζουν πολύ διαφορετική μορφολογία από την τυπική μορφολογία “cauliflower”, που εμφανίζουν τα υπόλοιπα αποθέματα. Συγκεκριμένα, τα αποθέματα σε δυναμικά  $-0.75$  και  $-0.80$  V/SSE (Σχήμα 6.6.α και β), αν και βρίσκονται εντός του πλατώ διάχυσης του βολταμμογραφήματος, εμφανίζουν σχοινοειδείς σχηματισμούς, οι οποίοι κατά βάση αποτελούνται από Te, όπως επιβεβαιώνει και η ανάλυση EDS (Πίνακας 6.3). Αν και στην περίπτωση του αποθέματος στα  $-0.80$  V το διάγραμμα XRD εμφάνισε κορυφή περίθλασης που αντιστοιχούσε στην (111) κύρια κορυφή του CdTe (Σχήμα 6.4), μορφολογικά δεν εντοπίζεται στην επιφάνεια του δείγματος.

Μεγαλύτερη ομοιομορφία, με εμφανώς καλοσχηματισμένους κόκκους, εμφανίζει το δείγμα που αποτέθηκε σε δυναμικό  $-1.05$  V/SSE (Σχήμα 6.6.στ), το οποίο, με βάση όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι κοντά στο κρίσιμο δυναμικό αλλαγής του τύπου αγωγιμότητας από  $p$ - σε  $n$ -τύπου. Υπενθυμίζεται ότι σε αυτή την τιμή δυναμικού απόθεσης, το απόθεμα CdTe εμφάνισε την καλύτερη κρυστάλλωση με βάση την αξιολόγηση του διαγράμματος XRD (§6.2.1).

Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζεται η γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης EDS σε συνάρτηση του δυναμικού απόθεσης (αναλυτικά τα φάσματα EDS παρατίθενται στο Παράρτημα II). Από το διάγραμμα φαίνεται, ότι καλύτερη στοιχειομετρία, με αναλογία Cd/Te σχεδόν 1:1, εμφανίζουν τα δείγματα στα  $-0.95$  και  $-1.05$  V/SSE. Συνολικά, σε εύρος δυναμικών από  $-0.95$  έως  $1.10$  V/SSE μπορούν να ληφθούν αποθέματα CdTe με ικανοποιητική στοιχειομετρία.

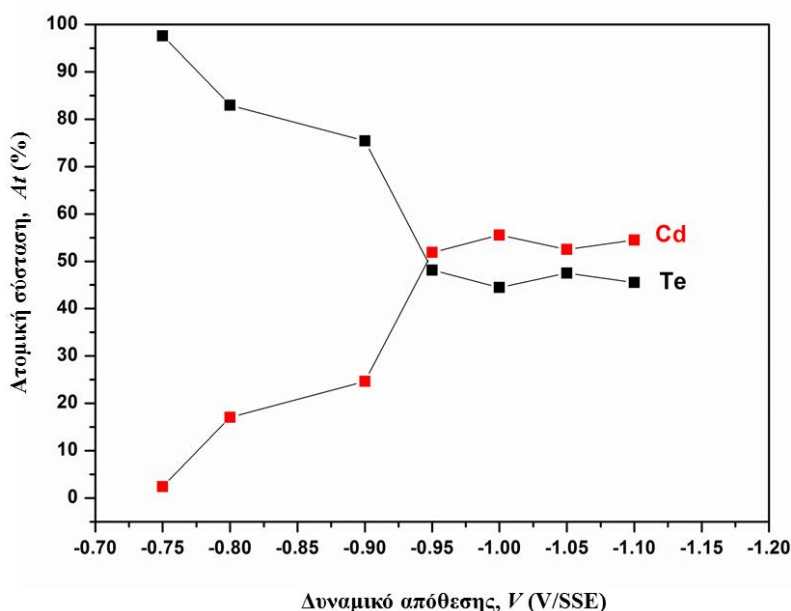


**Σχήμα 6.8:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για τιμές δυναμικού απόθεσης **α)** -0.75, **β)** -0.80, **γ)** -0.90, **δ)** -0.95, **ε)** -1.00, **στ)** -1.05 και **ζ)** -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: x1000).



**Πίνακας 6.3:** Ατομική σύσταση αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C, όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS.

Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	Cd (At%)	Te (At%)	Cd/Te
-0.75	2.42	97.58	0.02
-0.80	17.05	82.95	0.21
-0.90	24.60	75.40	0.33
-0.95	51.87	48.13	1.08
-1.00	55.54	44.46	1.25
-1.05	52.48	47.52	1.10
-1.10	54.47	45.53	1.20



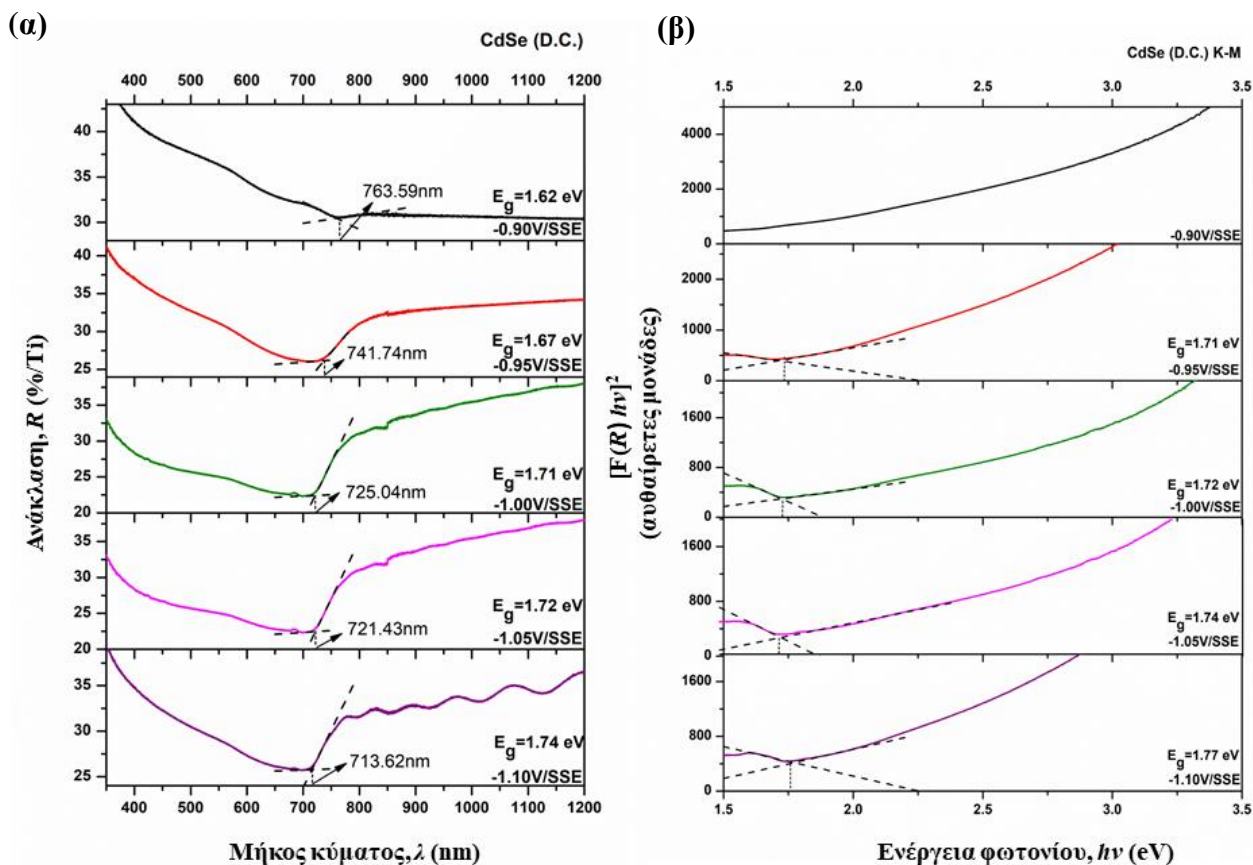
**Σχήμα 6.9:** Ατομική (EDS) σύσταση αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η εκτίμηση της στοιχειομετρίας της ένωσης από τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS είναι ένας προσεγγιστικός τρόπος, καθώς δε σημαίνει ότι όλη η ποσότητα Cd και Te που υπολογίζεται συμμετέχουν στο σχηματισμό της. Ειδικά στην περίπτωση του CdTe, όπου τα διαγράμματα XRD έδωσαν κορυφές που αντιστοιχούν σε κρυσταλλικό Te ή οξείδια του σε όλο το εύρος των δυναμικών, αναμένεται ότι ποσοστό της συνολικής ποσότητας του Te αντιστοιχεί σε ελεύθερο στοιχειακό Te, και όχι μόνο σε CdTe.

### 6.2.3 Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου

Ο προσδιορισμός των ευρών των ενεργειακών διακένων των δειγμάτων CdSe και CdTe έγινε απευθείας από τα φάσματα ανάκλασης αλλά και εφαρμόζοντας τη γνωστή θεωρία Kubelka – Munk (αναλυτικά βλ. §5.4.4). Εξαιτίας των σκεδάσεων, οι οποίες πραγματοποιούνται στη σχετικά ανώμαλη φαιόμαυρη επιφάνεια που εμφανίζουν τα

αποθέματα, όταν ηλεκτραποτίθενται σε υποστρώματα Ti, το μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (περίπου 70-80%) απορροφάται ακόμα και στο εγγύς υπέρυθρο (σε ενέργειες μικρότερες του διακένου).



**Σχήμα 6.10:** Προσδιορισμός τιμών ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE) μέσω των **α)** φασμάτων ανάκλασης και **β)** Tauc-Plots της τροποποιημένης συνάρτησης Kubelka-Munk  $[F(R)hv]^2$  σε συνάρτηση της ενέργειας φωτονίων ( $hv$ ).

Στο Σχήμα 6.10.a παρουσιάζεται η % ανάκλαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από την επιφάνεια των αποθεμάτων CdSe, τα οποία ηλεκτραποτίθησαν σε διαφορετικές τιμές δυναμικού, σε συνάρτηση του μήκους κύματος. Το εύρος του ενεργειακού διακένου κυμαίνεται μεταξύ 1.62-1.74 eV, αυξάνοντας στην κατεύθυνση -0.90→-1.10 V/SSE του δυναμικού απόθεσης. Αναφέρεται ότι το ενεργειακό διάκενο του καθαρού εξαγωνικού CdSe (1.74 eV) είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από αυτό του κυβικού. Επομένως, φαίνεται να επιβεβαιώνεται ότι η προοδευτικά καλύτερα καθορισμένη κυβική δομή που παρατηρήθηκε από την ανάλυση XRD στα ανοδικότερα δυναμικά (-0.90 και -0.95 V/SSE) επιδεικνύει μικρότερα διακένα από την κανονική εξαγωνική φάση του υλικού, χωρίς βέβαια αυτό να σημαίνει ότι η σχέση κρυσταλλικότητας/εύρους ενεργειακού διακένου είναι πάντοτε σαφής.

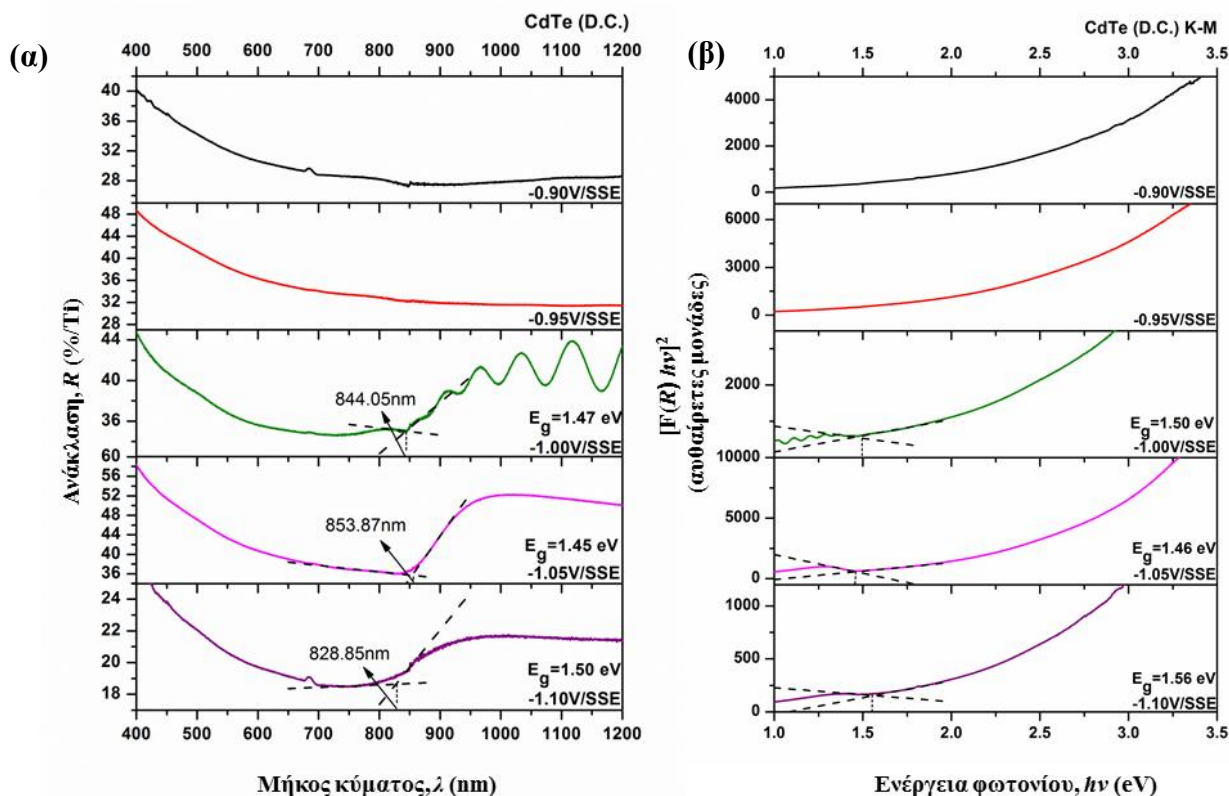
Σημειώνεται ότι η χαμηλή σαφήνεια (οξύτητα) της καμπής στο φάσμα ανάκλασης στην περίπτωση του αποθέματος στα -0.90 V/SSE οφείλεται στην παρουσία ελεύθερου Se. Γενικά, τα μη στοιχειομετρικά δείγματα διαθέτουν συνήθως ανώμαλες (μη λείες) επιφάνειες, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται σκεδάσεις της ακτινοβολίας και να μειώνεται η ανακλαστικότητα σε όλη την έκταση του φάσματος<sup>9</sup>. Αντίθετα, φαίνεται ότι το ενεργειακό

διάκενο των δειγμάτων από  $-0.95$  έως  $-1.10$  V/SSE, που εμφανίζουν καλύτερη στοιχειομετρία, είναι σαφώς καλύτερα καθορισμένο. Επιπλέον, οι ισχυρές ταλαντώσεις που παρουσιάζονται σε μερικές περιπτώσεις στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου (π.χ. όπως συμβαίνει στην περίπτωση του CdSe στα  $-1.10$  V/SSE στο Σχήμα 6.10.α ) πιθανόν να οφείλονται στην παραλληλία των επιφανειών του αποθέματος και του ηλεκτροδιακού υποστρώματος<sup>10</sup>.

Το μικρότερο ενεργειακό διάκενο της κυβικής φάσης σε σχέση με την εξαγωνική, για δείγματα που παρουσιάζουν ίδια στοιχειομετρία, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των αποθεμάτων στα  $-0.95$  και  $-1.05$  V/SSE, μπορεί να αποδοθεί σε μια ασθενέστερη αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων Cd και Se, γεγονός που μπορεί να εκφραστεί σε όρους ενεργού ιοντικού φορτίου του Cd. Το φορτίο αυτό είναι π.χ. πολύ μικρότερο στο κυβικό (δομή σφαλερίτη) παρά στο εξαγωνικό CdSe (δομή βουρτσίτη), επομένως αναμένονται ισχυρότεροι ιοντικοί δεσμοί ή αλλιώς μεγαλύτερη θερμότητα σχηματισμού ανά δεσμό στην εξαγωνική απ' ότι στην κυβική φάση. Το γεγονός αυτό είναι σημαντικό για τη συμπεριφορά των χαλκογόνων του Cd στο περιβάλλον του φωτοηλεκτροχημικού κελιού, καθώς η σταθερότητα στο διάλυμα των πολυθειανιόντων εξαρτάται από τη σχετική πιθανότητα αυτο-οξειδωσης, η οποία απαιτεί διάσπαση των δεσμών Cd-X (Se, Te), και τη διαφασική μεταφορά φορτίου. Έτσι, η μεγαλύτερη ενέργεια δεσμών της εξαγωνικής φάσης συντελεί αποτελεσματικά στη σταθερότητα των ημιαγωγών απέναντι στη διάβρωση. Υπενθυμίζεται ότι η δομή σφαλερίτη στην περίπτωση της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης ευνοείται από την κινητική της ηλεκτροκρυστάλλωσης, ενώ η δομή βουρτσίτη ευνοείται σε θερμοδυναμική βάση<sup>11</sup>.

Στο Σχήμα 6.10.β εμφανίζονται τα *Tauc-plots* της τροποποιημένης σχέσης της *Kulbeka-Munk*  $[F(R)hv]^2$  σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων ( $hv$ ). Από τα διαγράμματα αυτά, αν και οι μεταβάσεις που αντιστοιχούν στο ενεργειακό διάκενο του CdSe είναι σημαντικά λιγότερο ευκρινείς σε σχέση με τα φάσματα ανάκλασης, το εύρος του ενεργειακού διακένου κυμαίνεται σε μεγαλύτερες τιμές μεταξύ  $1.71$ - $1.77$  eV. Ταυτόχρονα στην περίπτωση του αποθέματος των  $-0.90$  V/SSE, η μετάπτωση που αντιστοιχεί στο ενεργειακό διάκενο του αποθέματος εξαφανίζεται τελείως, με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτός ο προσδιορισμός του.

Στο Σχήμα 6.11.α παρουσιάζονται τα φάσματα ανάκλασης για τα αποθέματα CdTe, τα οποία ηλεκτραποτέθηκαν σε διαφορετικές τιμές δυναμικού, και στο Σχήμα 6.11.β τα αντίστοιχα *Tauc-plots*.

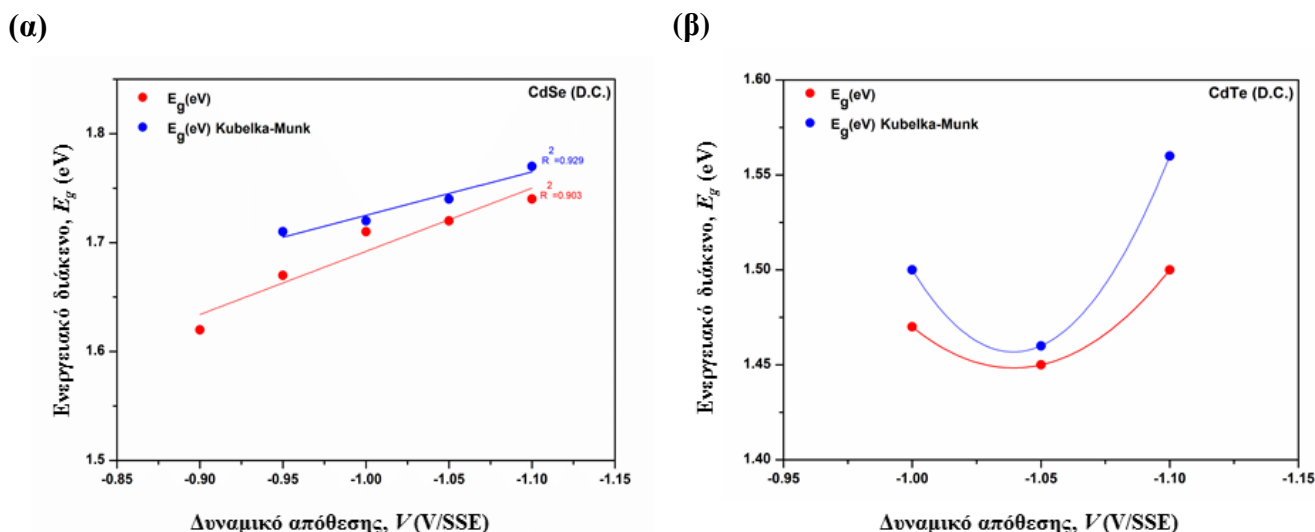


**Σχήμα 6.11:** Προσδιορισμός τιμών ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) ανόργανων αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE) μέσω των **α)** φασμάτων ανάκλασης και **β)** Tauc-Plots της τροποποιημένης συνάρτησης Kubelka-Munk  $[F(R)hv]^2$  σε συνάρτηση της ενέργειας φωτονίων ( $h\nu$ ).

Το εύρος του ενεργειακού διακένου υπολογίζεται από τα φάσματα ανάκλασης μεταξύ 1.45-1.50 eV. Το μικρότερο ενεργειακό διάκενο (1.45 eV), εμφανίζεται για το δείγμα CdTe που παρασκευάστηκε στα -1.05 V/SSE, το οποίο παρουσιάζει την μεγαλύτερη ομοιομορφία και την καλύτερα καθορισμένη κυβική δομή σε σχέση με τα υπόλοιπα αποθέματα CdTe, όπως προέκυψε από την ανάλυση SEM και XRD, αντίστοιχα. Υπενθυμίζεται ότι η δομή σφαλερίτη (κυβική) στην περίπτωση του CdTe είναι η σταθερότερη θερμοδυναμικά και ταυτόχρονα ευνοείται από την κινητική της ηλεκτροκρυστάλλωσης. Στα φάσματα των αποθεμάτων στα -0.90 και -0.95 V/SSE δεν διακρίνονται οι μεταπτώσεις που αντιστοιχούν στο ενεργειακό διάκενο εξαιτίας της παρουσίας ελεύθερου Te και της ανομοιομορφίας που προκαλεί αυτό στην επιφάνεια των αποθεμάτων.

Από τα Tauc-plots το εύρος του ενεργειακού διακένου προσδιορίζεται μεταξύ 1.46-1.56 eV, με το μικρότερο ενεργειακό διάκενο στα -1.05 V/SSE να υπολογίζεται στα 1.46 eV. Όπως και στην περίπτωση του CdSe, οι μεταβάσεις που αντιστοιχούν στο ενεργειακό διάκενο του CdTe είναι δυσδιάκριτες σε σχέση με τα φάσματα ανάκλασης.

Στο Σχήμα 6.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών του εύρους του ενεργειακού διακένου για τα αποθέματα CdSe (Σχήμα 6.12.α) και CdTe (Σχήμα 6.12.β) σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δυο μεθόδων, αν και οι υπολογισμένες τιμές είναι σε αρκετές περιπτώσεις παραπλήσιες, τα εύρη των διακένων που προέκυψαν από την *Kubelka-Munk* είναι μετατοπισμένα σε μεγαλύτερες τιμές, σε σχέση με τα αντίστοιχα, τα οποία προέκυψαν από τα φάσματα ανάκλασης, εμφανίζοντας κάποια απόκλιση από τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι οι παρατηρούμενες μεταβάσεις είναι γενικά πιο οξείες με ευκρινέστερες κλίσεις στα φάσματα ανάκλασης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα διαγράμματα των Tauc-Plots. Για τους λόγους αυτούς, ο προσδιορισμός των τιμών των ενεργειακών διακένων απευθείας από τα φάσματα ανάκλασης θεωρείται ότι μειώνει την υποκειμενικότητα στους υπολογισμούς και, επομένως, στην ανάλυση που ακολουθεί στα επόμενα κεφάλαια χρησιμοποιούνται οι τιμές αυτές ως αναφορά.



**Σχήμα 6.12:** Τιμές του ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) ανόργανων αποθεμάτων **α)** CdSe και **β)** CdTe σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης.

### 6.2.4 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης

Η φωτοηλεκτροχημική έρευνα δείχνει μεγάλο ενδιαφέρον για τα ημιαγώγιμα χαλκογενή του καδμίου, δεδομένου ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά ως ενεργά ηλεκτρόδια σε σχετικά σταθερά φωτοηλεκτροχημικά κελιά (PEC) για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Τα PEC έχουν τη δυνατότητα να λειτουργούν αποδοτικά με σημαντική ευκολία, σε σχέση με τις στερεές επαφές, εξαιτίας της δυνατότητας του υγρού να προσαρμόζεται ακριβώς στην τοπογραφία της στερεής επιφάνειας του ημιαγωγού, επιτυγχάνοντας τελειότερα την επαφή στερεού/ηλεκτρολύτη. Έτσι, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν μη υπερκαθαροί πολυκρυσταλλικοί ημιαγωγοί χαμηλού κόστους, που μπορούν να παρουσιάσουν υψηλές αποδόσεις μετατροπής της φωτεινής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική.

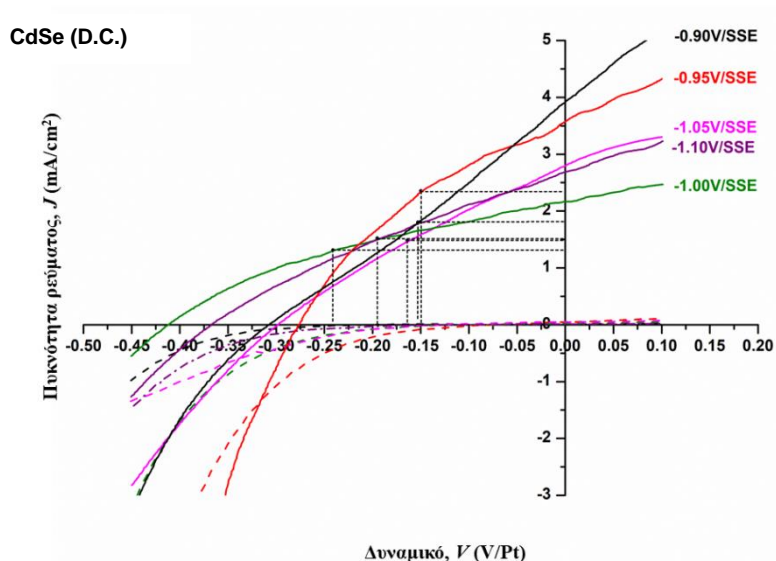
Ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο στερεάς ή υγρής φάσης χαρακτηρίζεται από δύο βασικές λειτουργίες: τη δημιουργία φορτίων με την απορρόφηση φωτονίων και το διαχωρισμό τους στο χώρο από ένα εγγενές ηλεκτρικό πεδίο. Η πρώτη λειτουργία καλύπτεται από έναν ημιαγωγό με κατάλληλο ενεργειακό διάκενο και η δεύτερη απαιτεί το ηλεκτρόνιο ή/και η

οπή να μπορούν να μεταφερθούν σε μια απόσταση, τουλάχιστον κατά το ήμισυ, και συνήθως αρκετές φορές μεγαλύτερη, από αυτήν που καθορίζει ο συντελεστής απορρόφησης της ακτινοβολίας (τυπικά μερικά  $\mu\text{m}$ ). Η επανασύνδεση των φορέων στη διαδρομή αυτή είναι αιτία μείωσης της απόδοσης. Οι επανασυνδέσεις πραγματοποιούνται είτε στην επιφάνεια, είτε στο εσωτερικό των κρυστάλλων του ημιαγωγού (surface and bulk recombination). Η πρώτη περίπτωση είναι ιδιαίτερα σημαντική για τους πολυκρυσταλλικούς ημιαγωγούς, όπου ο αριθμός των περατωτικών ορίων των κόκκων στη κατεύθυνση της μεταφοράς του φορτίου είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Με άλλα λόγια, όσο ελαττώνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών του ημιαγωγού γίνονται σημαντικοί δύο μηχανισμοί απώλειας, οι οποίοι γίνονται ισχυρότεροι με την αύξηση του πάχους του υμενίου: α) η μείωση της "σκοτεινής" ειδικής αντίστασης, που προκαλεί απώλεια σε φωτοδυναμικό και επαγόμενη μείωση του συντελεστή πλήρωσης και β) οι επανασυνδέσεις, που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των πολυάριθμων κρυσταλλικών κόκκων και οδηγούν σε απώλεια φωτορρεύματος<sup>12</sup>.

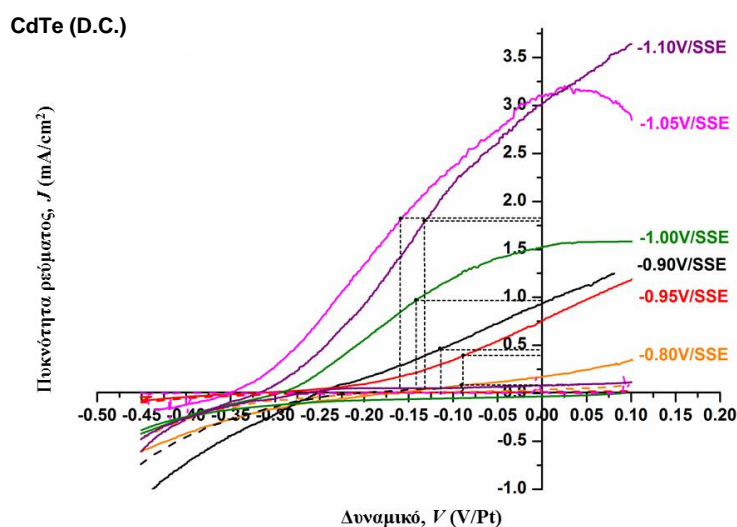
Η φωτοαπόκριση των παραγόμενων ημιαγωγίμων αποθεμάτων μελετήθηκε σε PEC, με οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη εργασίας αλκαλικό διάλυμα πολυθειανιόντων ( $\text{S}_x^{-2}$ : 1 M NaOH, 1 M  $\text{Na}_2\text{S}$ , 1 M S), με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 5 mV/s.

Στο Σχήμα 6.13 απεικονίζονται οι καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο ηλεκτροχημικό δυναμικό υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  («φωτοκαμπύλες»), που προέκυψαν από τις μετρήσεις στα ανόργανα αποθέματα CdSe. Παρατηρήθηκε, ότι τα φωτορρέυματα είναι ανοδικά, χαρακτηριστικά ημιαγωγών *n*-τύπου, όπως ήταν αναμενόμενο. Επιπλέον, το ρεύμα σκότους είναι πρακτικά μηδενικό και η σταθερότητα στο περιβάλλον του PEC, για τα κρυσταλλικά δοκίμια, ικανοποιητική (για μερικές ώρες). Τα αποθέματα CdSe εμφανίζουν αποδόσεις 0.243-0.353%, με τη μέγιστη να εμφανίζεται στα -0.95 V/SSE. Με βάση τη ανάλυση που έγινε παραπάνω, επιβεβαιώνεται ότι οι καλύτερες αποδόσεις επιτυγχάνονται σε αποθέματα που αναπτύχθηκαν σε συνθήκες που ταυτόχρονα εμφανίζουν καλή κρυσταλλικότητα, χαμηλό ενεργειακό διάκενο και στοιχειομετρική σύσταση.

Στο Σχήμα 6.14 απεικονίζονται οι αντίστοιχες φωτοκαμπύλες για τα ανόργανα αποθέματα CdTe. Στο εύρος των θετικότερων δυναμικών απόθεσης (-0.80 έως -0.95 V/SSE) όπου θα ήταν δυνατή η εμφάνιση *p*-τύπου αποθεμάτων, παρατηρούνται πολύ χαμηλές τιμές ανοδικών φωτορρευμάτων, που σε συνδυασμό με το σχήμα των καμπύλων οδηγούν σε πολύ χαμηλές έως μηδενικές αποδόσεις, και υποδεικνύουν τον μη επιτυχή σχηματισμό των ημιαγωγίμων υμενίων. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο, δεδομένου ότι τα συγκεκριμένα αποθέματα δεν εμφάνισαν ευδιάκριτο και καλά καθορισμένο ενεργειακό διάκενο. Από την άλλη μεριά, στα καθοδικότερα δυναμικά (-1.05 έως -1.10 V/SSE) αυξάνεται απότομα ο *n*-τύπου ημιαγωγίμος χαρακτήρας των αποθεμάτων, εμφανίζοντας υψηλότερες τιμές ανοδικών φωτορρευμάτων και αποδόσεις από 0.237-0.289%, αντίστοιχες με αυτές του ανόργανου CdSe. Η απότομη αλλαγή κλίσης-«τσάκιση»- του βολταμμογραφήματος στα -1.05 V/SSE οφείλεται στα φαινόμενα φωτοδιάβρωσης του CdTe, που είναι εντονότερα σε σχέση με το CdSe<sup>13</sup>.



**Σχήμα 6.13:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό σε κυψελίδα PEC των D.C. αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE), σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή), με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού  $5 \text{ mV/s}$ .

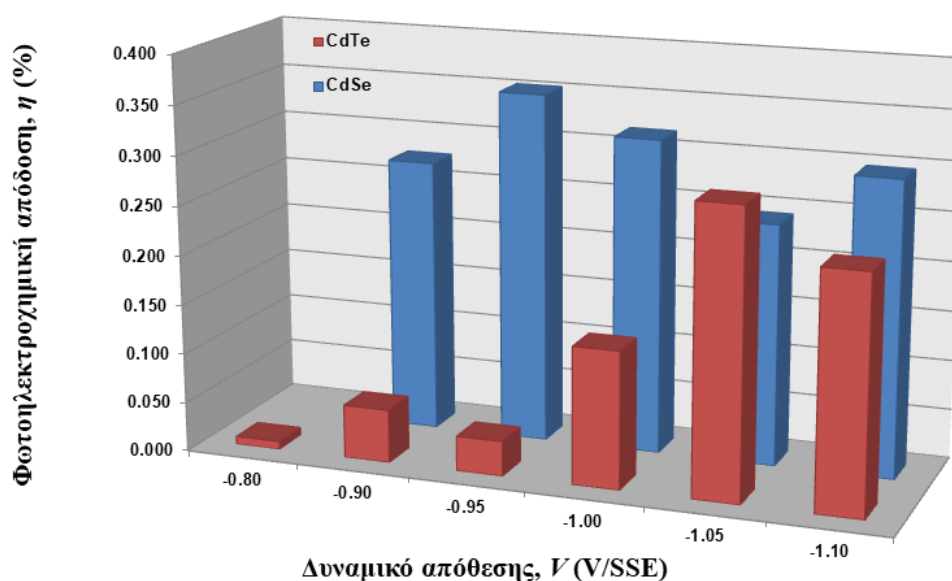


**Σχήμα 6.14:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό σε κυψελίδα PEC των D.C. αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.80, -0.90, -0.95, -1.00, -1.05 και -1.10 V/SSE), σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή), με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού  $5 \text{ mV/s}$ .

Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές των παραμέτρων (τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$ , ρεύμα βραχυκύκλωσης  $J_{SC}$ , συντελεστής πλήρωσης  $FF$  και φωτοηλεκτροχημική απόδοση  $\eta\%$ ) των φωτοκαμπύλων για τα ανόργανα αποθέματα CdSe και CdTe. Στο διάγραμμα 6.15 απεικονίζεται η μεταβολή της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των υμενίων σε σχέση με το δυναμικό απόθεσης.

**Πίνακας 6.4:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων CdSe και CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές του δυναμικού απόθεσης.

$V_{\text{Απόθεσης}}$ (V/SSE)	CdSe (D.C.)				CdTe (D.C.)			
	$V_{OC}$ (V/Pt)	$J_{SC}$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	$V_{OC}$ (V/Pt)	$J_{SC}$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
-0.80	-	-	-	-	-0.170	0.172	0.268	0.008
-0.90	-0.307	3.899	0.230	0.276	-0.252	0.935	0.228	0.054
-0.95	-0.276	3.623	0.353	0.353	-0.331	0.757	0.140	0.035
-1.00	-0.412	2.160	0.356	0.317	-0.297	1.524	0.306	0.138
-1.05	-0.299	2.844	0.286	0.243	-0.353	3.104	0.264	0.289
-1.10	-0.367	2.701	0.299	0.297	-0.320	3.008	0.247	0.237



**Σχήμα 6.15:** Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των D.C. αποθεμάτων CdSe και CdTe σε σχέση με το δυναμικό απόθεσης.

Για την περίπτωση του CdSe η μεγαλύτερη απόδοση εμφανίζεται στα -0.95 V/SSE, ενώ στην περίπτωση του CdTe στα -1.05 V/SSE. Όπως ήδη αναφέρθηκε, βέλτιστες αποδόσεις εμφανίζουν αποθέματα με καλή κρυσταλλικότητα, μικρό αλλά καλά καθορισμένο ενεργειακό διάκενο, στοιχειομετρική σύσταση και συμπαγή δομή χωρίς κενά ανάμεσα στους κόκκους της επιφάνειάς τους. Ωστόσο, διαπιστώνεται η ύπαρξη μιας τιμής οροφής στη φωτοηλεκτροχημική απόδοση των δειγμάτων στις συγκεκριμένες συνθήκες. Φαίνεται ότι η τελειότητα του κυβικού κρυσταλλικού πλέγματος τόσο του CdSe όσο και του CdTe, είναι περιοριστικός παράγοντας στην αποδοτικότητα της ζεύξης υγρής φάσης ή/και την πυκνότητα των αγώγιμων φορέων (λόγω της έλλειψης ενεργειακών σταθμών δοτών ηλεκτρονίων που πιθανώς να είναι σημαντικές στη διέγερση μεγάλου αριθμού φορέων). Η οριακή αυτή τιμή της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης μπορεί να μετατοπιστεί θετικά μόνο με την εισαγωγή «ελεγχόμενων» ατελειών (π.χ. προσμίξεων) στο κρύσταλλο, ή με τη διαφορετική διαμόρφωση του πλέγματος από την αρχή της ανάπτυξής του.

Πρέπει να αναφερθεί, ότι οι αποδόσεις που εμφανίζουν όλα τα ανόργανα αποθέματα είναι αρκετά χαμηλές για πρακτικές εφαρμογές, αλλά μπορούν να βελτιωθούν με ποικίλες



θερμικές, χημικές και φωτοηλεκτροχημικές κατεργασίες. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι, χρησιμοποιώντας κατάλληλη θερμική επεξεργασία (ανόπτηση), η κρυσταλλική δομή του CdSe μπορεί να βελτιωθεί και να γίνει εξαγωγική. Σε αυτή την περίπτωση τα ηλεκτροαποθέματα CdSe εμφανίζουν τυπική απόδοση 5-7% σε κελί PEC<sup>14,15</sup>. Παρόλα αυτά, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής έγινε προσπάθεια βελτίωσης της ημιαγωγικής συμπεριφοράς χαλκογενών του καδμίου, ακολουθώντας μια τελείως διαφορετική προσέγγιση, η οποία αναλύεται στα κεφάλαια που ακολουθούν, και αφορά στην εξαρχής (στάδιο σύνθεσης) παραγωγή ημιαγωγικών υβριδικών προϊόντων με βελτιωμένη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά χωρίς ανόπτηση. Η περαιτέρω πειραματική έρευνα μπορεί να ενισχύσει ακόμα περισσότερο την ημιαγωγική συμπεριφορά των προτεινόμενων αυτών συστημάτων, αξιολογώντας διάφορες μετασυνθετικές κατεργασίες.

### 6.3 Ηλεκτρολυτική απόθεση ανόργανων λεπτών υμενίων CdSe σε καθεστώς P.C.

Η διερεύνηση του διμερούς συστήματος CdSe επεκτάθηκε ακόμα περισσότερο, μελετώντας την επίδραση της εφαρμογής καθεστώς παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (**pulse current, P.C.**) στη δομή, τη μορφολογία και τις ιδιότητες των ανόργανων αποθεμάτων του, έναντι του συμβατικού συνεχούς που παρουσιάστηκε παραπάνω. Συνοπτικά, αναφέρεται ότι με την εφαρμογή του παλμικού ρεύματος εισάγονται νέες παράμετροι ηλεκτρόλυσης: η πυκνότητα ρεύματος κατά την επιβολή του παλμού (peak current density,  $j_p$ ), ο χρόνος απόθεσης ( $T_{on}$ ) και ο χρόνος διακοπής ( $T_{off}$ ), κατά τη διάρκεια του οποίου μηδενίζεται το ρεύμα απόθεσης. Οι παράμετροι αυτές αντικαθιστούν τη βασική παράμετρο της πυκνότητας ρεύματος,  $j$ , του συνεχούς ρεύματος και μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα η μία από την άλλη. Από αυτές προκύπτουν τέσσερα ακόμη μεγέθη που χρησιμοποιούνται ευρέως στην περιγραφή των παλμικών ρευμάτων: η περίοδος  $T (=T_{on} + T_{off})$  και η συχνότητα του παλμού  $\nu$ , ο λόγος  $duty\ cycle\% = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \cdot 100\%$ , και η

μέση πυκνότητα ρεύματος  $j_m = j_p \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} = j_p \cdot d.c.\%$  (αναλυτικότερα βλ. Κεφάλαιο

3)<sup>16,17</sup>.

Η χρήση των παλμικών ρευμάτων δίνει τη δυνατότητα εφαρμογής πολυάριθμων συνδυασμών τιμών των παραμέτρων τους, ωστόσο το εύρος των δυνατοτήτων δεν είναι απεριόριστο, διότι αφενός οι διαθέσιμες διατάξεις παραγωγής παλμών έχουν κατασκευαστικά όρια λειτουργίας, αφετέρου τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και τα χωρικά φαινόμενα στη διπλοστοιβάδα περιορίζουν τους δυνατούς συνδυασμούς.

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκε η παρασκευή ανόργανων αποθεμάτων CdSe σε καθεστώς P.C., μεταβάλλοντας τη συχνότητα του παλμού ( $\nu=0.1, 1$  και  $10$  Hz), το duty cycle ( $d.c.\%=50\%$  και  $70\%$ ) και το δυναμικό (“on”) αιχμής ( $V_{on}=-0.90, -1.00$  και  $-1.10$  V/SSE). Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, όπως επίσης και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης (pH, θερμοκρασία λουτρού, ταχύτητα περιστροφής καθόδου), διατηρήθηκαν ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για τα D.C. αποθέματα CdSe.

Τα P.C. υμένια CdSe παρήχθησαν τυπικά με συνολική διέλευση φορτίου 7-10 C, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η λήψη υμενίου πάχους 4-7  $\mu\text{m}$  κατά προσέγγιση, όπως και στην

περίπτωση των αντίστοιχων D.C. δειγμάτων. Το συνολικό φορτίο απόθεσης μετρήθηκε κολουμετρικά και, προκειμένου να επιτευχθεί η διέλευση του απαιτούμενου φορτίου, ο χρόνος απόθεσης καθορίστηκε σύμφωνα με τη μετρούμενη ένταση του ρεύματος για κάθε επιβαλλόμενη συχνότητα παλμού (που καθορίζει τον αριθμό των κύκλων απόθεσης). Έτσι, για  $d.c.\%=70\%$  ο χρόνος απόθεσης καθορίστηκε στα 75 min για συχνότητα 10 Hz και 105 min για 1 και 0.1 Hz, ενώ για  $d.c.\%=50\%$  ο χρόνος απόθεσης καθορίστηκε στα 105 min για συχνότητα 10 Hz και 120 min για 1 και 0.1 Hz.

Αναλυτικά η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και οι τιμές των παραμέτρων ηλεκτρόλυσης αναφέρονται στον Πίνακα 6.5.

**Πίνακας 6.5:** Πειραματικές συνθήκες ηλεκτραπόθεσης ανόργανων υμενίων CdSe με την επιβολή παλμικού ρεύματος (P.C.) σταθερής φοράς, για τη μελέτη της επίδρασης των παλμικών παραμέτρων στις ιδιότητες των αποθεμάτων.

Σύσταση Ηλεκτρολύτη (CdSe)		Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
CdSO <sub>4</sub>	0.2 M	Περιστροφή Καθόδου	500 rpm
		pH	2.2
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	2·10 <sup>-3</sup> M	Θερμοκρασία	85±1°C
		Τύπος Ρεύματος	P.C.
		Duty Cycle ( <i>d.c.</i> %)	50 %, 70%
		Συχνότητα ( $\nu$ )	0.1, 1, 10 Hz
		$V_{on}$ (vs. SSE)	-0.90, -1.00, -1.10 V
		$V_{off}$ (vs. SSE)	0.0 V
		Φορτίο	7-10 C

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων και η σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα D.C. αποθέματα CdSe. Η μελέτη της κρυσταλλικής τους δομής έγινε με χρήση της τεχνικής XRD, ενώ η παρατήρηση της μορφολογίας και η εκτίμηση της στοιχειακής τους σύστασης με τις τεχνικές SEM και EDS, αντίστοιχα. Τέλος, μελετήθηκε η φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά σε PEC. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των P.C. ανόργανων αποθεμάτων CdSe παρουσιάζονται αναλυτικά στην υποενότητα §6.4.

#### 6.4 Χαρακτηρισμός P.C. αποθεμάτων CdSe και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής τους απόκρισης

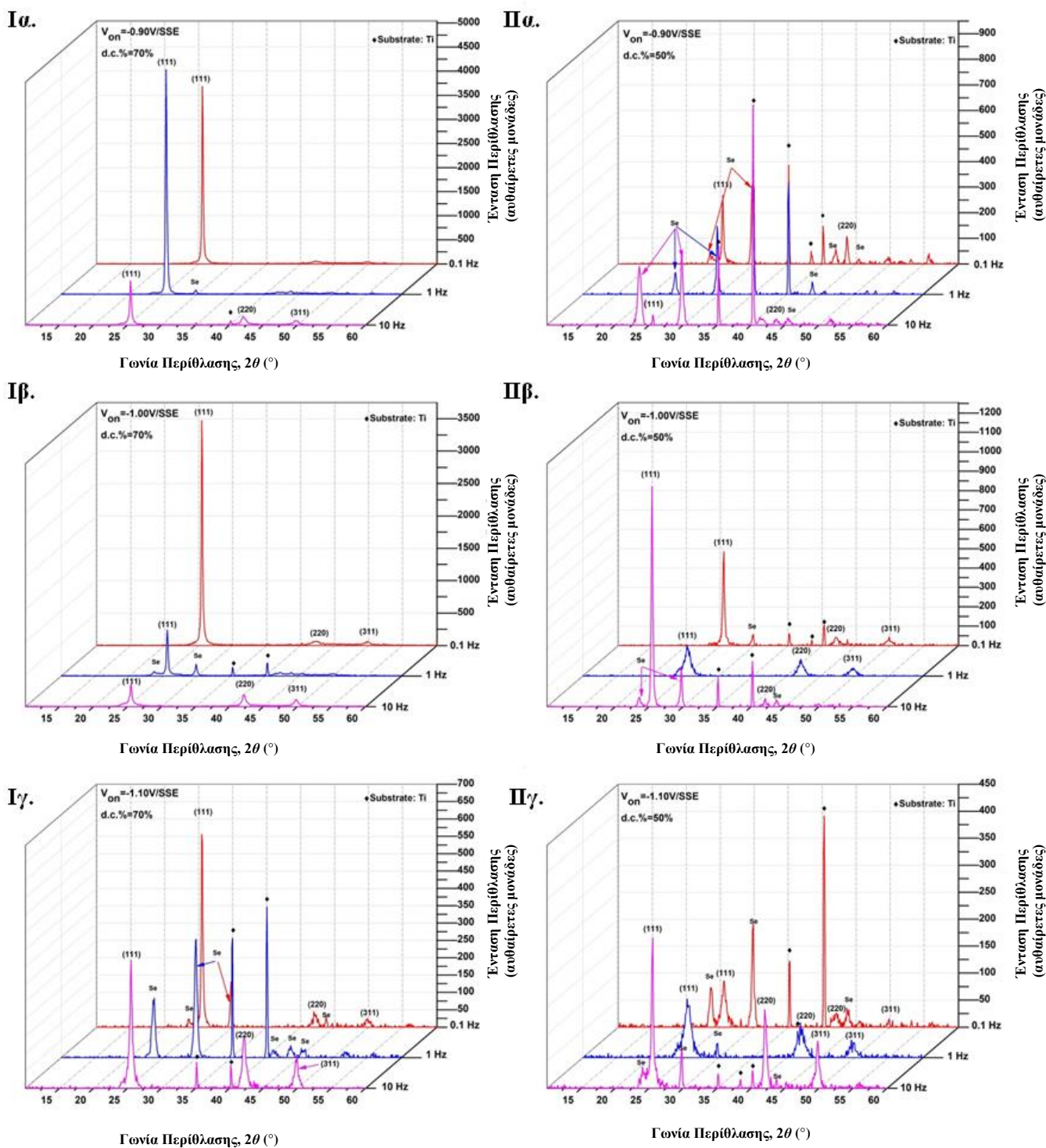
Η τροποποίηση των παραμέτρων του P.C. (παλμικού ρεύματος) μπορεί να επηρεάσει την ανάπτυξη των κρυστάλλων των αποθεμάτων και, κατά συνέπεια, τις ιδιότητές τους. Το γεγονός αυτό έχει αποδοθεί στην προσρόφηση-εκρόφηση διαφόρων χημικών ειδών, που υπάρχουν ή σχηματίζονται στη διεπιφάνεια καθόδου-ηλεκτρολύτη (κατολύτης), κατά τη διάρκεια κυρίως του χρόνου διακοπής ή χρόνου ανάπαυλας  $T_{off}$ , δίνοντας τη δυνατότητα ανάπτυξης αποθεμάτων που παρουσιάζουν τροποποιημένη δομή και καλύτερα ελεγχόμενες ιδιότητες<sup>17,18</sup>.

### 6.4.1 Κρυσταλλική δομή

Στο Σχήμα 6.16 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των παλμικών αποθεμάτων CdSe. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης επιβεβαίωσαν, όπως αναμένεται, το σχηματισμό ενός στρώματος CdSe, το οποίο παρουσιάζει τη μετασταθή κυβική δομή σφαλερίτη με κυρίαρχο κρυσταλλικό προσανατολισμό προς τον [111] άξονα για όλες τις τιμές των παλμικών παραμέτρων. Τα σημειωμένα στα διαγράμματα κρυσταλλικά επίπεδα (*hkl*) αντιστοιχούν στις γραμμές περίθλασης του κυβικού CdSe.

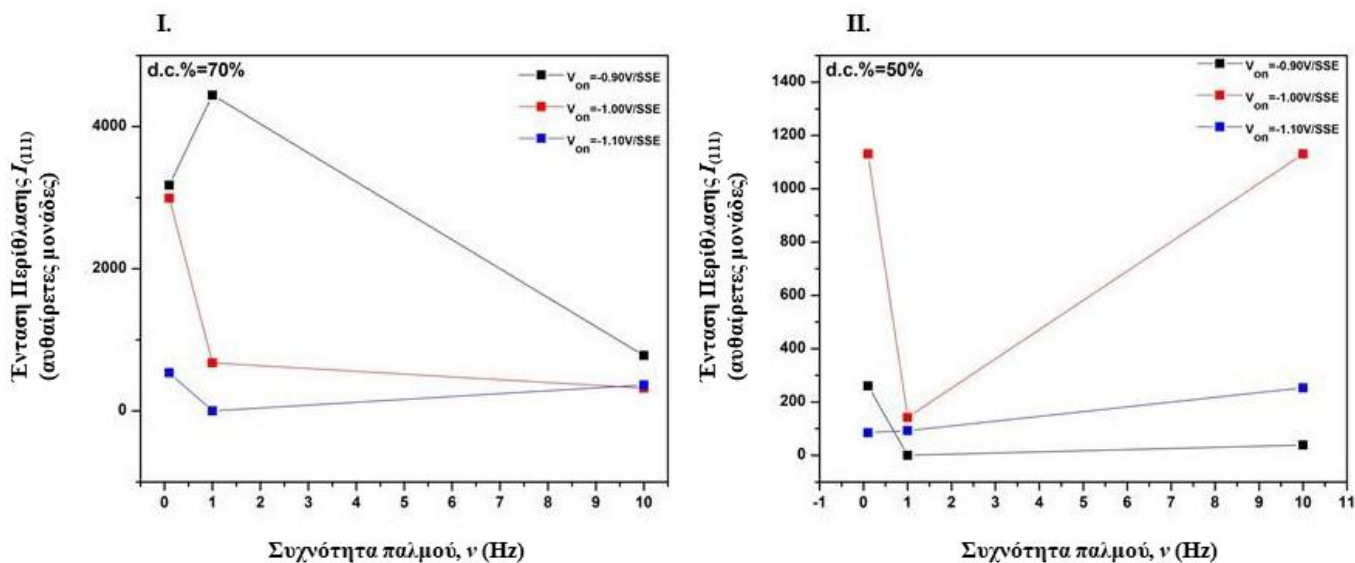
Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με *d.c.*%=70% (Σχήμα 6.16.I) και  $\nu=0.1$  Hz εμφανίζουν καλή κρυστάλλωση, η οποία φαίνεται να ελαττώνεται κατά την καθοδική κατεύθυνση των δυναμικών  $V_{on}$ , καθώς παρατηρείται σταδιακή μείωση της έντασης της (111) κορυφής του CdSe. Ταυτόχρονα, τα αποθέματα που παρασκευαστήκαν για συχνότητα παλμού  $\nu=10$  Hz, ανεξάρτητα της τιμής του δυναμικού  $V_{on}$ , παρουσιάζουν σαφή μείωση της έντασης της (111) κορυφής και αύξηση του πλάτους της, τείνοντας να αποκτήσουν μια μικτή κυβική-εξαγωνική κρυσταλλική δομή.

Τα υμένια που ηλεκτραποτέθηκαν με *d.c.*%=50% (Σχήμα 6.16.II) εμφανίζουν χαμηλότερη κρυσταλλικότητα σε σχέση με εκείνα με *d.c.*%=70%. Η εμφάνιση κορυφών περίθλασης στοιχειακού Se φαίνεται να υποβαθμίζει την ποιότητά τους. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο σχηματισμός του CdSe δεν ήταν επιτυχής, καθώς υπάρχει παντελής απουσία της (111) κορυφής (π.χ. απόθεμα με *d.c.*%=50%,  $\nu=10$  Hz και  $V_{on}=-0.90$  V/SSE), ενώ σε άλλες η ένταση της (111) είναι ιδιαίτερα χαμηλή σε σχέση με τις γραμμές περίθλασης που αντιστοιχούν στο Se (π.χ. δείγμα με *d.c.*%=50%,  $\nu=1$  Hz και  $V_{on}=-0.90$  V/SSE). Επιπλέον, όπως και στην περίπτωση του *d.c.*%=70%, τα δείγματα που αποτέθηκαν σε  $V_{on}=-1.10$  V/SSE παρουσιάζουν ενδείξεις εξαγωνικής διευθέτησης. Τέλος, στην πλειοψηφία τους τα δοκίμια εμφανίζουν έντονες τις γραμμές περίθλασης που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα Ti, γεγονός που υποδεικνύει τη δημιουργία λεπτότερων υμενίων, πιθανόν λόγω της παρεμποδιστικής δράσης του στοιχειακού Se στην ανάπτυξη της διμερούς ένωσης. Η παρατήρηση αυτή δε γίνεται για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με *d.c.*%=70% .



**Σχήμα 6.16:** Διαγράμματα XRD αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., για διαφορετικές τιμές των παλμικών παραμέτρων: **I**) d.c.%=70% και δυναμικό  $V_{on}$  **α)**-0.90, **β)**-1.00, και **γ)**-1.10V/SSE και **II**) d.c.%=50% και δυναμικό  $V_{on}$  **α)**-0.90, **β)**-1.00, και **γ)**-1.10 V/SSE. Η συχνότητα  $\nu$  ρυθμίστηκε στα 0.1, 1 και 10 Hz και το  $V_{off}$  στα 0.0 V/SSE.

Στο Σχήμα 6.17 παρουσιάζεται η ένταση της (111) κύριας κορυφής του κυβικού CdSe σε συνάρτηση της συχνότητας παλμού  $\nu$ , για κάθε τιμή του δυναμικού  $V_{on}$ . Δεν μπορούμε να πούμε ότι υπάρχει μια σαφής σχέση μεταξύ της έντασης της κύριας κορυφής και της τιμής της συχνότητας παλμού. Ωστόσο, φαίνεται σαφώς ότι τα δείγματα που αποτέθηκαν σε  $V_{on} = -1.10$  V/SSE εμφανίζουν μειωμένη ένταση ανεξάρτητα της συχνότητας του παλμού, ενώ ταυτόχρονα τα δείγματα με  $d.c.\% = 50\%$  είναι χαμηλότερης κρυσταλλικότητας, σε σύγκριση με εκείνα με  $d.c.\% = 70\%$ .



**Σχήμα 6.17:** Ένταση της κορυφής (111) από διαγράμματα XRD αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., για συχνότητα παλμού 0.1, 1 και 10 Hz και για διαφορετικές τιμές του δυναμικού απόθεσης  $V_{on}$  (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE) με  $d.c.\%$  **I)**70% και **II)**50%.

Στον Πίνακα 6.6 παρουσιάζονται συνολικά όλα τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD. Ο προσεγγιστικός υπολογισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των παλμικών αποθεμάτων CdSe έγινε μέσω της εξίσωσης Scherrer (βλ. §5.4.1 Κεφαλαίου 5). Παρατηρείται, περισσότερο για  $d.c.\% = 70\%$ , ότι σε κάθε τιμή του δυναμικού  $V_{on}$ , η αύξηση της συχνότητας του παλμού μειώνει ελαφρώς το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών, φτάνοντας μέχρι και τα 22 nm. Γενικά, μπορεί να διατυπωθεί η άποψη ότι με κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος είναι δυνατό να παραχθούν αποθέματα CdSe περισσότερο μικροκρυσταλλικά, από ότι σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Υπενθυμίζεται ότι για τα D.C. αποθέματα CdSe το μέσο μέγεθος έχει υπολογιστεί περίπου στα 38 nm (§6.2.1).

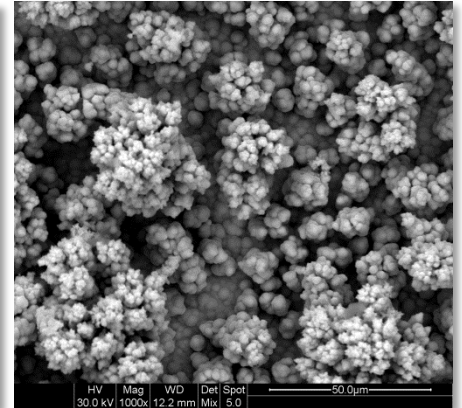
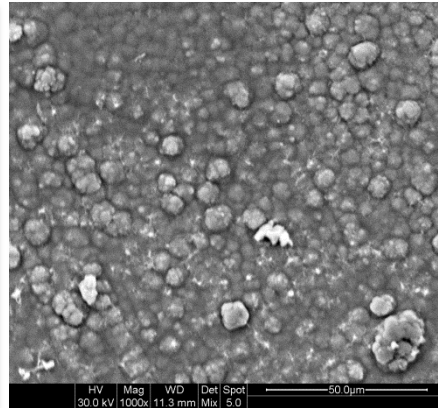
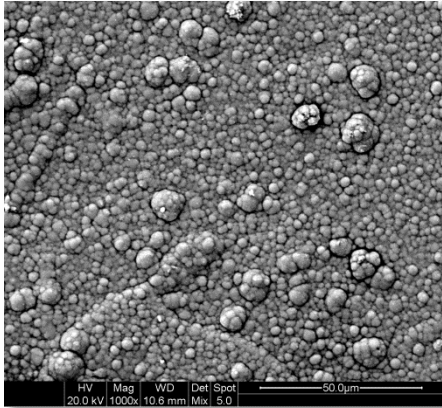
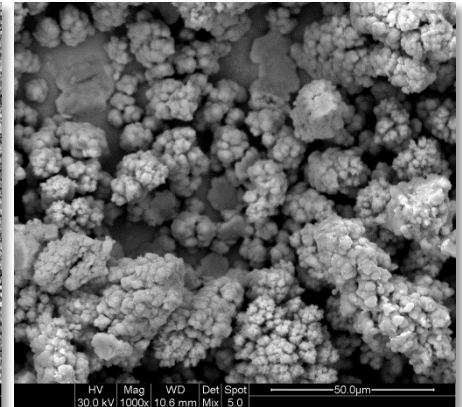
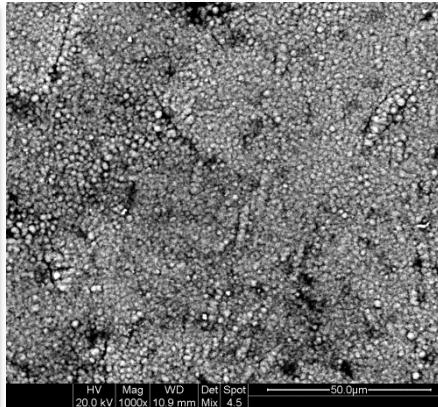
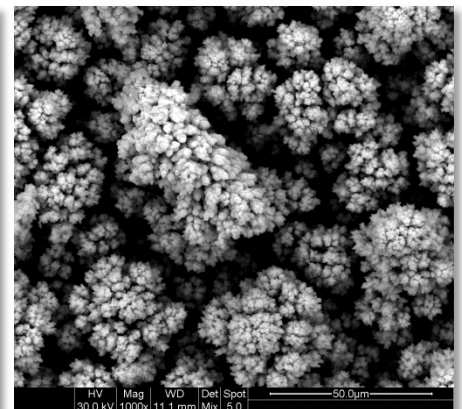
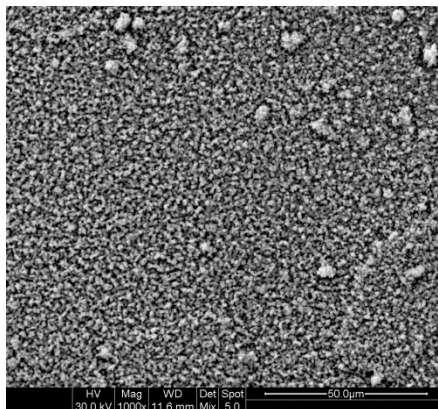
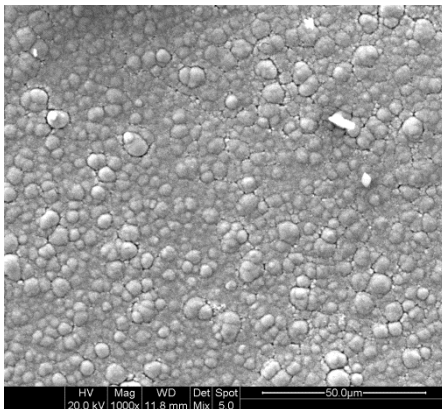
**Πίνακας 6.6:** Παρασκευαστικές συνθήκες και αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD ανόργανων παλμικών αποθεμάτων CdSe. Για κάθε απόθεμα αναγράφονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής, όπως επίσης, το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών.

$d.c.\%$	Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	Συχνότητα $\nu$ (Hz)	$2\theta_{(111)}$ ( $^{\circ}$ )	$d_{(111)}$ (nm)	$I_{(111)}$ (α.μ.)	FWHM	Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών (nm)
70%	-0.9	0.1	25.587	0.350	3175	0.219	39
		1	25.452	0.350	4444	0.247	34
		10	25.409	0.347	782	0.274	31
	-1.00	0.1	25.503	0.349	2993	0.219	39
		1	25.607	0.348	677	0.248	34
		10	25.505	0.349	320	0.286	30
	-1.10	0.1	25.498	0.349	538	0.257	33
		1	-	-	-	-	-
		10	25.517	0.349	366	0.391	22
50%	-0.90	0.1	25.362	0.351	260	0.251	34
		1	-	-	-	-	-
		10	25.534	0.349	39	-	-
	-1.00	0.1	25.439	0.350	1131	0.263	32
		1	25.414	0.350	142	0.983	9
		10	25.439	0.350	1131	0.263	32
	-1.10	0.1	25.528	0.350	85	-	-
		1	25.448	0.350	93	-	-
		10	25.463	0.349	253	0.277	31

#### 6.4.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση

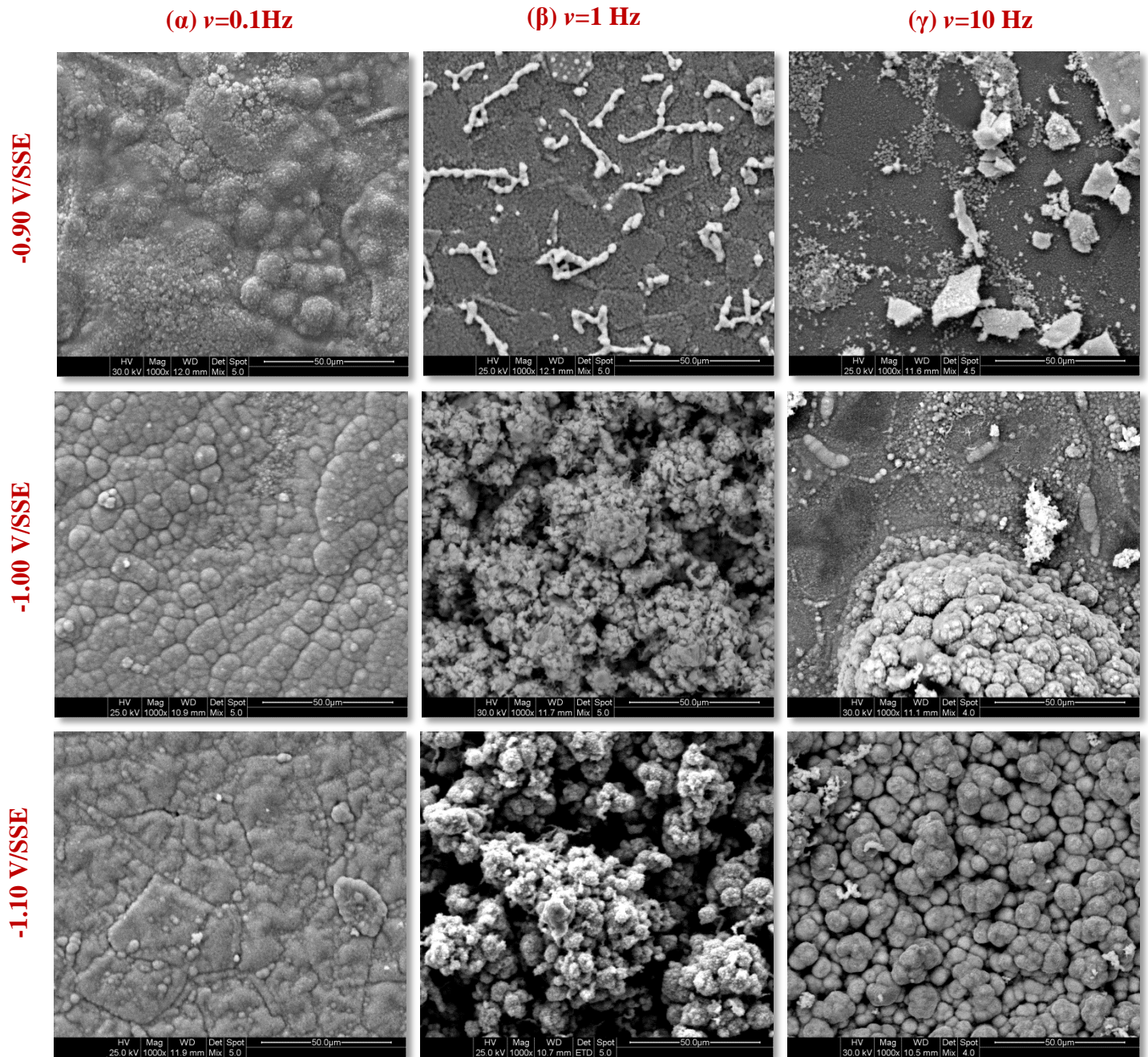
Στις μικρογραφίες SEM του Σχήματος 6.18 φαίνονται οι επιφάνειες των παλμικών αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν με  $d.c.\%=70\%$ . Όλα τα δείγματα εμφανίζουν την τυπική επιφανειακή μορφολογία “cauliflower”, παρουσιάζοντας ωστόσο, αρκετές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους ανάλογα με το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης και την επιβαλλόμενη συχνότητα παλμού. Η μορφολογία των αποθεμάτων που συντέθηκαν για  $\nu=0.1$  Hz (Σχήμα 6.18α) προσεγγίζει περισσότερο τη μορφολογία της επιφάνειας των D.C. αποθεμάτων, σε σχέση με εκείνα που παρασκευάστηκαν σε συχνότητες 1 και 10 Hz (Σχήμα 6.18β και 6.18γ, αντίστοιχα). Για  $\nu=10$  Hz παρατηρείται η ανάπτυξη μεγάλων συμπλεγμάτων κόκκων, μεταξύ των οποίων υπάρχουν κενά, παρουσιάζοντας μια λιγότερο συνεκτική δομή, σε σχέση με τις επιφάνειες των δειγμάτων που αποτέθηκαν με επιβολή μικρότερων συχνοτήτων παλμού.

$d.c. \% = 70\%$
------------------

**(α)  $\nu = 0.1 \text{ Hz}$** **(β)  $\nu = 1 \text{ Hz}$** **(γ)  $\nu = 10 \text{ Hz}$** **-0.90 V/SSE****-1.00 V/SSE****-1.10 V/SSE**

**Σχήμα 6.18:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης  $V_{on}$  (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE) και  $d.c. \% = 70\%$ , με συχνότητες παλμού **α)** 0.1, **β)** 1 και **γ)** 10 Hz (μεγέθυνση: x1000).

$d.c. \% = 50\%$
------------------



**Σχήμα 6.19:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης  $V_{on}$  (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE) και  $d.c. \% = 50\%$ , με συχνότητες παλμού **α)** 0.1, **β)** 1 και **γ)** 10 Hz (μεγέθυνση:  $\times 1000$ ).

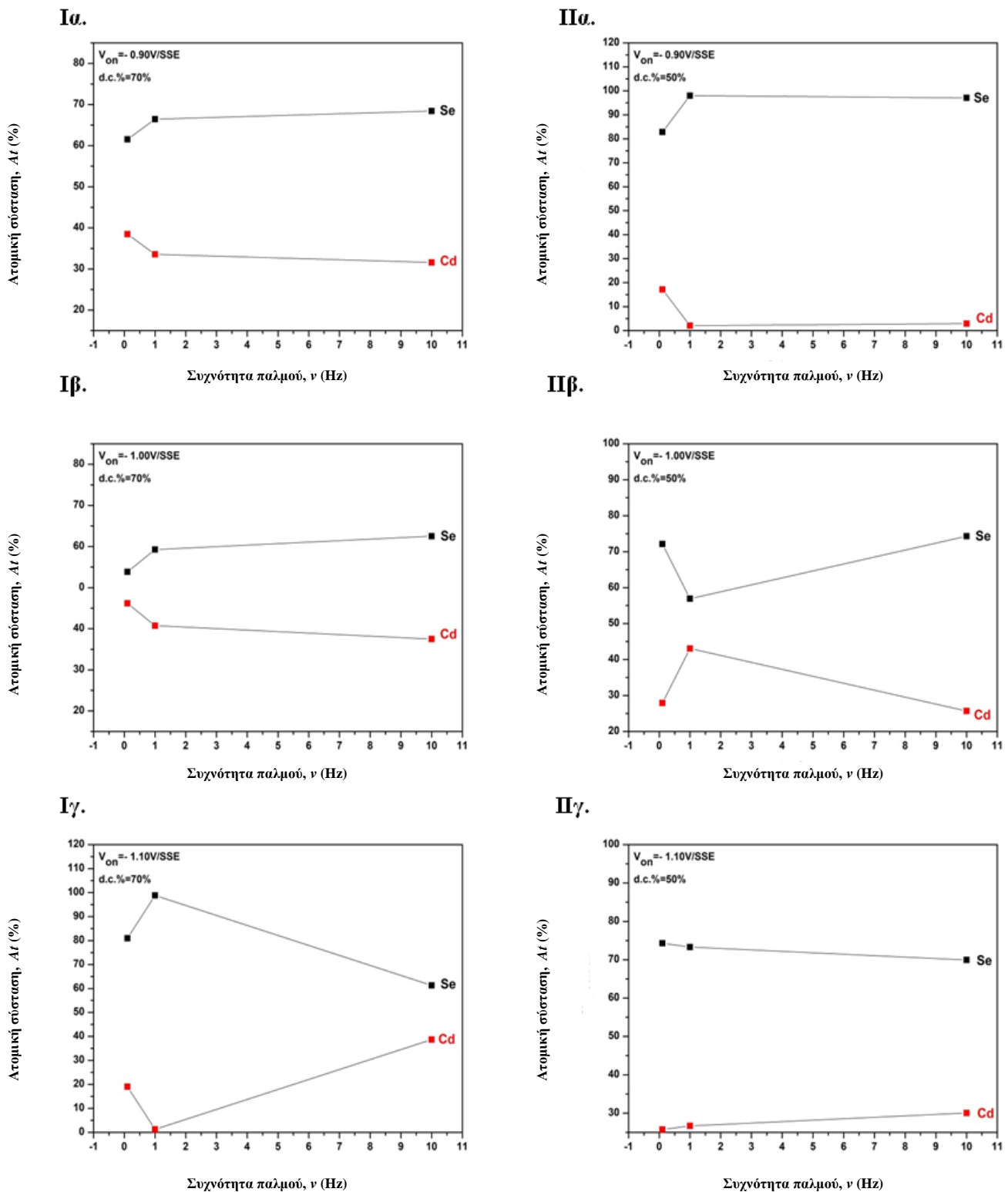


Στο Σχήμα 6.19 παρουσιάζεται η μορφολογία των παλμικών αποθεμάτων CdSe, που ηλεκτραποτέθηκαν με  $d.c.\%=50\%$ . Παρατηρείται ότι υπάρχουν πολύ έντονες διαφοροποιήσεις στη μορφολογία των δειγμάτων ανάλογα με τη συχνότητα παλμού και το δυναμικό αιχμής, αλλά και σε ορισμένες περιπτώσεις η επιφάνεια του ίδιου δείγματος παρουσιάζει έντονη ανομοιομορφία (π.χ. για  $V_{on}=-1.00$  V/SSE και  $\nu=1, 10$  Hz). Είναι χαρακτηριστικό ότι στις περιπτώσεις των αποθεμάτων με  $d.c.\%=50\%$ ,  $V_{on}=-0.90$  V/SSE και συχνότητα 1 και 10 Hz, η επιφανειακή μορφολογία τους δε θυμίζει καθόλου την τυπική μορφολογία των υμενίων CdSe, υποδεικνύοντας τον μη επιτυχή σχηματισμό της διμερούς ένωσης, γεγονός που έχει ήδη γίνει αντιληπτό από τα διαγράμματα XRD των συγκεκριμένων δειγμάτων. Οι λευκοί σχηματισμοί που φαίνονται στις επιφάνειες αντιστοιχούν σε στοιχειακό Se, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από τη σημειακή ανάλυση EDS (spot analysis). Συνολικά, μπορούμε να πούμε ότι οι επιφάνειες των δειγμάτων που αποτέθηκαν σε  $V_{on}=-1.00$  V/SSE με  $\nu=0.1$  Hz και  $V_{on}=-1.10$  V/SSE με  $\nu=10$  Hz, προσεγγίζουν περισσότερο την τυπική μορφολογία του στοιχειομετρικού CdSe.

Στον Πίνακα 6.7 αναγράφονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης όπως προέκυψαν από τα φάσματα EDS (αναλυτικά τα φάσματα EDS παρατίθενται στο Παράρτημα II). Επιπλέον, αναγράφεται ο λόγος Cd/Se, ο οποίος είναι ενδεικτικός της στοιχειομετρίας της διμεταλλικής ένωσης.

**Πίνακας 6.7:** Ατομική σύσταση αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS.

$d.c.\%$	Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	Συχνότητα $\nu$ (Hz)	Cd (At%)	Se (At%)	Cd/Se	
70%	-0.90	0.1	38.45	61.55	0.62	
		1	33.54	66.46	0.50	
		10	31.58	68.42	0.46	
	-1.00	0.1	46.17	53.83	0.86	
		1	40.75	59.25	0.69	
		10	37.50	62.50	0.60	
	-1.10	0.1	19.07	80.93	0.24	
		1	1.22	98.78	0.01	
		10	38.68	61.32	0.63	
	50%	-0.90	0.1	17.18	82.82	0.21
			1	2.05	97.95	0.02
			10	2.95	97.05	0.03
-1.00		0.1	27.90	72.10	0.39	
		1	43.07	56.93	0.76	
		10	25.71	74.29	0.35	
-1.10		0.1	25.73	74.27	0.35	
		1	26.69	73.31	0.36	
		10	30.05	69.95	0.43	



**Σχήμα 6.20:** Ατομική (EDS) σύσταση αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., σε συνάρτηση με τη συχνότητα παλμού: **I)** d.c.% = 70% και δυναμικό  $V_{on}$  **α)**-0.90, **β)**-1.00, και **γ)**-1.10 V/SSE και **II)** d.c.% = 50% και δυναμικό  $V_{on}$  **α)**-0.90, **β)**-1.00, και **γ)**-1.10 V/SSE. Η συχνότητα  $\nu$  ρυθμίστηκε στα 0.1, 1 και 10 Hz και το  $V_{off}$  στα 0.0 V/SSE.

Στο Σχήμα 6.20 παρουσιάζεται η γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης EDS σε συνάρτηση των συχνοτήτων παλμού που εφαρμόστηκαν για κάθε τιμή του δυναμικού  $V_{on}$ . Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι τα δείγματα σε  $d.c.\%=70\%$  εμφανίζουν καλύτερη στοιχειομετρία σε σχέση με τα αντίστοιχα σε  $d.c.\%=50\%$ . Ωστόσο, σε όλες τις περιπτώσεις των παλμικών δειγμάτων τα ποσοστά του Se υπερτερούν έναντι του Cd, επιβεβαιώνοντας την δημιουργία μη απόλυτα στοιχειομετρικών αποθεμάτων αλλά και την παρουσία στοιχειακού Se.

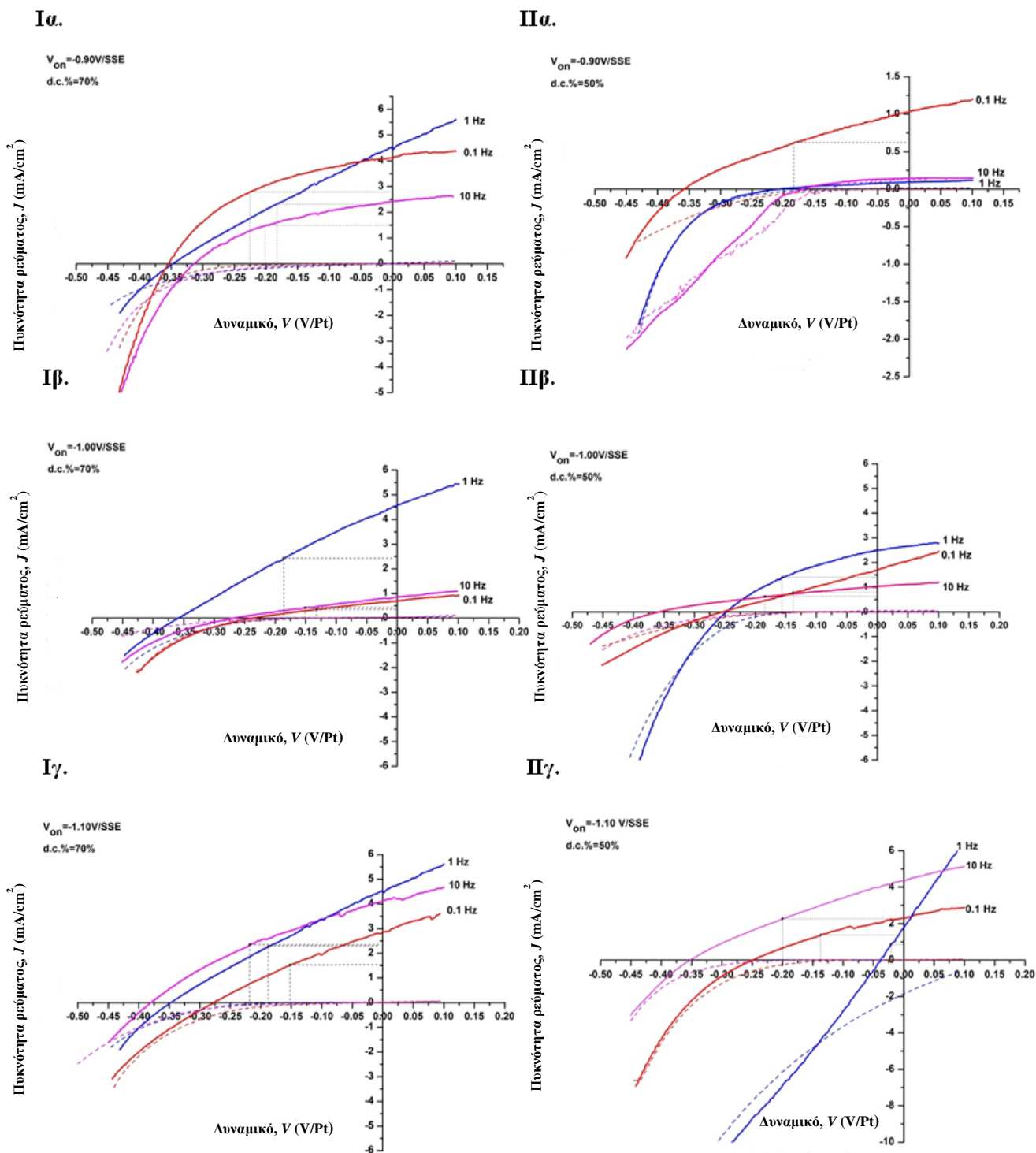
Από τα δεδομένα αυτά, προκύπτει ότι στην περίπτωση του  $d.c.\%=70\%$ , τα αποθέματα με καλύτερη στοιχειομετρία αποτέθηκαν με  $V_{on} = -1.00$  V/SSE, ανεξάρτητα από τη συχνότητα παλμού. Για τα ακραία δυναμικά, η συχνότητα που επιβάλλεται παίζει σημαντικό ρόλο στη στοιχειομετρία του δείγματος. Συγκεκριμένα, για  $V_{on} = -0.90$  V/SSE η καλύτερη στοιχειομετρία επιτυγχάνεται για τη μικρότερη συχνότητα  $\nu=0.1$  Hz, ενώ για το καθοδικότερο δυναμικό  $V_{on} = -1.10$  V/SSE η καλύτερη στοιχειομετρία επιτυγχάνεται για τη μεγαλύτερη συχνότητα  $\nu=10$  Hz.

Αντίστοιχη είναι η συμπεριφορά των δειγμάτων με  $d.c.\%=50\%$ , επιτυγχάνοντας, όμως, χειρότερη στοιχειομετρία σε σχέση με το  $d.c.\%=70\%$ . (ο λόγος Cd/Se αποκλίνει περισσότερο από τη μονάδα στην περίπτωση του  $d.c.\%=50\%$ ). Παρατηρείται ότι στα ακραία δυναμικά τα ποσοστά του Cd είναι πάρα πολύ μικρά και τα αποθέματα είναι πλούσια σε Se, όπως επιβεβαιώθηκε και από τα διαγράμματα XRD.

Συνεπώς, μπορούμε να πούμε ότι η επιλογή και ο συνδυασμός των παλμικών παραμέτρων έχουν καθοριστικό ρόλο στη λήψη στοιχειομετρικών αποθεμάτων με ομοιόμορφη επιφανειακή μορφολογία. Από την ανάλυση που έγινε παραπάνω φαίνεται τα χαρακτηριστικά αυτά να μην ευνοούνται με την αύξηση του χρόνου χαλάρωσης ( $T_{off}$ ), δηλαδή με τη μείωση του  $d.c.\%$  από 70 σε 50%, ενώ ταυτόχρονα να εξαρτώνται σημαντικά από τη μεταβολή του δυναμικού αιχμής και της συχνότητας παλμού.

### 6.4.3 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης

Τα φωτορρεύματα των παλμικών αποθεμάτων που ελήφθησαν από τις μετρήσεις PEC, είναι σε όλες τις περιπτώσεις ανοδικά, γεγονός που έχει ήδη παρατηρηθεί για τους ημιαγωγούς CdSe που παρασκευάζονται με ηλεκτραπόθεση, και φανερώνουν το  $n$ -τύπου ημιαγωγίμο χαρακτήρα των υμενίων. Στο Σχήμα 6.21 απεικονίζονται οι καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο ηλεκτροχημικό δυναμικό υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού  $1000$  W/m<sup>2</sup>. Παρατηρείται ότι η μορφή των καμπύλων πόλωσης, για τις δύο τιμές  $d.c.$ , μεταβάλλεται σημαντικά με την αλλαγή τόσο της συχνότητας του παλμού όσο και του δυναμικού αιχμής. Είναι φανερό ότι το σχήμα των καμπύλων για  $d.c.\%=70\%$  (Σχήμα 6.21.Ι) υποδηλώνει τη δημιουργία αποθεμάτων με καλύτερα ημιαγωγίμο χαρακτηριστικά, συγκριτικά με το  $d.c.\%=50\%$ . Στον Πίνακα 6.8 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των φωτοκαμπύλων για τα παλμικά αποθέματα. Επιπλέον, αναγράφονται οι τιμές των παραμέτρων των D.C. αποθεμάτων CdSe, για λόγους σύγκρισης

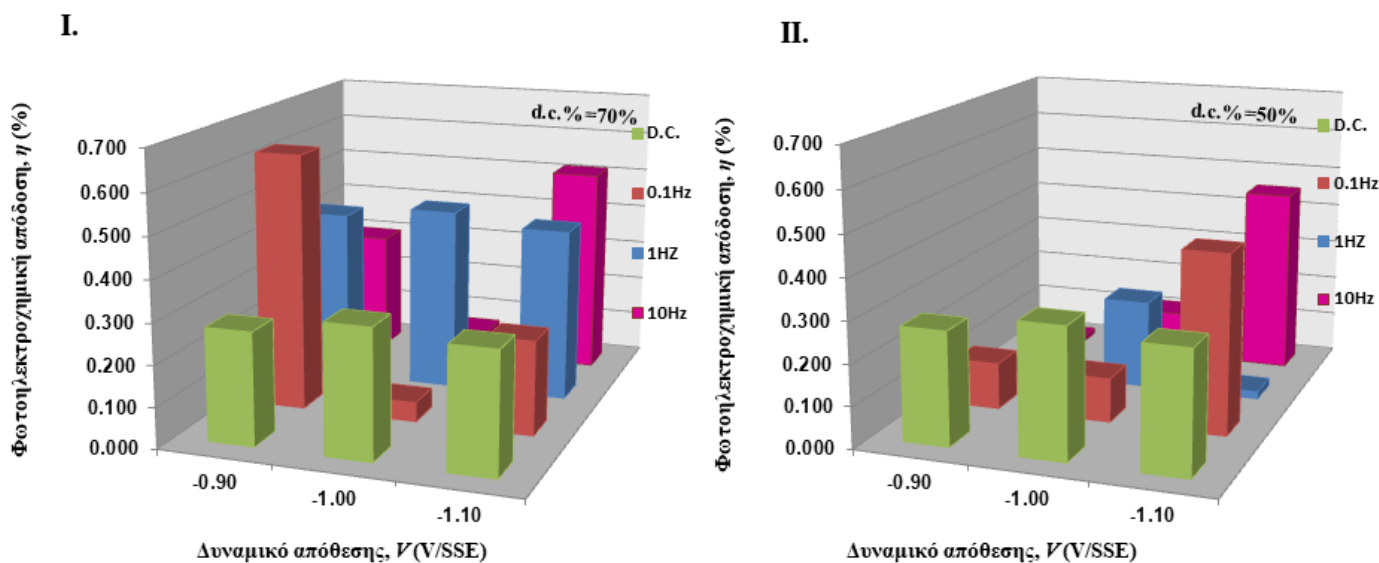


**Σχήμα 6.21:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 W/m^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC, ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των P.C. αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε : **I)** d.c.% = 70% και δυναμικό  $V_{on}$  **α)**-0.90, **β)**-1.00, και **γ)**-1.10 V/SSE και **II)** d.c.% = 50% και δυναμικό  $V_{on}$  **α)**-0.90, **β)**-1.00, και **γ)**-1.10 V/SSE. Η συχνότητα  $\nu$  ρυθμίστηκε στα 0.1, 1 και 10 Hz και το  $V_{off}$  στα 0.0 V/SSE. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα 5 mV/s.

**Πίνακας 6.8:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., για διαφορετικές τιμές του δυναμικού  $V_{on}$ , της συχνότητας παλμού  $\nu$  και του d.c.%. Παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντίστοιχων D.C. αποθεμάτων CdSe για λόγους σύγκρισης.

$V_{on}$ (V/SSE)	Καθεστώς Ρεύματος	Duty cycle %	$\nu$ (Hz)	$V_{oc}$ (V/Pt)	$J_{sc}$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
-0.90	D.C.	100	-	-0.307	3.899	0.230	0.276
-1.00			-	-0.412	2.160	0.356	0.317
-1.10			-	-0.367	2.701	0.299	0.297
-0.90	P.C.	70	0.1	-0.353	4.053	0.384	0.631
			1	-0.348	4.532	0.268	0.423
			10	-0.313	2.744	0.348	0.299
0.1			-0.237	0.704	0.286	0.048	
1			-0.360	4.592	0.274	0.453	
10			-0.269	0.860	0.278	0.064	
0.1			-0.277	2.855	0.294	0.232	
1			-0.348	4.459	0.275	0.426	
10			-0.379	4.114	0.329	0.513	
-0.90	P.C.	50	0.1	-0.358	1.040	0.305	0.114
			1	-0.207	0.093	0.351	0.007
			10	-0.167	0.153	0.538	0.014
0.1			-0.253	1.695	0.251	0.108	
1			-0.248	2.488	0.353	0.218	
10			-0.358	1.040	0.305	0.114	
0.1			-0.249	2.311	0.757	0.436	
1			-0.037	1.751	0.276	0.018	
10			-0.352	4.352	0.297	0.455	

Στο Σχήμα 6.22 απεικονίζεται η μεταβολή της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των υμενίων σε σχέση με το δυναμικό απόθεσης και τη συχνότητα παλμού. Παρατηρείται ότι οι αποδόσεις που επιτυγχάνονται για d.c.=70% είναι αρκετά υψηλότερες σε σχέση με αυτές που αποδίδουν τα αποθέματα με d.c.=50%. Επιπλέον, τα περισσότερα υμένια CdSe που αποτέθηκαν υπό καθεστώς P.C., με d.c.=70%, παρουσιάζουν καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόδοση σε σύγκριση με εκείνα που ηλεκτραποτέθηκαν υπό D.C. στα ίδια δυναμικά. Οι μεγαλύτερες αποδόσεις εντοπίζονται για  $V_{on} = -0.90$  V/SSE και  $\nu = 0.1$  Hz,  $V_{on} = -1.00$  V/SSE και  $\nu = 1$  Hz και  $V_{on} = -1.10$  V/SSE και  $\nu = 10$  Hz (Σχήμα 6.22.I). Για τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε dc = 50%, η καλύτερη απόδοση παρατηρείται σε  $V_{on} = -1.10$  V/SSE και  $\nu = 10$  Hz.



**Σχήμα 6.22:** Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των P.C. αποθεμάτων CdSe σε σχέση με το δυναμικό  $V_{on}$  και τη συχνότητα παλμού με d.c.% **I)**70% και **II)**50%.

Από τα ανωτέρω φαίνεται ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς ευνοεί την επίτευξη μεγαλύτερων αποδόσεων σε σχέση με το συνεχές ρεύμα. Ειδικότερα διαπιστώθηκε, για τις τιμές συχνότητας παλμού και d.c. που επελέγησαν, ότι, ανεξάρτητα από την τιμή του d.c., οι μεγαλύτερες αποδόσεις αντιστοιχούν σε τόσο πιο υψηλές συχνότητες παλμού όσο πιο καθοδικά είναι τα δυναμικά απόθεσης ( $V_{on}$ )<sup>19</sup>. Η παρατήρηση αυτή, αν και είναι περισσότερο εμφανής για αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε d.c.%=70%, φαίνεται να επιβεβαιώνεται και στην περίπτωση εκείνων που παρασκευάστηκαν σε d.c.%=50%.

Ωστόσο, η αξιοποίηση του παλμικού ρεύματος και η μεταβολή των παλμικών παραμέτρων δεν οδήγησαν στην καθοριστική ανάπτυξη εξαγωνικού CdSe, ώστε να υπάρξει σημαντική αύξηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης. Σε ορισμένα δείγματα, όπως και στην περίπτωση των D.C. αποθεμάτων, παρατηρήθηκε η τάση να αποκτήσουν μια μικτή κυβική-εξαγωνική κρυσταλλική δομή, η οποία μπορεί να συνδεθεί με τις μεγαλύτερες αποδόσεις, χωρίς, όμως, αυτό να είναι πάντοτε απόλυτα σαφές. Τέλος, η συνύπαρξη στα αποθέματα ελευθέρου Se συσχετίζεται αρνητικά με τη φωτοηλεκτροχημική απόδοση, όπως επιβεβαιώνεται κυρίως από τα δείγματα με d.c.%=50% .

Στα κεφάλαια που ακολουθούν, θα παρουσιαστεί αναλυτικά πώς τα ανόργανα D.C. και P.C. αποθέματα αποτέλεσαν τη βάση για την ανάπτυξη υβριδικών ημιαγωγών με τροποποιημένη συμπεριφορά σε σχέση με τα αρχικά ανόργανα συστήματα.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6

1. Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, D. Pottier, *Semiconducting CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> thin films prepared by electrodeposition*, J. Electroanal. Chem. **269** (1989) 399–410.
2. Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, D. Pottier, *Structural and semiconducting characteristics of electrodeposited cadmium chalcogenide thin films*, Surf. Coatings Technol. **45** (1991) 273–279.
3. M. Bouroushian, J. Charoud-Got, Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, *Structure and properties of CdSe and CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> electrolytic deposits on Ni and Ti cathodes: Influence of the acidic bath pH*, Thin Solid Films. **381** (2001) 39–47.
4. Z. Loizos, A. Mitsis, N. Spyrellis, M. Froment, G. Maurin, *Cadmium chalcogenide semiconducting thin films prepared by electrodeposition from boiling aqueous electrolytes*, Thin Solid Films. **235** (1993) 51–56.
5. Z. Loizos, N. Spyrellis, *Electrochemical Synthesis of semiconducting CdSe Thin Films*, Thin Solid Films. **204** (1991) 139.
6. F.A. Kriiger, *Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys or Compounds*, J. Electrochem. Soc. (1978) 2028–2034.
7. M.P.R. Panicker, M. Knaster, F.A. Kroger, *Cathodic Deposition of CdTe from Aqueous Electrolytes*, J. Electrochem. Soc. **125** (1978) 566.
8. A. Kampmann, P. Cowache, J. Vedel, D. Lincot, *Investigation on the optical, photoelectrochemical and structural properties*, **387** (1995) 53–64.
9. M. Bouroushian, Z. Loizos, N. Spyrellis, *Electrocrystallization of CdSe upon various substrates. Structural arrangement and photoelectrochemical performance*, Appl. Surf. Sci. **156** (2000) 125–134.
10. Μ.Σ. Μπουρουσιάν, *Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου-σεληνίου-τελλουρίου*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα. (1998).
11. C.D. Hodes G, Manassen J, *Effect of photoelectrode crystal structure on output stability of Cd(Se,Te)/polysulfide photoelectrochemical cells*, J. Am. Chem. Soc. **102** (18) (1980) 5962–5964.
12. G. Hodes, *Nanocrystalline Photoelectrochemical Cells*, J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 3136–3140.
13. M. Osial, J. Widera, K. Jackowska, *Influence of electrodeposition conditions on the properties of CdTe films*, J. Solid State Electrochem. **17** (2013) 2477–2486.
14. M. Tomkiewicz, I. Ling, W. Parsons, *Morphology, Properties, and Performance of Electrodeposited n-CdSe in Liquid Junction Solar Cells*, J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol. **129** (1982) 2016–2022.
15. R.N. Bhattacharya, *Electrodeposited CdSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub>: Photoelectrochemical solar cells*, J. Appl. Electrochem. **16** (1986) 168–174.
16. N. Ibl, J.C. Puipe, H. Angerer, *Electrocrystallization in pulse Electrolysis*, Surf. Technol. **6** (1978) 287–300.
17. N. Ibl, *Some theoretical aspects of Pulse Electrolysis*, Surf. Technol. **10** (1980) 81–104.
18. C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, *Nickel plating by pulse electrolysis: textural and microstructural modifications due to adsorption/desorption phenomena*, J. Appl. Electrochem. **20** (1990) 1025–1032.
19. C. Mitzithra, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos, *CdSe semiconducting layers produced by pulse electrolysis*, Semiconductors. **46** (2012).



# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7**

## **ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΧΑΛΚΟΓΕΝΗ ΤΟΥ Cd - ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗΣ**

<b>7.1 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd και φουλερενικού άλατος με τη μέθοδο της συναπόθεσης .....</b>	<b>152</b>
7.1.1 Δι άλας της φουλεροπυρολιδίνης.....	152
7.1.2 Ηλεκτρολυτική συναπόθεση συστημάτων χαλκογενών του Cd με το δι άλας της φουλεροπυρολιδίνης .....	154
<b>7.2 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd και φουλερενικού άλατος ....</b>	<b>156</b>
7.2.1 Κρυσταλλική δομή.....	156
7.2.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση.....	159
7.2.3 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης.....	164
<b>7.3 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων CdSe και οργανομεταλλικών ενώσεων με τη μέθοδο της συναπόθεσης.....</b>	<b>167</b>
7.3.1 Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του φερροκενίου και της φερροκεναλδεΰδης.....	167
7.3.2 Ηλεκτρολυτική συναπόθεση των συστημάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO.....	168
<b>7.4 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων CdSe και οργανομεταλλικών ενώσεων.....</b>	<b>170</b>
7.4.1 Κρυσταλλική δομή.....	170
7.4.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση.....	172
7.4.3 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης.....	175
<b>Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 7 .....</b>	<b>178</b>



## 7.1 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd και φουλερενικού άλατος με τη μέθοδο της συναπόθεσης

Στο κεφάλαιο αυτό προτείνεται μια απλή μέθοδος - η ηλεκτρο-συναπόθεση - για την ανάπτυξη σε ένα στάδιο υβριδικών ημιαγωγίων συστημάτων. Ειδικότερα, ως υβριδικοί ημιαγωγοί αναφέρονται τα συστήματα που περιέχουν ανόργανα και οργανικά μόρια, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω διαφόρων χημικών ή φυσικών δράσεων. Η ανάμιξη των δύο μερών (ανόργανου - οργανικού) σε μια ενιαία δομή αναμένεται να ενισχύσει ή να συνδυάσει τα επιμέρους χαρακτηριστικά τους με αποτέλεσμα οι νέοι υβριδικοί ημιαγωγοί να παρουσιάζουν ενδιαφέρουσα συμπεριφορά και λειτουργικότητα, η οποία δεν εμφανίζεται απαραίτητα στα αρχικά υλικά. Ταυτόχρονα, με την ενσωμάτωση ποικίλων λειτουργικών ομάδων στο οργανικό μέρος, καθίσταται δυνατή η ελεγχόμενη ρύθμιση των ιδιοτήτων των τελικών υλικών, που μπορούν να βρουν εφαρμογές σε πολλά ερευνητικά πεδία, κάποια από τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον, όπως π.χ. σε φωτοαγωγούς, σε φωτοβολταϊκές και οπτικοηλεκτρονικές διατάξεις, σε αισθητήρες κ.α.<sup>1,2</sup>

Στην υποενότητα αυτή (§7.1) παρουσιάζεται η ανάπτυξη σε ένα στάδιο υβριδικών ημιαγωγίων συστημάτων, με το συνδυασμό ανόργανων διμεταλλικών ενώσεων του CdSe ή του CdTe με ένα φουλερενικό παράγωγο άλας. Τα υβριδικά συστήματα συντέθηκαν από ένα ηλεκτρολυτικό λουτρό, το οποίο, εκτός από τα απαραίτητα για το σχηματισμό του ανόργανου ημιαγωγού χημικά είδη, περιείχε και ένα μερικώς υδατοδιαλυτό φουλερενικό άλας, που μπορεί να συναποτεθεί ηλεκτρολυτικά με τους ανόργανους ημιαγωγούς. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης έγκειται στη μεγάλη ευελιξία που τη χαρακτηρίζει, καθώς είναι δυνατόν, αλλάζοντας κατάλληλα είτε τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είτε τις επιβαλλόμενες ηλεκτρολυτικές παραμέτρους, να επηρεαστούν επιλεκτικά οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων.

### 7.1.1 Δι άλας της φουλεροπυρολιδίνης

Τα φουλερένια, από την πρώτη στιγμή της ανακάλυψής<sup>3</sup> και της απομόνωσής τους<sup>4</sup>, προσέελκυσαν ιδιαίτερα το επιστημονικό ενδιαφέρον, τόσο λόγω του μοναδικού γεωμετρικού τους σχήματος όσο και για τις ποικίλες ιδιότητές τους. Τα φουλερένια αποτελούν μία από τις πολλές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα. Η σφαιρικότητα του μορίου τους προκύπτει από την ύπαρξη πενταμελών δακτυλίων στη δομή τους, σε αντίθεση με άλλες αλλοτροπικές μορφές, όπως ο γραφίτης, το διαμάντι, οι νανοσωλήνες άνθρακα, το γραφένιο και ο άμορφος άνθρακας, όπου υπάρχουν μόνο εξαμελείς. Κάθε φουλερένιο περιέχει  $2(10+M)$  άτομα άνθρακα που αντιστοιχούν σε 12 πεντάγωνα και  $M$  εξάγωνα. Σύμφωνα με τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων, τόσο για ηλεκτρονιακούς λόγους, όσο και για τον περιορισμό των τάσεων, η πιο σταθερή δομή των φουλερενίων είναι αυτή στην οποία οι πενταμελείς δακτύλιοι είναι απομονωμένοι μεταξύ τους. Το  $C_{60}$  είναι το μικρότερο σταθερό φουλερένιο που υπακούει στον κανόνα αυτό, με το επόμενο σε μέγεθος να είναι το  $C_{70}$ .

Το  $C_{60}$  είναι ένα ηλεκτρονιόφιλο μόριο που μπορεί εύκολα να αναχθεί, ενώ οξειδώνεται δύσκολα. Με βάση το διάγραμμα των μοριακών τροχιακών του, το κατώτερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό LUMO και το LUMO+1 είναι τριπλά εκφυλισμένα και σχετικά χαμηλής ενέργειας. Ως εκ τούτου, το  $C_{60}$  είναι ένα ηλεκτραρνητικό μόριο, το οποίο μπορεί να δεχθεί αντιστρεπτά έως και έξι ηλεκτρόνια, γεγονός που έχει επιβεβαιωθεί από

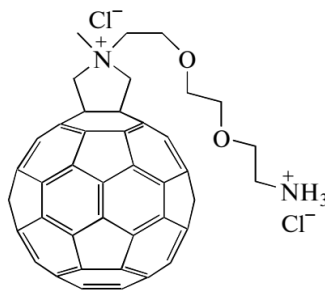
πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας<sup>5</sup>. Αποτελεί ένα μη γραμμικό οπτικό υλικό, καθώς στη τριπλοειδή (triplet) φωτοδιεγερμένη του κατάσταση απορροφά φως πιο αποδοτικά σε σχέση με τη θεμελιώδη, με αποτέλεσμα, όταν αυξάνεται η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας, η ένταση της διερχόμενης να μην αυξάνεται το ίδιο γρήγορα (φαινόμενο οπτικού περιορισμού)<sup>6</sup>. Επιπρόσθετα, η ετερογενής ανάμιξη του C<sub>60</sub> με έναν αριθμό αγωγίων πολυμερών έχει οδηγήσει στην παραγωγή φωτοαγωγίων συσκευών υψηλής απόδοσης<sup>7-9</sup>.

Εκτός από όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά, το C<sub>60</sub> και τα μεγαλύτερα φουλερένια εμφανίζουν αξιοσημείωτη χημική δραστηριότητα. Η οργανική χημική τροποποίηση των φουλερενίων με άλλα ενδιαφέροντα υλικά, όπως για παράδειγμα φωτοενεργές ή/και ηλεκτροενεργές ομάδες, έχει οδηγήσει στη δημιουργία ενός σημαντικού αριθμού παραγώγων, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα τομέων της επιστήμης των υλικών και της φαρμακευτικής χημείας<sup>6,10,11</sup>. Επιπλέον, ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα της χημικής τροποποίησης είναι η αύξηση της διαλυτότητας των φουλερενικών παραγώγων σε πολικούς διαλύτες ή υδατικά μέσα, καθώς το C<sub>60</sub> και άλλα φουλερένια είναι αδιάλυτα ή ελάχιστα διαλυτά σε αυτά<sup>5</sup>.

Μεταξύ των πολλών επιτυχημένων μεθόδων τροποποίησης, η 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη των αζομεθινικών υλιδίων<sup>12</sup> είναι η πλέον ευρέως εφαρμοζόμενη και μία από τις απλούστερες προσεγγίσεις για την ομοιοπολική σύνδεση των οργανικών λειτουργικών ομάδων στο φουλερένιο, πιθανόν εξαιτίας των πολλών τρόπων δημιουργίας ενεργών ενδιάμεσων από μια πληθώρα εύκολα προσβάσιμων αρχικών υλικών. Αυτή η μέθοδος οδήγησε σε μια σημαντική οικογένεια παραγώγων φουλερενίου, που ονομάζονται **φουλεροπυρολιδίνες**, οι οποίες περιλαμβάνουν πολλά νέα μόρια που φέρουν λειτουργικές ομάδες, όπως πορφυρίνες, φερροκένια, φθαλοκυανίνες, θειοφαίνια, αλκοξείδια του πυριτίου και ένζυμα<sup>5,13-15</sup>.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των φουλεροπυρολιδινών προκύπτουν από το συνδυασμό του φουλερενικού και του πυρολιδινικού μορίου. Είναι θεμελιώδους σημασίας το αποτέλεσμα αυτού του συνδυασμού να οδηγεί σε παράγωγα που θα διατηρούν τις κύριες ιδιότητες του φουλερενίου, ιδίως τις ηλεκτροχημικές και φωτοφυσικές. Πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας έδειξαν ότι οι φουλεροπυρολιδίνες εμφανίζουν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά με το C<sub>60</sub> και τα βολταμμογραφήματά τους χαρακτηρίζονται από τυπικές μικρές μετατοπίσεις των πέντε εμφανιζόμενων κορυφών αναγωγής σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού έναντι των αντίστοιχων του C<sub>60</sub>, καθώς ο κορεσμός του διπλού δεσμού προκαλεί μερική απώλεια σύζευξης στο εκτεταμένο π-σύστημα του C<sub>60</sub><sup>5</sup>.

Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι τα φουλερένια και τα παράγωγά τους εμφανίζουν ημιαγωγική συμπεριφορά<sup>16</sup> και, επομένως, η αξιοποίησή τους στη δημιουργία υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων αναμένεται να συμβάλει σημαντικά στα ημιαγωγιμα χαρακτηριστικά του τελικού υλικού. Στην παρούσα διατριβή, για την ανάπτυξη των υβριδικών υμενίων χαλκογενών του Cd με τη μέθοδο της συναπόθεσης, επιλέχτηκε ένα μερικώς υδατοδιαλυτό διπλό άλας της φουλεροπυρολιδίνης με μοριακό τύπο C<sub>69</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και μοριακό βάρος 981.83 g·mol<sup>-1</sup>. Το συγκεκριμένο φουλερενικό παράγωγο συντέθηκε με βάση προηγούμενες ερευνητικές εργασίες<sup>15,17</sup> και ο δομικός του τύπος παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.1.

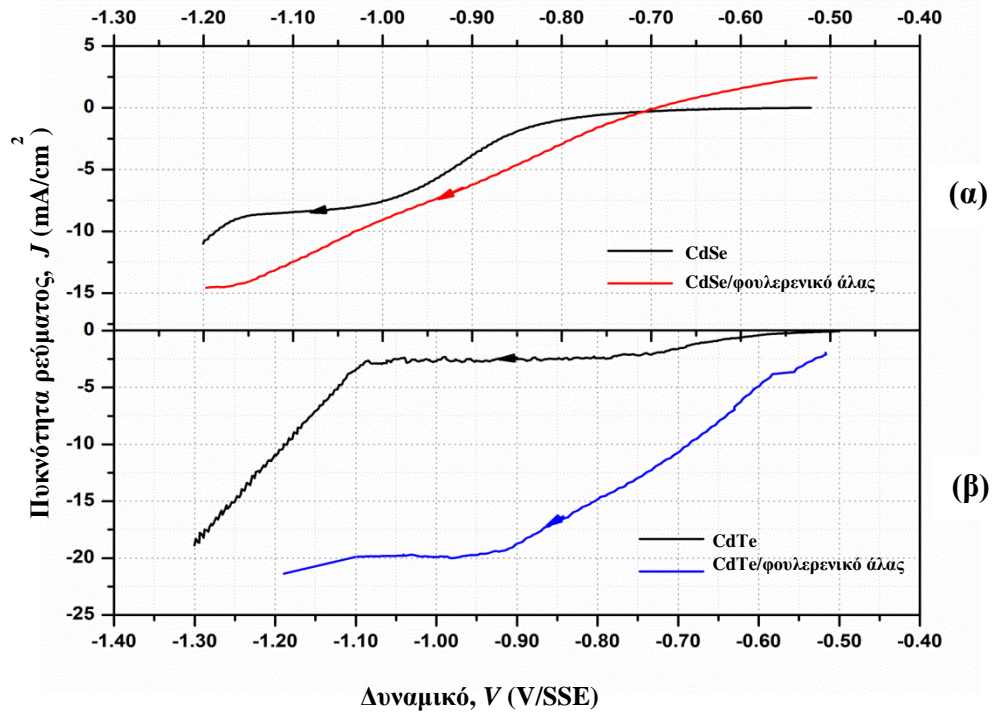


Σχήμα 7.1: Δομικός τύπος του διπλού άλατος της φουλεροπυρολιδίνης.

### 7.1.2 Ηλεκτρολυτική συναπόθεση συστημάτων χαλκογενών του Cd με το δι άλας της φουλεροπυρολιδίνης

Για την ανάπτυξη των υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd με το δι άλας της φουλεροπυρολιδίνης πραγματοποιήθηκαν καθοδικές ηλεκτροπυθέσεις πάνω σε ηλεκτρόδια Τι σε καθεστώς D.C. Τα υβριδικά συστήματα που προέκυψαν με τη μέθοδο της συναπόθεσης αναφέρονται στο κείμενο ως CdSe/φουλερενικό άλας και CdTe/φουλερενικό άλας. Η σύσταση των ηλεκτρολυτικών λουτρών ήταν ίδια με εκείνη που επιλέχτηκε για τη σύνθεση των ανόργανων υμενίων CdSe και CdTe (βλ. αναλυτικά §6.1 του Κεφαλαίου 6) με τη μόνη διαφορά ότι προστέθηκε το δι άλας της φουλεροπυρολιδίνης, έτσι ώστε να γίνει εφικτή η συναπόθεση του ανόργανου ημιαγωγού με τα οργανικά μόρια του φουλερενικού παραγωγού. Επομένως, το ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε για τις συναποθέσεις CdSe/φουλερενικού άλατος περιείχε 0.2 M CdSO<sub>4</sub>, 2·10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> και 0.4·10<sup>-3</sup> M C<sub>69</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ενώ το αντίστοιχο για τις συναποθέσεις CdTe/φουλερενικού άλατος περιείχε 0.2 M CdSO<sub>4</sub>, 0.5·10<sup>-3</sup> M TeO<sub>2</sub> (τιμή κορεσμού για pH=2.2) και 0.4·10<sup>-3</sup> M C<sub>69</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Το σύνολο των αποθέσεων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 85±1°C και pH 2.2 και με ταχύτητα περιστροφής της καθόδου ρυθμισμένη στα 500 rpm. Εξαιτίας της μερικής υδατοδιαλυτότητας του φουλερενικού παραγωγού, ήταν απαραίτητη η χρήση ήπιας μαγνητικής ανάδευσης, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί, όσο ήταν δυνατό, η ομοιογένεια του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

Από τα καθοδικά βαλταμογραφήματα (εύρος σάρωσης δυναμικού από -0.50 έως -1.20 V/SSE και ταχύτητα σάρωσης 10 mV·s<sup>-1</sup>) που προέκυψαν για τα λουτρά της συναπόθεσης (Σχήμα 7.2), φαίνεται ότι η ηλεκτρολυτική τους συμπεριφορά επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία του φουλερενικού άλατος. Με βάση την καμπύλη πόλωσης του CdSe/φουλερενικού άλατος (Σχήμα 7.2.α), για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, παρατηρείται ότι, λόγω της ύπαρξης των φουλερενικών ιόντων, η πυκνότητα ρεύματος συνεχώς αυξάνεται με μικρές διαφοροποιήσεις στο ρυθμό (αλλαγή κλίσης, dJ/dV), χωρίς να αποκαθίσταται μια οριακή τιμή λόγω διάχυσης, όπου θεωρείται ότι μηδενίζεται η επιφανειακή συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών ουσιών. Φαίνεται, δηλαδή, ότι σχεδόν σε όλο το εύρος των επιβαλλόμενων δυναμικών, ο έλεγχος της ηλεκτροχημικής δράσης είναι μικτός και ότι εξαρτάται τόσο από τη μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης όσο και από την ηλεκτρονιακή μεταφορά, καθώς, με την προσθήκη των φουλερενικών ιόντων, η υπέρταση που δημιουργείται επηρεάζει σημαντικά τη διεργασία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην παρατηρείται ένα σαφές πλατώ, όπως στην περίπτωση του καθαρού CdSe, ώστε να είναι δυνατή η επιλογή του εύρους των δυναμικών απόθεσης, προκειμένου να δημιουργηθούν συνεκτικά και στοιχειομετρικά ηλεκτροπυθέματα.



**Σχήμα 7.2:** Καθδικά βολταμμογραφήματα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (500rpm) στα διαλύματα εργασίας ( $pH=2.2$ ,  $\theta=85\pm 1^\circ C$ ) για τις συναποθέσεις **α)** CdSe/φουλερενικού άλατος ( $2\cdot 10^{-3} M H_2SeO_3$ ,  $0.2 M CdSO_4$  και  $0.4\cdot 10^{-3} M C_{69}H_{22}Cl_2N_2O_2$ ) και **β)** CdTe/φουλερενικού άλατος ( $0.5\cdot 10^{-3} M TeO_2$ ,  $0.2 M CdSO_4$  και  $0.4\cdot 10^{-3} M C_{69}H_{22}Cl_2N_2O_2$ ), με ταχύτητα σάρωσης  $10 mV\cdot s^{-1}$ . Με μαύρη γραμμή δίνονται, για λόγους σύγκρισης, τα αντίστοιχα καθδικά βολταμμογραφήματα των ανόργανων συστημάτων CdSe και CdTe.

Στην περίπτωση του συστήματος CdTe/φουλερενικού άλατος, από την καμπύλη πόλωσης (Σχήμα 7.2.β) παρατηρείται ότι η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται με γρήγορο ρυθμό και το πλατώ διάχυσης, που σε αυτή την περίπτωση είναι ορατό, ξεκινάει στα  $-0.90 V/SSE$  και εκτείνεται σε ένα εύρος  $200 mV$  έως τα  $-1.10 V/SSE$ . Η οριακή, λόγω διάχυσης, πυκνότητα ρεύματος ( $J_\delta$ ) είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη για το ανόργανο CdTe. Η τιμή του  $J_\delta$  επηρεάζεται ισχυρά από τις συνθήκες ανάδευσης του ηλεκτρολύτη, καθώς εξαρτάται από το πάχος της στοιβάδας διάχυσης. Γενικά, η αναγκαία - λόγω της ημιδιαλυτότητας του φουλερενικού παραγωγού - μαγνητική ανάδευση του λουτρού, φαίνεται ότι προκαλεί μεγαλύτερης έντασης πυκνότητα ρεύματος, αφενός λόγω της μείωσης του πάχους της στοιβάδας διάχυσης με αποτέλεσμα την ενίσχυση των φαινομένων μεταφοράς μάζας, και αφετέρου λόγω της εξαναγκασμένης ροής ιόντων προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μιας και οι σχηματιζόμενες δυναμικές γραμμές τείνουν να μεταφέρουν ιόντα προς αυτό.

Με βάση τα παραπάνω, το εύρος των δυναμικών απόθεσης για τα εν λόγω υβριδικά συστήματα επιλέχθηκε από  $-0.90 V/SSE$  έως  $-1.10 V/SSE$ , όπως και στην περίπτωση των καθαρών ανόργανων υμενίων CdSe και CdTe. Τα συναποθέματα παρήχθησαν τυπικά με συνολική διέλευση φορτίου  $5-7 C$ , έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η λήψη υμενίων πάχους  $2-4 \mu m$ , κατά προσέγγιση. Το συνολικό φορτίο απόθεσης μετρήθηκε κουλομετρικά και, προκειμένου να επιτευχθεί η διέλευση του απαιτούμενου φορτίου, ο χρόνος απόθεσης καθορίστηκε σύμφωνα με τη μετρούμενη ένταση του ρεύματος για την περίπτωση του CdSe/φουλερενικού άλατος στα  $30 min$ , ενώ για την περίπτωση του CdTe/φουλερενικού

άλατος στα 60 min. Κατά τη διάρκεια των αποθέσεων παρατηρήθηκαν μικρές αυξομειώσεις στην τιμή του ρεύματος λόγω των συνθηκών ανάδευσης στο λουτρό.

Η σύσταση των ηλεκτρολυτικών λουτρών και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης για την παρασκευή των D.C. συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικό άλας και CdTe/φουλερενικό άλας παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1.

**Πίνακας 7.1:** Πειραματικές συνθήκες ηλεκτραπόθεσης για την παραγωγή υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος και CdTe/φουλερενικού άλατος σε καθεστώς D.C..

Σύσταση Ηλεκτρολύτη				Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
CdSe/φουλερενικό άλας		CdTe/φουλερενικό άλας		Περιστροφή Καθόδου	500 rpm
CdSO <sub>4</sub>	0.2 M	CdSO <sub>4</sub>	0.2 M		
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	2·10 <sup>-3</sup> M	TeO <sub>2</sub>	0.5·10 <sup>-3</sup> M	pH	2.2
				Θερμοκρασία	85±1°C
				Τύπος Ρεύματος	D.C.
				Δυναμικό απόθεσης (vs.SSE)	-0.90, -1.00, -1.10 V
C <sub>69</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.4·10 <sup>-3</sup> M	C <sub>69</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.4·10 <sup>-3</sup> M	Φορτίο	5-7 C

Στη συνέχεια τα υβριδικά συστήματα μελετήθηκαν ως προς την κρυσταλλική δομή, την επιφανειακή μορφολογία, τη στοιχειακή σύσταση και τη φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού και η σύγκριση τους με τα αντίστοιχα ανόργανα συστήματα (CdSe και CdTe) παρουσιάζονται αναλυτικά στην υποενότητα που ακολουθεί (§7.2).

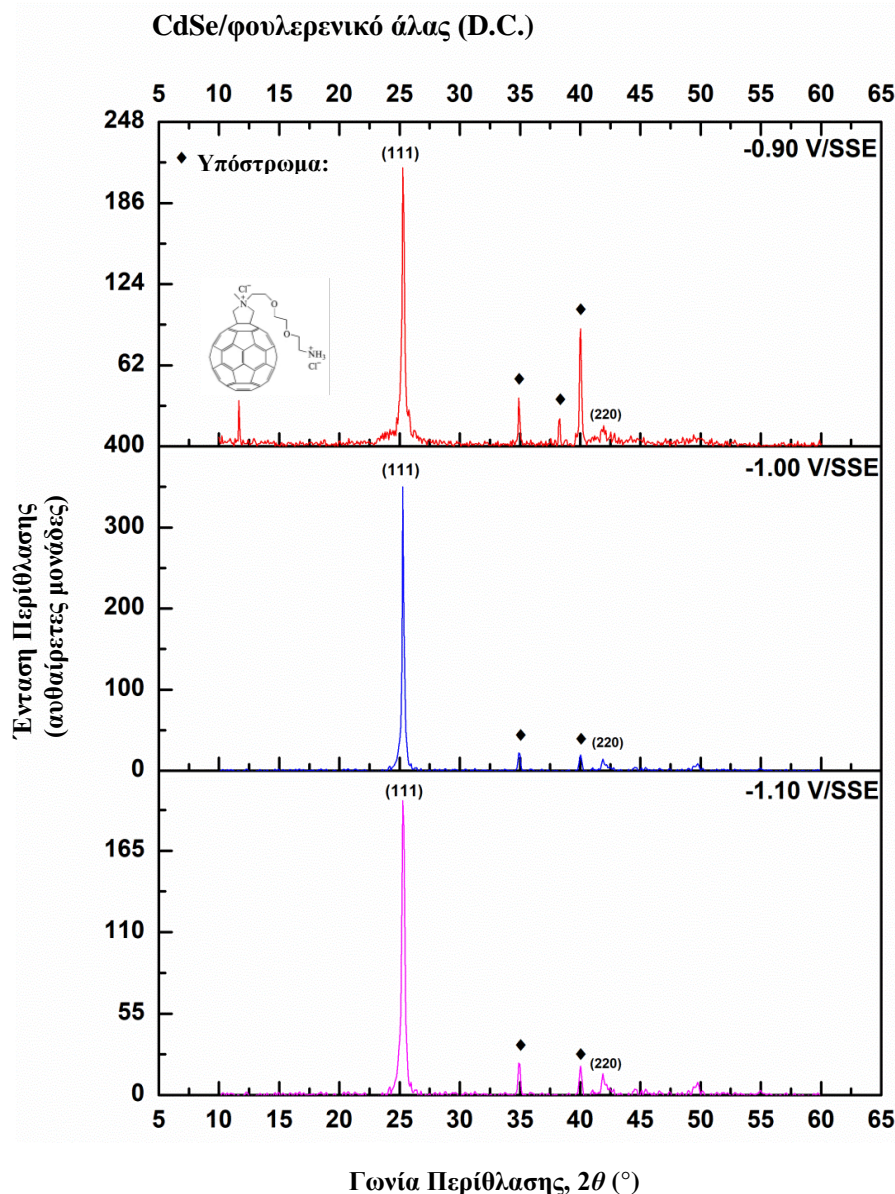
## 7.2 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd και φουλερενικού άλατος

### 7.2.1 Κρυσταλλική δομή

Όπως ήδη αναλυτικά περιγράφηκε στην §6.2.1 του Κεφαλαίου 6, το καθοδικά ηλεκτραποτιθέμενο CdSe παρουσιάζει κυβική δομή σφαλερίτη με κυρίαρχο κρυσταλλικό προσανατολισμό προς τον [111] άξονα, με μεταβολές στην κρυσταλλικότητά του ανάλογα με το επιβαλλόμενο δυναμικό απόθεσης.

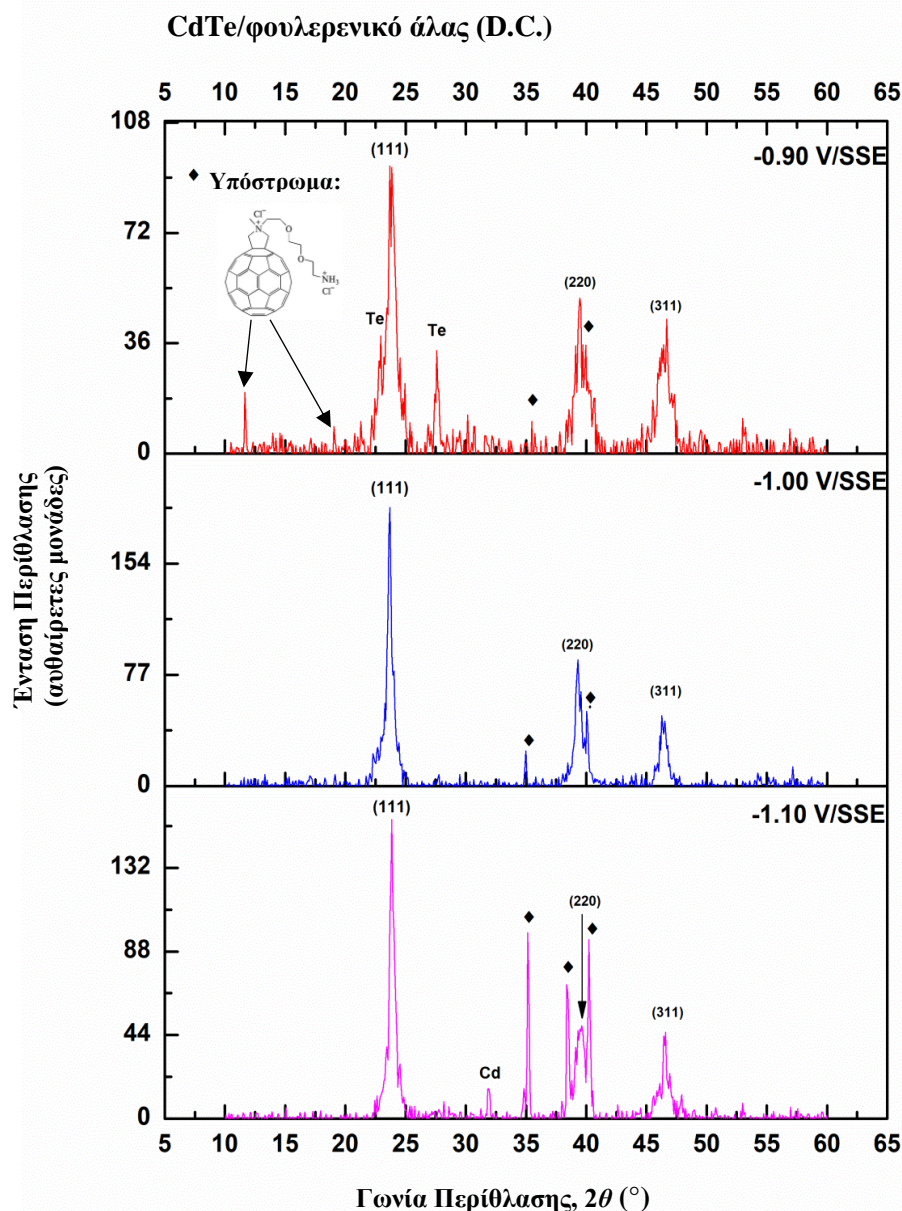
Στο Σχήμα 7.3 εμφανίζονται τα διαγράμματα XRD των συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος που παρασκευάστηκαν σε τιμές δυναμικού απόθεσης -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE. Τα κρυσταλλικά επίπεδα που σημειώνονται στο διάγραμμα αντιστοιχούν στις γραμμές περίθλασης του CdSe. Παρατηρείται ότι τα υβριδικά συστήματα κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα με (111) προτιμώμενο προσανατολισμό, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του ανόργανου CdSe. Ωστόσο, η παρουσία των ιόντων του φουλερενικού άλατος κατά την ηλεκτραπόθεση φαίνεται να επηρεάζει την κρυσταλλική δομή των αποθεμάτων, καθώς οι κορυφές περίθλασης εμφανίζουν πολύ μικρότερη ένταση, σε σχέση με τις αντίστοιχες των ανόργανων υμενίων ενώ, ταυτόχρονα, εμφανίζουν μια πολύ

μικρή μετατόπιση (προς μικρότερες γωνίες), ανεξάρτητα από το δυναμικό απόθεσης. Παράλληλα, η αύξηση του πλάτους της (111) κορυφής και η εμφάνιση μικρών κορυφών παραπλεύρως της υποδηλώνουν τις ενδείξεις εξαγωνικής διευθέτησης, κυρίως στα  $-0.90$  V/SSE που παρατηρείται πιο έντονα. Υπενθυμίζεται ότι για τα ανόργανα υμένια η αντίστοιχη παρατήρηση έγινε μόνο για την περίπτωση του αποθέματος στα  $-1.10$  V/SSE. Παρόλα αυτά, η κυβική φάση επικρατεί σε όλα τα δείγματα.



**Σχήμα 7.3:** Διαγράμματα XRD συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης ( $-0.90$ ,  $-1.00$  και  $-1.10$  V/SSE). Παρατηρείται ότι το δυναμικό απόθεσης  $-1.00$  V/SSE δίνει καλύτερη ποιότητα απόθεσης.

Στο διάγραμμα XRD του ανοδικότερου δυναμικού απόθεσης ( $-0.90$  V/SSE) εμφανίζεται επιπλέον, μια νέα γραμμή περίθλασης ( $2\theta=11.6^{\circ}$ ), η οποία φαίνεται να αντιστοιχεί στο φουλερενικό άλας, καθώς το  $C_{60}$  (JCPDS# 47-0787) όπως και πολλά φουλερενικά παράγωγα παρέχουν κορυφές σ' αυτή την περιοχή γωνιών. Τέλος, οι γραμμές περίθλασης που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα Ti, είναι αρκετά έντονες, υποδηλώνοντας ότι το πάχος των υμενίων είναι σχετικά μικρότερο σε σύγκριση με τα ανόργανα, γεγονός αναμενόμενο καθώς το ρεύμα που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της ηλεκτρο-συναπόθεσης ήταν μικρότερο.



**Σχήμα 7.4:** Διαγράμματα XRD συναποθεμάτων CdTe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE). Παρατηρείται ότι το δυναμικό απόθεσης -1.00 V/SSE δίνει καλύτερη ποιότητα απόθεσης.

Τα ακτινοδιαγράμματα των υβριδικών συστημάτων CdTe/φουλερενικού άλατος που παρασκευάστηκαν σε δυναμικά απόθεσης -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.4. Παρατηρείται ότι, όπως και στην περίπτωση των συστημάτων CdSe/φουλερενικού άλατος, τα υβριδικά υμένια με βάση το CdTe κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα με ισχυρό (111) προτιμώμενο προσανατολισμό στα κρυσταλλικά επίπεδα, τα οποία σημειώνονται επάνω στο σχήμα. Οι εντάσεις των (111) κορυφών είναι αρκετά μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες των ανόργανων αποθεμάτων CdTe, γεγονός που υποδεικνύει τη χαμηλότερη ποιότητα της κρυσταλλικότητάς τους. Επιπλέον, είναι εμφανείς οι κορυφές στοιχειακού Te στο ανοδικότερο δυναμικό απόθεσης (-0.90 V/SSE), ενώ στο καθοδικότερο δυναμικό (-1.10 V/SSE) οι κορυφές μεταλλικού Cd. Οι γραμμές του

υποστρώματος και σε αυτή την περίπτωση είναι εντονότερες, γεγονός που οφείλεται στο μικρότερο σχηματιζόμενο πάχος των υμενίων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός της εμφάνισης των κορυφών περίθλασης που αντιστοιχούν στο φουλερενικό άλας στο ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που ηλεκτραποτέθηκε στα  $-0.90$  V/SSE ( $2\theta=11.6^\circ$  και  $19.2^\circ$ ), όπως και στην περίπτωση του CdSe/φουλερενικού άλατος, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η ηλεκτραπόθεση του οργανικού παραγωγού ενδεχομένως να ευνοείται στα ανοδικότερα δυναμικά. Ωστόσο, αν και η παρουσία αντίστοιχων κορυφών στα υπόλοιπα αποθέματα δεν είναι εμφανής, τα χαρακτηριστικά και η δομή τόσο του CdTe όσο και του CdSe επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία του φουλερενικού παραγωγού. Το γεγονός αυτό γίνεται περισσότερο αντιληπτό από την μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας των συναποθεμάτων και την εκτίμηση της στοιχειακής σύστασης, που περιγράφονται αναλυτικά στην παράγραφο που ακολουθεί (§7.2.2). Γενικά, παρατηρείται ότι σε δυναμικό απόθεσης  $-1.00$  V/SSE επιτυγχάνεται ελαφρώς καλύτερη ποιότητα απόθεσης και για τα δύο υβριδικά συστήματα (CdSe/φουλερενικό άλας και CdTe/φουλερενικό άλας).

**Πίνακας 7.2:** Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των D.C. υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος και CdTe/φουλερενικού άλατος. Για κάθε απόθεμα αναγράφονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής, όπως επίσης, το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών.

Σύστημα	Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	$2\theta_{(111)}$ ( $^\circ$ )	$d_{(111)}$ (nm)	$I_{(111)}$ (α.μ.)	FWHM	Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών (nm)
CdSe/φουλερενικό άλας	-0.90	25.299	0.351	213	0.231	38
	-1.00	25.272	0.352	352	0.213	53
	-1.10	25.272	0.352	240	0.244	34
CdTe/φουλερενικό άλας	-0.90	23.695	0.375	105	0.867	13
	-1.00	23.663	0.376	200	0.404	28
	-1.10	23.808	0.373	164	0.474	22

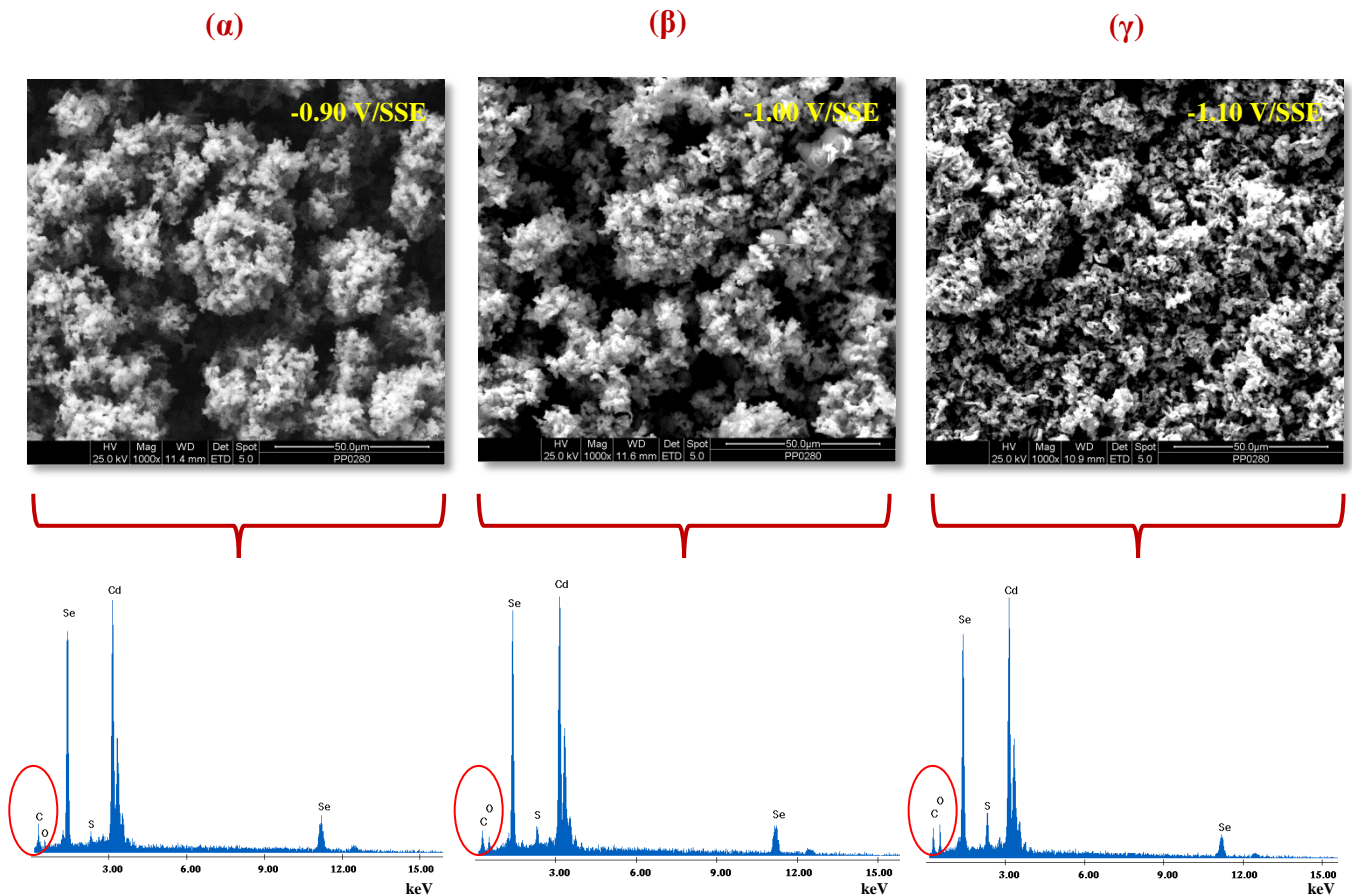
Τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD και τα αποτελέσματα από την επίλυση της εξίσωσης Scherrer για κάθε συναπόθεμα αναγράφονται αναλυτικά στο Πίνακα 7.2. Παρατηρείται ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών στην περίπτωση του CdSe/φουλερενικού άλατος υπολογίζεται σε ένα εύρος 34-53nm, ενώ στην περίπτωση του CdTe/φουλερενικού άλατος εμφανίζεται μικρότερο (13-28nm) σε σχέση με τα αντίστοιχα ανόργανα αποθέματα (~38 nm).

### 7.2.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση

Από τη μελέτη των μικρογραφιών SEM (Σχήμα 7.5), παρατηρείται ότι η παρουσία του φουλερενικού παραγωγού επιδρά καθοριστικά στην επιφανειακή μορφολογία των συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος. Η τυπική μορφολογία τύπου “cauliflower” φαίνεται να περιορίζεται σημαντικά με την επικράτηση μικροκρυσταλλικότερων δομών, ενώ ταυτόχρονα οι επιφάνειες των δειγμάτων εμφανίζονται αρκετά ανομοιογενείς και λιγότερο συνεκτικές, σε σχέση με τις αντίστοιχες των ανόργανων αποθεμάτων (§6.2.2 Κεφαλαίου 6). Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στη μορφολογία των δειγμάτων ανάλογα με το επιβαλλόμενο δυναμικό απόθεσης. Η παρουσία άνθρακα και οξυγόνου στα αποθέματα, χαρακτηριστικές της επιτυχούς ανάπτυξης των υβριδικών συστημάτων, επιβεβαιώνεται με τη



βοήθεια των φασμάτων EDS (Σχήμα 7.5), καθώς οι αντίστοιχες κορυφές διακρίνονται σαφώς, υποδηλώνοντας την αυξημένη περιεκτικότητα των στοιχείων αυτών. Στον Πίνακα 7.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των αποθεμάτων τόσο αμέσως μετά την ηλεκτραπόθεσή τους, όσο και μετά την επαφή τους με το αλκαλικό διάλυμα πολυθειανιόντων του PEC, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του διαβρωτικού ηλεκτρολύτη σε αυτά. Επιπλέον, παρατίθεται η αναλογία Cd/Se, που είναι ενδεικτική της στοιχειομετρίας της διμεταλλικής ένωσης.



**Σχήμα 7.5:** Μικρογραφίες SEM και φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια των συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για τιμές δυναμικού απόθεσης **α)** -0.90, **β)** -1.00 και **γ)** -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: x1000).

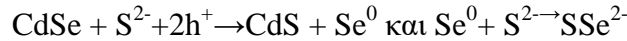
**Πίνακας 7.3:** Ατομική σύσταση συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS πριν και μετά την επαφή τους με αλκαλικό διάλυμα πολυθειανιόντων σε PEC.

Πριν από PEC							
Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	Cd (At%)	Se (At%)	Cd/Se	C (At%)	O (At%)	S (At%)	Na (At%)
-0.90	24.04	35.64	0.67	31.93	7.23	1.16	-
-1.00	25.57	31.63	0.81	28.90	11.27	2.62	-
-1.10	21.18	20.34	1.04	33.30	21.55	3.63	-
Μετά από PEC							
Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	Cd (At%)	Se (At%)	Cd/Se	C (At%)	O (At%)	S (At%)	Na (At%)
-0.90	22.84	19.05	1.20	20.51	22.97	7.37	7.26
-1.00	19.18	16.38	1.17	24.22	25.06	6.81	8.35
-1.10	19.90	14.38	1.38	34.36	20.33	6.38	4.65

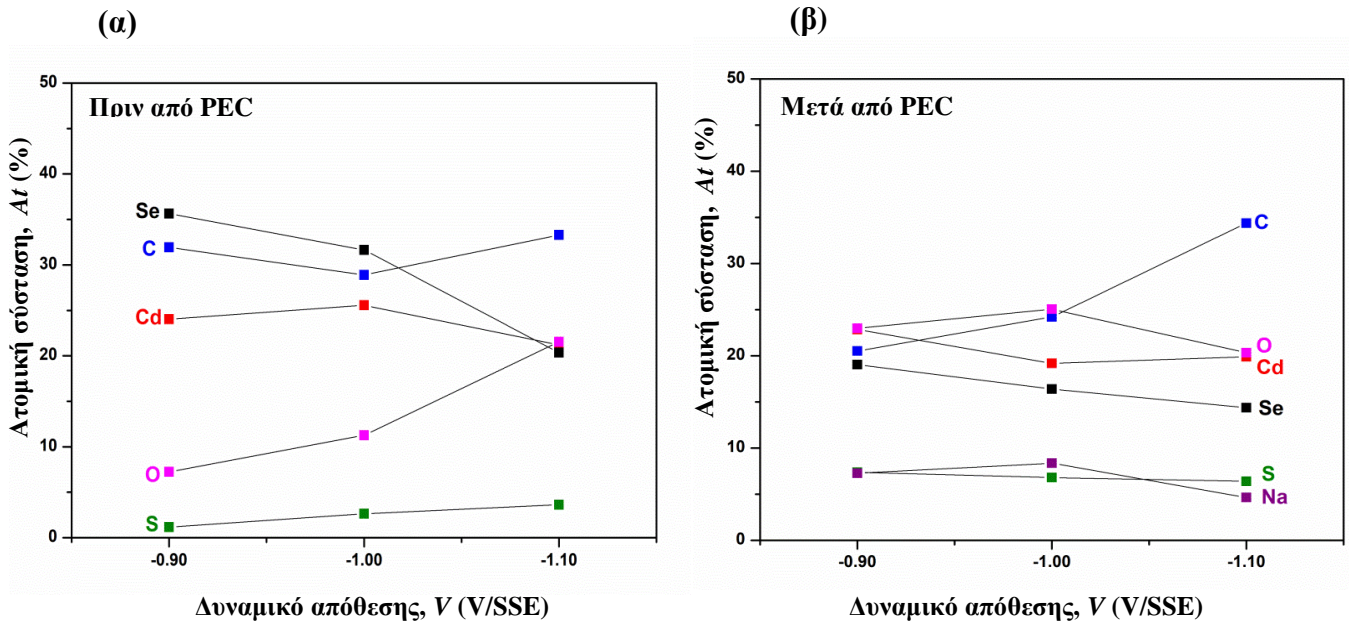
Στο Σχήμα 7.6.α παρουσιάζεται η γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης EDS των αποθεμάτων, ακριβώς μετά την ηλεκτραπόθεσή τους, σε συνάρτηση του δυναμικού απόθεσης. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι την καλύτερη στοιχειομετρία, με αναλογία Cd/Se σχεδόν 1:1, εμφανίζουν τα δείγματα που ηλεκτραποτέθηκαν σε -1.00 και -1.10 V/SSE. Επιπλέον, επιβεβαιώνεται ότι στα -0.90 V/SSE υπάρχει περίσσεια σεληνίου στο απόθεμα. Η ατομική περιεκτικότητα άνθρακα, και για τις τρεις τιμές δυναμικού απόθεσης, εμφανίζεται να είναι ιδιαίτερα αυξημένη, και ως εκ τούτου ενισχύει το συμπέρασμα της επιτυχούς συναπόθεσης οργανικού και ανόργανου τμήματος του συστήματος. Ιδιαίτερα για το υβριδικό σύστημα που παρασκευάστηκε στα -1.00 V/SSE, μπορούμε να πούμε ότι εμφανίζει την καλύτερη αναλογία Cd:Se:C. Τέλος, τα αυξημένα ποσοστά της ατομικής περιεκτικότητας σε S και O, οφείλονται στην ανταλλαγή, κατά τη διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης, των χλωριούχων ανιόντων του φουλερενικού άλατος με τα θειικά που υπάρχουν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, τα οποία στη συνέχεια εμπλέκονται στο πλέγμα του υβριδικού συστήματος. Το ποσοστό του O είναι αρκετά υψηλό, καθώς επιπροσθέτως προέρχεται και από το αρχικό μόριο του φουλερενικού άλατος.

Πρέπει να υπογραμμιστεί το γεγονός, ότι τα οργανικά ιόντα στα υβριδικά συναποθέματα δεν ενσωματώνονται μόνο επιφανειακά, αλλά σε βάθος μέσα στο υμένιο, γεγονός που συνάγεται από την παρατήρηση ότι, ακόμη και μετά τη χρήση των δειγμάτων ως ηλεκτροδίων εργασίας σε διάταξη PEC και την επίδραση των φαινομένων φωτοδιάβρωσης και επιφανειακής διάβρωσης εξαιτίας της επαφής τους με το διάλυμα πολυθειανιόντων (SPS), εξακολουθεί να ανιχνεύεται άνθρακας σε σημαντική αναλογία (Σχήμα 7.6.β, αναλυτικά τα αντίστοιχα φάσματα EDS παρατίθενται στο Παράρτημα II). Επιπλέον η εμφάνιση περιεκτικότητας σε Na οφείλεται στα ιόντα που υπάρχουν στο SPS. Στην περίπτωση του αποθέματος στα -0.90 V/SSE, όπου ανιχνεύτηκε αυξημένο ποσοστό Se μετά την ηλεκτραπόθεση, φαίνεται ότι το ελεύθερο Se<sup>0</sup> που υπήρχε να είναι το πρώτο που διαλύεται από το διαβρωτικό περιβάλλον του διαλύματος SPS και η ποσότητα που παραμένει να είναι αυτή που κατά κύριο λόγο συμμετέχει στο σχηματισμό του CdSe. Οι Allongue et al.<sup>18</sup> αναφέρουν ότι η διάβρωση στο διάλυμα SPS πραγματοποιείται με την ηλεκτροχημική

ανοδική διάβρωση του CdSe με μετατροπή σε CdS και χημική διάλυση του προ υπάρχοντος και σχηματιζόμενου  $\text{Se}^0$  με βάση τις αντιδράσεις:

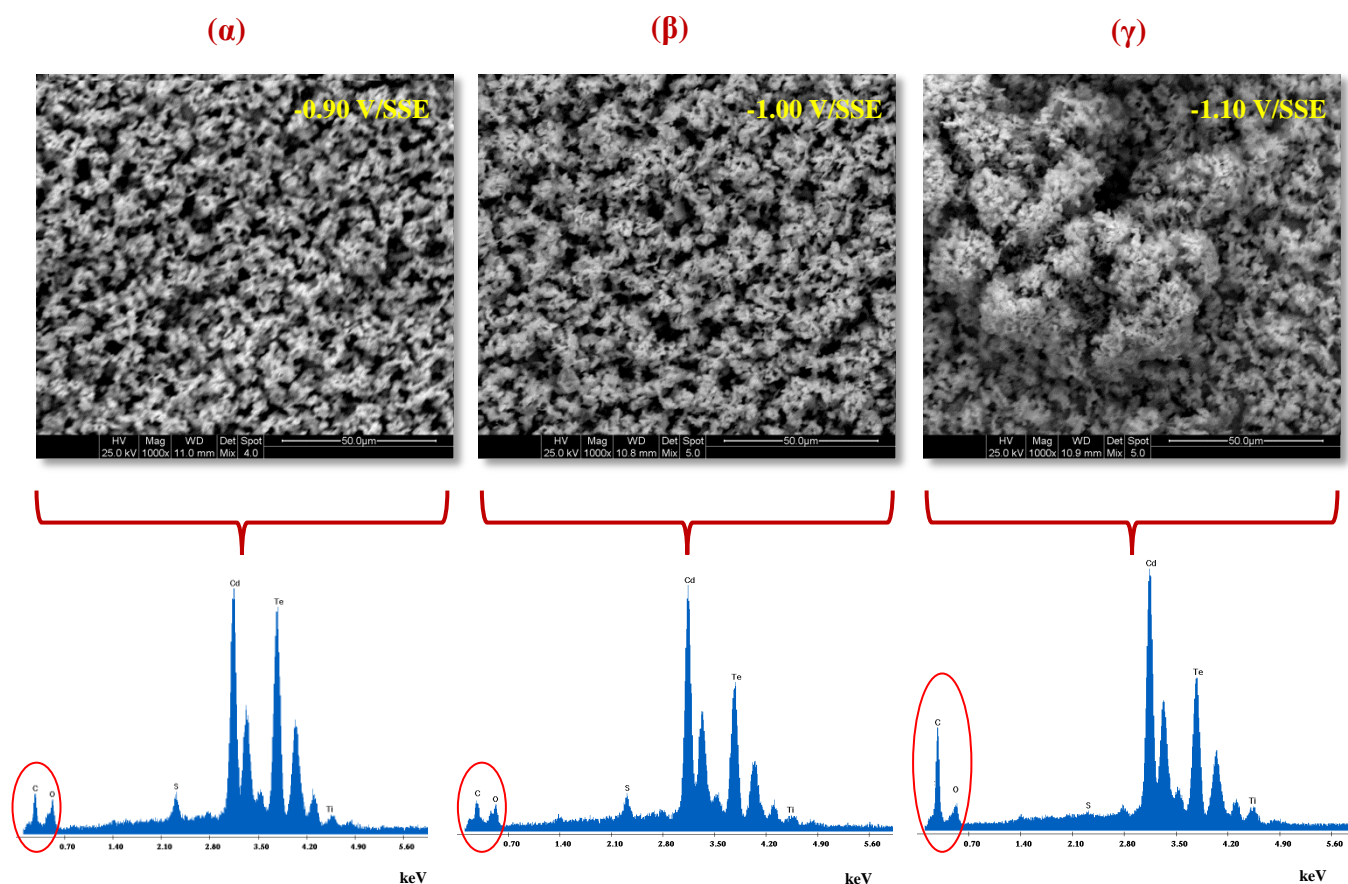


Γενικά το  $\text{Se}^0$  έχει συνδεθεί με προστατευτική για τον ημιαγωγό δράση έναντι των διάφορων φαινομένων διάβρωσης, αν και μπορεί να οδηγήσει στη μείωση της φωτομετατροπής. Αναλυτική αναφορά για τα φαινόμενα διάβρωσης γίνεται στο Κεφάλαιο 2.



**Σχήμα 7.6:** Ατομική (EDS) σύσταση συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης **α)** πριν και **β)** μετά την επαφή με αλκαλικό ηλεκτρικό διάλυμα πολυθειανιόντων σε PEC.

Ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζουν και τα υβριδικά συστήματα CdTe/φουλερενικού άλατος. Όπως φαίνεται στις μικρογραφίες SEM του Σχήματος 7.7, η επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων CdTe/φουλερενικού άλατος μοιάζει αρκετά με την αντίστοιχη των υβριδικών συναποθεμάτων με βάση το CdSe. Η τυπική μορφολογία τύπου “cauliflower” και σε αυτή την περίπτωση φαίνεται να περιορίζεται σημαντικά, λόγω της έντονης παρουσίας του φουλερενικού παραγωγού, όπως παρατηρείται από τα φάσματα EDS, όπου οι κορυφές άνθρακα διακρίνονται ιδιαίτερα έντονα, με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα να εμφανίζεται στα -1.10 V/SSE, γεγονός που είναι ορατό και από την εικόνα που παρουσιάζει η επιφανειακή μορφολογία του συγκεκριμένου δείγματος (Σχήμα 7.7.γ). Αναλυτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS παρατίθενται στον Πίνακα 7.4. Τα υψηλά ποσοστά της ατομικής περιεκτικότητας των δειγμάτων σε C και O είναι ενδεικτικά της επιτυχούς ανάπτυξης του υβριδικού συστήματος.

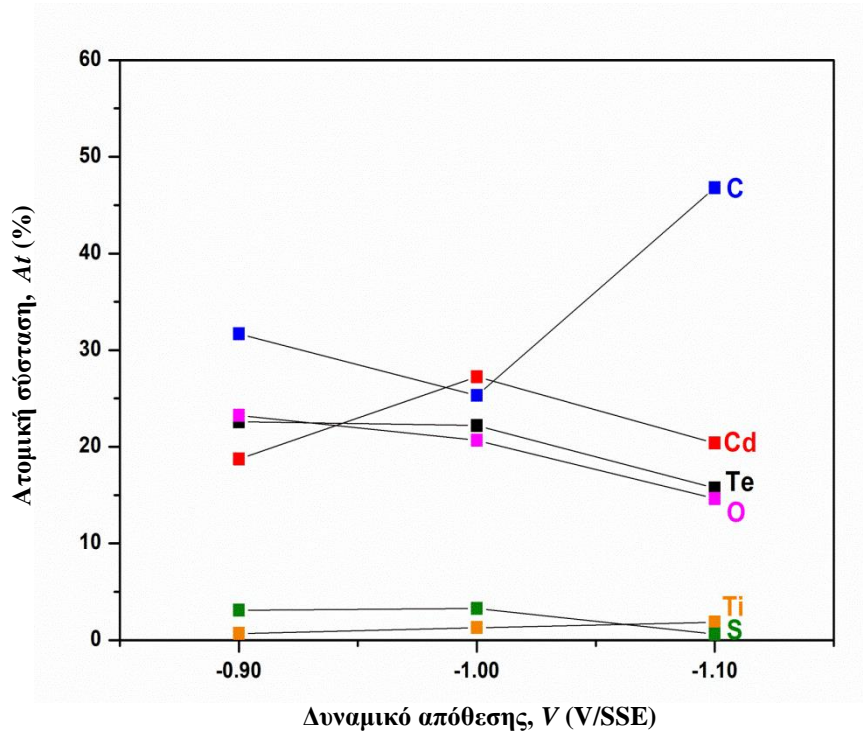


**Σχήμα 7.7:** Μικρογραφίες SEM και φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια των συναποθεμάτων CdTe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για τιμές δυναμικού απόθεσης **α)** -0.90, **β)** -1.00 και **γ)** -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: x1000).

**Πίνακας 7.4:** Ατομική σύσταση συναποθεμάτων CdTe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS.

Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	Cd (At%)	Te (At%)	Cd/Te	C (At%)	O (At%)	S (At%)	Ti (At%)
-0.90	18.74	22.58	0.83	31.68	23.24	3.08	0.68
-1.00	27.25	22.20	1.23	25.32	20.65	3.29	1.29
-1.10	20.37	15.72	1.30	46.78	14.64	0.64	1.85

Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζεται η γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης EDS σε συνάρτηση του δυναμικού απόθεσης. Από το διάγραμμα φαίνεται, ότι και για τις τρεις τιμές δυναμικού απόθεσης τα δείγματα εμφανίζουν μικρές αποκλίσεις από την 1:1 στοιχειομετρία. Ωστόσο, φαίνεται ότι στην περίπτωση του αποθέματος στα -1.00 V/SSE η αναλογία Cd:Se:C είναι ικανοποιητική. Τα ποσοστά S οφείλονται και σε αυτή την περίπτωση στην ανταλλαγή ιόντων, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Τέλος, η ανίχνευση ποσοστών Ti, αν και χαμηλών, υποδεικνύουν τον σχηματισμό υμενίων μικρότερου πάχους.

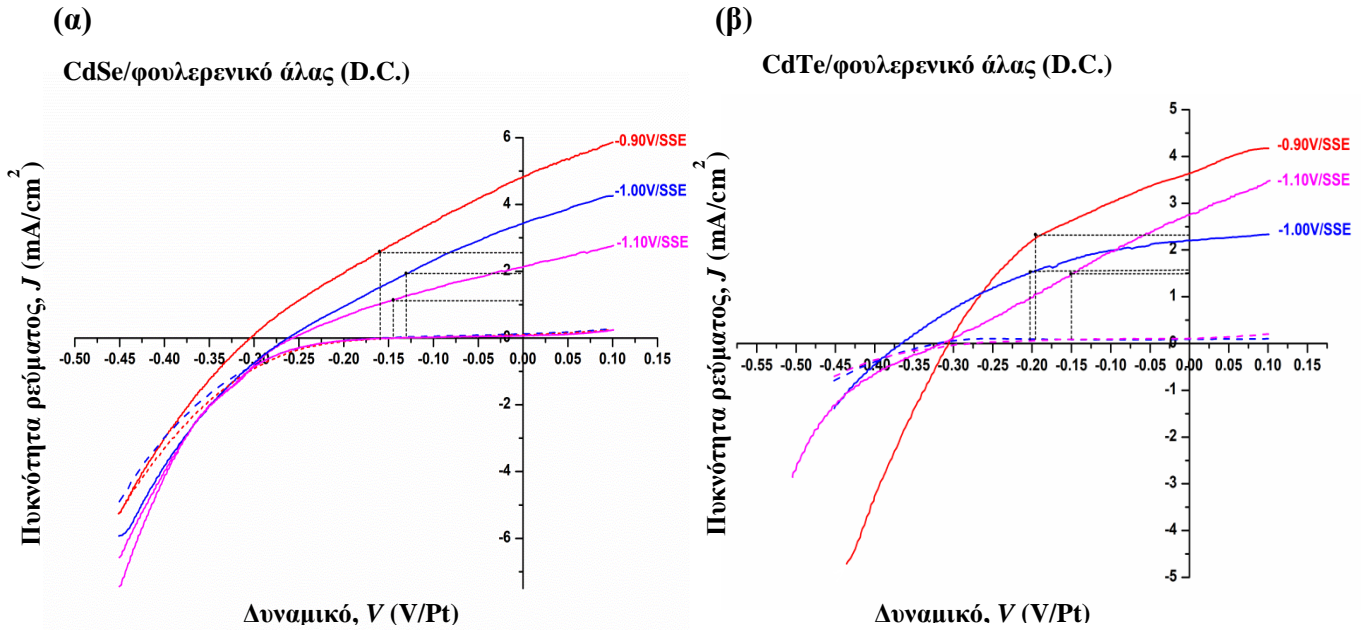


**Σχήμα 7.8:** Ατομική (EDS) σύσταση συναποθεμάτων CdTe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης.

### 7.2.3 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης

Στο Σχήμα 7.9 απεικονίζονται οι μεταβολές της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο ηλεκτροχημικό δυναμικό υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  για τα υβριδικά συναποθέματα με βάση το CdSe (Σχήμα 7.9.α) και το CdTe (Σχήμα 7.9.β), αντίστοιχα. Στον Πίνακα 7.4 συνοψίζονται οι τιμές των τεσσάρων παραμέτρων ( $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$ , και  $\eta\%$ ) των φωτοκαμπύλων που προέκυψαν για τα υβριδικά συναποθέματα - που ηλεκτραποτέθηκαν υπό τάσεις  $-0.90$ ,  $-1.00$  και  $-1.10 \text{ V/SSE}$  - κατά τη χρήση τους ως ηλεκτροδίων εργασίας στη διάταξη PEC. Για λόγους σύγκρισης, παρέχονται και τα δεδομένα για τους αντίστοιχους καθαρούς ανόργανους ημιαγωγούς.

Διαπιστώθηκε ότι στην περίπτωση των συναποθεμάτων με βάση το CdSe, σαφής βελτίωση του ημιαγωγίμου χαρακτήρα (αύξηση φωτορεύματος και ως επακόλουθο αύξηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης) εμφάνισε το σύστημα που ηλεκτραποτέθηκε στα  $-0.90 \text{ V/SSE}$  (0.415%). Υπενθυμίζεται ότι σε αυτό το δυναμικό το διάγραμμα XRD εμφάνισε, εκτός από τις μεταβολές στην κρυσταλλική δομή του CdSe που αναλύθηκαν στην αντίστοιχη υποενότητα (§7.2.1), επιπλέον γραμμές περίθλασης που αντιστοιχούν στο φουλερενικό άλας. Στα υπόλοιπα δυναμικά απόθεσης, δεν εμφανίζεται σαφής βελτίωση των ημιαγωγίμων ιδιοτήτων των συναποθεμάτων, καθώς παρουσιάζουν παραπλήσιες, έως και λίγο χαμηλότερες, φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις με τα αντίστοιχα ανόργανα αποθέματα CdSe.



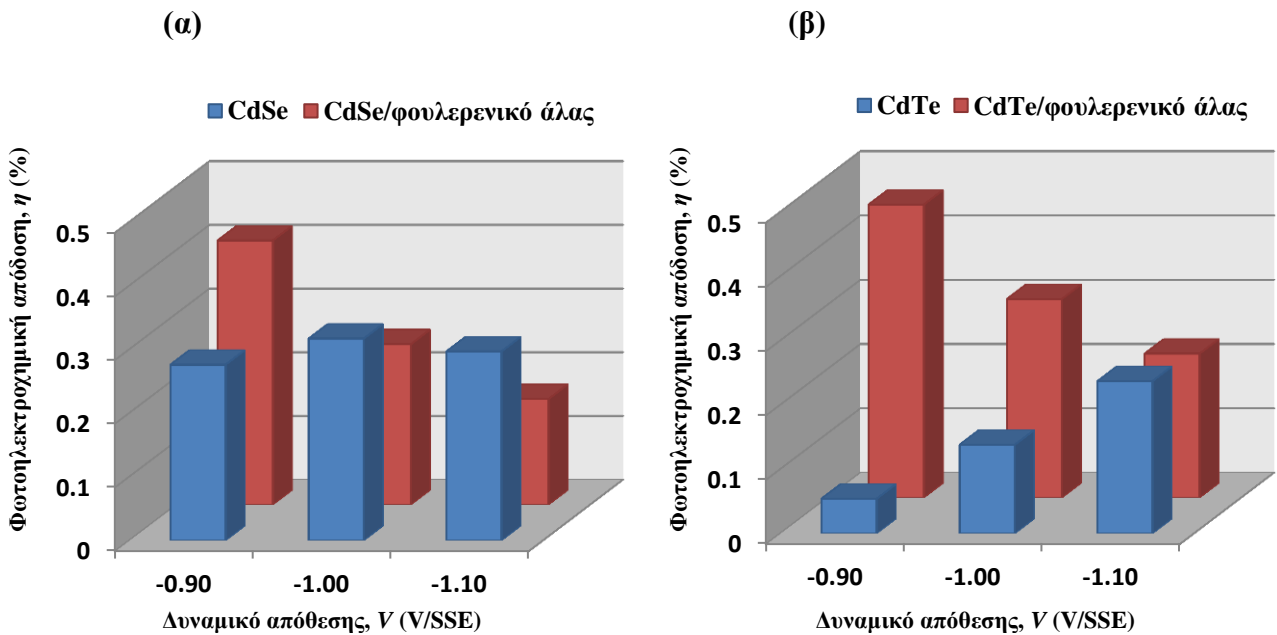
**Σχήμα 7.9:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των D.C. υβριδικών συναποθεμάτων **α)** CdSe/φουλερενικού άλατος και **β)** CdTe/φουλερενικού άλατος. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα  $5 \text{ mV/s}$ .

**Πίνακας 7.5:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος και CdTe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. Παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντίστοιχων D.C. ανόργανων αποθεμάτων για λόγους σύγκρισης.

		CdSe (D.C.)				CdSe/φουλερενικό άλας (D.C.)			
$V_{\text{Απόθεσης}}$ (V/SSE)	$V_{oc}$ (V/Pt)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$FF$	$\eta$ (%)	$V_{oc}$ (V/Pt)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$FF$	$\eta$ (%)	
-0.90	-0.307	3.899	0.230	0.276	-0.304	4.820	0.283	<b>0.415</b>	
-1.00	-0.412	2.16	0.356	0.317	-0.262	3.424	0.281	0.252	
-1.10	-0.367	2.701	0.299	0.297	-0.257	2.127	0.305	0.166	
		CdTe (D.C.)				CdTe/φουλερενικό άλας (D.C.)			
$V_{\text{Απόθεσης}}$ (V/SSE)	$V_{oc}$ (V/Pt)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$FF$	$\eta$ (%)	$V_{oc}$ (V/Pt)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$FF$	$\eta$ (%)	
-0.90	-0.252	0.935	0.228	0.054	-0.307	3.640	0.408	<b>0.456</b>	
-1.00	-0.297	1.524	0.306	0.138	-0.368	2.202	0.382	0.309	
-1.10	-0.32	3.008	0.247	0.237	-0.315	2.746	0.259	0.224	

Τα υβριδικά συστήματα με βάση το CdTe παρουσιάζουν σαφή βελτίωση των ημιαγωγικών ιδιοτήτων τους. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η ενίσχυση του  $n$ -τύπου ημιαγωγίου χαρακτήρα του αποθέματος που ηλεκτραποτέθηκε στο θετικότερο δυναμικό απόθεσης ( $-0.90 \text{ V/SSE}$ ), για το οποίο, κατά αντιστοιχία με το διάγραμμα XRD του υβριδίου CdSe/φουλερενικού άλατος, παρουσιάζονται γραμμές περίθλασης που αντιστοιχούν στο φουλερενικό παράγωγο. Το υμένιο αυτό εμφανίζει το μεγαλύτερο φωτόρρευμα και την

καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόδοση (0.456%), ενώ το αντίστοιχο ανόργανο απόθεμα CdTe εμφάνισε ένα πολύ μικρό ανοδικό φωτόρρευμα (υπενθυμίζεται ότι στα ανοδικότερα δυναμικά θα μπορούσε να είναι εφικτή η δημιουργία *p*-τύπου ανόργανου CdTe).



**Σχήμα 7.10:** Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των D.C. υβριδικών συναποθεμάτων **α)** CdSe/φουλερενικού άλατος και **β)** CdTe/φουλερενικού άλατος σε σχέση με το δυναμικό απόθεσης. Συγκρίνονται με τις φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις των αντίστοιχων ανόργανων αποθεμάτων.

Στο Σχήμα 7.10 απεικονίζεται η μεταβολή της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των υβριδικών και των αντίστοιχων ανόργανων υμενίων σε σχέση με το δυναμικό απόθεσης. Με βάση την ανάλυση που έγινε και παρατηρώντας ότι η φωτοηλεκτροχημική απόδοση - και για τα δύο υβριδικά συστήματα - αυξάνεται καθώς το δυναμικό απόθεσης γίνεται ανοδικότερο, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η επιτυχής συναπόθεση των χαλκογενών του Cd με το δι άλας της φουλεροπυρολιδίνης ευνοείται στο ανοδικό άκρο του πλατώ διάχυσης του βολταμμογραφήματος και τα υβριδικά συστήματα που προκύπτουν σε αυτό εμφανίζουν βελτίωση των ημιαγωγικών ιδιοτήτων τους.

Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα θα μπορούσαν να δικαιολογήσουν την υπόθεση ότι, κάτω από συνθήκες φωτισμού, λαμβάνει χώρα η φωτοδιέγερση των τμημάτων του φουλερενικού παραγωγού μέσα στο υβριδικό σύστημα, τα οποία συμπεριφέρονται ως δέκτες ηλεκτρονίων. Αυτό έχει ως συνέπεια την απορρόφηση ηλεκτρονίων από αυτά, προερχόμενα είτε από τα σχετικά μικρού πληθυσμού ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, είτε από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, δημιουργώντας, έτσι, οπές. Οι φωτοπαραγόμενες αυτές οπές ωθούνται προς τη διεπιφάνεια ανάμεσα στον ημιαγωγό και τον ηλεκτρολύτη, την οποία διαπερνούν και αλληλεπιδρούν με τα αναγωγικά χημικά είδη του διαλύματος. Έτσι καταμετρείται ανοδικό ρεύμα μεγαλύτερο σε σχέση με τους αντίστοιχους ανόργανους ημιαγωγούς<sup>19,20</sup>.

### 7.3 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων CdSe και οργανομεταλλικών ενώσεων με τη μέθοδο της συναπόθεσης

Η προσπάθεια σύνθεσης υβριδικών ημιαγωγών με βελτιωμένες ιδιότητες, αξιοποιώντας τη μέθοδο της ηλεκτρο-συναπόθεσης, επεκτάθηκε περαιτέρω με την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και την ενσωμάτωση οργανομεταλλικών ενώσεων.

Ο όρος «οργανομεταλλική» αναφέρεται σε ενώσεις, στις οποίες υπάρχουν οργανικές ομάδες με ένα τουλάχιστον άτομο άνθρακα άμεσα συνδεδεμένο με μεταλλικό κέντρο. Η μεγάλη ανάπτυξη, που γνώρισε η οργανομεταλλική χημεία τα τελευταία χρόνια, είχε ως αποτέλεσμα την ανακάλυψη καθώς και τη σύνθεση τεράστιου αριθμού ενώσεων, οι οποίες παρουσιάζουν ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον και βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στην ομογενή κατάλυση βιομηχανικών οργανικών αντιδράσεων, στη δέσμευση αζώτου και μεταφορά οξυγόνου και επιπλέον μπορούν να αποτελέσουν τις πρώτες ύλες για τη σύνθεση ποικίλων χημικών, υβριδικών ή βιολογικών οξειδοαναγωγικών συστημάτων<sup>21</sup>.

Στην υποενότητα 7.3 παρουσιάζεται η ανάπτυξη, σε ένα στάδιο, υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων που συνδυάζουν το CdSe με την οργανομεταλλική ένωση του φερροκενίου (ferrocene, Fc) ή μιας παράγωγης ένωσής του, της φερροκεναλδεΐδης (ferrocenecarboxaldehyde, FcCHO), και η μελέτη των ιδιοτήτων των παραγόμενων υβριδικών συναποθεμάτων, τα οποία στο κείμενο θα αναφέρονται ως CdSe/Fc και CdSe/FcCHO.

#### 7.3.1 Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του φερροκενίου και της φερροκεναλδεΐδης

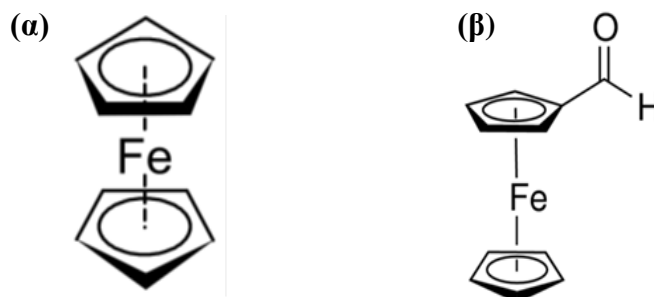
Το φερροκένιο είναι μία οργανομεταλλική ένωση με χημικό τύπο  $C_{10}H_{10}Fe$ , που ανακαλύφθηκε τυχαία το 1951 ανεξάρτητα και σχεδόν ταυτόχρονα από δύο ερευνητικές ομάδες<sup>22,23</sup>. Αποτελείται από δύο κυκλοπενταδιενυλικούς δακτύλιους που διαθέτουν ηλεκτρόνια, δεσμεύοντας σταθερά ανάμεσά τους ένα άτομο σιδήρου (II) (Σχήμα 7.11.α). Σε στερεά κατάσταση, οι κρύσταλλοί του έχουν χαρακτηριστικό πορτοκαλί χρώμα. Με την ανακάλυψη του ξεκίνησε η “μοντέρνα περίοδος” της οργανομεταλλικής χημείας και τη σύνθεσή του ακολούθησε σχεδόν αμέσως η παρασκευή μεγάλου αριθμού ανάλογων οργανομεταλλικών ενώσεων των στοιχείων μετάπτωσης, δηλαδή εκείνων με ασυμπλήρωτα d-τροχιακά τους στη θεμελιώδη κατάσταση.

Οι ιδιότητες του φερροκενίου, που αποδίδονται στην ιδιαίτερη δομή του, παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς είναι εξαιρετικά σταθερό (μέχρι και τους 470°C), με σημείο τήξης στους 173°C, αδρανές στον αέρα, διαλυτό σε μη πολικούς διαλύτες, ενώ εξαχνώνεται υπό κενό και δεν προσβάλλεται από ισχυρά οξέα και βάσεις υπό βρασμό. Εξαιτίας του αρωματικού του χαρακτήρα παρουσιάζει τις τυπικές αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης που παρέχουν οι αρωματικές ενώσεις. Μια σημαντική διαφορά του φερροκενίου από το βενζόλιο και τους περισσότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι ότι οξειδώνεται σχετικά εύκολα (+0.64 V/NHE), παρέχοντας το κατιόν φερρικόκιο ή φερροκίνιο (ferricinium ή ferrocinium)<sup>24</sup>. Το φερρικόκιο είναι ένα σταθερό ιόν και τα άλατά του, όπως και τα διαλύματά τους, έχουν ένα χαρακτηριστικό μπλε χρώμα. Η αντίδραση οξείδωσης του φερροκενίου, που είναι δότης ηλεκτρονίων, αλλά και των περισσότερων παραγώγων του, σε αντίθεση με άλλες αρωματικές ενώσεις που επίσης οξειδώνονται εύκολα (π.χ. ανιλίνη), είναι πλήρως αντιστρεπτή. Για το λόγο αυτό το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Fc/Fc<sup>+</sup> έχει χρησιμοποιηθεί σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως για τη σύνθεση μοριακών



διακοπών<sup>25</sup> με ειδικές μαγνητικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες, βιοαισθητήρων<sup>26</sup> και φαρμακευτικών προϊόντων<sup>27</sup>. Επιπλέον, λόγω της φωτοευαισθησίας του, μπορεί να αποτελέσει συστατικό για τη δημιουργία διόδων, συμμετέχοντας στη διαδικασία φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων<sup>28,29</sup>.

Η φερροκεναλδεΐδη (Σχήμα 7.11.β) αποτελεί παράγωγο του φερροκενίου, με μοριακό τύπο  $C_{11}H_{10}FeO$  και σημείο τήξης  $120-124^{\circ}C$ . Η φορμουλομάδα που προσδένεται στο μόριο του φερροκενίου είναι δέκτης ηλεκτρονίων.



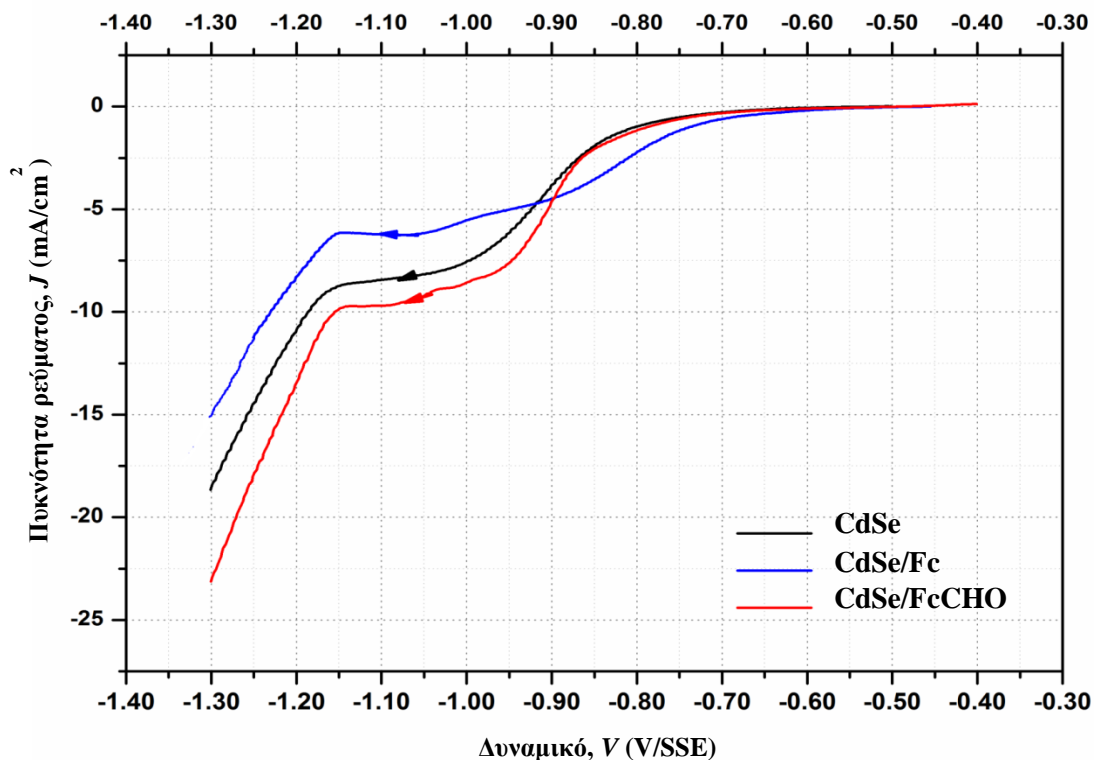
Σχήμα 7.11: Δομικός τύπος α) φερροκενίου και β) φερροκεναλδεΐδης.

### 7.3.2 Ηλεκτρολυτική συναπόθεση των συστημάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO

Για την ανάπτυξη των υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO πραγματοποιήθηκαν καθοδικές ηλεκτραποθέσεις πάνω σε ηλεκτρόδια Ti σε καθεστώς D.C. Η σύσταση των ηλεκτρολυτικών λουτρών ήταν ίδια με εκείνη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των ανόργανων υμενίων CdSe (βλ. αναλυτικά §6.1 του Κεφαλαίου 6), με τη μόνη διαφορά ότι προστέθηκε η επιλεγμένη οργανομεταλλική ένωση κάθε φορά, έτσι ώστε να γίνει εφικτή η συναπόθεση του ανόργανου ημιαγωγού με τα μόρια του φερροκενίου ή της φερροκεναλδεΐδης. Η διάλυση των οργανομεταλλικών ενώσεων στο λουτρό, δεδομένου ότι είναι δυσδιάλυτες σε πολικούς διαλύτες, επιτεύχθηκε με τη βοήθεια  $H_2SO_4$ , το οποίο συνέβαλε και στη ρύθμιση του pH του λουτρού στην τιμή 2.2. Επομένως, το ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε για τις συναποθέσεις CdSe/Fc ή CdSe/FcCHO περιείχε  $0.2\text{ M CdSO}_4$ ,  $2 \cdot 10^{-3}\text{ M H}_2\text{SeO}_3$  και  $2 \cdot 10^{-3}\text{ M Fc}$  ή  $FcCHO$ . Το σύνολο των αποθέσεων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία  $85 \pm 1^{\circ}C$ , με ταχύτητα περιστροφής της καθόδου ρυθμισμένη στα 500 rpm. Έγινε χρήση ήπιας μαγνητικής ανάδευσης, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί, όσο ήταν δυνατό, η ομοιογένεια του ηλεκτρολύτη. Εναλλακτικά, στη βιβλιογραφία έχει χρησιμοποιηθεί η χρήση υπερήχων, προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη διάλυση του Fc και να βελτιωθεί ο ρυθμός ηλεκτραπόθεσης<sup>30</sup>. Στο λουτρό που περιείχε το Fc παρατηρήθηκε η εμφάνιση ελαφρώς μπλε χρώματος εξαιτίας της παρουσίας των κατιόντων  $Fc^+$ .

Στο Σχήμα 7.12 παρουσιάζονται τα καθοδικά βαλταμμογραφήματα (εύρος σάρωσης δυναμικού από  $-0.40$  έως  $-1.30\text{ V/SSE}$  και ταχύτητα σάρωσης  $10\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) που προέκυψαν για τα λουτρά συναπόθεσης CdSe/Fc και CdSe/FcCHO. Παρατίθεται επιπλέον το αντίστοιχο καθοδικό βολταμμογράφημα του καθαρού CdSe για λόγους σύγκρισης. Με βάση τις καμπύλες πόλωσης, για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, το οριακό επίπεδο διάχυσης και για τις τρεις περιπτώσεις φαίνεται να αποκαθίσταται μεταξύ  $-0.90\text{V/SSE}$  και  $-1.15\text{V/SSE}$ ,

όπου ξεκινά η απόθεση του μεταλλικού Cd. Επομένως, και σε αυτή την περίπτωση, τα δυναμικά απόθεσης των συναποθεμάτων επιλέχθηκαν μέσα σε αυτό το εύρος, δηλαδή από -0.90 έως -1.10V/SSE (βλ. Πίνακα 7.6).



**Σχήμα 7.12:** Καθδικά βολταμμογραφήματα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (500rpm) στα διαλύματα εργασίας ( $\text{pH}=2.2$ ,  $\theta=85\pm 1^\circ\text{C}$ ) για τις συναποθέσεις CdSe/Fc ( $2\cdot 10^{-3}\text{ M H}_2\text{SeO}_3$ ,  $0.2\text{ M CdSO}_4$  και  $2\cdot 10^{-3}\text{ C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ ) και CdSe/FcCHO ( $2\cdot 10^{-3}\text{ M H}_2\text{SeO}_3$ ,  $0.2\text{ M CdSO}_4$  και  $2\cdot 10^{-3}\text{ C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}$ ), με ταχύτητα σάρωσης  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Με μαύρη γραμμή δίνεται, για λόγους σύγκρισης, το καθδικό βολταμμογράφημα του ανόργανου CdSe.

Τα συναποθέματα παρήχθησαν τυπικά με συνολική διέλευση φορτίου 4-6 C έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η λήψη υμενίων πάχους 2.3-3.5  $\mu\text{m}$ , κατά προσέγγιση. Το συνολικό φορτίο απόθεσης μετρήθηκε κουλομετρικά και, προκειμένου να επιτευχθεί η διέλευση του απαιτούμενου φορτίου, ο χρόνος απόθεσης καθορίστηκε σύμφωνα με τη μετρούμενη ένταση του ρεύματος, στα 30 min. Η σύσταση των ηλεκτρολυτικών λουτρών και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης για την παρασκευή των D.C. συναποθεμάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 7.6.

**Πίνακας 7.6:** Πειραματικές συνθήκες ηλεκτροπόθεσης για την παραγωγή υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO σε καθεστώς D.C..

Σύσταση Ηλεκτρολύτη				Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
CdSe/Fc		CdSe/FcCHO		Περιστροφή Καθόδου	500 rpm
CdSO <sub>4</sub>	0.2 M	CdSO <sub>4</sub>	0.2 M	Μαγνητική ανάδευση	ήπια
				pH	2.2
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	2·10 <sup>-3</sup> M	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	2·10 <sup>-3</sup> M	Θερμοκρασία	85±1°C
				Τύπος Ρεύματος	D.C.
Fc (C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Fe)	2·10 <sup>-3</sup> M	FcCHO (C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> FeO)	2·10 <sup>-3</sup> M	Δυναμικό απόθεσης (vs.SSE)	-0.90, -1.00, -1.10 V
				Φορτίο	4-6 C

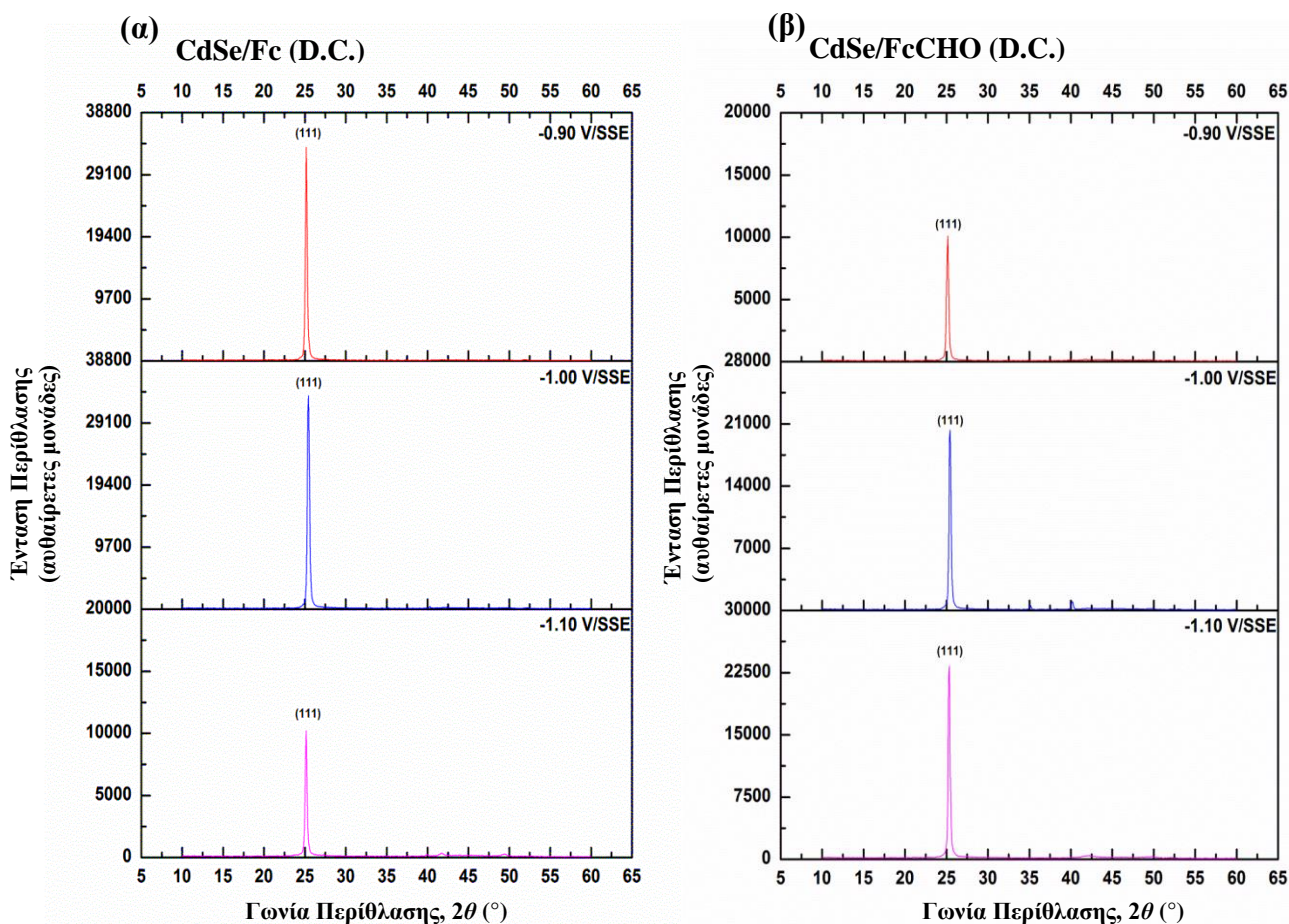
Στην επόμενη υποενότητα (§7.4) παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υβριδικών συστημάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO όσον αφορά στην κρυσταλλική δομή, την επιφανειακή μορφολογία, τη στοιχειακή σύσταση και τη φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά.

## 7.4 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων CdSe και οργανομεταλλικών ενώσεων

### 7.4.1 Κρυσταλλική δομή

Στο Σχήμα 7.13 εμφανίζονται τα διαγράμματα XRD των συναποθεμάτων CdSe/Fc (Σχήμα 7.13.α) και CdSe/FcCHO (Σχήμα 7.13.β) που παρασκευάστηκαν σε τιμές δυναμικού απόθεσης -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE. Σε όλα τα υβριδικά δείγματα CdSe επικρατεί ο (111) κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός του κυβικού συστήματος, ο οποίος αναγράφεται στην αντίστοιχη γραμμή περίθλασης επάνω στα διαγράμματα. Παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον το γεγονός ότι, αν και δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες μετατοπίσεις των (111) κορυφών των συναποθεμάτων, η υβριδοποίηση του CdSe με τις οργανομεταλλικές ενώσεις έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη υμενίων με αυξημένη κρυσταλλικότητα σε σχέση με τα δείγματα ανόργανου CdSe (βλ. §6.2.1 του Κεφαλαίου 6), καθώς οι κορυφές είναι οξείες με μικρό πλάτος και οι αντίστοιχες εντάσεις τους ιδιαίτερος υψηλές. Για το λόγο αυτό οι κορυφές που αντιστοιχούν στους υπόλοιπους προσανατολισμούς του κυβικού CdSe δεν είναι ορατές. Στην περίπτωση του συστήματος CdSe/Fc, η ένταση της (111) κορυφής μειώνεται σταδιακά όσο το δυναμικό απόθεσης του δείγματος είναι καθοδικότερο (στην κατεύθυνση -0.90→-1.10 V/SSE), ενώ στην περίπτωση του CdSe/FcCHO παρατηρείται το ακριβώς αντίθετο, δηλαδή η ένταση της κύριας κορυφής μειώνεται σταδιακά στην ανοδική κατεύθυνση των δυναμικών απόθεσης (-1.10 → -0.90 V/SSE). Τέλος, αν και η στοιχειακή ανάλυση EDS έδωσε υψηλή ατομική αναλογία σε Ti υποδεικνύοντας μικρού πάχους υμένια, όπως αναλυτικά αναφέρεται στην επόμενη υποενότητα (§7.4.2), οι κορυφές του υποστρώματος δεν είναι ορατές λόγω των ιδιαίτερα υψηλών παρατηρούμενων εντάσεων των κύριων κορυφών.

Στον Πίνακα 7.7 αναγράφονται για κάθε συναπόθεμα τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD και τα αποτελέσματα από την επίλυση της εξίσωσης Scherrer. Παρατηρείται ότι το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος για τα υβριδικά συστήματα CdSe/Fc και CdSe/FcCHO παραμένει σχετικά σταθερό, ανεξάρτητα από το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης, και κυμαίνεται μεταξύ ~28-32nm, δηλαδή σε λίγο μικρότερες τιμές σε σχέση με το ανόργανο CdSe (~38nm).



**Σχήμα 7.13:** Διαγράμματα XRD συναποθεμάτων **α)** CdSe/Fc και **β)** CdSe/FcCHO, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE).

**Πίνακας 7.7:** Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των D.C. υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO. Για κάθε απόθεμα αναγράφονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής, όπως επίσης, το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών.

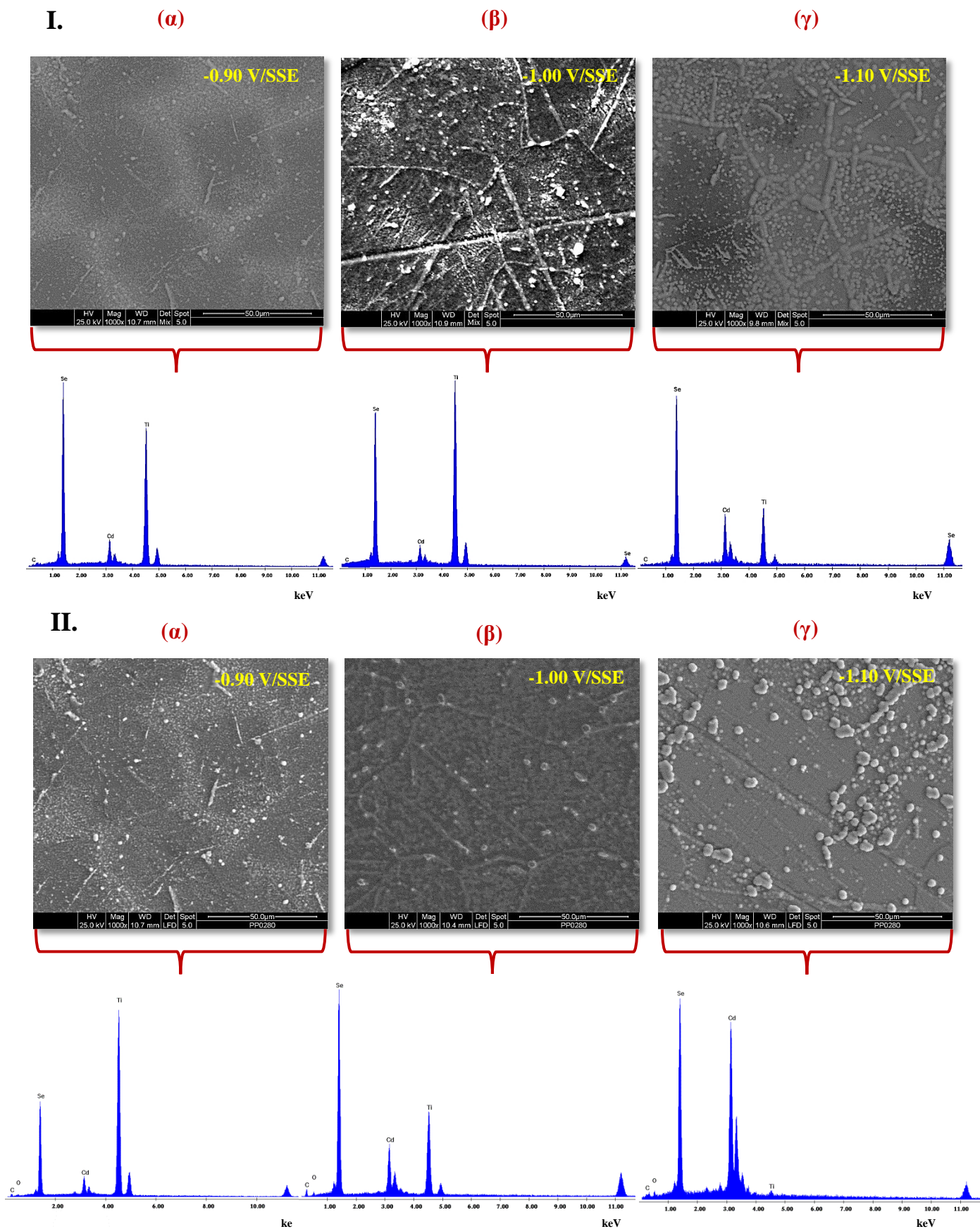
Σύστημα	Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	$2\theta_{(111)}$ (°)	$d_{(111)}$ (nm)	$I_{(111)}$ (α.μ.)	FWHM	Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών nm
CdSe/Fc	-0.90	25.176	0.353	31914	0.267	31
	-1.00	25.456	0.350	32815	0.300	28
	-1.10	25.164	0.354	9993	0.269	31
CdSe/FcCHO	-0.90	25.141	0.354	10068	0.291	29
	-1.00	25.426	0.350	20234	0.265	32
	-1.10	25.326	0.351	23385	0.264	32

#### 7.4.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση

Στις μικρογραφίες SEM του Σχήματος 7.13.I παρουσιάζεται η μορφολογία των συναποθεμάτων CdSe/Fc με τα αντίστοιχα φάσματα EDS (full frame ανάλυση). Παρατηρείται ότι, η παρουσία του Fc επιδρά στις επιφάνειες των υβριδικών υμενίων, καθώς, αν και διατηρούν την τυπική μορφολογία “cauliflower”, φαίνονται πιο λείες και συνεκτικές στο βάθος, χωρίς να είναι έντονα ορατά τα κενά μεταξύ των περατωτικών ορίων των κόκκων, όπως συνέβαινε στην περίπτωση του CdSe, και στην ανώτερη στιβάδα τους να είναι λιγότερο συμπαγείς, πιθανόν λόγω διαφόρων φαινομένων παρεμπόδισης της κρυστάλλωσης που συμβαίνουν κατά την προοδευτική αύξηση του πάχους του αποθέματος. Επιπλέον, τα συμπλέγματα κόκκων που δημιουργούνται είναι μικρότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα του ανόργανου ημιαγωγού. Τα επιφανειακά κονδυλοειδή εξογκώματα λευκότερου χρώματος, που είναι κυρίως ορατά στην περίπτωση του αποθέματος στα -1.00 V/SSE (Σχήμα 7.14.I.β), είναι πλούσια σε Se. Οι επιφάνειες φαίνονται να είναι μικρότερου πάχους συγκριτικά με τα ανόργανα υμένια, γεγονός που επιβεβαιώθηκε από τα υψηλά ποσοστά ατομικής αναλογίας σε Ti από την ανάλυση EDS. Μπορεί να υποθεθεί, ότι η προσρόφηση των οργανομεταλλικών ιόντων στην κάθοδο ενδέχεται να δρα με ένα τρόπο παρεμποδιστικό για την ανάπτυξη του CdSe, καταλήγοντας σε αποθέματα μικρότερου πάχους. Το φαινόμενο αυτό φαίνεται να περιορίζεται στο καθοδικότερο δυναμικό απόθεσης (-1.10 V/SSE), όπου η μικρογραφία του δείγματος θυμίζει περισσότερο την τυπική επιφάνεια του CdSe (Σχήμα 7.14.I.γ), οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης συμβάλλει στη διαφοροποίηση της επιφανειακής μορφολογίας των υβριδικών υμενίων.

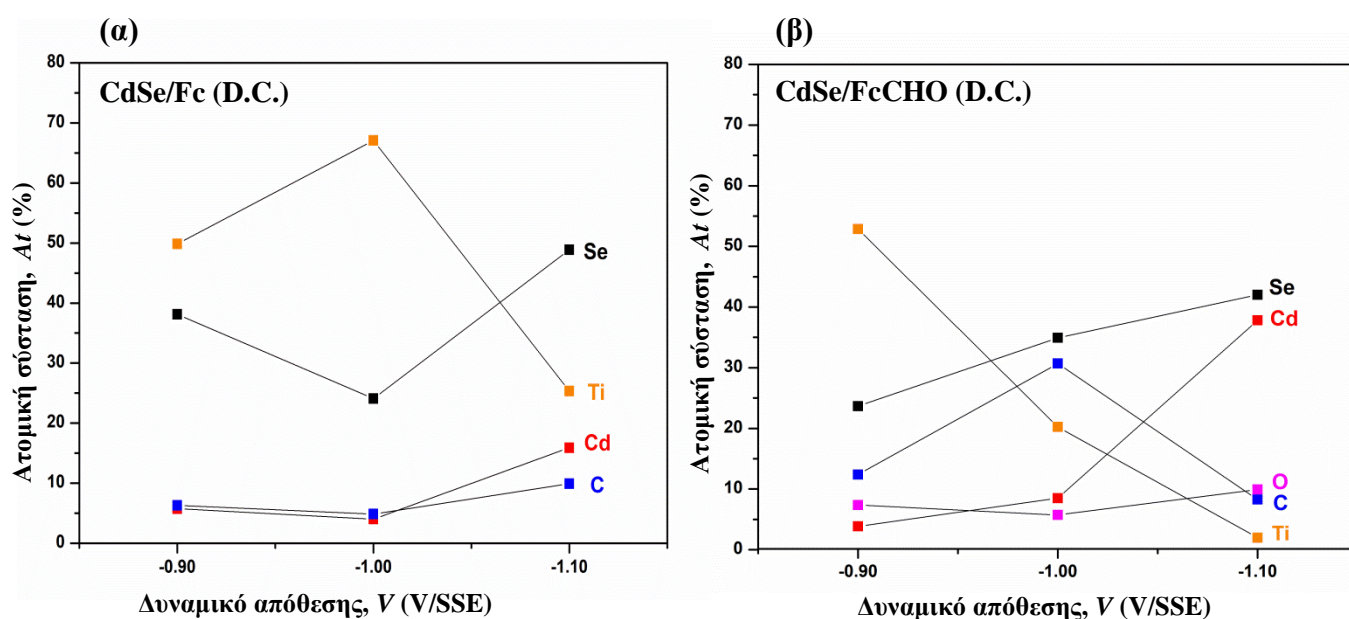
Τα συναποθέματα CdSe/FcCHO παρουσιάζουν αντίστοιχη μορφολογία με τα CdSe/Fc (Σχήμα 7.14.II). Επιβεβαιώνεται, και σε αυτή την περίπτωση, ο σχηματισμός αποθεμάτων μικρότερου πάχους, όπως υποδεικνύουν τα φάσματα EDS, όπου οι κορυφές του Ti είναι ιδιαίτερος υψηλές και μειώνονται μόνο στην περίπτωση του δείγματος με δυναμικό απόθεσης -1.10 V/SSE, του οποίου η επιφάνεια προσομοιάζει περισσότερο τις τυπικές στοιχειομετρικές επιφάνειες του CdSe (Σχήμα 7.14.II.γ).

Στον Πίνακα 7.8 αναγράφονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης όπως προέκυψαν από τα φάσματα EDS, όπως επίσης και ο λόγος Cd/Se, ο οποίος είναι ενδεικτικός της στοιχειομετρίας της διμεταλλικής ένωσης και της επίδρασης της παρουσίας των οργανομεταλλικών ενώσεων σε αυτή. Στο Σχήμα 7.15 παρουσιάζεται η γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων αυτών σε συνάρτηση του δυναμικού απόθεσης.



**Πίνακας 7.8:** Ατομική σύσταση συναποθεμάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS.

Σύστημα	Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	Cd (At%)	Se (At%)	Cd/Se	C (At%)	O (At%)	Ti (At%)
CdSe/Fc	-0.90	5.76	38.11	0.15	6.28	-	49.85
	-1.00	4.02	24.07	0.17	4.85	-	67.06
	-1.10	15.87	48.85	0.32	9.92	-	25.36
CdSe/FcCHO	-0.90	3.83	23.63	0.16	12.35	7.35	52.84
	-1.00	8.47	34.92	0.24	30.68	5.71	20.22
	-1.10	37.81	42.01	0.90	8.28	9.93	1.97

**Σχήμα 7.15:** Ατομική (EDS) σύσταση συναποθεμάτων **α)** CdSe/Fc και **β)** CdSe/FcCHO, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., σε συνάρτηση με το δυναμικό απόθεσης.

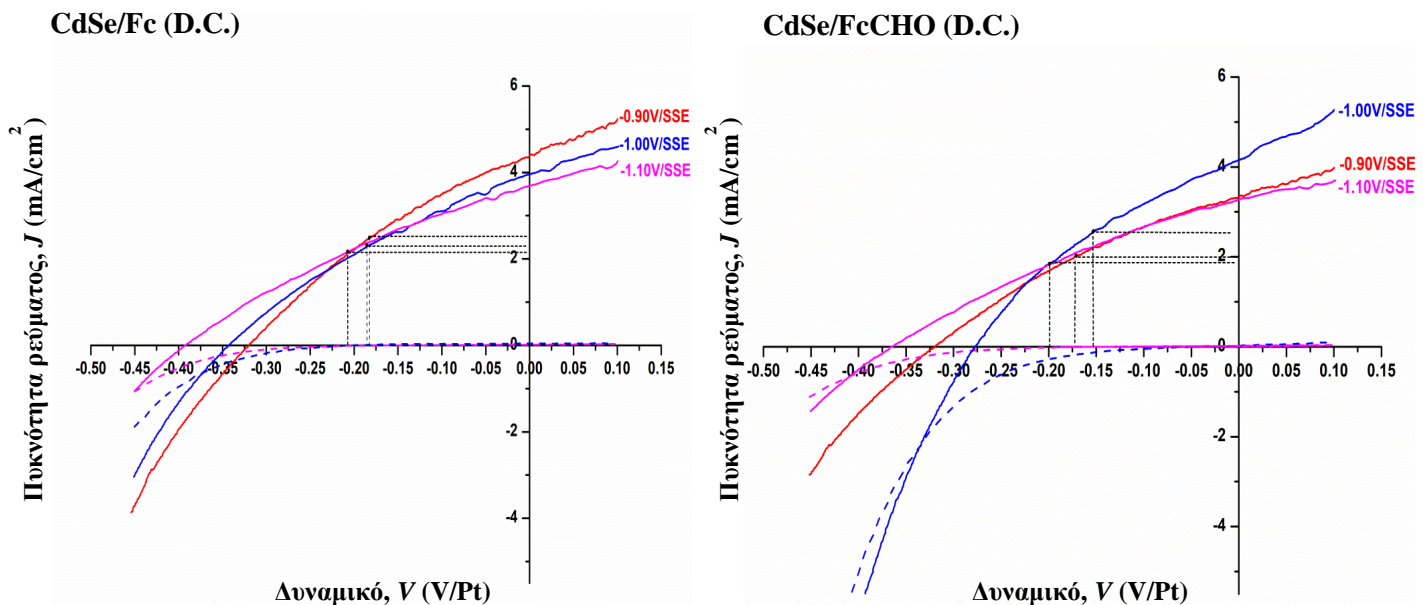
Σε όλα τα συστήματα CdSe/Fc και CdSe/FcCHO υπάρχει περίσσεια Se. Η παρουσία C στα αποθέματα, που είναι το κύριο στοιχείο των οργανομεταλλικών μορίων, υποδεικνύει την επιτυχή ανάπτυξη των υβριδικών συστημάτων. Στην περίπτωση των δειγμάτων CdSe/FcCHO η παρουσία οξυγόνου οφείλεται στο φορμύλιο της φερροκεναλδεΐδης. Σχεδόν όλα τα υμένια εμφανίζουν χαμηλή περιεκτικότητα Cd (με εξαίρεση το απόθεμα CdSe/FcCHO στα -1.10 V/SSE), γεγονός που ενισχύει την υπόθεση ότι κάποια από τα οργανομεταλλικά ιόντα προσροφώνται στην κάθοδο και ενδεχομένως είτε παρεμποδίζουν τα ιόντα Cd<sup>2+</sup> είτε καταλαμβάνουν θέσεις τους στο πλέγμα του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά η ατομική αναλογία του Cd. Η αναλογία Cd/Se βελτιώνεται στην περίπτωση των αποθεμάτων με δυναμικό απόθεσης στα -1.10 V/SSE, όπως άλλωστε μαρτυρούν και οι αντίστοιχες μικρογραφίες SEM, έχοντας ωστόσο απόκλιση από τη 1:1 στοιχειομετρική αναλογία του CdSe (ο λόγος  $\frac{At\%Cd}{At\%Se}$  είναι 0.36 και 0.90 για τα δείγματα

CdSe/Fc και CdSe/FcCHO στα -1.10 V/SSE, αντίστοιχα). Αξίζει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση των υβριδικών συστημάτων η απόλυτη στοιχειομετρία της διμεταλλικής ένωσης

είναι λογικό να μην είναι εφικτή, δεδομένης της επιτυχούς ανάπτυξης του υβριδίου και της συνύπαρξης των οργανικών και ανόργανων τμημάτων. Ωστόσο, οι αποκλίσεις αυτές πρέπει να βρίσκονται σε ένα επιθυμητό εύρος, ώστε να μη χάνει το σύστημα τον ημιαγωγίμο χαρακτήρα του και να μην υποβαθμίζονται οι ιδιότητές του. Στην περίπτωση των συστημάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO οι στοιχειομετρικές αποκλίσεις όλων των αποθεμάτων φαίνεται να έχουν ευνοήσει τη φωτοηλεκτροχημική τους απόκριση, όπως αναφέρεται στην παράγραφο που ακολουθεί (§7.4.3).

### 7.4.3 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης

Στο Σχήμα 7.16 απεικονίζονται οι καμπύλες πόλωσης των υβριδικών συστημάτων CdSe/Fc (Σχήμα 7.16.α) και CdSe/FcCHO (Σχήμα 7.16.β) υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$ . Οι τιμές των υπολογιζόμενων φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων ( $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$ , και  $\eta\%$ ) αναγράφονται στον Πίνακα 7.10. Για λόγους σύγκρισης, παρέχονται και τα δεδομένα για τους αντίστοιχους καθαρούς ανόργανους ημιαγωγούς.



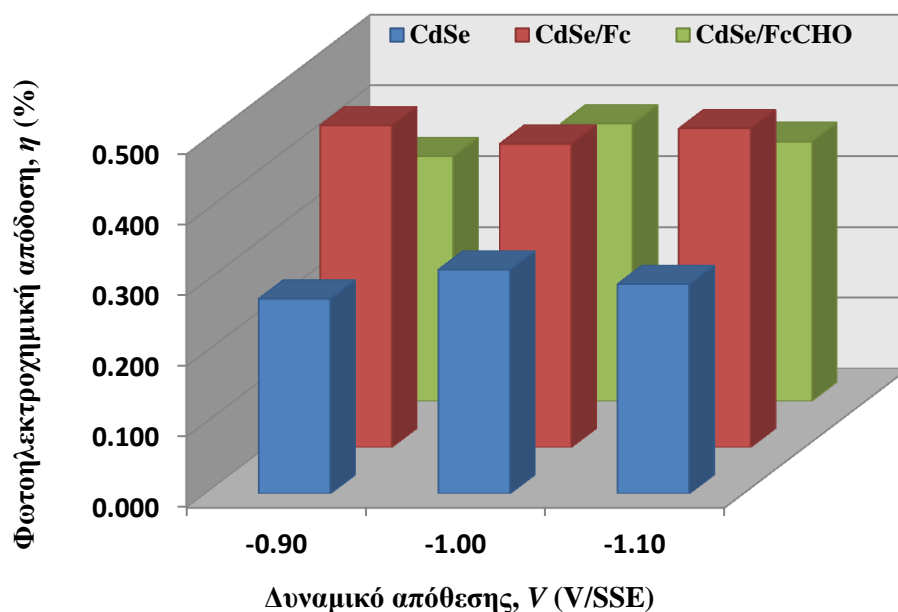
**Σχήμα 7.16:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC, ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό, των D.C. υβριδικών συναποθεμάτων α) CdSe/Fc και β) CdSe/FcCHO. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα  $5 \text{ mV/s}$ .

Διαπιστώθηκε ότι στην περίπτωση του CdSe/Fc υπάρχει σαφής βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης των αποθεμάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα ανόργανα, χωρίς σημαντικές διακυμάνσεις της απόδοσης ανάλογα με το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης (0.429-0.455%). Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα δείγματα CdSe/FcCHO (0.346-0.392%), εμφανίζοντας, ωστόσο, λίγο μικρότερες αποδόσεις σε σχέση με τα αποθέματα CdSe/Fc (βλ. Σχήμα 7.17).



**Πίνακας 7.9:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. Παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντίστοιχων D.C. ανόργανων αποθεμάτων για λόγους σύγκρισης.

Σύστημα	$V_{Απόθεσης}$ (V/SSE)	$V_{oc}$ (V, Pt)	$J_{sc}$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
CdSe	-0.90	-0.307	3.899	0.230	0.276
	-1.00	-0.412	2.160	0.356	0.317
	-1.10	-0.367	2.701	0.299	0.297
CdSe/Fc	-0.90	-0.320	4.397	0.324	0.455
	-1.00	-0.342	3.977	0.315	0.429
	-1.10	-0.393	3.692	0.311	0.451
CdSe/FcCHO	-0.90	-0.320	3.348	0.323	0.346
	-1.00	-0.278	4.152	0.340	0.392
	-1.10	-0.364	3.279	0.307	0.367



**Σχήμα 7.17:** Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των D.C. υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/Fc και CdTe/FcCHO σε σχέση με το δυναμικό απόθεσης. Συγκρίνονται με τις φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις των αντίστοιχων ανόργανων αποθεμάτων.

Γενικά, κατά την ακτινοβόληση ενός ημιαγωγού δημιουργούνται φωτοεπαγόμενα φορτία. Στην περίπτωση ενός *n*-τύπου ημιαγωγού, η συγκέντρωση των φορέων πλειονότητας (συγκέντρωση ηλεκτρονίων) δεν μεταβάλλεται σημαντικά. Ωστόσο, η συγκέντρωση των φορέων μειονότητας (συγκέντρωση οπών) αλλάζει σημαντικά, με την αλλαγή αυτή να αντικατοπτρίζεται στο παραγόμενο ρεύμα (το ανοδικό φωτόρρευμα αντιστοιχεί στο ρεύμα των φορέων μειονότητας). Η προσρόφηση ατόμων μια ξένης ουσίας στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού μπορεί να επηρεάσει δραστικά την ηλεκτρονιακή κατανομή εισάγοντας εξωγενείς

ενεργειακές στάθμες. Έτσι, τόσο η εισαγωγή φορέων πλειοψηφίας στην περίπτωση του CdSe ( $n$ -τύπου ημιαγωγός) από έναν δότη ηλεκτρονίων (Fc) προκαλώντας τη δημιουργία μιας στιβάδας συσσώρευσης φορέων, όσο και η απορρόφηση ηλεκτρονίων, από έναν αποδέκτη (FcCHO) δημιουργώντας οπές (στιβάδα εκκένωσης ή απογύμνωσης), συμβάλλουν στη μεταβολή και τη βελτίωση των φωτοηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών του CdSe.

Η αύξηση του  $J_{SC}$  προκαλεί ανάλογη μείωση της τιμής  $V_{OC}$ , και αντίστροφα. Οι τιμές της  $V_{OC}$  συνδέονται με την κάμψη των ζωνών στην επιφάνεια του ημιαγωγού λόγω συνθηκών περισσειας ή εξάντλησης φορέων (η στάθμη Fermi πρέπει να έχει σταθερή τιμή σε όλη την έκταση ενός κρυστάλλου σε ισορροπία, επομένως η κάμψη των ζωνών αντισταθμίζει αυτή την απαίτηση). Για το λόγο αυτό η  $V_{OC}$  μετατοπίζεται σε αρνητικότερες ή θετικότερες τιμές, ανάλογα με την κατεύθυνση της κάμψης των ζωνών.

Πρέπει να αναφερθεί ότι η παρουσία των οργανομεταλλικών ενώσεων συμβάλλει στη σχετική σταθερότητα που εμφανίζουν τα συγκεκριμένα υβριδικά συστήματα εντός του PEC, καθώς, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το Fc και τα παράγωγά του παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση σε διαβρωτικά μέσα όπως αλκάλια και οξέα. Επιπλέον, η παρατηρούμενη συνεκτική επιφάνεια χωρίς κενά μεταξύ των κοκοειδών σχηματισμών των υβριδικών υλικών συνεισέφερε στη μείωση του ρυθμού των επανασυνδέσεων ηλεκτρονίων και οπών που πραγματοποιείται στα περατωτικά τους όρια, και πολλές φορές είναι αιτία υποβάθμισης των ημιαγωγικών χαρακτηριστικών.

*Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε ότι επιτεύχθηκε η δημιουργία υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd με φουλερενικά και οργανομεταλλικά παράγωγα, με μια απλή μέθοδο ενός σταδίου, την ηλεκτρο-συναπόθεση. Ωστόσο, αν και τα υβρίδια αυτά εμφάνισαν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τους αντίστοιχους καθαρούς ανόργανους ημιαγωγούς, παρατηρείται ότι παρουσιάζουν μια οριακή δυνατότητα για τη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια, δεδομένου ότι συνολικά οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις δεν ξεπέρασαν το 0.5%. Η ανάγκη ανάπτυξης αποδοτικότερων και οικονομικών υβριδικών ημιαγωγών με τη μέθοδο της συναπόθεσης, σε συνδυασμό με τη δυσκολία που εμφάνισαν οι φουλερενικές και οργανομεταλλικές ενώσεις στη διάλυση τους στα υδατικά λουτρά, οδήγησαν στην αναζήτηση διαφόρων οργανικών, εμπορικά διαθέσιμων υδατοδιαλυτών αλάτων, ώστε να αποτελέσουν το οργανικό τμήμα των υβριδικών συστημάτων. Η ανάπτυξη υβριδικών υλικών με βάση τα χαλκογενή του Cd, παρουσία διαφόρων οργανικών αλάτων, αποτελεί το αντικείμενο μελέτης του κεφαλαίου που ακολουθεί (Κεφάλαιο 8).*

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 7

1. B. Fluegel, Y. Zhang, A. Mascarenhas, X. Huang, J. Li, *Electronic properties of hybrid organic-inorganic semiconductors*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **70** (2004) 205308-1–5.
2. C. Mitzithra, V. Kaniaris, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, *Development and study of new hybrid semiconducting systems involving Cd chalcogenide thin films coated by a fullerene derivative*, Mater. Lett. **65** (2011) 1651-1654.
3. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene*, Lett. to Nat. **318** (1985) 162–163.
4. W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Solid C60: a new form of carbon*, Nature. **347** (1990) 354–358.
5. M. Prato, M. Maggini, *Fulleropyrrolidines: A Family of Full-Fledged Fullerene Derivatives*, Acc. Chem. Res. **31** (1998) 519–526.
6. F. Wudl, *Fullerene materials*, J. Mater. Chem. **12** (2002) 1959–1963.
7. M. Nanjo, P.W. Cyr, K. Liu, E.H. Sargent, I. Manners, *Donor-acceptor C60-containing polyferrocenylsilanes: Synthesis, characterization, and applications in photodiode devices*, Adv. Funct. Mater. **18** (2008) 470–477.
8. K.Y.K. Man, H.L. Wong, W.K. Chan, C.Y. Kwong, A.B. Djurišić, *Efficient Photodetectors Fabricated from a Metal-Containing Conjugated Polymer by a Multilayer Deposition Process*, Chem. Mater. **16** (2004) 365–367.
9. A. Köhler, H.F. Wittmann, R.H. Friend, M.S. Khan, J. Lewis, *The photovoltaic effect in a platinum poly-yne*, Synth. Met. **67** (1994) 245–249.
10. J.F. Nierengarten, *Chemical modification of C60 for materials science applications*, New J. Chem. **28** (2004) 1177–1191.
11. R. Bakry, R.M. Vallant, M. Najam-UI-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C.W. Huck, G.K. Bonn, *Medical applications of fullerenes*, Int. J. Nanomedicine. **2** (2007) 639–649.
12. M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *Addition of Azomethine Ylides to C60: Synthesis, Characterization, and Functionalization of Fullerene Pyrrolidines*, J. Am. Chem. Soc. **115** (1993) 9798–9799.
13. B.I. Kharisov, O. V. Kharissova, M.J. Gomez, U.O. Mendez, *Recent advances in the synthesis, characterization, and applications of fulleropyrrolidines*, Ind. Eng. Chem. Res. **48** (2009) 545–571.
14. N. Martín, M. Altable, S. Filippone, A. Martín-Domenech, *New reactions in fullerene chemistry*, Synlett. (2007) 3077–3095.
15. K. Kordatos, T. Da Ros, S. Bosi, E. Vázquez, M. Bergamin, C. Cusan, F. Pellarini, V. Tomberli, B. Baiti, D. Pantarotto, V. Georgakilas, G. Spalluto, M. Prato, *Novel versatile fullerene synthons*, J. Org. Chem. **66** (2001) 4915–4920.
16. T.L. Makarova, *Electrical and optical properties of pristine and polymerized fullerenes*, Semiconductors. **35** (2001) 243–278.
17. S. Bosi, L. Feruglio, D. Milic, M. Prato, *Synthesis and Water Solubility of Novel Fullerene Bisadduct Derivatives*, European J. Org. Chem. **24** (2003) 4741–4747.
18. P. Allongue, R. Tenne, *Primary Reactions in the Photocorrosion of CdSe Through Photocapacitance Measurements*, J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 261–268.
19. E. Chountoules, C. Mitzithra, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, *“One-step electro-codeposition for developing new hybrid semiconductors,”* Mater. Lett. **93** (2013) 45–48.
20. C. Mitzithra, E. Chountoules, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, *Development of new CdTe based hybrid semiconducting layers produced in one step by electro-codeposition*, Semiconductors. **47** (2013) 1303–1307.
21. Κ.Δ. Δημάδης, Α.Κ. Κοκολάκης, *Οργανομεταλλική -Καταλυτική Χημεία*, Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα, (2015).
22. T.J. Kealy, P.L. Pauson, *A new type of organo-iron compound*, Nature. **168** (1951) 1039–1040.
23. A. Miller, J.A. Tebboth, F. Tremaine, *Dicyclopentadienyliron*, J. Chem. Soc. (1952) 632–635.
24. L. Fabbri, *The ferrocenium/ferrocene couple: a versatile redox switch*, ChemTexts. **6** (2020) 1–20.
25. F. Ding, S. Chen, H. Wang, *Computational study of ferrocene-based molecular frameworks with 2,5-diethynylpyridine as a chemical bridge*, Materials (Basel). **3** (2010) 2668–2683.
26. Z. Gao, F. Xie, M.S.M. Arshad, J.Y. Ying, *A disposable glucose biosensor based on diffusional mediator dispersed in nanoparticulate membrane on screen-printed carbon electrode*, NSTI - Nanotechnology Conf. Trade Show. **1** (2004) 209–212.
27. F. Dubar, J. Khalife, J. Brocard, D. Dive, C. Biot, *Ferroquine, an ingenious antimalarial drug: thoughts on the mechanism of action*, Molecules. **13** (2008) 2900–2907.
28. M.E. Welker, *Ferrocenes as building blocks in molecular rectifiers and diodes*, Molecules. **23** (2018) 1551-1–9.
29. D. Dorokhin, N. Tomczak, D.N. Reinhoudt, A.H. Velders, G.J. Vancso, *Ferrocene-coated CdSe/ZnS*

- quantum dots as electroactive nanoparticles hybrids*, Nanotechnology. **21** (2010) 285703–09.
30. X. Zhai, K. Li, F. Guan, N. Wang, M. Agievich, J. Duan, B. Hou, *Ultrasound-assisted synthesis of wear-resistant Zn-Ferrocene composite coatings with high anticorrosive properties in alkaline environments*, Surf. Coatings Technol. **356** (2018) 19–28.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

## ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΧΑΛΚΟΓΕΝΗ ΤΟΥ Cd ΚΑΙ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΡΟΣΘΕΤΑ

<b>8.1 Οργανικά άλατα εμπορικής προέλευσης ως πρόσθετα .....</b>	<b>181</b>
8.1.1 Χλωριούχος χολίνη .....	182
8.1.2 Όξινο L-γλουταμινικό νάτριο.....	182
8.1.3 Οξαλικό νάτριο .....	183
8.1.4 Σορβικό κάλιο .....	183
8.1.5 Όξινο L-τρυγικό νάτριο.....	184
<b>8.2 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd παρουσία επιλεγμένων οργανικών πρόσθετων .....</b>	<b>184</b>
<b>8.3 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd με επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα .....</b>	<b>187</b>
8.3.1 Κρυσταλλική δομή.....	187
8.3.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση.....	193
8.3.3 Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου.....	200
8.3.4 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης.....	203
<b>8.4 Επίδραση των παραμέτρων P.C. στις ιδιότητες λεπτών υμενίων CdSe που παρασκευάστηκαν παρουσία όξινου L-γλουταμινικού νατρίου .....</b>	<b>210</b>
8.4.1 Κρυσταλλική δομή.....	211
8.4.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση.....	213
8.4.3 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης.....	216
<b>Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 8 .....</b>	<b>220</b>

## 8.1 Οργανικά άλατα εμπορικής προέλευσης ως πρόσθετα

Στο προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 7) παρουσιάστηκε η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του καδμίου με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, εισάγοντας στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ταυτόχρονα με τα ανόργανα χημικά είδη και κατάλληλες οργανικές ουσίες, όπως ένα ημιδιαλυτό φουλερενικό άλας ή οργανομεταλλικές ενώσεις. Διαπιστώθηκε ότι τα οργανικά ιόντα μπορούν να συναποτεθούν με τα ανόργανα, δίνοντας υβριδικά συστήματα, τα οποία εμφανίζουν σχετικά βελτιωμένη ημιαγώγιμη συμπεριφορά, όπως για παράδειγμα αυξημένη φωτοαπόκριση στο PEC, σε σχέση με τους αντίστοιχους καθαρούς ανόργανους ημιαγωγούς.

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η προσπάθεια που έγινε να συνεχιστεί και να επεκταθεί η παραπάνω ερευνητική εργασία, χρησιμοποιώντας στη θέση των φουλερενικών και οργανομεταλλικών ενώσεων, χαμηλού κόστους και εμπορικώς διαθέσιμα υδατοδιαλυτά οργανικά άλατα, τα οποία λειτουργούν ως πρόσθετα.

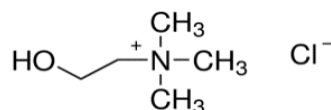
Έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση πρόσθετων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε μικρές συγκεντρώσεις, επιδρά σημαντικά στη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης και, κατά συνέπεια, στις φυσικοχημικές ιδιότητες των αποθεμάτων, όπως στη μορφολογία της επιφάνειάς τους, το μέγεθος των σχηματιζόμενων κόκκων (grain size), την κρυσταλλική τους δομή, την αντοχή σε διάβρωση και τη φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά. Η δραστηριότητα και η λειτουργία που θα έχει ένα οργανικό πρόσθετο κατά τη χρήση του στη διαδικασία της ηλεκτραπόθεσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο μόριό του, την παρουσία ακόρεστων δεσμών, αρωματικών δακτυλίων, τη στερεοχημική του δομή κ.α.<sup>1</sup>. Ο μηχανισμός δράσης των πρόσθετων, αποτέλεσε για δεκαετίες αντικείμενο συστηματικής επιστημονικής έρευνας παρόλα αυτά, για ορισμένα συστήματα παραμένει μέχρι και σήμερα αδιευκρίνιστος. Οι περισσότερες θεωρίες ερμηνείας συγκλίνουν στην άποψη ότι τα πρόσθετα προσροφώνται επάνω στην ενεργή μεταλλική επιφάνεια του υποστρώματος, όπου παρεμποδίζουν την ανάπτυξη του αποθέματος προς ορισμένους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς - είτε επικαλύπτοντας συγκεκριμένα ενεργά κέντρα της απόθεσης είτε δημιουργώντας σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα - ευνοώντας ταυτόχρονα την ανάπτυξη των περισσότερων κρυσταλλιτών σε άλλες κρυσταλλικές δομές<sup>2-4</sup>.

Κατά την ηλεκτραπόθεση των ημιαγώγιμων συστημάτων CdSe και CdTe έχουν χρησιμοποιηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες διάφορα πρόσθετα και συμπλοκοποιητικοί παράγοντες. Είναι γενικά αποδεκτό ότι με τη χρήση ενός κατάλληλου προσθέτου μπορεί να επιτευχθεί, ενδεχομένως, μετατόπιση του δυναμικού απόθεσης, βελτίωση του μεγέθους των κόκκων και έλεγχος της μορφολογίας της επιφάνειας, που θα έχουν άμεσες επιπτώσεις στην κρυσταλλική δομή και τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών αυτών. Για παράδειγμα, οι Wang et al. χρησιμοποίησαν κιτρικό νάτριο (sodium citrate) για την ηλεκτραπόθεση λεπτών υμενίων CdTe<sup>5</sup>. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του κιτρικού νατρίου οδήγησε στη δυνατότητα σύνθεσης CdTe τόσο *p*-τύπου αγωγιμότητας (σε χαμηλές συγκεντρώσεις του προσθέτου) όσο και *n*-τύπου (σε υψηλότερες συγκεντρώσεις) με σημαντικές μεταβολές στη φωτοβολταϊκή του απόδοση. Οι Dergacheva et al. εισήγαγαν λιγνοσουλφονικό νάτριο (sodium lignosulfonate) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό για τη σύνθεση υμενίων CdSe, με αποτέλεσμα τα ηλεκτραποθέματα, όταν χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοάνοδοι σε PEC, να εμφανίσουν αυξημένο φωτόρρεμα, σε σχέση με τα αντίστοιχα υμένια CdSe χωρίς πρόσθετο<sup>6</sup>.

Στο πλαίσιο που περιγράφηκε παραπάνω, επιλέχθηκαν πέντε οργανικά άλατα (χλωριούχος χολίνη, όξινο *L*-γλουταμινικό νάτριο, οξαλικό νάτριο, σορβικό κάλιο και όξινο *L*-τρυγικό νάτριο), τα οποία παρουσιάζουν διαφορές στο μόριο τους ως προς το μέγεθος, τις λειτουργικές ομάδες, τους ακόρεστους δεσμούς και τη συμμετρία τους. Κάθε ένα από αυτά τα άλατα προστέθηκε στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, προκειμένου να μελετηθεί, αν τελικά θα λειτουργήσει επιτυχώς ως πρόσθετο, εισάγοντας αταξίες στο πλέγμα των διμεταλλικών ενώσεων CdSe και CdTe, και πώς θα επιδράσει κυρίως στις ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών αυτών. Στις υποπαραγράφους που ακολουθούν, αναφέρονται τα βασικά χαρακτηριστικά των οργανικών αλάτων που επιλέχθηκαν.

### 8.1.1 Χλωριούχος χολίνη

Η **χλωριούχος χολίνη (choline chloride, ChCl)** είναι μια οργανική ένωση με μοριακό τύπο  $C_5H_{14}ClNO$ . Πρόκειται για μια διλειτουργική ένωση, καθώς περιέχει ένα τεταρτοταγές άλας αμμωνίου και μια αλκοολομάδα (Σχήμα 8.1). Είναι λευκό, υδατοδιαλυτό άλας, με μοριακό βάρος 139.62 g/mol και σημείο τήξης στους  $302^{\circ}C$ <sup>7</sup>. Βρίσκει εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων, ως πρόσθετο σε ζωικές τροφές, στη χημική βιομηχανία, την ιατρική και τη φαρμακευτική.



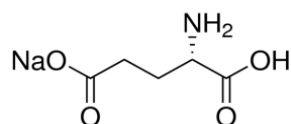
**Σχήμα 8.1:** Συντακτικός τύπος χλωριούχου χολίνης.

Επιπλέον, η χολίνη χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα ηλεκτροχημικών εφαρμογών όπως είναι η ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων και κραμάτων (π.χ. Ni-Sn, Cu, Zn κ.α.). Λόγω του χαμηλού της κόστους, της βιοαποικοδομησιμότητας και της μη τοξικότητάς της, η χλωριούχος χολίνη είναι το πιο διαδεδομένο συστατικό που χρησιμοποιείται στους βαθείς ευτηκτικούς διαλύτες (DESSs), οι οποίοι αποτελούν μια νέα κατηγορία διαλυτών, ανάλογων των ιοντικών υγρών, με προοπτική να αντικαταστήσουν τους κοινούς οργανικούς διαλύτες σε διάφορες εφαρμογές, όπως στην ηλεκτραπόθεση μετάλλων<sup>8-11</sup> ή την ηλεκτροστάλωση<sup>12</sup>. Συνήθως, συνδυάζεται με δότες δεσμών υδρογόνου, όπως καρβοξυλικά οξέα, γλυκόλες και αμίδια (π.χ. ουρία, αιθυλενογλυκόλη κ.α.)<sup>13</sup>, σχηματίζοντας ευτηκτικά μίγματα, τα οποία αξιοποιούνται στην ηλεκτροχημεία λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων τους, καθώς έχουν χαμηλή τάση ατμών, δεν είναι εύφλεκτα, δεν διαβρώνουν τα υποστρώματα και τις διατάξεις, παρουσιάζουν μεγαλύτερο εύρος δυναμικού σε σχέση με τα αντίστοιχα υδατικά διαλύματα, έχουν υψηλή θερμική σταθερότητα και ηλεκτρική αγωγιμότητα και εμφανίζουν υψηλή διαλυτότητα με μεταλλικά άλατα<sup>14</sup>.

### 8.1.2 Όξινο *L*-γλουταμινικό νάτριο

Το **όξινο γλουταμινικό νάτριο** ή **γλουταμινικό μονονάτριο (monosodium glutamate, MSG)** είναι το μονονατριούχο άλας του *L*-γλουταμινικού οξέος με χημικό τύπο  $C_5H_8NO_4Na$  (Σχήμα 8.2). Το *L*-γλουταμινικό οξύ είναι ένα δικαρβονικό α-αμινοξύ και ένα από τα 20 αμινοξέα που αποτελούν τις δομικές μονάδες των πρωτεϊνών, γνωστά ως «πρωτεϊνογόνα

αμινοξέα». Το MSG έχει μοριακό βάρος 191.10 g/mol, εμφάνιση λευκής κρυσταλλικής πούδρας, σημείο τήξης τους 232°C και το ισοηλεκτρικό του σημείο αντιστοιχεί σε  $pH=3.2$ <sup>15</sup> (υπενθυμίζεται ότι το pH εργασίας είναι 2.2). Αφθονεί στη φύση, ως ένα από τα κύρια συστατικά των πρωτεϊνών και πλήθους τροφίμων. Λόγω του ότι αποτελεί μέρος του ανθρώπινου οργανισμού, έρευνες των ιδιοτήτων του μπορούν να βρεθούν στον τομέα της φαρμακοβιομηχανίας, βιολογίας και βιοχημείας. Επιπλέον, εξαιτίας της βελτιωτικής δράσης του στη γεύση, συχνά χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στη βιομηχανία τροφίμων (food additive).

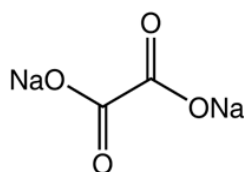


**Σχήμα 8.2:** Συντακτικός τύπος MSG.

Σε σχέση με τον κλάδο της ηλεκτροχημείας, είναι γνωστό ότι το MSG έχει χρησιμοποιηθεί ως συμπλοκοποιητικός παράγοντας ή πρόσθετο σε ηλεκτολυτικά λουτρά επιμετάλλωσης, για παράδειγμα για την απόθεση Ni<sup>16</sup>, Cu<sup>17</sup>, Zn<sup>18,19</sup> και κράματος Cu-Zn<sup>20</sup>, επιδρώντας στην επιφανειακή μορφολογία, τη δομή και τη μικροσκληρότητα των ηλεκτροθεμάτων. Επιπλέον, έχει χρησιμοποιηθεί ως συστατικό μέρος τροποποιημένων ηλεκτροδίων άνθρακα (π.χ. PGA/CNTPE<sup>i</sup>, AuNP-PGA/SWCNT<sup>ii</sup>)<sup>21,22</sup> για την ανάπτυξη αισθητήρων ανίχνευσης οργανικών ουσιών, όπως διάφορα αμινοξέα ή συστατικά αναλγητικών φαρμάκων (π.χ. της ακεταμινοφαίνης, γνωστής και ως παρακεταμόλης<sup>22</sup>).

### 8.1.3 Οξαλικό νάτριο

Το **οξαλικό νάτριο** ή **οξαλικό δινάτριο (disodium oxalate)** είναι το άλας νατρίου του οξαλικού οξέος με χημικό τύπο Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, μοριακό βάρος 134.00 g/mol, σημείο τήξης στους 260°C. Είναι υδατοδιαλυτό, και, όπως όλα τα οξαλικά άλατα, είναι τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό.



**Σχήμα 8.3:** Συντακτικός τύπος οξαλικού νατρίου.

Τα οξαλικά ιόντα έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί ως συμπλοκοποιητικοί παράγοντες για την ηλεκτροπόθεση τόσο μετάλλων, όπως για παράδειγμα Cu<sup>23</sup>, Zn<sup>24</sup>, όσο και διμεταλλικών ενώσεων, όπως το SnSe<sup>25</sup>.

### 8.1.4 Σορβικό κάλιο

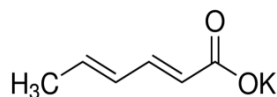
Το **σορβικό κάλιο (potassium sorbate)** είναι ένα άλας του καλίου του σορβικού οξέος με χημικό τύπο C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>KO<sub>2</sub>, μοριακό βάρος 150.22 g/mol και σημείο τήξης στους 270°C. Το

<sup>i</sup> PGA/CNTPE: PGA/Carbon Paste Electrode (CPE) με ενσωματωμένα CNTs.

<sup>ii</sup> PGA/SWCNT: PGA/Single-walled CNTs



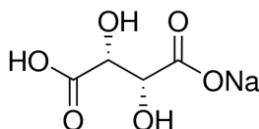
σορβικό κάλιο είναι συντηρητικό και αντιμικροβιακός παράγοντας για τρόφιμα, καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα. Έχει τη μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης, είναι ευδιάλυτο στο νερό και παράγεται από την εξουδετέρωση υδροξειδίου του καλίου με σορβικό οξύ<sup>26</sup>. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως αναστολέας της διάβρωσης μετάλλων, όπως για παράδειγμα του Cu<sup>27</sup>.



Σχήμα 8.4: Συντακτικός τύπος σορβικού καλίου.

### 8.1.5 Όξινο L-τρογικό νάτριο

Το όξινο L-τρογικό νάτριο (**monosodium hydrogentartrate**) είναι ένα άλας του νατρίου και του τρογικού οξέος με χημικό τύπο C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>6</sub>, μοριακό βάρος 172.07 g/mol και σημείο τήξης στους 253°C. Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στη βιομηχανία τροφίμων για τη ρύθμιση της οξύτητας, γνωστό με τον αριθμό E335. Στην αναλυτική χημεία χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο για τον προσδιορισμό των αμμωνιακών κατιόντων, τα οποία δεσμεύει δίνοντας λευκό ίζημα.



Σχήμα 8.5: Συντακτικός τύπος όξινου L-τρογικού νατρίου.

Γενικά, τα τρογικά άλατα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συμπλεκτικά μέσα (ή πρόσθετα), ιδιαίτερα προς μεταλλικά ιόντα, τα οποία υπόκεινται εύκολα σε υδρόλυση. Συγκεκριμένα, τρογικά άλατα έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετα για την ηλεκτραπόθεση Cu<sup>28</sup> και κραμάτων του (π.χ. Cu-Ni<sup>29</sup>, Cu-Sn<sup>30</sup>, και Cu-Co<sup>31</sup>), όπως και για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiS<sub>2</sub><sup>32</sup> για φωτοηλεκτροχημικές εφαρμογές.

## 8.2 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd παρουσία επιλεγμένων οργανικών πρόσθετων

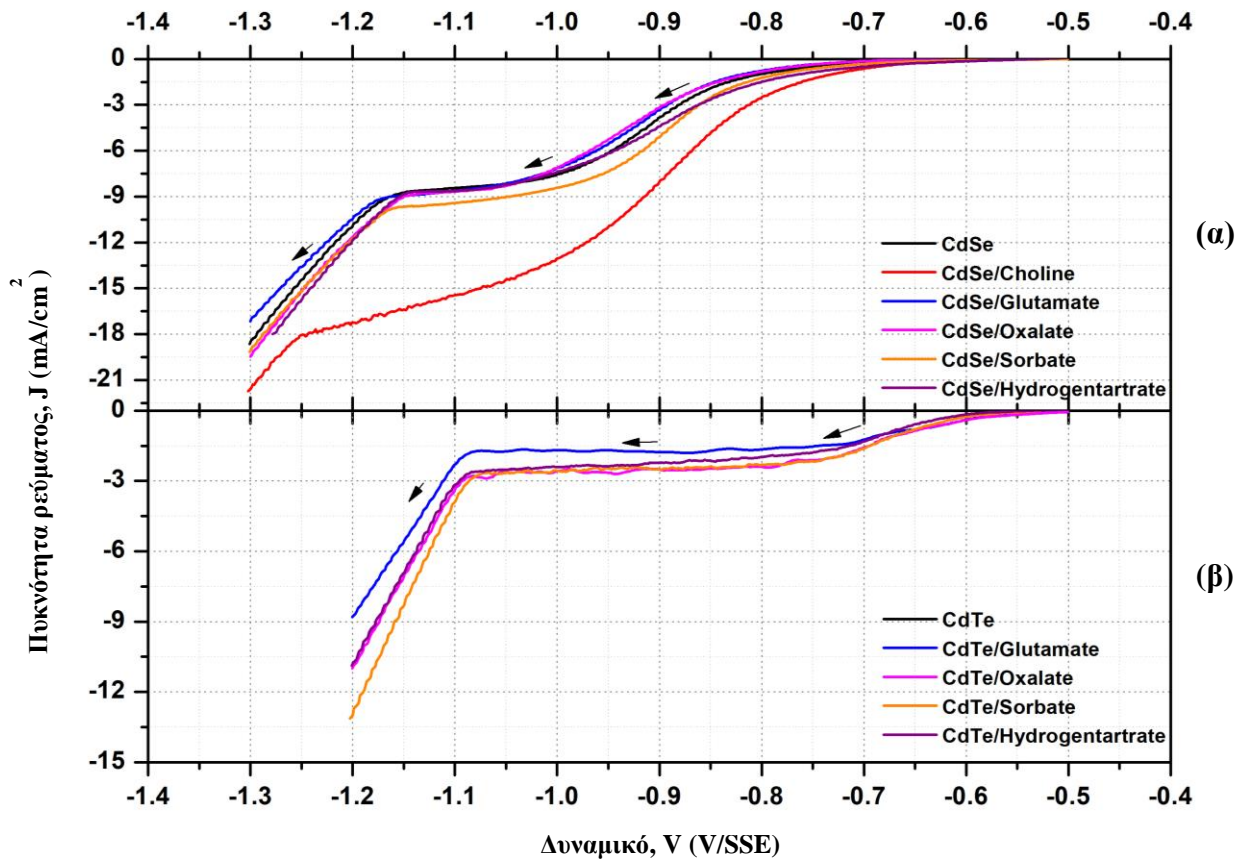
Για τη σύνθεση ημιαγωγικών συστημάτων χαλκογενών του Cd παρουσία οργανικών αλάτων πραγματοποιήθηκαν καθοδικές ηλεκτραποθέσεις πάνω σε ηλεκτρόδια Ti σε καθεστώς D.C., διατηρώντας τη σύσταση των ηλεκτρολυτικών λουτρών ίδια με την αντίστοιχη για τους καθαρούς ανόργανους ημιαγωγούς (CdSe και CdTe, βλ. αναλυτικά §6.1 του Κεφαλαίου 6), με τη διαφορά ότι προστέθηκε ένα από τα πρόσθετα - που αναφέρθηκαν παραπάνω - κάθε φορά, σε συγκέντρωση 2·10<sup>-3</sup> M. Η συγκέντρωση των προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν διατηρήθηκε σταθερή σε όλες τις ηλεκτραποθέσεις, προκειμένου να

μελετηθεί η επίδρασή των διαφορετικών μορίων των επιλεγμένων οργανικών αλάτων στις ιδιότητες του αποθέματος, χωρίς να επιδρά ο παράγοντας της συγκέντρωσής σε αυτές. Το σύνολο των αποθέσεων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία  $85 \pm 1^\circ\text{C}$  και pH με τιμή 2.2, με ταχύτητα περιστροφής της καθόδου ρυθμισμένη στα 500 rpm. Τα συστήματα που αναπτύχθηκαν και ο συμβολισμός, με τον οποίο αναφέρονται στο κείμενο, παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 8.1. Σημειώνεται ότι, λόγω των αρνητικών αποτελεσμάτων που παρατηρήθηκαν στη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά των αποθεμάτων CdSe με την προσθήκη της χλωριούχου χολίνης (βλ. §8.3), το συγκεκριμένο πρόσθετο δεν αξιοποιήθηκε περαιτέρω για την ανάπτυξη αποθεμάτων με βάση το CdTe.

**Πίνακας 8.1:** Συστήματα με βάση τα χαλκογενή του Cd και οργανικά πρόσθετα.

Πρόσθετο οργανικό άλας	Συμβολισμός συστήματος CdSe/οργανικό πρόσθετο	Συμβολισμός συστήματος CdTe/οργανικό πρόσθετο
Χλωριούχος χολίνη	CdSe/Choline	-
Όξινο L-γλουταμινικό νάτριο	CdSe/Glutamate	CdTe/Glutamate
Οξαλικό νάτριο	CdSe/Oxalate	CdTe/Oxalate
Σορβικό κάλιο	CdSe/Sorbate	CdTe/Sorbate
Όξινο L-τρυγικό νάτριο	CdSe/Hydrogentartrate	CdTe/Hydrogentartrate

Στο Σχήμα 8.6 παρουσιάζονται τα καθοδικά βολταμμογραφήματα (εύρος σάρωσης δυναμικού από  $-0.50$  έως  $-1.30$  V/SSE και ταχύτητα σάρωσης  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) που προέκυψαν για όλα τα λουτρά ηλεκτρόλυσης. Επιπλέον, παρατίθενται τα αντίστοιχα καθοδικά βολταμμογραφήματα του καθαρού CdSe και CdTe για λόγους σύγκρισης. Παρατηρείται ότι η ηλεκτρολυτική συμπεριφορά δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία των προσθέτων, καθώς όλα τα καθοδικά βολταμμογραφήματα σχεδόν συμπίπτουν με το αντίστοιχο του καθαρού ανόργανου ημιαγωγού, τόσο στην περίπτωση του CdSe όσο και σε αυτή του CdTe. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το λουτρό ηλεκτρόλυσης του συστήματος CdSe/Hydrogentartrate, όπου το πλατώ διάχυσης, αν και εμφανίζεται στο ίδιο εύρος δυναμικών, είναι λιγότερο σαφές, καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό, με αποτέλεσμα να μην είναι απόλυτα ξεκάθαρη η αποκατάσταση της οριακής τιμής διάχυσης. Έτσι, με βάση τις καμπύλες πόλωσης του CdSe (Σχήμα 8.1.α), για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, το οριακό επίπεδο διάχυσης ξεκινά μετά τα  $-0.90\text{V/SSE}$  και διατηρείται μέχρι τα  $-1.15\text{V/SSE}$ , στα όρια μιας περιοχής μεγέθους περίπου  $250\text{mV}$ , ενώ σύμφωνα με τις καμπύλες πόλωσης των συστημάτων με βάση το CdTe (Σχήμα 8.1.β), παρατηρείται ότι το πλατώ λόγω διάχυσης ξεκινάει στα  $-0.70\text{V/SSE}$  και εκτείνεται σε ένα εύρος περίπου  $400\text{mV}$ , έως τα  $-1.10\text{V/SSE}$ , όπως και στην περίπτωση του ανόργανου CdTe.



**Σχήμα 8.6:** Καθοδικά βολταμμογραφήματα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (500rpm) στα διαλύματα εργασίας ( $pH=2.2$ ,  $\theta=85\pm 1^\circ C$ ) για τις αποθέσεις **α)** CdSe και **β)** CdTe, παρουσία διαφορετικών οργανικών αλάτων [συγκεκριμένα τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν χλωριούχος χολίνη (Choline), όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (Glutamate), οξαλικό νάτριο (Oxalate), σορβικό κάλιο (Sorbate) και όξινο L-τρυγικό νάτριο (Hydrogentartrate)] με ταχύτητα σάρωσης  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Επιπλέον, δίνονται τα καθοδικά βολταμμογραφήματα για την απόθεση καθαρού CdSe και CdTe, για λόγους σύγκρισης.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, για όλα τα συστήματα με βάση τα χαλκογενή του Cd και οργανικά πρόσθετα, εφαρμόστηκαν δυναμικά απόθεσης από  $-0.90\text{ V/SSE}$  έως  $-1.10\text{ V/SSE}$ . Τα συναποθέματα παρήχθησαν τυπικά με συνολική διέλευση φορτίου 6-8 C έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η λήψη υμενίων πάχους 3-5  $\mu\text{m}$ , κατά προσέγγιση. Το συνολικό φορτίο απόθεσης μετρήθηκε κουλομετρικά και, προκειμένου να επιτευχθεί η διέλευση του απαιτούμενου φορτίου, ο χρόνος απόθεσης καθορίστηκε σύμφωνα με τη μετρούμενη ένταση του ρεύματος, για την περίπτωση των συστημάτων CdSe στα 30min, ενώ για την περίπτωση εκείνων του CdTe στα 60 min. Η σύσταση των ηλεκτρολυτικών λουτρών και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης για την παρασκευή των D.C. αποθεμάτων CdSe/οργανικό πρόσθετο και CdTe/οργανικό πρόσθετο παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.2.

**Πίνακας 8.2:** Πειραματικές συνθήκες ηλεκτραπόθεσης για την ανάπτυξη αποθεμάτων CdSe και CdTe παρουσία εμπορικών διαθέσιμων οργανικών αλάτων, σε καθεστώς D.C.

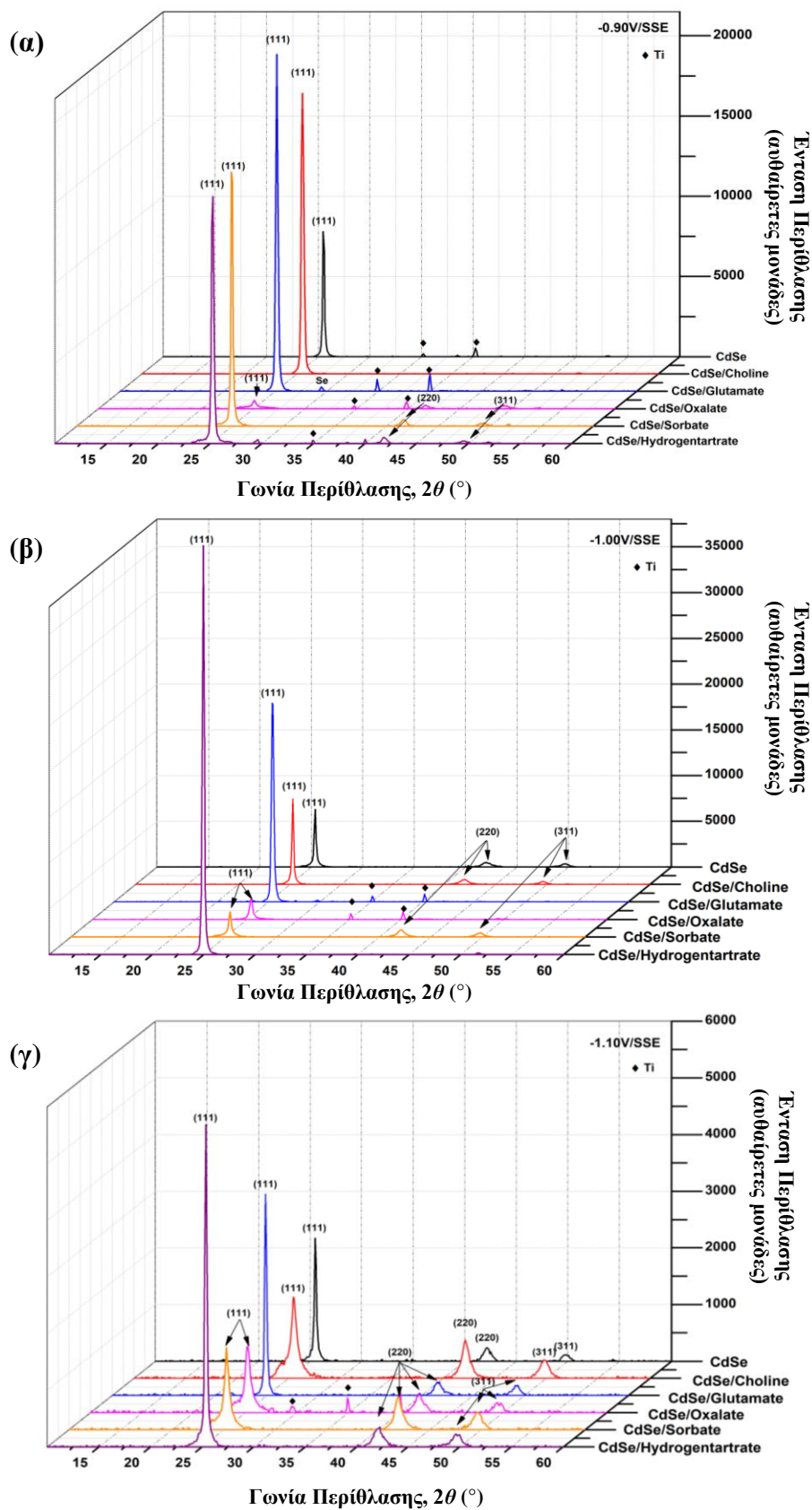
Σύσταση Ηλεκτρολύτη				Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
CdSe/οργανικό πρόσθετο		CdTe/οργανικό πρόσθετο			
CdSO <sub>4</sub>	0.2 M	CdSO <sub>4</sub>	0.2 M	Περιστροφή Καθόδου	500rpm
				pH	2.2
				Θερμοκρασία	85±1°C
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	2·10 <sup>-3</sup> M	TeO <sub>2</sub>	0.5·10 <sup>-3</sup> M	Τύπος Ρεύματος	D.C.
				Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE)	-0.90, -1.00, και -1.10 V
Οργανικό πρόσθετο	2·10 <sup>-3</sup> M	Οργανικό πρόσθετο	2·10 <sup>-3</sup> M	Ηλεκτρικό Φορτίο	6-8 C

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού και των φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων για τα εν λόγω συστήματα παρουσιάζονται αναλυτικά στην §8.3, που ακολουθεί.

### 8.3 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd με επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα

#### 8.3.1 Κρυσταλλική δομή

Στο Σχήμα 8.7 εμφανίζονται τα διαγράμματα XRD των συστημάτων CdSe που ηλεκτραποτέθηκαν, παρουσία διαφορετικών οργανικών πρόσθετων, σε τιμές δυναμικού απόθεσης -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE. Επιπλέον, παρατίθενται τα ακτινοδιαγράμματα του ανόργανου CdSe για λόγους σύγκρισης. Παρατηρείται ότι όλα τα συστήματα, ανεξάρτητα από το πρόσθετο που χρησιμοποιήθηκε και το δυναμικό απόθεσης που εφαρμόστηκε, κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα με (111) προτιμώμενο προσανατολισμό, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του ανόργανου CdSe (τα κρυσταλλικά επίπεδα (*hkl*) που σημειώνονται στο διάγραμμα αντιστοιχούν στις γραμμές περίθλασης της κυβικής δομής). Ωστόσο, το είδος των οργανικών ιόντων κατά την ηλεκτραπόθεση φαίνεται να επηρεάζει την κρυσταλλική δομή των αποθεμάτων, καθώς υπάρχουν διαφοροποιήσεις ως προς την ένταση και το πλάτος της κύριας κορυφής κάθε συστήματος. Ταυτόχρονα, οι εντάσεις των κορυφών περίθλασης μεταβάλλονται σημαντικά ανάλογα και με το δυναμικό απόθεσης που εφαρμόστηκε. Συγκεκριμένα, οι εντάσεις των κύριων κορυφών για όλα τα υμένια που αποτέθηκαν στα -1.10 V/SSE, είναι εμφανώς μικρότερες, υποδεικνύοντας ότι το καλύτερο επίπεδο κρυστάλλωσης επιτυγχάνεται στο ανοδικότερο άκρο του πλατώ διάχυσης (-0.90 V/SSE), σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα που πρόέκυψαν και για το καθαρό ανόργανο CdSe.



**Σχήμα 8.7:** Διαγράμματα XRD υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για δυναμικό απόθεσης **a)**  $-0.90$ , **β)**  $-1.00$  και **γ)**  $-1.10$  V/SSE.

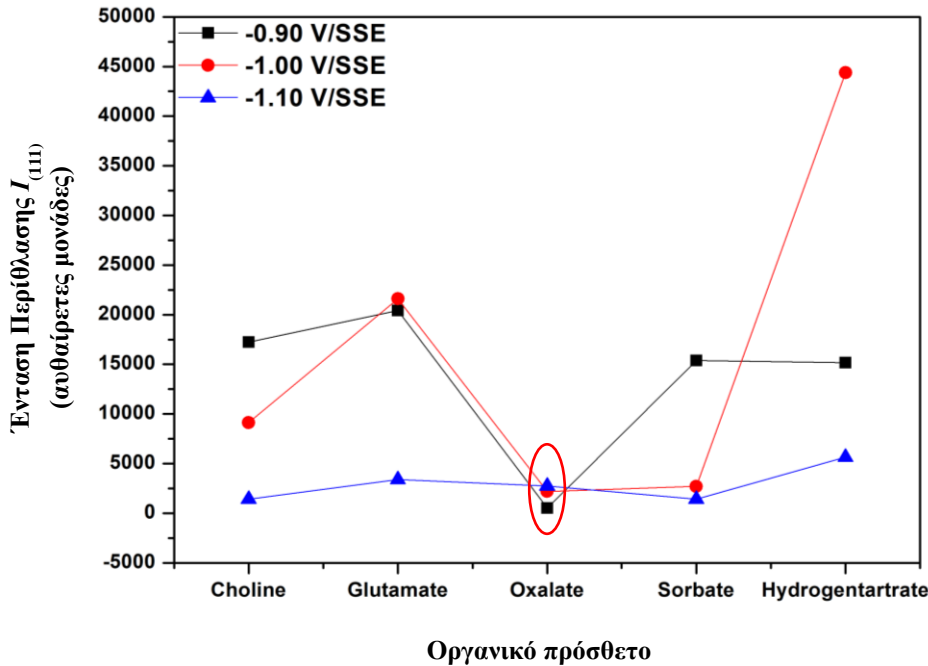
**Πίνακας 8.3:** Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των D.C. υβριδικών συστημάτων CdSe/οργανικό πρόσθετο. Για κάθε απόθεμα αναγράφονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής, όπως επίσης, το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Παρατίθενται οι αντίστοιχες τιμές για τα ανόργανα D.C. αποθέματα CdSe, για λόγους σύγκρισης.

Δυναμικό Απόθεσης συστήματος (V/SSE)	Οργανικό Πρόσθετο	$2\theta_{(111)}$ (°)	$d_{(111)}$ (nm)	$I_{(111)}$ (α.μ.)	FWHM	Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών (nm)
-0.90	-	25.490	0.349	7501	0.231	37
	Choline	25.572	0.348	17228	0.308	28
	Glutamate	25.171	0.354	20431	0.280	33
	Oxalate	25.083	0.355	517	0.497	17
	Sorbate	25.042	0.355	15383	0.238	36
	Hydrogentartrate	25.253	0.352	15180	0.265	32
-1.00	-	25.360	0.351	6186	0.213	40
	Choline	25.269	0.352	9135	0.209	41
	Glutamate	25.447	0.35	21601	0.280	30
	Oxalate	25.210	0.353	2192	0.374	22
	Sorbate	25.457	0.35	2712	0.300	28
	Hydrogentartrate	24.964	0.356	44381	0.229	37
-1.10	-	25.480	0.349	2079	0.244	35
	Choline	25.493	0.349	1425	0.657	13
	Glutamate	24.873	0.358	3410	0.224	38
	Oxalate	24.946	0.357	2748	0.642	13
	Sorbate	25.278	0.352	1409	0.519	16
	Hydrogentartrate	25.366	0.351	5645	0.235	36

Αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD αναγράφονται στον Πίνακα 8.3. Από τους υπολογισμούς που έγιναν με την επίλυση της εξίσωσης Scherrer, προκύπτει ότι το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών μεταβάλλεται, ως ένα βαθμό, με την προσθήκη των οργανικών αλάτων. Γενικά, φαίνεται η παρουσία των πρόσθετων να οδηγεί σε αποθέματα με σχετικά μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών ή αντίστοιχο με εκείνο των ανόργανων αποθεμάτων CdSe. Τα αποθέματα CdSe/Oxalate είναι τα μικροκρυσταλλικότερα (13-22 nm), ενώ τα συστήματα CdSe/Glutamate (30-38 nm) και CdSe/Hydrogentartrate (32-37nm) εμφανίζουν τους μεγαλύτερους κρυσταλλίτες και αντίστοιχους με το ανόργανο CdSe (~38 nm). Αναφέρεται, βέβαια, ότι η μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών που παρατηρείται δεν μπορεί να θεωρηθεί ιδιαίτερως σημαντική, ώστε να επηρεάσει καθοριστικά τις ιδιότητες του αποθέματος.

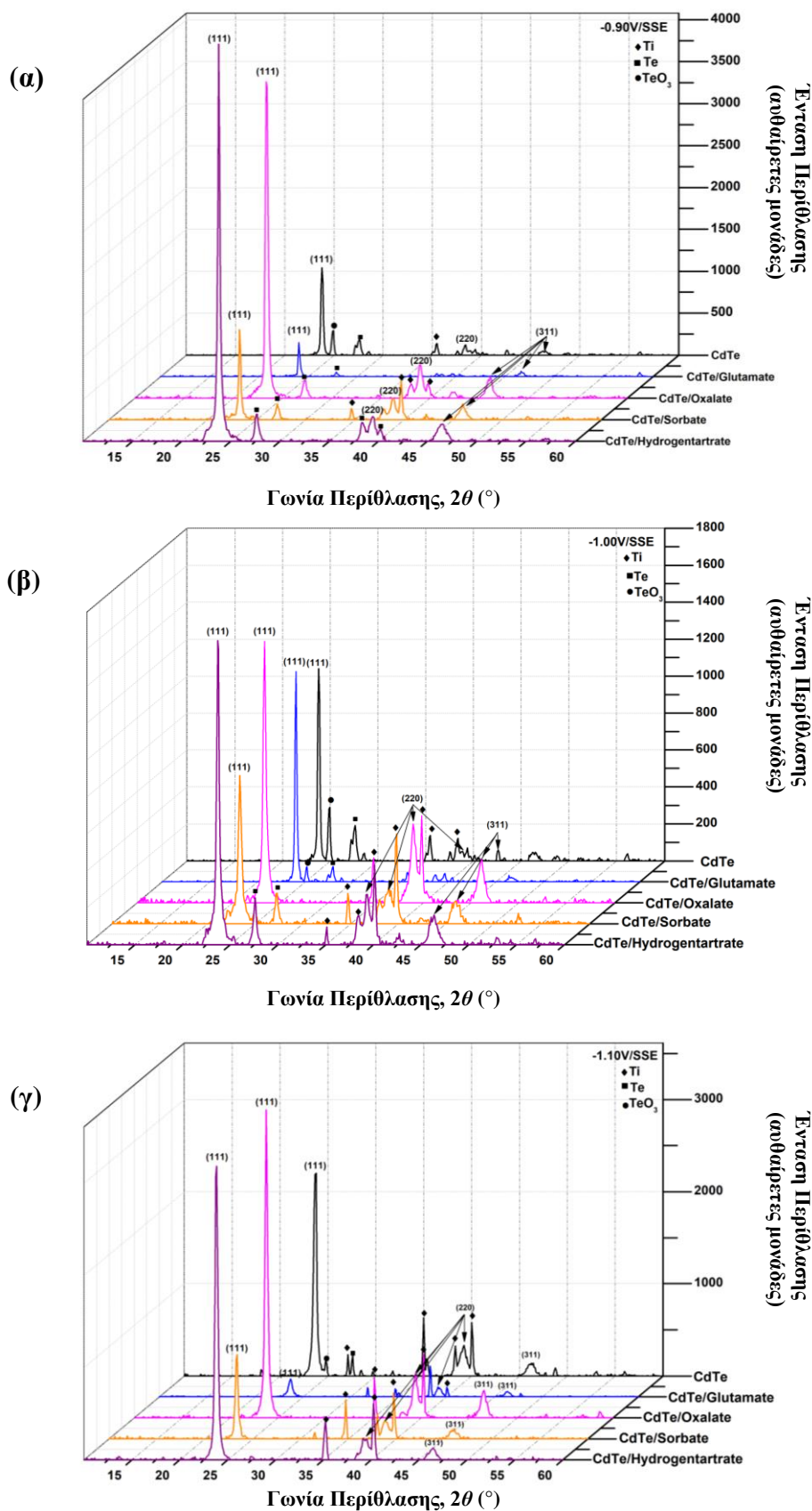
Στο Σχήμα 8.8 παρουσιάζεται η ένταση της (111) κύριας κορυφής του κυβικού CdSe σε συνάρτηση με το οργανικό άλας που προστέθηκε στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, για κάθε τιμή του δυναμικού απόθεσης. Η αξιολόγηση του συγκεκριμένου διαγράμματος επιβεβαιώνει το συμπέρασμα ότι η χαμηλότερη κρυσταλλικότητα των αποθεμάτων επιτυγχάνεται, όταν εφαρμόζεται δυναμικό απόθεσης -1.10 V/SSE. Ωστόσο, για την περίπτωση του συστήματος CdSe/Oxalate, η μείωση της έντασης της (111) κορυφής παρατηρείται ανεξάρτητα από την τιμή του δυναμικού απόθεσης. Στα φάσματα περίθλασης των συστημάτων CdSe/Oxalate, η έλλειψη ισχυρής περίθλασης στα (111) επίπεδα αποκαλύπτει, μέσα από τον 'θόρυβο'

υποβάθρου (background), μικρές ενδείξεις εξαγωγικής διεύθετησης των κρυσταλλιτών, που υποδεικνύουν τη λήψη μικτής κρυσταλλικής δομής, καθώς, όπως φαίνεται, η παρουσία των οξαλικών ειδών δεν ευνοεί απόλυτα την κυβική δομή. Τελικά, το καλύτερο επίπεδο κρυστάλλωσης εμφανίζουν τα συστήματα CdSe/Glutamate και CdSe/Hydrogentartrate στα ανοδικότερα δυναμικά.



**Σχήμα 8.8:** Ένταση της κορυφής (111) από τα διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE), σε σχέση με το οργανικό πρόσθετο που περιείχε το ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Τα διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων CdTe με οργανικά πρόσθετα παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.9, όπως, επίσης και τα διαγράμματα του καθαρού ανόργανου CdTe, για λόγους σύγκρισης. Όλα τα συστήματα, όπως και στην περίπτωση του CdSe, κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα με ισχυρό (111) προτιμώμενο προσανατολισμό στα κρυσταλλικά επίπεδα, τα οποία σημειώνονται επάνω στο σχήμα. Παρατηρείται ότι, ανεξάρτητα από το δυναμικό απόθεσης, η παρουσία των οξαλικών και των τρυγικών ιόντων, ενισχύει την κρυσταλλικότητα των ηλεκτραποτιθέμενων υμενίων σε σχέση με τα αντίστοιχα ανόργανα. Αντίθετα, η παρουσία των γλουταμινικών και των σορβικών ιόντων φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά την κρυσταλλικότητα των αποθεμάτων. Τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται από το Σχήμα 8.10, όπου εμφανίζεται η ένταση της (111) κύριας κορυφής του κυβικού CdTe σε συνάρτηση με το οργανικό άλας που προστέθηκε στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, για κάθε τιμή του δυναμικού απόθεσης. Επισημαίνεται ότι η επίδραση της παρουσίας των οξαλικών ιόντων στην κρυσταλλικότητα του CdTe είναι αντίθετη σε σχέση με την επίδραση που έχει στα αποθέματα του CdSe, καθώς στα αποθέματα CdTe τείνουν να ευνοήσουν την ανάπτυξη της κυβικής δομής

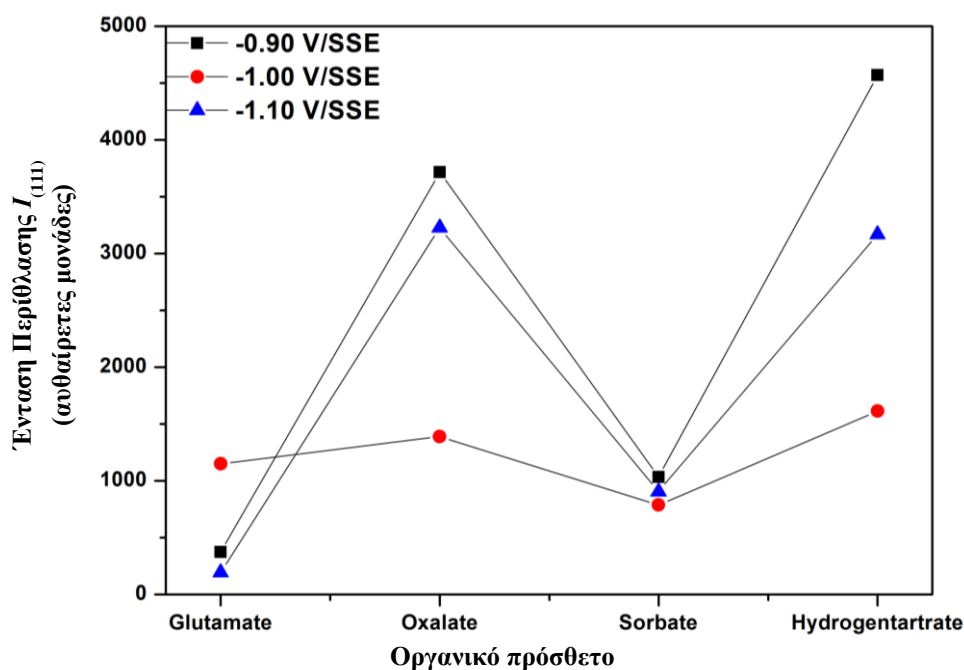


**Σχήμα 8.9:** Διαγράμματα XRD υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για δυναμικό απόθεσης **α)** -0.90, **β)** -1.00 και **γ)** -1.10 V/SSE.



**Πίνακας 8.4:** Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των D.C. υβριδικών συστημάτων CdTe/οργανικό πρόσθετο. Για κάθε απόθεμα αναγράφονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής, όπως επίσης το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Παρατίθενται οι αντίστοιχες τιμές για τα ανόργανα D.C. αποθέματα CdTe, για λόγους σύγκρισης.

Δυναμικό Απόθεσης συστήματος (V/SSE)	Οργανικό Πρόσθετο	$2\theta_{(111)}$ (°)	$d_{(111)}$ (nm)	$I_{(111)}$ (α.μ.)	FWHM	Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών (nm)
-0.90	-	23.791	0.374	1041	0.279	30
	Glutamate	24.077	0.369	374	0.188	45
	Oxalate	23.437	0.379	3715	0.314	27
	Sorbate	23.270	0.382	1035	0.249	34
	Hydrogentartrate	23.770	0.374	4570	0.288	29
-1.00	-	24.023	0.370	1125	0.246	35
	Glutamate	24.024	0.370	1151	0.245	35
	Oxalate	23.364	0.380	1388	0.364	23
	Sorbate	23.373	0.380	787	0.417	20
	Hydrogentartrate	23.376	0.375	1613	0.339	25
-1.10	-	23.657	0.376	2188	0.382	22
	Glutamate	23.697	0.375	195	0.485	17
	Oxalate	23.780	0.374	3227	0.316	27
	Sorbate	23.340	0.381	906	0.336	25
	Hydrogentartrate	23.840	0.373	3169	0.371	23



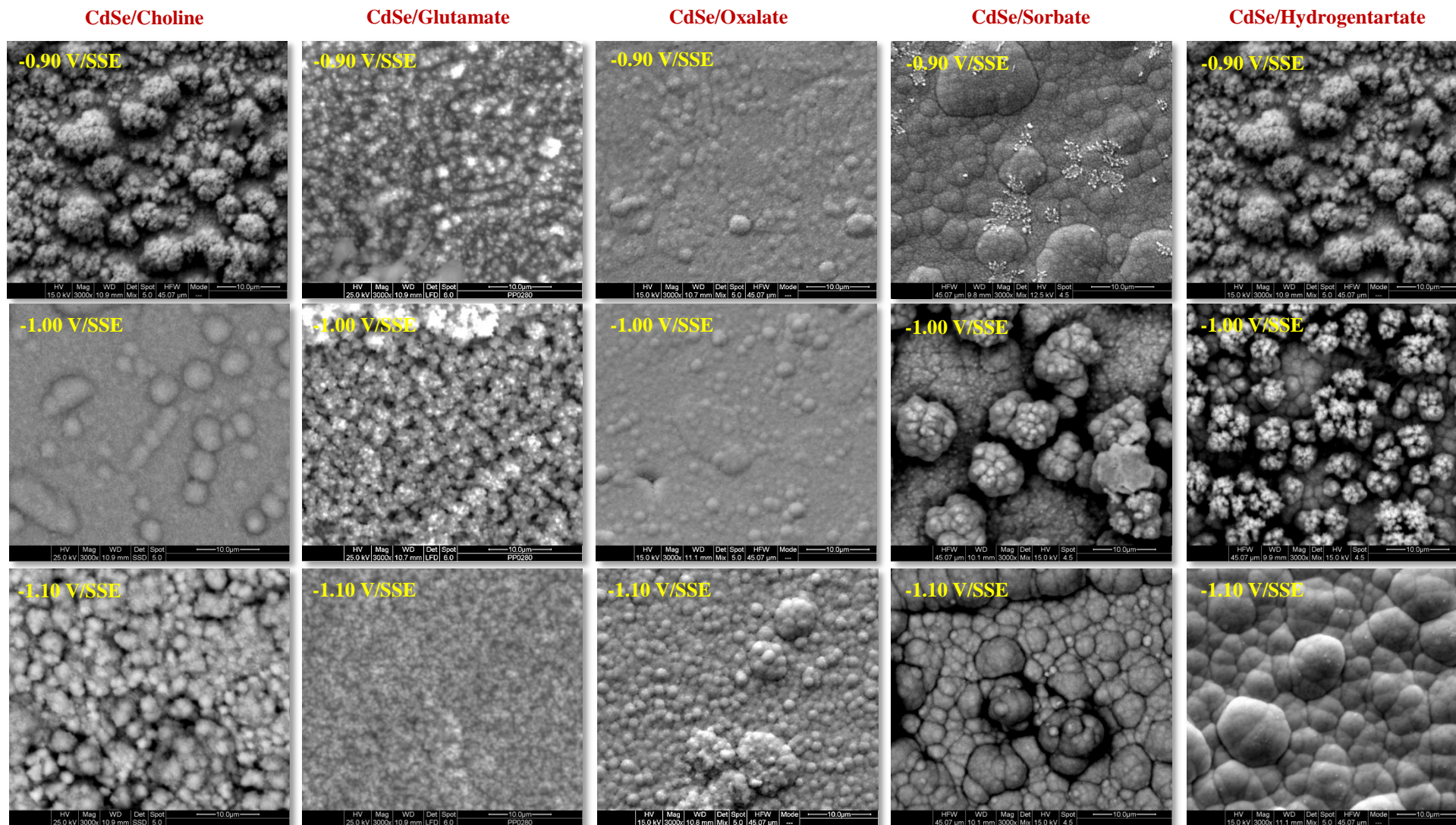
**Σχήμα 8.10:** Ένταση της κορυφής (111) από τα διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE), σε σχέση με το οργανικό πρόσθετο που περιείχε το ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Στον Πίνακα 8.4 παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD των συστημάτων με βάση το CdTe. Από τα υπολογιζόμενα μέσα μεγέθη κρυσταλλιτών δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για το πώς επηρεάζεται το μέγεθός τους με το είδος των οργανικών ιόντων, καθώς σε άλλες περιπτώσεις το μέγεθος αυξάνεται, ενώ σε άλλες μειώνεται σε σχέση με το αντίστοιχο των ανόργανων αποθεμάτων. Οι διακυμάνσεις αυτές, που επηρεάζονται τόσο από το επιλεγμένο οργανικό άλας όσο και από το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης, δεν μπορούν να θεωρηθούν ιδιαίτερα σημαντικές για να μεταβάλλουν καθοριστικά τις ιδιότητες των υμενίων CdTe, όπως αντίστοιχα διαπιστώθηκε και στην περίπτωση του CdSe.

### 8.3.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση

Στις μικρογραφίες SEM του Σχήματος 8.11 παρουσιάζονται οι επιφάνειες των υβριδικών συστημάτων CdSe με οργανικά πρόσθετα, παρασκευασμένων σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης και  $pH=2.2$ . Όλα τα δείγματα φαίνεται να διατηρούν την τυπική μορφολογία “cauliflower” που εμφανίζει το ανόργανο CdSe. Ωστόσο, ανάλογα με το είδος του οργανικού προσθέτου, οι επιφάνειες εμφανίζουν διαφορές, κυρίως ως προς τη συνεκτικότητά τους και το μέγεθος των κοκκοειδών σχηματισμών. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα τα σορβικά, τρυγικά και τα ιόντα χολίνης, οι επιφάνειες των αποθεμάτων είναι περισσότερο ανομοιόμορφες, καθώς σχηματίζονται μεγάλα συμπλέγματα κόκκων με κενά μεταξύ τους. Από τη μορφολογία των συγκεκριμένων συστημάτων (CdSe/Sorbate, CdSe/ Hydrogentartrate και CdSe/Choline) στα  $-1.10$  V/SSE υποδεικνύεται ότι με την εφαρμογή αρνητικότερων δυναμικών απόθεσης τα παραγόμενα υμένια τείνουν να γίνουν περισσότερο συμπαγή (μείωση των κενών ανάμεσα στα περατωτικά όρια των κόκκων). Από την άλλη μεριά, στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα τα οξαλικά και γλουταμινικά ιόντα, οι επιφάνειες των δειγμάτων είναι περισσότερο ομοιογενείς και συνεκτικές – ανεξάρτητα από το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης – σχηματίζοντας μικρότερα συμπλέγματα κόκκων χωρίς κενά ανάμεσα τους, εξασφαλίζοντας μια πιο ομαλή επιφανειακή μορφολογία.

Σε όλες τις επιφάνειες που σχολιάστηκαν παραπάνω πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση (EDS), της οποίας τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 8.5 (τα αντίστοιχα φάσματα EDS παρατίθενται στο Παράρτημα II). Στο Σχήμα 8.12 παρουσιάζεται η γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων αυτών σε σχέση με το οργανικό άλας που προστέθηκε για κάθε τιμή του δυναμικού απόθεσης. Στην ένδειξη 0 του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί η ατομική σύσταση των ανόργανων αποθεμάτων CdSe (δηλ. χωρίς πρόσθετο), η οποία δίνεται για λόγους σύγκρισης. Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων φαίνεται ότι όλα τα συστήματα που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου εμφανίζουν ικανοποιητικά ποσοστά ατομικής περιεκτικότητας σε C και O, που προέρχονται από τα οργανικά άλατα, υποδηλώνοντας τον επιτυχή σχηματισμό ενός είδους υβριδικού συστήματος (στο σύστημα CdSe/Choline δεν ανιχνεύεται O, όπως είναι αναμενόμενο, εφόσον δεν υπάρχει στο μόριο της χολίνης), επηρεάζοντας στις περισσότερες περιπτώσεις τη στοιχειομετρία της ένωσης.

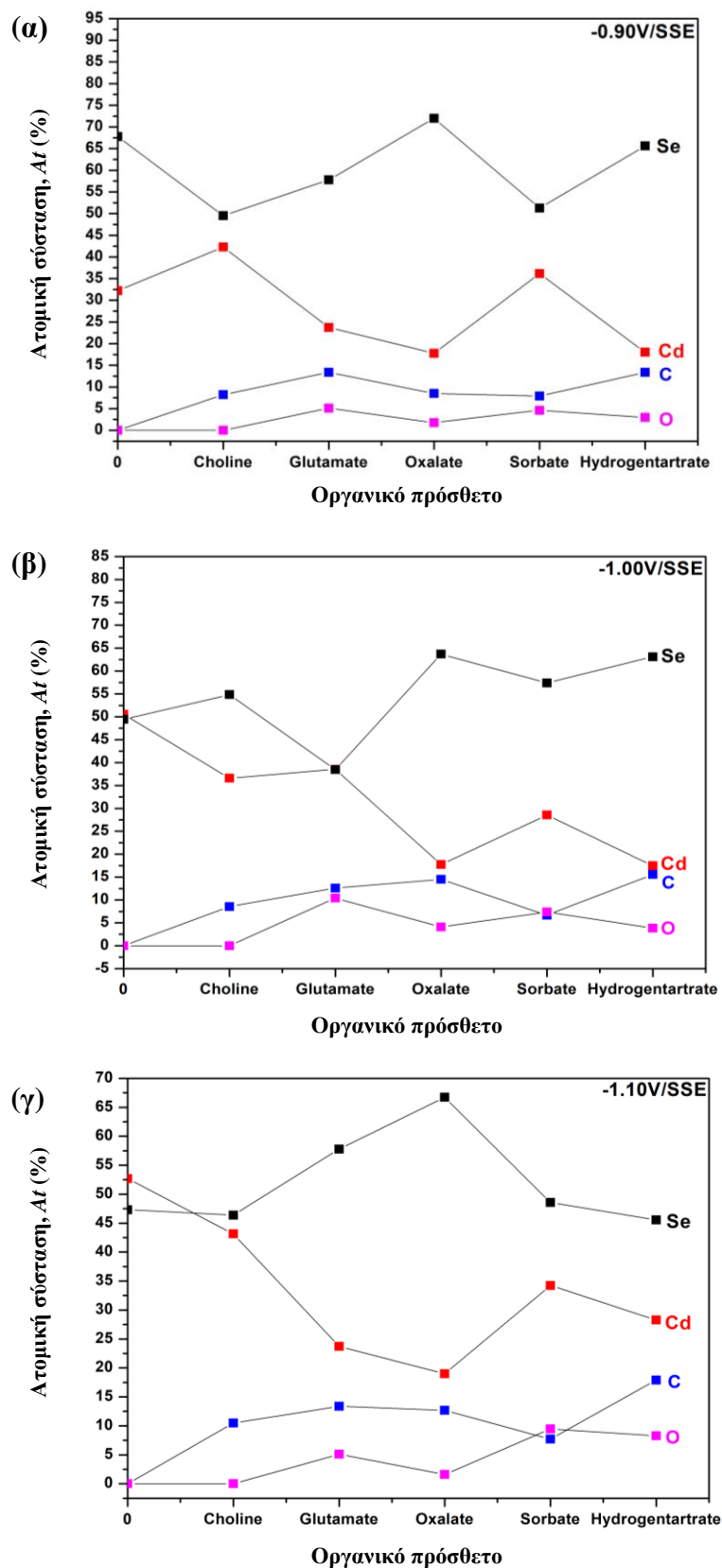


**Σχήμα 8.11:** Μικρογραφίες SEM στην επιφάνεια των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα., για δυναμικό απόθεσης - 0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: x1000).

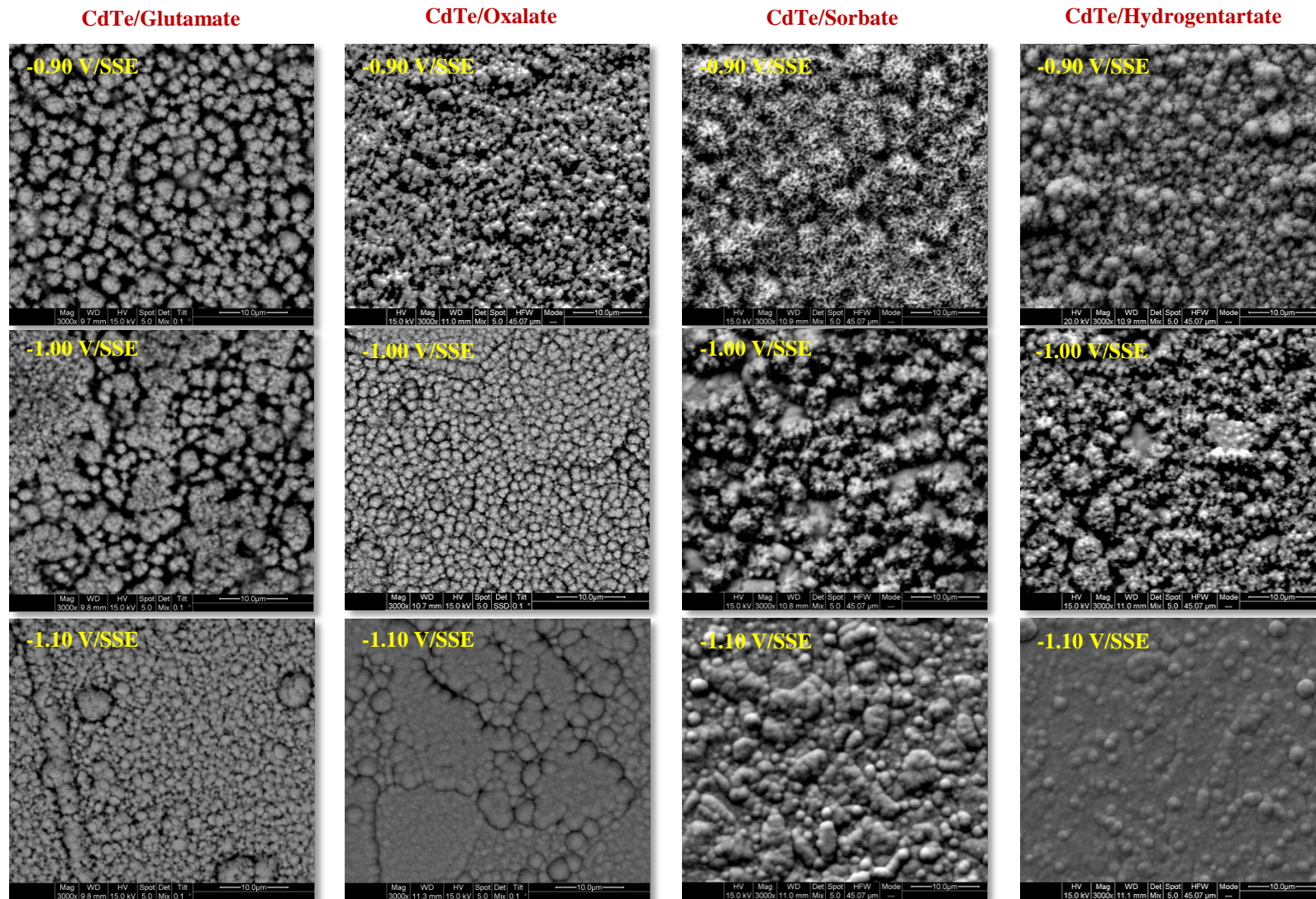
**Πίνακας 8.5:** Ατομική σύσταση υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS. Επιπλέον, δίνονται τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης για τα ανόργανα αποθέματα CdSe, για λόγους σύγκρισης.

Δυναμικό Απόθεσης συστήματος (V/SSE)	Οργανικό Πρόσθετο	Cd	Se	Cd/Se	C	O
		(At%)	(At%)		(At%)	(At%)
-0.90	-	32.23	67.77	0.48	0.00	0.00
	Choline	42.27	49.52	0.85	8.20	0.00
	Glutamate	23.73	57.79	0.41	13.37	5.10
	Oxalate	17.77	72.00	0.25	8.47	1.77
	Sorbate	36.16	51.30	0.70	7.91	4.63
	Hydrogentartrate	18.01	65.60	0.27	13.39	2.99
-1.00	-	50.57	49.43	1.02	0.00	0.00
	Choline	36.60	54.85	0.67	8.55	0.00
	Glutamate	38.53	38.48	1.00	12.60	10.40
	Oxalate	17.73	63.68	0.28	14.49	4.10
	Sorbate	28.55	57.40	0.50	6.69	7.36
	Hydrogentartrate	17.47	63.11	0.28	15.56	3.86
-1.10	-	52.68	47.32	1.11	0.00	0.00
	Choline	43.13	46.38	0.93	10.48	0.00
	Glutamate	23.73	57.79	0.41	13.37	5.10
	Oxalate	19.00	66.74	0.28	12.67	1.59
	Sorbate	34.25	48.55	0.71	7.72	9.48
	Hydrogentartrate	28.28	45.54	0.62	17.91	8.27

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει το σύστημα CdSe/Oxalate, όπου η παρουσία του προσθέτου σε όλα τα δυναμικά απόθεσης έχει μεταβάλει σημαντικά τη στοιχειομετρία, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται από τον λόγο Cd/Se, αποκλίνοντας αρκετά από τη σχεδόν 1:1 αναλογία Cd/Se που εμφάνισε ο ανόργανος ημιαγωγός. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την παρατήρηση ότι, μετά τη χρήση των αποθεμάτων ως ηλεκτροδίων εργασίας σε διάταξη PEC είναι ακόμα δυνατή η ανίχνευση του C σε σημαντική αναλογία παρά τα φαινόμενα (φωτο)διάβρωσης, δείχνει ότι τα οξαλικά ιόντα έχουν με ένα τρόπο ενσωματωθεί – δημιουργώντας ενδεχομένως κρυσταλλικές ατέλειες στο πλέγμα του ημιαγωγού – και δεν επικρατούν μόνο επιφανειακά [ενδεικτικά αναφέρεται ότι για την περίπτωση αποθέματος CdSe/Oxalate (-1.00 V/SSE) η ανάλυση EDS έδειξε ότι η At% σε C ήταν 11.46% μετά τις μετρήσεις PEC, έναντι 14.49% που ήταν πριν]. Ταυτόχρονα, παρατηρείται ότι η στοιχειομετρία της ένωσης μεταβάλλεται αρνητικά ως προς την ατομική περιεκτικότητα σε Cd (υπερισχύει σημαντικά το Se). Το γεγονός αυτό ενισχύει την ερμηνεία που έχει δοθεί για τη δράση των πρόσθετων ότι δηλαδή μπορούν να προσροφώνται επάνω στην ενεργή μεταλλική επιφάνεια του υποστρώματος, η οποία στην προκειμένη περίπτωση είναι



**Σχήμα 8.12:** Ατομική (EDS) σύσταση D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe ως συνάρτηση των οργανικών πρόσθετων που επιλέχθηκαν, για δυναμικό απόθεσης **α)**  $-0.90V/SSE$ , **β)**  $-1.00V/SSE$  και **γ)**  $-1.10V/SSE$ . Στην ένδειξη 0 του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί η ατομική σύσταση των ανόργανων αποθεμάτων CdSe, η οποία δίνεται για λόγους σύγκρισης.



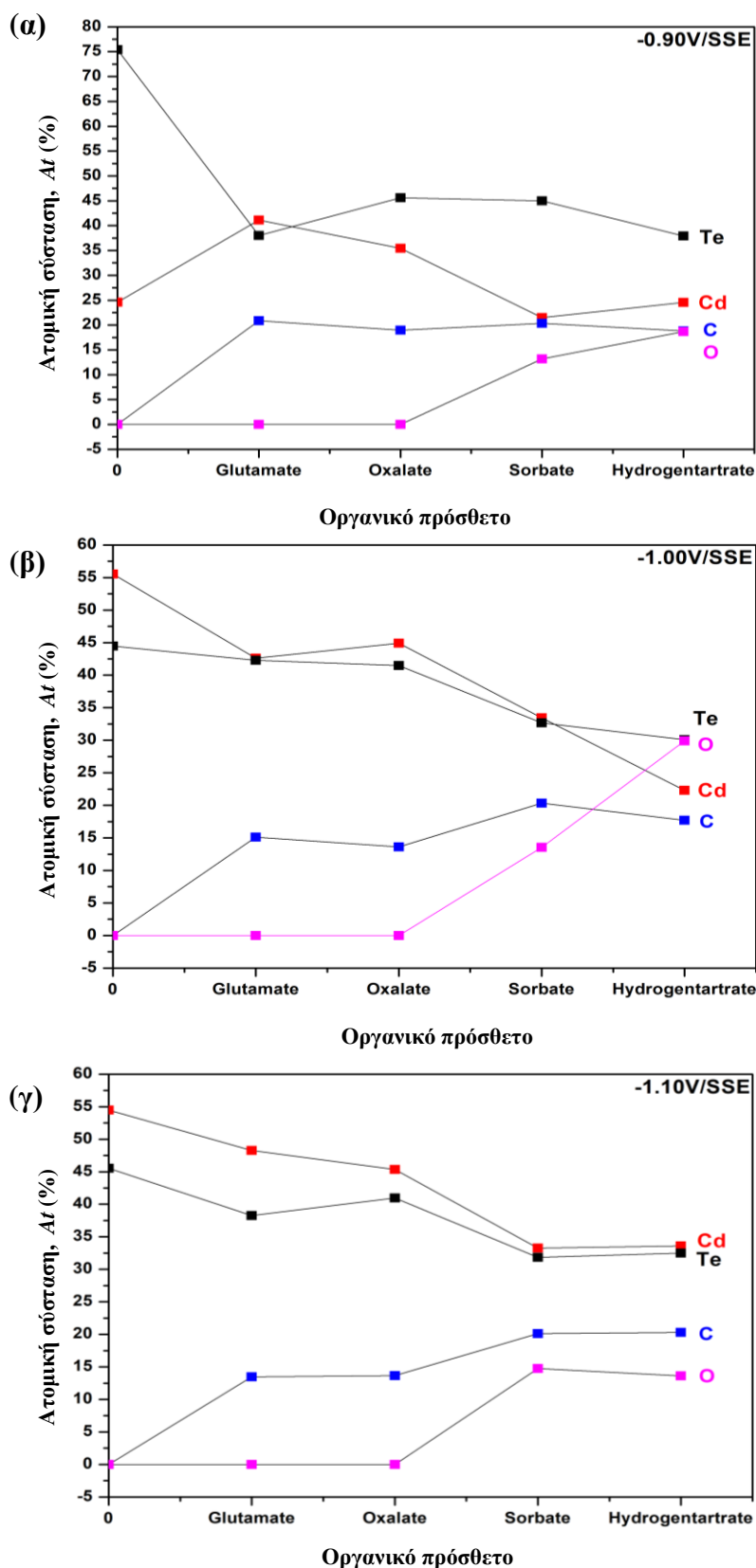
**Σχήμα 8.13:** Μικρογραφίες SEM στην επιφάνεια των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα., για δυναμικό απόθεσης - 0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE (μεγέθυνση: x1000).

κατειλημμένη από τα προσροφημένα ιόντα  $Cd^{2+}$ , και να καταλαμβάνουν τις θέσεις τους, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζουν την ανάπτυξη του αποθέματος προς ορισμένους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς. Οι ενδείξεις εμφάνισης της μη αναμενόμενης, με την διαδικασία της ηλεκτραπόθεσης, εξαγωνικής δομής, που έδειξε η κρυσταλλογραφική έρευνα για τα συστήματα CdSe/Oxalate, ενισχύουν το συμπέρασμα αυτό.

Στο Σχήμα 8.13 παρουσιάζονται μικρογραφίες SEM από τις επιφάνειες των υβριδικών συστημάτων CdTe με οργανικά πρόσθετα που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης και  $pH=2.2$ . Παρατηρείται ότι, όπως συνέβη στο CdSe, τα δείγματα διατηρούν τη δομή τύπου ‘cauliflower’ και τα συστήματα CdTe/Oxalate και CdTe/Glutamate εμφανίζουν τις περισσότερες ομοιόμορφες και συνεκτικές επιφάνειες. Έντονη διαφορά στη μορφολογία εμφανίζει το δείγμα CdTe/Sorbate στα  $-0.90$  V/SSE, όπου οι αστεροειδείς σχηματισμοί που παρατηρούνται είναι πλούσιοι σε Te. Αναλυτικά τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων αναφέρονται στον Πίνακα 8.6, ενώ η διαγραμματική τους απεικόνιση παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.14 (τα αντίστοιχα φάσματα EDS παρατίθενται στο Παράρτημα II).

**Πίνακας 8.6:** Ατομική σύσταση υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS. Επιπλέον δίνονται τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης για τα ανόργανα αποθέματα CdTe, για λόγους σύγκρισης.

Δυναμικό Απόθεσης συστήματος (V/SSE)	Οργανικό Πρόσθετο	Cd	Te	Cd/Te	C	O
		(At%)	(At%)		(At%)	(At%)
-0.90	-	24.60	75.40	0.33	0.00	0.00
	Glutamate	41.10	38.03	1.08	20.88	0.00
	Oxalate	35.42	45.61	0.78	18.98	0.00
	Sorbate	21.50	44.98	0.48	20.37	13.16
	Hydrogentartrate	24.57	37.93	0.65	18.82	18.68
-1.00	-	55.54	44.46	1.25	0.00	0.00
	Glutamate	42.62	42.27	1.01	15.11	0.00
	Oxalate	44.92	41.47	1.08	13.61	0.00
	Sorbate	33.44	32.68	1.02	20.35	13.53
	Hydrogentartrate	22.31	30.08	0.74	17.69	29.91
-1.10	-	54.47	45.53	1.20	0.00	0.00
	Glutamate	48.26	38.27	1.26	13.48	0.00
	Oxalate	45.36	40.98	1.11	13.66	0.00
	Sorbate	33.27	31.85	1.04	20.12	14.76
	Hydrogentartrate	33.60	32.51	1.03	20.29	13.60



**Σχήμα 8.14:** Ατομική (EDS) σύσταση D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe ως συνάρτηση των οργανικών πρόσθετων που επιλέχθηκαν, για δυναμικό απόθεσης **α)** -0.90V/SSE, **β)** -1.00V/SSEV και **γ)** -1.10V/SSE. Στην ένδειξη 0 του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί η ατομική σύσταση των ανόργανων αποθεμάτων CdTe, η οποία δίνεται για λόγους σύγκρισης.

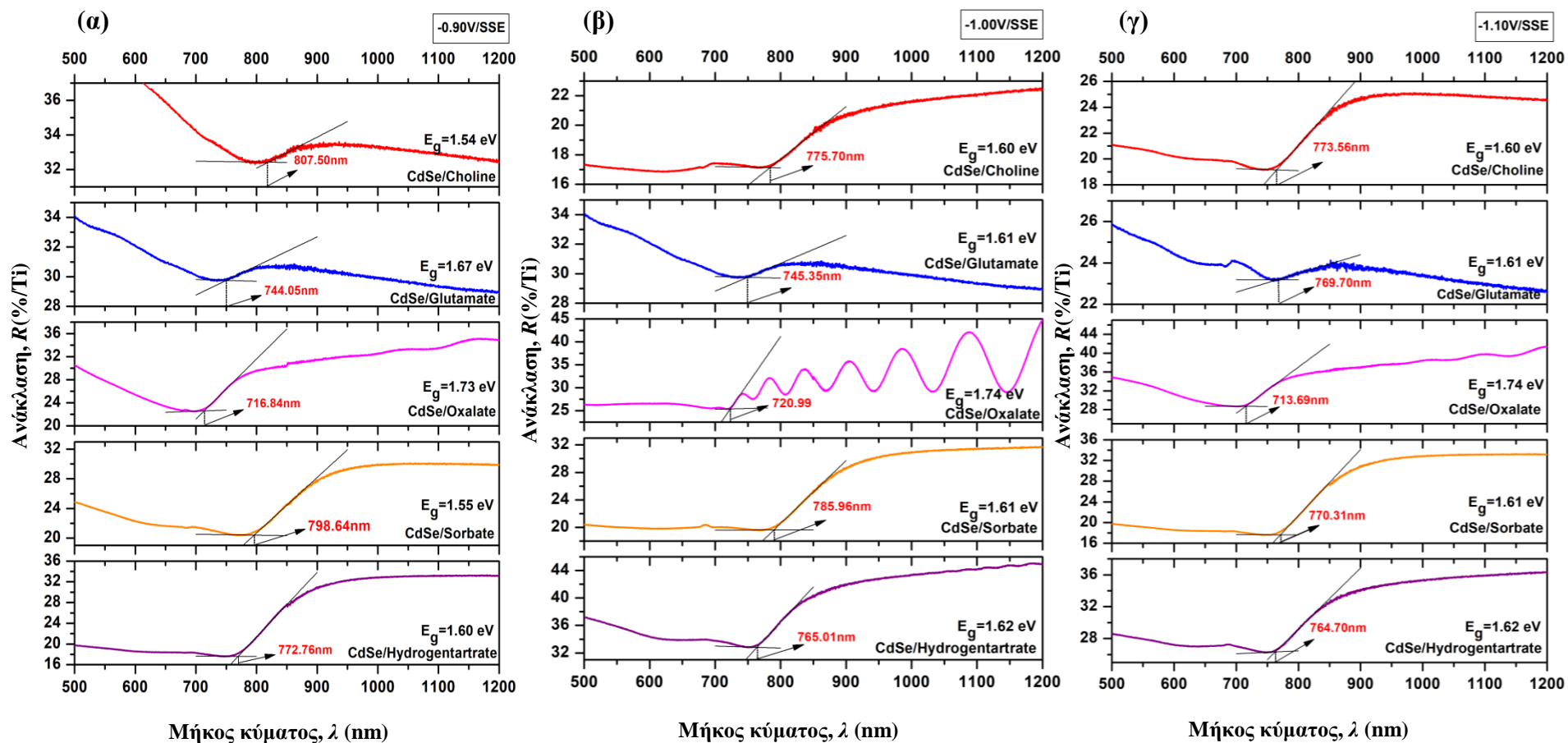


Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι η επίδραση της παρουσίας των οργανικών αλάτων στην ηλεκτραπόθεση του CdTe είναι αρκετά διαφορετική σε σχέση με την επίδρασή τους στο σχηματισμό του CdSe. Τα υβριδικά συστήματα με βάση το CdTe εμφανίζουν υψηλότερα ποσοστά ατομικής περιεκτικότητας σε C, σε σχέση με τα αντίστοιχα με βάση το CdSe, ενώ ταυτόχρονα η στοιχειομετρία της ένωσης φαίνεται να διατηρείται έως και να βελτιώνεται, όπως υποδεικνύει ο λόγος Cd/Te. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι, αν και στην περίπτωση του CdSe η προσθήκη των γλουταμικών και οξαλικών ιόντων στην ηλεκτρόλυση φαίνεται να έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στην κρυσταλλική δομή και την επιφανειακή μορφολογία σε σχέση με τα υπόλοιπα πρόσθετα, στην περίπτωση του CdTe δεν είναι απόλυτα σαφές ποιο πρόσθετο επιδρά αποτελεσματικότερα στις ιδιότητες του συστήματος και για το λόγο αυτό η αξιολόγηση τους γίνεται κυρίως με βάση τη φωτοηλεκτροχημική μελέτη που αναλύεται στην §8.3.4.

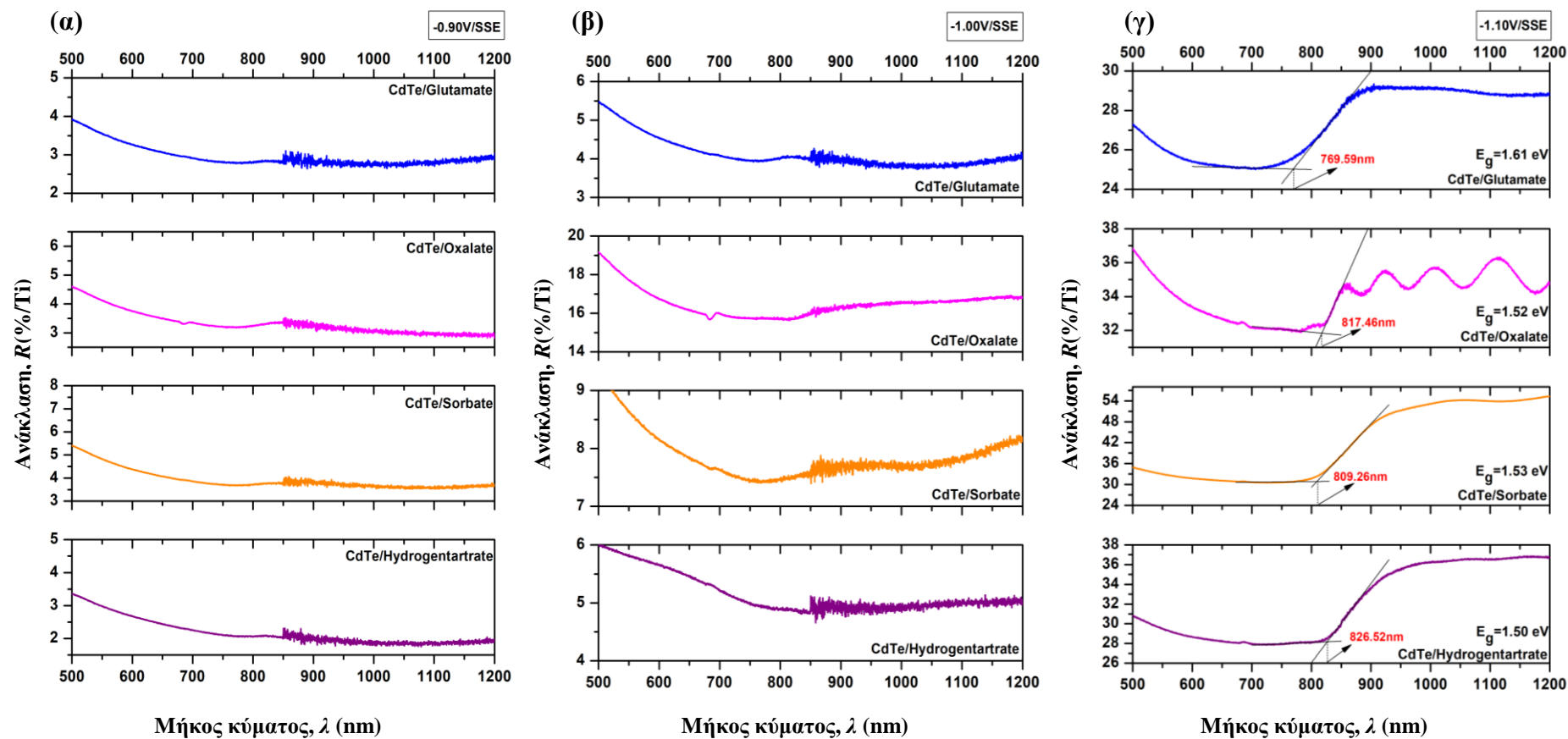
### 8.3.3 Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου

Σύμφωνα με την ανάλυση που έγινε στην §6.2.3 του Κεφαλαίου 6, ο προσδιορισμός των ευρών των ενεργειακών διακένων των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και το CdTe και με επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα έγινε απευθείας από τα φάσματα ανάκλασης, τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.15 και 8.16, αντίστοιχα.

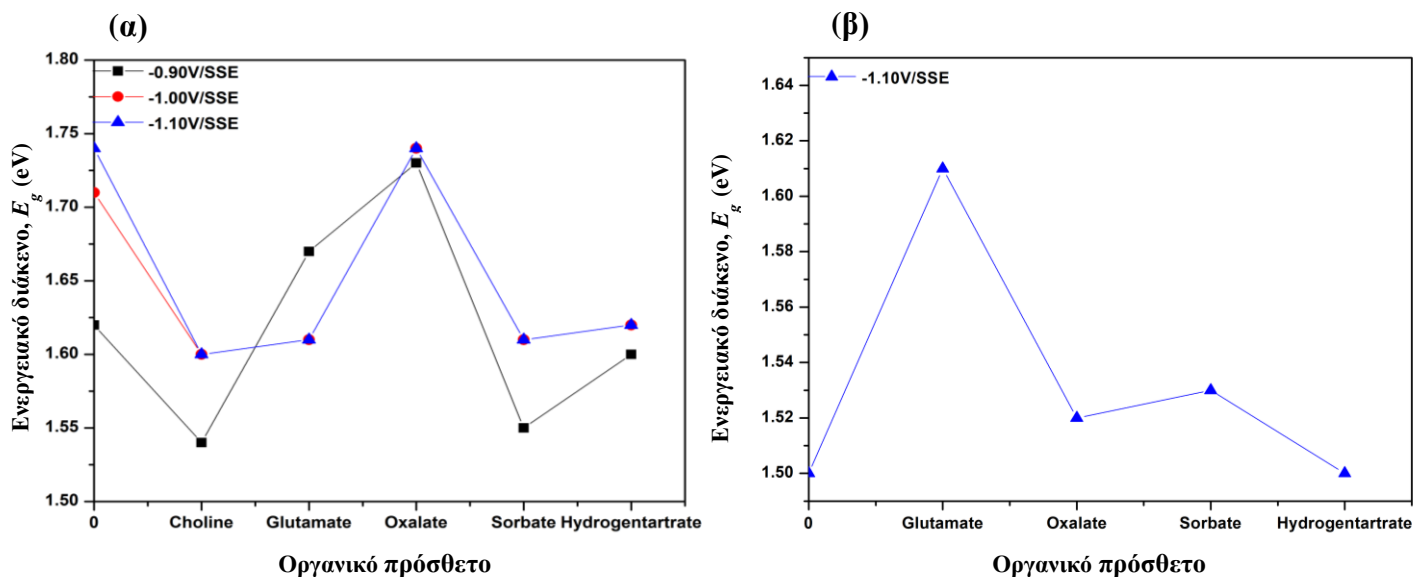
Τα υβριδικά συστήματα με βάση το CdSe και οργανικά πρόσθετα (Σχήμα 8.15) εμφανίζουν εύρος ενεργειακού διακένου που κυμαίνεται μεταξύ 1.54-1.74 eV. Η εισαγωγή των οργανικών προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό φαίνεται να επηρεάζει το εύρος του διακένου ανεξάρτητα από το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης. Έτσι, η εισαγωγή των οξαλικών ιόντων οδήγησε στην ανάπτυξη αποθεμάτων – σε όλα τα εφαρμοζόμενα δυναμικά απόθεσης – με ενεργειακό διάκενο 1.73-1.74 eV, δηλαδή με εύρος αντίστοιχο με το ενεργειακό διάκενο του καθαρού εξαγωνικού CdSe. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τις ενδείξεις εξαγωνικής διευθέτησης που παρατηρήθηκαν στα ακτινοδιαγράμματα των εν λόγω συστημάτων. Σημειώνεται ότι, στην περίπτωση του ανόργανου CdSe αντίστοιχο  $E_g$  παρατηρήθηκε μόνο για το δείγμα που ηλεκτραποτέθηκε στα -1.10 V/SSE (βλ. Κεφάλαιο 6). Τα υπόλοιπα υβριδικά υμένα, εξαιτίας της καλύτερα καθορισμένης κυβικής δομής που παρουσίασαν σύμφωνα με την ανάλυση XRD, εμφανίζουν μικρότερα εύρη ενεργειακού διακένου. Εντούτοις, η ελάττωση του ενεργειακού χάσματος στα συστήματα αυτά δεν συνοδεύεται απαραίτητα από αυξημένη φωτομετατροπή, όπως περιγράφεται στην §8.3.4. Το φαινόμενο αυτό συνδέεται με τις δομικές ατέλειες και τα διαφορετικά μεγέθη των ατόμων (προερχόμενα είτε από τα οργανικά πρόσθετα είτε από περίσσεια του χαλκογόνου) και τον τρόπο διευθέτησής τους στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η ελαχιστοποίηση του ενεργειακού διακένου δεν αρκεί απαραίτητα για να βελτιωθούν οι ημιαγώγιμες ιδιότητες του υλικού, καθώς η ανομοιομορφία στην επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων ή/και το χαμηλό επίπεδο κρυστάλλωσης μπορούν να επηρεάσουν τελικά αρνητικά τη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά του ημιαγώγιμου συστήματος, εξαιτίας ανεπιθύμητων ατελειών (όπως τα πολυάριθμα περατωτικά όρια των κρυσταλλιτών και η διαφορετική τοπική κατανομή των συστατικών ατόμων) που λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών και η πυκνότητα τους συσχετίζεται αρνητικά με το μέσο μήκος διάχυσης των ελεύθερων ηλεκτρικών φορέων<sup>33</sup>.



**Σχήμα 8.15:** Προσδιορισμός των τιμών ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα, για δυναμικό απόθεσης **α)** -0.90, **β)** -1.00 και **γ)** -1.10 V/SSE μέσω των φασμάτων ανάκλασης.



**Σχήμα 8.16:** Προσδιορισμός των τιμών ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα, για δυναμικό απόθεσης α)  $-0.90$ , β)  $-1.00$  και γ)  $-1.10\text{ V/SSE}$  μέσω των φασμάτων ανάκλασης.



**Σχήμα 8.17:** Τιμές του ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) των υβριδικών συστημάτων με βάση **α)** το CdSe και **β)** το CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE), σε σχέση με το οργανικό πρόσθετο που περιείχε το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Στην ένδειξη 0 του οριζόντιου άξονα αντιστοιχεί η τιμή του  $E_g$  των ανόργανων αποθεμάτων (χωρίς πρόσθετο), η οποία δίνεται για λόγους σύγκρισης.

Τα υβριδικά συστήματα με βάση το CdTe και οργανικά πρόσθετα δεν εμφανίζουν ένα σαφές ενεργειακό διάκενο στα -0.90 και -1.00 V/SSE (Σχήμα 8.16α,β). Υποθέτεται ότι η ύπαρξη ελεύθερου Te (που έχει διαπιστωθεί από τα διαγράμματα XRD), αν και δεν είναι ορατή μακροσκοπικά σε όλα τα δείγματα (σύμφωνα με τις μικρογραφίες SEM) προκαλεί ανομοιομορφία στη μορφολογία των αποθεμάτων, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ανακλαστικότητα των δοκιμίων στην ακτινοβολία του φασματοφωτομέτρου, λόγω των σκεδάσεων στο ανάγλυφο της επιφάνειάς τους. Μόνο τα δείγματα που ηλεκτραποτέθηκαν στο καθοδικότερο δυναμικό απόθεσης (-1.10 V/SSE) εμφάνισαν ευδιάκριτο και καλά καθορισμένο ενεργειακό διάκενο, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 1.50-1.61eV (έναντι  $E_g=1.50\text{eV}$  που παρουσίασε το ανόργανο CdTe στα -1.10 V/SSE). Το σύστημα CdTe/Glutamate εμφάνισε το μεγαλύτερο  $E_g$  σε σχέση με τα υπόλοιπα συστήματα, που το εύρος του διακένου τους ήταν παραπλήσιο με εκείνο του καθαρού ανόργανου ημιαγωγού.

Αναλυτικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών του εύρους του ενεργειακού διακένου για τα αποθέματα με βάση το CdSe και το CdTe σε συνάρτηση με το επιλεγμένο πρόσθετο παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.17.

### 8.3.4 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης

Στα Σχήματα 8.18 και 8.19 απεικονίζονται οι μεταβολές της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο ηλεκτροχημικό δυναμικό υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού  $1000\text{ W/m}^2$  για τα υβριδικά συστήματα με βάση το CdSe και το CdTe, αντίστοιχα, τα οποία ηλεκτραποτέθηκαν παρουσία διαφορετικών οργανικών προσθέτων. Για λόγους σύγκρισης, παρέχονται και τα δεδομένα για τους αντίστοιχους καθαρούς ανόργανους ημιαγωγούς. Επισημαίνεται ότι όλα τα φωτορεύματα που παρατηρήθηκαν ήταν ανοδικά, χαρακτηριστικό της συμπεριφοράς ημιαγωγών τύπου  $n$ .

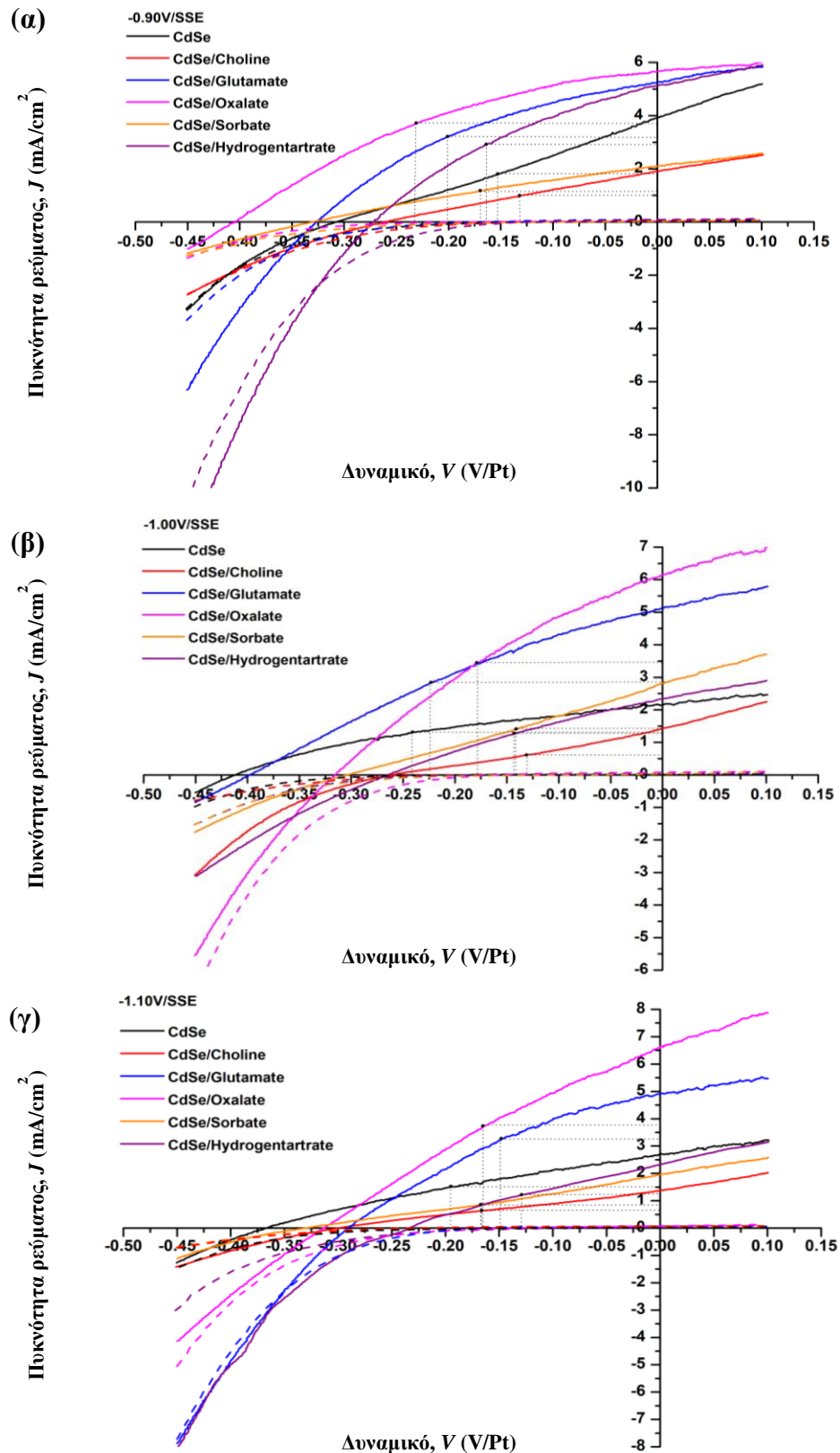
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα δείγματα, τα οποία παρασκευάστηκαν παρουσία οξαλικού νατρίου και  $L$ -γλουταμινικού νατρίου όπου, όπως προκύπτει από τον υπολογισμό

των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων ( $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$ , και  $\eta\%$ ), τόσο για τα συστήματα CdSe όσο και για εκείνα του CdTe, υπάρχει σαφής αύξηση του ρεύματος βραχυκύκλωσης και της φωτοηλεκτροχημικής τους απόδοσης (βλ Πίνακες 8.7 και 8.8).

Ειδικότερα, σε σχέση με το σύστημα CdSe/Oxalate, η μεγαλύτερη απόδοση εμφανίζεται στο δείγμα που παρασκευάστηκε στα  $-0.90$  V/SSE και είναι ίση με  $0.859\%$ , δηλαδή τριπλάσια της απόδοσής του αντίστοιχου ανόργανου αποθέματος (η ποσοστιαία αύξηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης με την προσθήκη των οξαλικών ιόντων είναι πάνω από  $200\%$ ). Ανάλογες υψηλές αποδόσεις εμφανίζουν και τα δοκίμια CdSe/Oxalate, που παρασκευάστηκαν στα  $-1.00$  και  $-1.10$  V/SSE. Η αύξηση της απόδοσης στην περίπτωση του συστήματος αυτού αποδίδεται, κατά κύριο λόγο, στον τρόπο κρυστάλλωσης των αποθεμάτων λόγω της παρουσίας των οξαλικών ειδών, δηλαδή στην εμφάνιση μικτής κυβικής-εξαγωνικής δομής (αναλυτικά για την κρυσταλλική δομή βλ. §8.3.1). Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η τάση εμφάνισης της εξαγωνικής δομής του CdSe, ακόμα και αν η ποιότητα κρυστάλλωσης δεν είναι η αναμενόμενη, παίζει σημαντικό ρόλο στη βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής τους απόδοσης. Η δυνατότητα διευθέτησης των συγκεκριμένων δειγμάτων στο εξαγωνικό σύστημα, εμφανίζοντας μικτή δομή αντί για τη συνήθη μετασταθή κυβική, αποδίδεται στα μικρότερου μεγέθους και συμμετρικά – σε σχέση με τα άλλα πρόσθετα – οξαλικά είδη, που είναι σε θέση να δημιουργούν περισσότερες κρυσταλλικές ατέλειες, όταν ενσωματώνονται στο πλέγμα του CdSe, ευνοώντας την ανάπτυξη των αποθεμάτων προς διαφορετικό προσανατολισμό.

Επιπρόσθετα, βελτίωση στη φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά εμφάνισαν τα δείγματα CdSe/Glutamate (συγκεκριμένα η απόδοσή τους μετρήθηκε διπλάσια σε σχέση με την απόδοση των αντίστοιχων ανόργανων δειγμάτων). Σε αυτή την περίπτωση, όπου τα αποθέματα εμφάνισαν μόνο την τυπική κυβική κρυσταλλική δομή, θεωρείται ότι οι διαφορετικές λειτουργικές ομάδες των γλουταμινικών ειδών σε σχέση με τα άλλα οργανικά άλατα που επιλέχθηκαν (ειδικότερα η ύπαρξη της αμινομάδας που δεν συναντάται σε κανένα άλλο πρόσθετο) συνέβαλλαν σημαντικά στην αύξηση της φωτοαγωγιμότητας. Παρ'όλα αυτά, η κρυστάλλωση στο κυβικό σύστημα φαίνεται ότι περιορίζει σε ένα συγκεκριμένο όριο την τάση βελτίωσης των φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των υμενίων αυτών σε σχέση με τα συστήματα CdSe/Oxalate, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται από τη σύγκριση των αντίστοιχων φωτοκαμπύλων τους.

Όσον αφορά στο σύστημα CdSe/Choline είναι φανερό η σημαντική υποβάθμιση των φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των αποθεμάτων, και για το λόγο αυτό η χολίνη δεν αξιοποιήθηκε περαιτέρω. Στην περίπτωση προσθήκης των σορβικών και τρυγικών ιόντων, παρατηρήθηκε ότι τα υμένια εμφάνισαν αντίστοιχες ή μικρότερες αποδόσεις σε σχέση με το καθαρό ανόργανο CdSe. Όπως ήδη αναφέρθηκε, ο περιορισμός της φωτοαπόδοσης των συγκεκριμένων δειγμάτων κυρίως αποδίδεται στην έντονη μορφολογική τους ανομοιομορφία που συμβάλει στην άμεση παγίδευση ή/και επανασύνδεση των φορέων (ηλεκτρόνια-οπές).

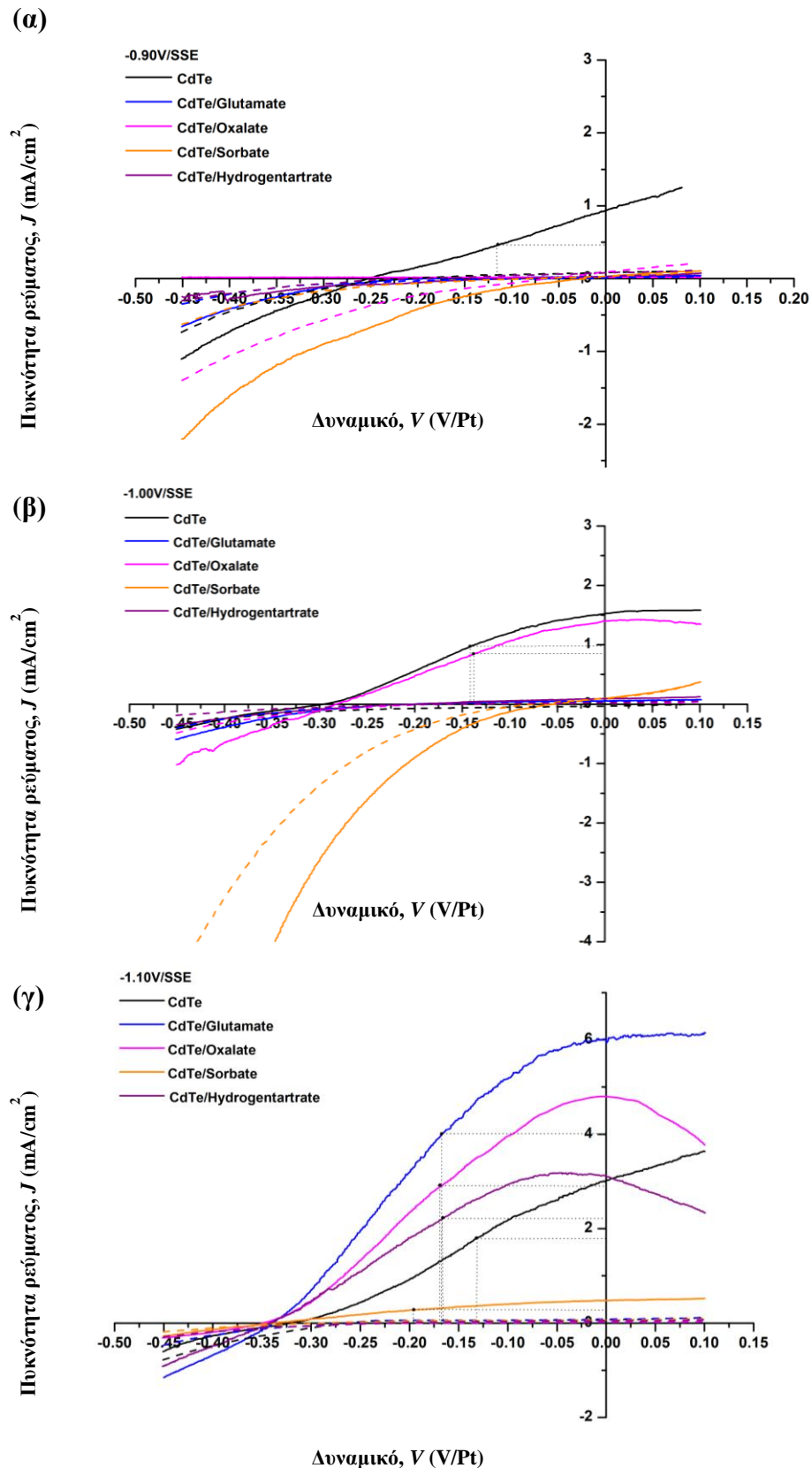


**Σχήμα 8.18:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα για δυναμικό απόθεσης α) -0.90, β) -1.00 και γ) -1.10 V/SSE.

**Πίνακας 8.7:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. Παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντίστοιχων D.C. ανόργανων αποθεμάτων για λόγους σύγκρισης.

Δυναμικό Απόθεσης συστήματος (V/SSE)	Οργανικό Πρόσθετο	$V_{oc}$ (V, Pt)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$FF$	$\eta$ (%)
-0.90	-	-0.307	3.899	0.230	0.276
	Choline	-0.261	2.106	0.239	0.131
	Glutamate	-0.326	5.237	0.378	0.646
	Oxalate	-0.405	5.656	0.375	0.859
	Sorbate	-0.330	2.09	0.289	0.199
	Hydrogentartrate	-0.273	5.126	0.342	0.479
-1.00	-	-0.412	2.16	0.356	0.317
	Choline	-0.261	1.426	0.216	0.080
	Glutamate	-0.398	5.118	0.311	0.634
	Oxalate	-0.316	6.153	0.318	0.617
	Sorbate	-0.304	2.817	0.233	0.199
	Hydrogentartrate	-0.264	2.342	0.295	0.182
-1.10	-	-0.367	2.701	0.299	0.297
	Choline	-0.299	1.366	0.260	0.106
	Glutamate	-0.291	4.903	0.339	0.484
	Oxalate	-0.313	6.588	0.299	0.616
	Sorbate	-0.33	1.957	0.222	0.143
	Hydrogentartrate	-0.231	2.321	0.293	0.157

Όσον αφορά στα συστήματα με βάση το CdTe, παρατηρείται ότι στο εύρος των ανοδικότερων δυναμικών απόθεσης (-0.90 έως -1.00 V/SSE) καταγράφονται πολύ μικρές τιμές ανοδικών φωτορρευμάτων, που οδηγούν σε πολύ χαμηλές έως μηδενικές αποδόσεις, και υποδεικνύουν τον μη επιτυχή σχηματισμό των ημιαγωγικών υμενίων. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο, δεδομένου ότι τα συγκεκριμένα αποθέματα δεν εμφάνισαν ευδιάκριτο και καλά καθορισμένο ενεργειακό διάκενο. Από την άλλη μεριά, στα -1.10 V/SSE αυξάνεται απότομα ο *n*-τύπου ημιαγωγικός χαρακτήρας των αποθεμάτων, κυρίως των δειγμάτων που ηλεκτραποτέθηκαν παρουσία οξαλικού νατρίου και *L*-γλουταμινικού νατρίου, τα οποία εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές ανοδικών φωτορρευμάτων και αποδόσεων. Συγκεκριμένα, τη μεγαλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόδοση (0.671%) εμφανίζει το σύστημα CdTe/Glutamate (-1.10 V/SSE), η οποία είναι διπλάσια της απόδοσης του αντίστοιχου δείγματος ανόργανου CdTe. Ακολούθως, το σύστημα CdTe/Oxalate παρουσίασε απόδοση 0.559%. Η απότομη αλλαγή κλίσης των καμπύλων πόλωσης οφείλεται στα φαινόμενα φωτοδιάβρωσης του CdTe. Υπενθυμίζεται ότι η προσθήκη των οξαλικών ειδών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό στην περίπτωση του CdTe είχε αντίστροφο αποτέλεσμα σε σχέση με το CdSe, καθώς συνέβαλλε στην ενίσχυση της κυβική δομής, η οποία είναι η σταθερότερη θερμοδυναμικά δομή.



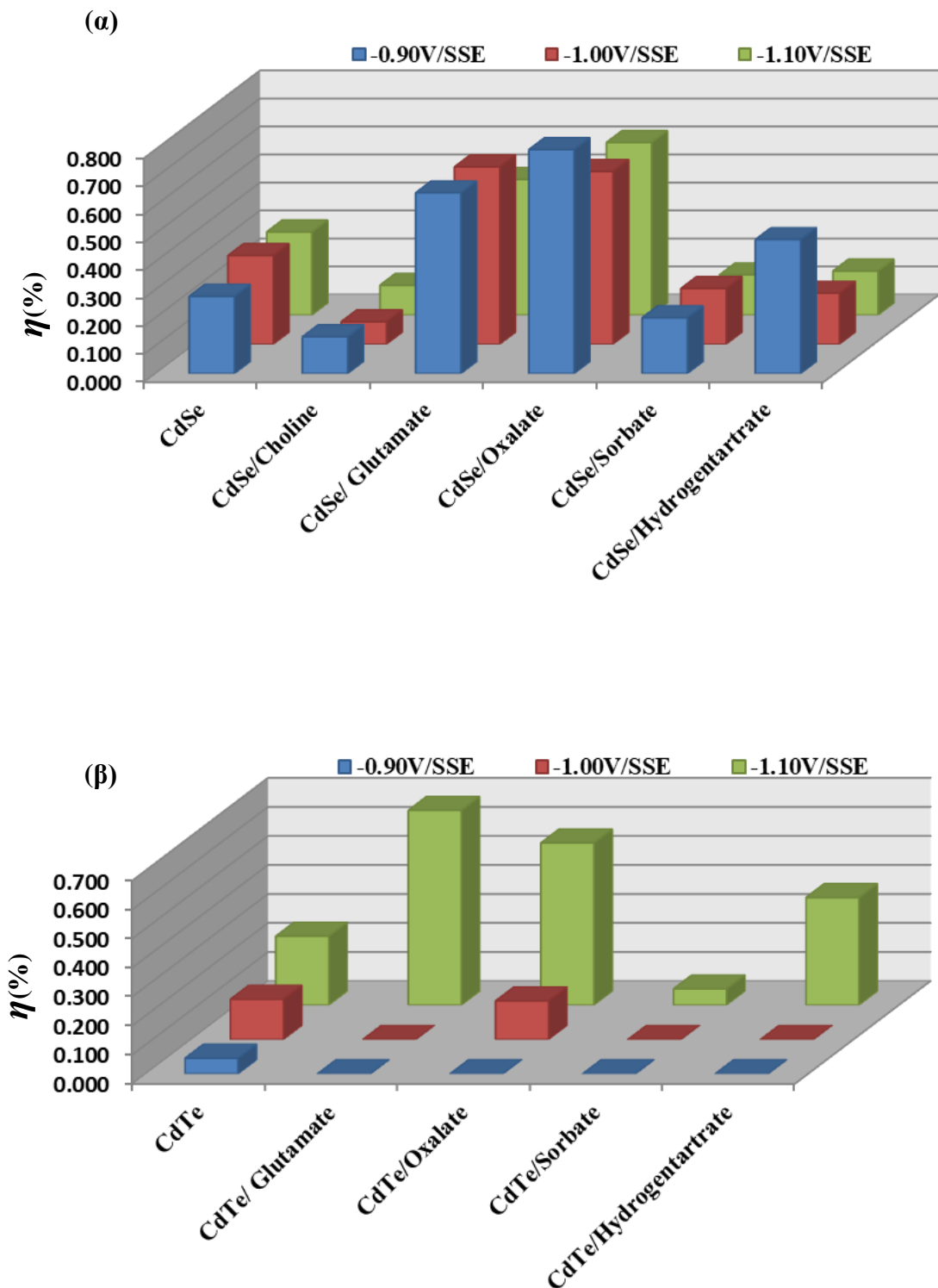
**Σχήμα 8.19:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W}/\text{m}^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC, ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα. για δυναμικό απόθεσης α)  $-0.90$ , β)  $-1.00$  και γ)  $-1.10 \text{ V/SSE}$ .



**Πίνακας 8.8:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe και επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. Παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντίστοιχων D.C. ανόργανων αποθεμάτων για λόγους σύγκρισης.

Δυναμικό Απόθεσης συστήματος (V/SSE)	Οργανικό Πρόσθετο	$V_{oc}$ (V, Pt)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$FF$	$\eta$ (%)
-0.90	-	-0.252	0.935	0.228	0.054
	Glutamate	-	-	-	-
	Oxalate	-	-	-	-
	Sorbate	-	-	-	-
	Hydrogentartrate	-	-	-	-
-1.00	-	-0.297	1.524	0.306	0.138
	Glutamate	-	-	-	-
	Oxalate	-0.283	1.580	0.296	0.133
	Sorbate	-	-	-	-
	Hydrogentartrate	-	-	-	-
-1.10	-	-0.320	3.008	0.247	0.237
	Glutamate	-0.338	5.993	0.331	0.671
	Oxalate	-0.349	4.799	0.333	0.559
	Sorbate	-0.196	0.284	0.347	0.056
	Hydrogentartrate	-0.341	3.116	0.348	0.370

Αναλυτικά, στα ραβδογράμματα του Σχήματος 8.20 απεικονίζεται η μεταβολή της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των υβριδικών και των αντίστοιχων ανόργανων υμενίων σε σχέση με το οργανικό πρόσθετο, παρουσία του οποίου πραγματοποιήθηκε η ηλεκτραπόθεση.



**Σχήμα 8.20:** Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των των D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση **α)** το CdSe και **β)** το CdTe σε σχέση με το οργανικό πρόσθετο που επιλέχθηκε. Συγκρίνονται με τις φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις των αντίστοιχων ανόργανων αποθεμάτων.

Συμπερασματικά, η παραπάνω μελέτη ανέδειξε τη συμβολή της προσθήκης οικονομικών και εμπορικά διαθέσιμων οργανικών αλάτων στις ιδιότητες των ημιαγώγιμων συστημάτων CdSe και CdTe. Διαπιστώθηκε ότι τα χημικά είδη που προέρχονται από τα οργανικά πρόσθετα ενσωματώνονται στην ανόργανη ένωση πιθανόν στο πλαίσιο μιας διαδικασίας

ηλεκτροσυναπόθεσης, οδηγώντας σε ένα είδος υβριδικού ημιαγωγικού συστήματος. Θεωρείται ότι τα οργανικά χημικά είδη από τα πρόσθετα μπορούν να δημιουργήσουν κρυσταλλικές ατέλειες στα αποθέματα του ημιαγωγού, οι οποίες μπορούν να επηρεάζουν είτε θετικά είτε αρνητικά τη φωτοαγωγιμότητα των τελικών προϊόντων. Από τα πέντε οργανικά άλατα που επιλέχθηκαν, η έρευνα ανέδειξε το οξαλικό νάτριο και το L-γλουταμινικό νάτριο ως τα πιο κατάλληλα πρόσθετα για την ηλεκτραπόθεση του CdSe και του CdTe. Η θετική συμβολή τους στη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης αποδίδεται στο μέγεθος και τη συμμετρία του μορίου τους (περίπτωση οξαλικού νατρίου) ή στις λειτουργικές τους ομάδες (π.χ. αμινομάδα στην περίπτωση του L-γλουταμινικού νατρίου). Οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις που σημειώθηκαν ήταν έως και τριπλάσιες των αποδόσεων των αντίστοιχων ανόργανων συστημάτων, και για το λόγο αυτό τα συγκεκριμένα πρόσθετα αξιοποιήθηκαν περαιτέρω στην πειραματική έρευνα, προκειμένου να βελτιωθεί ακόμα περισσότερο ο ημιαγωγικός χαρακτήρας των χαλκογενών του καδμίου. Στην παράγραφο που ακολουθεί (§8.4) μελετάται η επίδραση των παλμικών παραμέτρων στη βελτίωση των ιδιοτήτων του συστήματος CdSe/Glutamate, εφαρμόζοντας τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες που προέκυψαν για τα P.C. αποθέματα CdSe (βλ. § 6.3 και 6.4 του Κεφαλαίου 6). Τέλος, τόσο το οξαλικό όσο και το L-γλουταμινικό νάτριο, χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη ημιαγωγικών συστημάτων πολλαπλών στρωμάτων, όπως αναλυτικά περιγράφεται στο Κεφάλαιο 9.

#### **8.4 Επίδραση των παραμέτρων P.C. στις ιδιότητες λεπτών υμενίων CdSe που παρασκευάστηκαν παρουσία όξινου L-γλουταμινικού νατρίου**

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζεται η μελέτη που έγινε για την επίδραση της εφαρμογής καθεστώτος παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς στη δομή, τη μορφολογία και τις ιδιότητες του υβριδικού συστήματος CdSe/Glutamate. Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, όπως επίσης και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης (pH, θερμοκρασία λουτρού, ταχύτητα περιστροφής καθόδου), διατηρήθηκαν ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για τα D.C. αποθέματα CdSe/Glutamate. Επιπλέον, με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τα ανόργανα P.C. αποθέματα CdSe (βλ. §6.4 του Κεφαλαίου 6) εφαρμόστηκε  $d.c.\%=70\%$  και η συχνότητα παλμού ρυθμίστηκε στα 0.1, 1 και 10 Hz. Τέλος, εφαρμόστηκε δυναμικό αιχμής -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE.

Τα P.C. υμένια CdSe/Glutamate παρήχθησαν τυπικά με συνολική διέλευση φορτίου 7-10 C, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η λήψη υμενίου πάχους 4-6  $\mu\text{m}$  κατά προσέγγιση, για να είναι αντίστοιχα σε πάχος με τα D.C. δείγματα. Το συνολικό φορτίο απόθεσης μετρήθηκε κουλομετρικά και, προκειμένου να επιτευχθεί η διέλευση του απαιτούμενου φορτίου, ο χρόνος απόθεσης καθορίστηκε σύμφωνα με τη μετρούμενη ένταση του ρεύματος στα 105 min.

Αναλυτικά η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και οι τιμές των παραμέτρων ηλεκτρόλυσης αναφέρονται στον Πίνακα 8.9.

**Πίνακας 8.9:** Πειραματικές συνθήκες ηλεκτραπόθεσης υβριδικών υμενίων CdSe/Glutamate με την επιβολή παλμικού ρεύματος (P.C.) σταθερής φοράς για τη μελέτη της επίδρασης των παλμικών παραμέτρων στις ιδιότητες των αποθεμάτων.

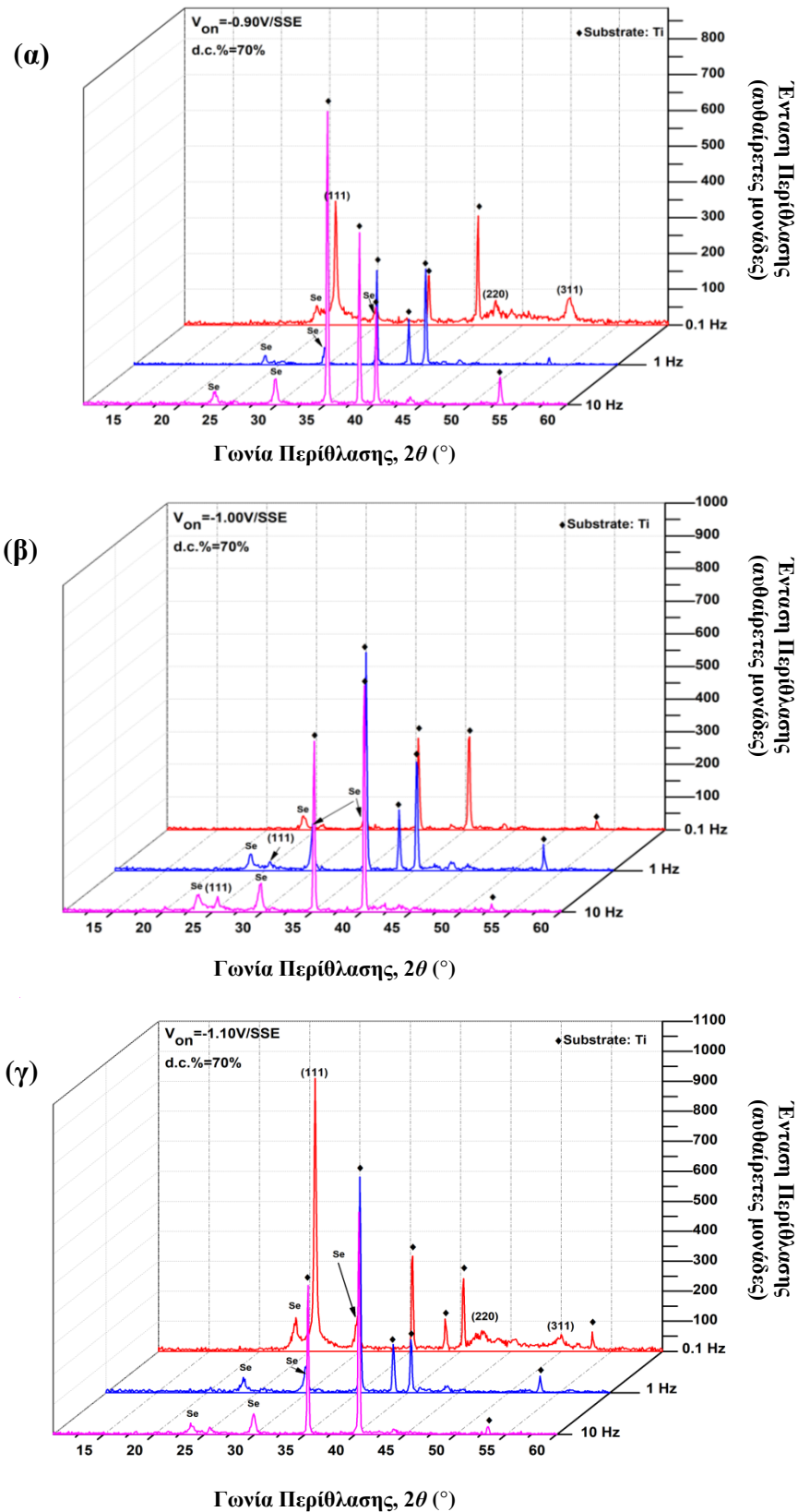
Σύσταση Ηλεκτρολύτη CdSe/Glutamate		Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
CdSO <sub>4</sub>	0.2 M	Περιστροφή Καθόδου	500 rpm
		pH	2.2
		Θερμοκρασία	85±1°C
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	2·10 <sup>-3</sup> M	Τύπος Ρεύματος	P.C.
		Duty Cycle (d.c.%)	70%
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> Na (MSG)	2·10 <sup>-3</sup> M	Συχνότητα (ν)	0.1, 1, 10 Hz
		V <sub>on</sub> (vs. SSE)	-0.90, -1.00, -1.10 V
		V <sub>off</sub> (vs. SSE)	0.0 V
		Φορτίο	7-9 C

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων και η σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα D.C. αποθέματα CdSe/Glutamate, προκειμένου να εξεταστεί πώς οι παλμικές παράμετροι επιδρούν στις ιδιότητες του συγκεκριμένου συστήματος.

#### 8.4.1 Κρυσταλλική δομή

Στο Σχήμα 8.21 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των παλμικών αποθεμάτων CdSe/Glutamate. Από την παρατήρηση των φασμάτων προκύπτει ότι η εφαρμογή P.C. δεν ευνόησε την ανάπτυξη του ημιαγωγικού υβριδικού συστήματος, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις δεν είναι ορατές ή διακρίνονται ελάχιστα οι γραμμές περίθλασης που αντιστοιχούν στην τυπική κυβική δομή του CdSe. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα που ηλεκτραποτέθηκε με συχνότητα παλμού 0.1 Hz και δυναμικό αιχμής -1.10 V/SSE (Σχήμα 8.21γ), του οποίου η (111) κορυφή της κυβικής δομής εμφανίζει την υψηλότερη ένταση. Ο προσεγγιστικός υπολογισμός μέσω της εξίσωσης Scherrer έδειξε ότι, για το συγκεκριμένο δοκίμιο, το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών είναι 22 nm, έναντι 38 nm που υπολογίστηκε για το αντίστοιχο D.C. απόθεμα CdSe/Glutamate (-1.10 V/SSE). Επιπλέον, το δείγμα που ηλεκτραποτέθηκε στα -0.90 V/SSE με ν=0.1 Hz, εμφανίζει την (111) κορυφή του CdSe, της οποίας η ένταση και το πλάτος υποδηλώνουν χαμηλό επίπεδο κρυσταλλικότητας του αποθέματος (Σχήμα 8.21α). Για όλα τα υπόλοιπα δείγματα παρατηρούνται πολύ έντονα οι γραμμές περίθλασης του υποστρώματος (τιτανίου) καθώς και οι γραμμές του στοιχειακού Se, ενώ είναι χαρακτηριστική η απουσία ευδιάκριτων γραμμών περίθλασης που αντιστοιχούν στον εξεταζόμενο ημιαγωγό.

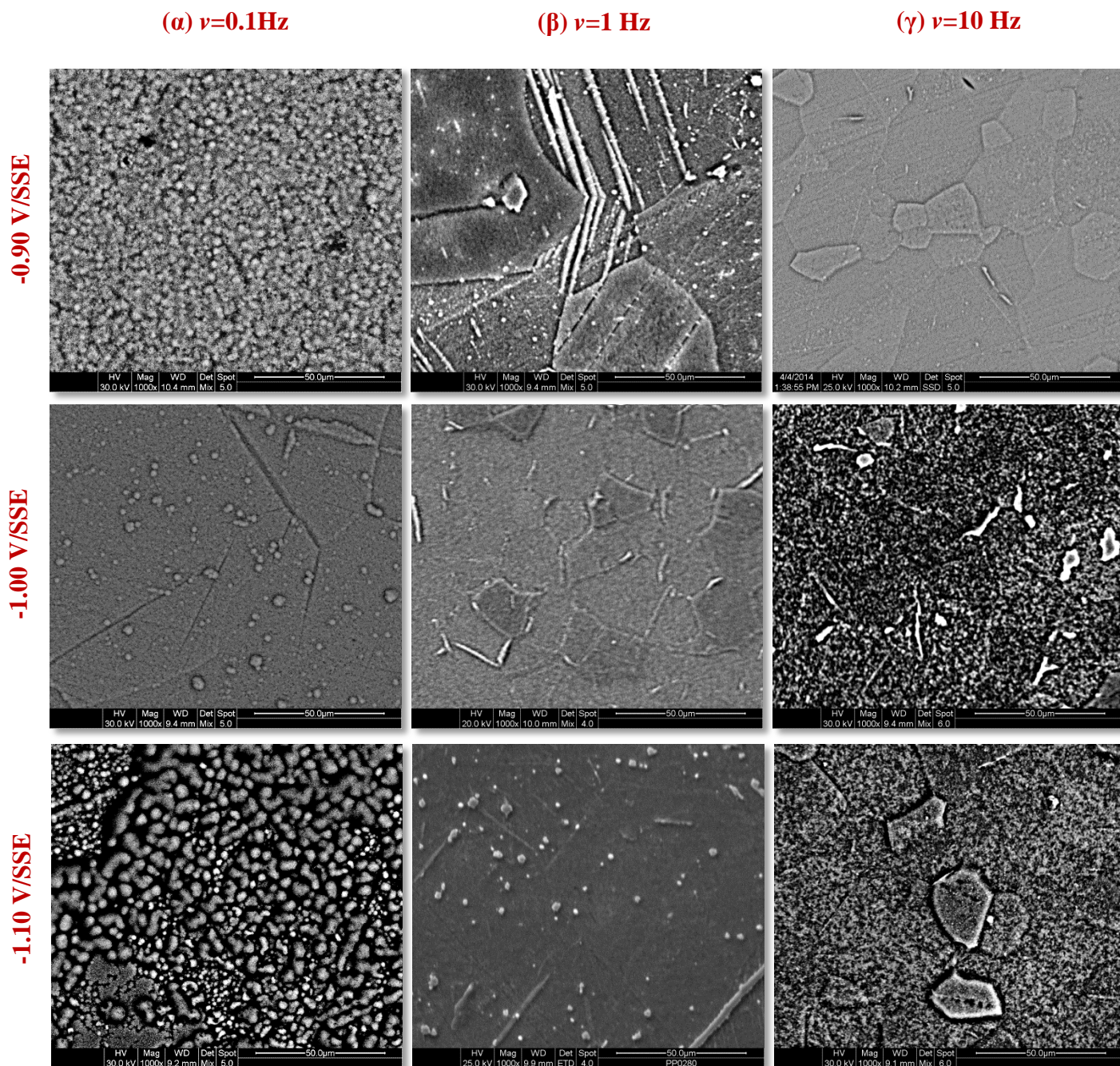
Από τις παραπάνω παρατηρήσεις, φαίνεται ότι, για τις εφαρμοζόμενες παλμικές παραμέτρους, η παρουσία των γλουταμινικών ειδών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό παρεμπόδισε την ανάπτυξη της διμερούς ένωσης, ευνοώντας στις περισσότερες περιπτώσεις μόνο την απόθεση του Se, με εξαίρεση τα δείγματα που ήδη αναφέρθηκαν. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν από τη μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας και της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων, που περιγράφονται στην παράγραφο που ακολουθεί (§8.4.2).



**Σχήμα 8.21:** Διαγράμματα XRD υβριδικών συστημάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C. για δυναμικό απόθεσης **α)** -0.90, **β)** -1.00 και **γ)** -1.10 V/SSE.

### 8.4.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση

Στις μικρογραφίες SEM του Σχήματος 8.22 φαίνονται οι επιφάνειες των παλμικών αποθεμάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν με  $d.c.\%=70\%$ . Την τυπική μορφολογία (“cauliflower”) του CdSe εμφανίζουν μόνο τα ηλεκτραποθέματα που παρασκευάστηκαν με συχνότητα παλμού 0.1 Hz στα δύο ακραία – στο πλατώ διάχυσης – δυναμικά αιχμής (-0.90 και -1.10 V/SSE), σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD.



**Σχήμα 8.22:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας αποθεμάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C. για διαφορετικές τιμές δυναμικού απόθεσης  $V_{on}$  (-0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE) και  $d.c.\%=70\%$  με συχνότητες παλμού **α)** 0.1, **β)** 1 και **γ)** 10 Hz (μεγέθυνση: x1000).

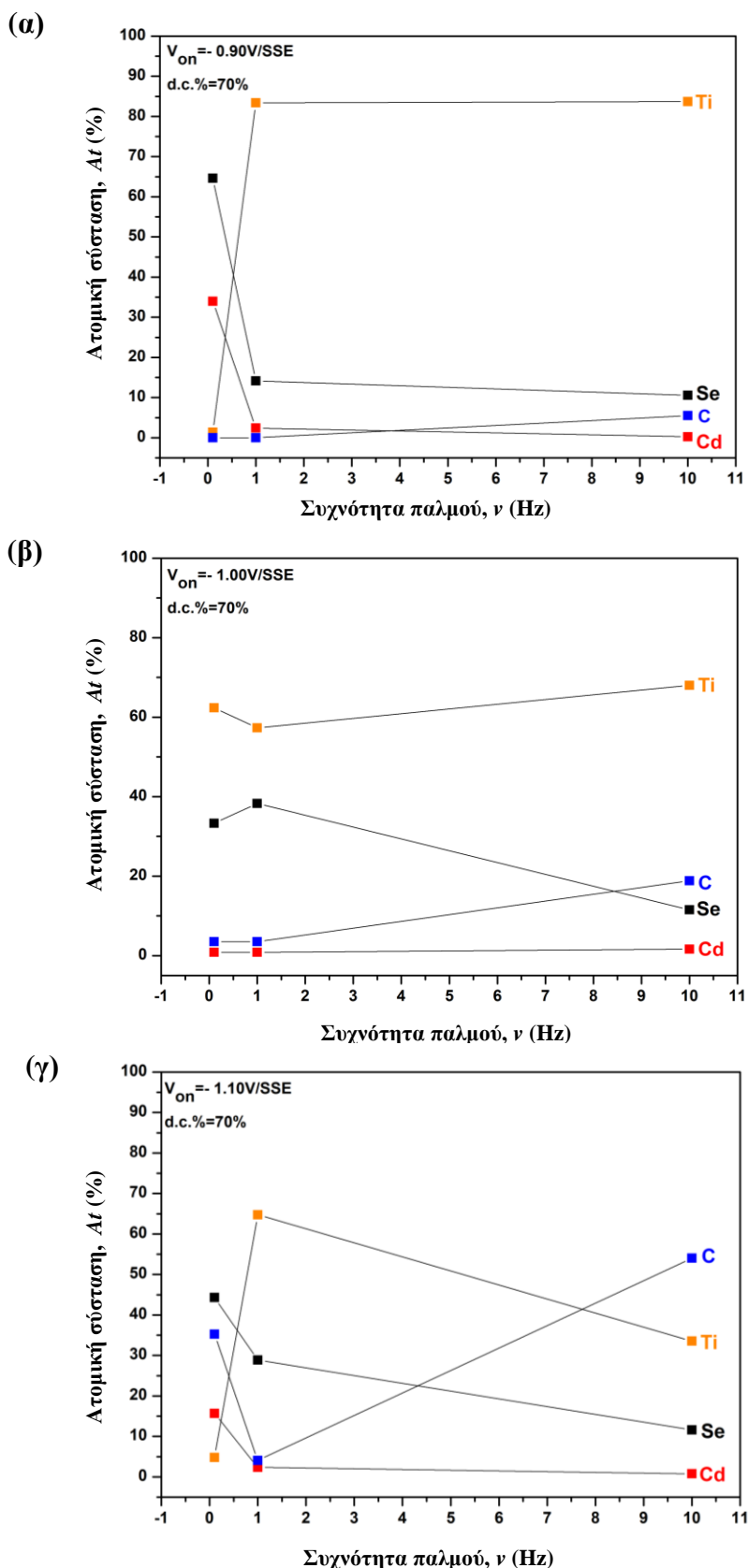
Στις υπόλοιπες επιφάνειες, τα χαρακτηριστικά πολύεδρα που παρατηρούνται οφείλονται στην εξαγωνική δομή του τιτανίου, υποδεικνύοντας ότι το πάχος των υμενίων είναι ιδιαίτερος μικρό (και δεν ανταποκρίνεται στο προσεγγιστικά υπολογιζόμενο από το Νόμο του Faraday με βάση το κυκλομετρικά μετρούμενο ηλεκτρικό φορτίο).

**Πίνακας 8.10:** Ατομική σύσταση αποθεμάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS.

<i>d.c.</i> %	Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	Συχνότητα $\nu$ (Hz)	Cd (At%)	Se (At%)	Cd/Se	Ti (At%)	C (At%)
		<b>0.1</b>	<b>33.99</b>	<b>64.62</b>	<b>0.53</b>	<b>1.39</b>	<b>0.00</b>
	-0.9	1	2.41	14.16	0.17	83.43	0.00
		10	0.22	10.57	0.02	83.71	5.50
		0.1	0.84	33.30	0.03	62.34	3.52
70%	-1	1	0.84	38.30	0.02	57.34	3.52
		10	1.60	11.52	0.14	68.03	18.86
		<b>0.1</b>	<b>15.69</b>	<b>44.30</b>	<b>0.35</b>	<b>4.77</b>	<b>35.25</b>
	-1.1	1	2.35	28.86	0.08	64.75	4.04
		10	0.79	11.61	0.07	33.55	54.05

Στον Πίνακα 8.10 αναγράφονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης EDS και στο Σχήμα 8.23 παρουσιάζεται η γραφική τους αναπαράσταση σε συνάρτηση των συχνοτήτων παλμού που εφαρμόστηκαν για κάθε τιμή του δυναμικού  $V_{on}$ . Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης επιβεβαιώνουν τις παρατηρήσεις που ήδη έχουν γίνει για την απόθεση στοιχειακού Se στα περισσότερα αποθέματα και όχι CdSe, καθώς είναι χαρακτηριστικά τα εξαιρετικά χαμηλά ποσοστά της ατομικής σύστασης σε Cd, ενώ ταυτόχρονα τα υψηλά ποσοστά σε Ti (υπόστρωμα), δείχνουν ότι το πάχος των υμενίων δεν είναι ικανοποιητικό, δηλαδή με άλλα λόγια η ηλεκτροπόθεση δεν ήταν επιτυχής.

Όσο αναφορά στα δύο δοκίμια που επιτεύχθηκε ο σχηματισμός του CdSe (επισημαίνονται με μπλε χρώμα στον Πίνακα 8.10) παρατηρείται ότι το απόθεμα στα -0.90 V/SSE εμφανίζει καλύτερη στοιχειομετρία Cd/Se, αλλά το ποσοστό αντίχενωσης σε C είναι μηδενικό, υποδηλώνοντας ότι δεν έγινε δυνατή η ενσωμάτωση των γλουταμικών ειδών στο πλέγμα του ημιαγωγού. Από την άλλη μεριά, το δείγμα στα -1.10 V/SSE παρουσιάζει At%=32.25 % σε C ενώ ταυτόχρονα ο λόγος Cd/Se διατηρείται ικανοποιητικός, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι στις συνθήκες αυτές έγινε εφικτός ο σχηματισμός του υβριδικού συστήματος CdSe/Glutamate ( $V_{on}=-1.10$  V/SSE,  $V_{off}=-0.0$  V/SSE,  $\nu=0.1$  Hz,  $d.c.\%=70\%$ ).



**Σχήμα 8.23:** Ατομική (EDS) σύσταση αποθεμάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C. σε συνάρτηση με τη συχνότητα παλμού και δυναμικό  $V_{on}$  **α)**-0.90, **β)**-1.00, και **γ)**-1.10 V/SSE. Η συχνότητα  $\nu$  ρυθμίστηκε στα 0.1, 1 και 10Hz, το d.c.% στα 70% και το  $V_{off}$  στα 0.0 V/SSE.



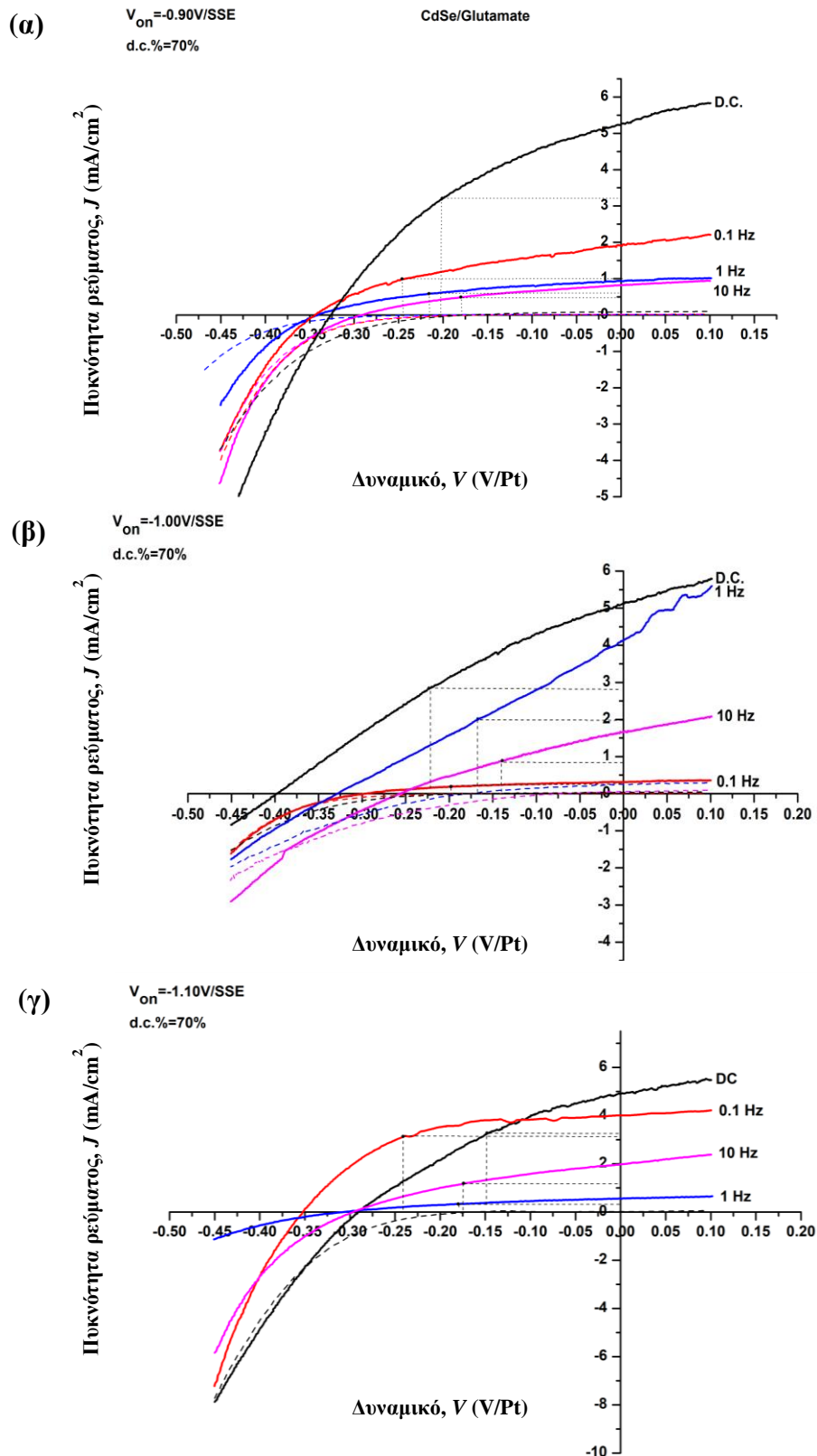
### 8.4.3 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης

Τα φωτορρέυματα των παλμικών αποθεμάτων CdSe/Glutamate που ελήφθησαν από τις μετρήσεις PEC, είναι σε όλες τις περιπτώσεις ανοδικά, όπως και στην περίπτωση των αντίστοιχων D.C., και φανερώνουν το *n*-τύπου ημιαγώγιμο χαρακτήρα των υμενίων. Στο Σχήμα 8.24 απεικονίζονται οι καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο ηλεκτροχημικό δυναμικό υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού 1000 W/m<sup>2</sup>. Οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των φωτοκαμπύλων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 8.11 (επιπλέον αναγράφονται οι τιμές των παραμέτρων των D.C. αποθεμάτων CdSe/Glutamate για λόγους σύγκρισης).

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων PEC διαπιστώθηκε η αναμενόμενη υποβάθμιση των φωτοηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών των αποθεμάτων που δεν εμφάνισαν την κρυσταλλική δομή και την τυπική μορφολογία του CdSe. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι μη μηδενικές τιμές των φωτορρευμάτων και των αποδόσεων που παρουσίασαν τα δείγματα αυτά οφείλονται στην ημιαγώγιμη συμπεριφορά του στοιχειακού Se (ημιμεταλλικό Se, αναλυτικά βλ. §6.2.2). Σε κάθε περίπτωση, οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις που μετρήθηκαν ήταν σαφώς μικρότερες από τα αντίστοιχα D.C. αποθέματα CdSe/Glutamate.

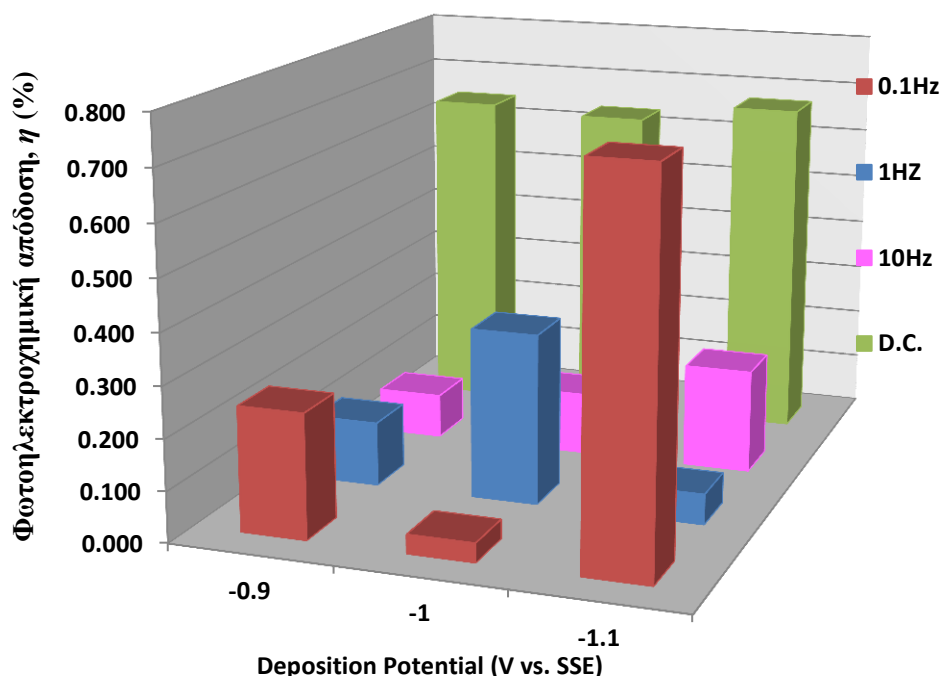
**Πίνακας 8.11:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C. για διαφορετικές τιμές του δυναμικού  $V_{on}$  και της συχνότητας παλμού  $\nu$ . Παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντίστοιχων D.C. αποθεμάτων CdSe/Glutamate για λόγους σύγκρισης.

$V_{on}$ (V/SSE)	Καθεστώς Ρεύματος	Duty cycle %	$\nu$ (Hz)	$V_{OC}$ (V, Pt)	$J_{SC}$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
-0.90	D.C.	100	-	-0.326	5.237	0.378	0.646
-1.00			-	-0.398	5.118	0.311	0.634
-1.10			-	-0.338	5.993	0.331	0.671
-0.90	P.C.	70	0.1	-0.344	1.912	0.373	0.245
			1	-0.342	0.938	0.397	0.127
			10	-0.291	0.823	0.369	0.088
0.1			-0.296	0.315	0.406	0.038	
1			-0.328	4.133	0.248	0.336	
10			-0.257	1.657	0.291	0.124	
-1.00	P.C.	70	<b>0.1</b>	<b>-0.352</b>	<b>3.988</b>	<b>0.537</b>	<b>0.753</b>
			1	-0.306	0.561	0.350	0.060
-1.10	P.C.	70	10	-0.296	1.976	0.352	0.206



**Σχήμα 8.24:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 W/m^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των P.C. αποθεμάτων CdSe/Glutamate, που παρασκευάστηκαν σε d.c.%=70% και δυναμικό  $V_{on}$  α)-0.90, β)-1.00, και γ)-1.10 V/SSE. Η συχνότητα  $\nu$  ρυθμίστηκε στα 0.1, 1 και 10Hz και το  $V_{off}$  στα 0.0 V/SSE. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα 5mV/s.

Σε σχέση με τα αποθέματα για τα οποία διαπιστώθηκε ο επιτυχής σχηματισμός της διμεταλλικής ένωσης ( $\nu=0.1$  Hz), όπως έδειξαν τα διαγράμματα XRD και η ανάλυση SEM-EDS, προκύπτει ότι το δείγμα που ηλεκτραποτέθηκε στα  $-0.90$  V/SSE εμφάνισε φωτοηλεκτροχημική απόδοση αντίστοιχη με τα D.C. ανόργανα αποθέματα CdSe (0.245%), φανερώνοντας ότι η υβριδοποίηση του συστήματος δεν ήταν επιτυχής, ενώ το απόθεμα που ηλεκτραποτέθηκε στα  $-1.10$  V/SSE εμφάνισε απόδοση 0.753%, ξεπερνώντας εκείνες που σημειώθηκαν για τα D.C. υβριδικά αποθέματα CdSe/Glutamate. Από το Σχήμα 8.24γ προκύπτει ότι η αύξηση της απόδοσης του συγκεκριμένου δείγματος προκύπτει από το σχήμα που παίρνει η φωτοκαμπύλη του, δηλαδή από την αύξηση του συντελεστή πλήρωσης, *FF*, ή αλλιώς από την αύξηση της μέγιστης ισχύς που μπορεί να αποδώσει το φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο. Αναλυτικά, στο Σχήμα 8.25 απεικονίζεται η μεταβολή της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των υβριδικών υμενίων CdSe/Glutamate (P.C. και D.C.) σε σχέση με το δυναμικό απόθεσης και τη συχνότητα παλμού.



**Σχήμα 8.25:** Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των D.C. και P.C. αποθεμάτων CdSe/Glutamate σε σχέση με το δυναμικό  $V_{on}$ .

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε ότι η εφαρμογή μόνο συγκεκριμένων τιμών των παλμικών παραμέτρων ( $V_{on}=-1.10$  V/SSE,  $V_{off}=-0.00$  V/SSE,  $\nu=0.1$  Hz, *d.c.*%=70%) οδήγησε στη βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του υβριδικού συστήματος CdSe/Glutamate. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα έρχεται σε αντίθεση με εκείνο που προέκυψε για τα ανόργανα P.C. αποθέματα CdSe, όπου παρατηρήθηκε ότι οι μεγαλύτερες φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις αντιστοιχούν σε τόσο πιο υψηλές συχνότητες παλμού όσο πιο καθοδικά είναι τα δυναμικά απόθεσης (Κεφάλαιο 6), καθώς σε αυτή την περίπτωση η μεγαλύτερη απόδοση επιτεύχθηκε για τη χαμηλότερη συχνότητα παλμού στο καθοδικότερο δυναμικό. Φαίνεται ότι η παρουσία του οργανικού πρόσθετου στον ηλεκτρολύτη διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο για την κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων ηλεκτρόλυσης και τελικά η επιτυχής συναπόθεση του με το διμερή ημιαγωγό τροποποιεί σημαντικά τις ιδιότητες του παραγόμενου υλικού, σε σχέση με το αμιγώς ανόργανο σύστημα. Βέβαια, ενδεχομένως να χρειάζεται περισσότερη πειραματική έρευνα για την επίδραση των παλμικών παραμέτρων στα

υβριδικά συστήματα, καθώς οι διαφορετικοί συνδυασμοί των τιμών τους μπορούν να οδηγήσουν σε διαφορετικά αποτελέσματα.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 8

1. J. Macheras, D. Vouros, C. Kollia, N. Spyrellis, *Nickel electrocrystallization: Influence of unsaturated organic additives on the mechanism of oriented crystal growth*, Trans. Inst. Met. Finish. **74** (1996) 55–58.
2. R. Vittal, H. Gomathi, K.J. Kim, *Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes*, Adv. Colloid Interface Sci. **119** (2006) 55–68.
3. H.F. Alesary, S. Cihangir, A.D. Ballantyne, R.C. Harris, D.P. Weston, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent*, Electrochim. Acta. **304** (2019) 118–130.
4. S. Hamilakis, D. Balgis, K. Milonakou-Koufoudaki, C. Mitzithra, C. Kollia, Z. Loizos, *Electrodeposition of CdSe photoabsorber thin films in the presence of selected organic additives*, Mater. Lett. **145** (2015).
5. J. Wang, S. Liu, Y. Mu, L. Yang, J. Yang, S. Feng, M. Shi, W. Yang, W. Fu, H. Yang, *Sodium citrate complexing agent-dependent growth of n- and p-type CdTe thin films for applications in CdTe/CdS based photovoltaic devices*, J. Alloys Compd. **748** (2018) 515–521.
6. M.B. Dergacheva, D.S. Puzikova, G.M. Khussurova, *Effect of Organic Additives on Properties of Electrodeposited CdSe Photoanodes*, Russ. J. Appl. Chem. **92** (2019) 829–834.
7. [https://en.wikipedia.org/wiki/Choline\\_chloride](https://en.wikipedia.org/wiki/Choline_chloride), (n.d.).
8. Y. Karar, S. Boudinar, A. Kadri, J.C. Leprêtre, N. Benbrahim, E. Chaînet, *Ammonium chloride effects on bismuth electrodeposition in a choline chloride-urea deep eutectic solvent*, Electrochim. Acta. **367** (2021) 137481.
9. Z. Wang, T. Wu, J. Ru, Y. Hua, J. Bu, D. Wang, *Eco-friendly preparation of nanocrystalline Fe-Cr alloy coating by electrodeposition in deep eutectic solvent without any additives for anti-corrosion*, Surf. Coatings Technol. **406** (2021) 126636–45.
10. R. Bernasconi, G. Panzeri, G. Firtin, B. Kahyaoglu, L. Nobili, L. Magagnin, *Electrodeposition of ZnNi Alloys from Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent and Pure Ethylene Glycol for Corrosion Protection*, J. Phys. Chem. B. **124** (2020) 10739–10751.
11. H. Qian, Q. Li, J. Sun, S. Xaikoua, H. Sun, *Characterization and analysis of chromium coating electrodeposited on brass in ChCl-EG deep eutectic solvent*, Int. J. Electrochem. Sci. **15** (2020) 8960–8970.
12. W.O. Karim, *Electropolishing of pure metallic titanium in a deep eutectic solvent*, Arab. J. Chem. **14** (2021) 102906–10.
13. X. Cao, L. Xu, C. Wang, S. Li, D. Wu, Y. Shi, F. Liu, X. Xue, *Electrochemical behavior and electrodeposition of Sn coating from choline chloride-urea deep eutectic solvents*, Coatings. **10** (2020) 1–10.
14. K. Haerens, E. Matthijs, A. Chmielarz, B. Van der Bruggen, *The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative?*, J. Environ. Manage. **90** (2009) 3245–3252.
15. [http://195.134.76.37/chemicals/chem\\_MSG.htm](http://195.134.76.37/chemicals/chem_MSG.htm), (n.d.).
16. M.A.M. Ibrahim, F.T. Al Wadaani, O. Al Jaldi, *Nickel Deposition from a Watts Bath Containing Monosodium Glutamate*, Surf. Technol. White Pap. **99** (2012) 13–21.
17. M.A.M. Ibrahim, R.S. Bakdash, *New non-cyanide acidic copper electroplating bath based on glutamate complexing agent*, Surf. Coatings Technol. **282** (2015) 139–148.
18. M.A.M. Ibrahim, R.S. Bakdash, *Zinc coatings of high hardness on steel by electrodeposition from glutamate complex baths*, Trans. Inst. Met. Finish. **92** (2014) 218–226.
19. R. Sekar, K.K. Jagadesh, G.N.K. Ramesh Babu, *Role of amino acids on electrodeposition and characterisation of zinc from alkaline zincate solutions*, Trans. Inst. Met. Finish. **93** (2015) 133–138.
20. M.A.M. Ibrahim, R.S. Bakdash, *Copper-rich Cu-Zn alloy coatings prepared by electrodeposition from glutamate complex electrolyte: Morphology, structure, microhardness and electrochemical studies*, Surfaces and Interfaces. **18** (2020) 100404–12.
21. X. Liu, L. Luo, Y. Ding, D. Ye, *Poly-glutamic acid modified carbon nanotube-doped carbon paste electrode for sensitive detection of L-tryptophan*, Bioelectrochemistry. **82** (2011) 38–45.
22. M.P.N. Bui, C.A. Li, K.N. Han, X.H. Pham, G.H. Seong, *Determination of acetaminophen by electrochemical co-deposition of glutamic acid and gold nanoparticles*, Sensors Actuators, B Chem. **174** (2012) 318–324.
23. R.H. Watanabe, M.C. Gois, B.S. Lima-Neto, *Organic additive-copper(II) complexes as plating precursors*, Surf. Coatings Technol. **204** (2009) 497–502.
24. S. Khorsand, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Effect of Oxalate Anions on Zinc Electrodeposition from an Acidic Sulphate Bath*, J. Electrochem. Soc. **158** (2011) D377.
25. A.D. Mélanie De Vos, L. Adam, S. Diliberto, L.P. Olga Caballero-Calero, Marisol Martín-González, A. Csík, V. Kálmán, L. Philippe, D. Osenberg, P. Al-Alam, G. Pernot, D. Lacroix, N. Stein, *Electrodeposition of Tin Selenide from Oxalate-Based Aqueous Solution*, J. Electrochem. Soc. **167** (2020).

26. C.L. Dorko, G.T.F. Jr., M.S. Baggett, A.R. Behling, H.E. Carman, *SORBIC ACID*, Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. (2014) 1–18.
27. D. Gelman, D. Starosvetsky, Y. Ein-Eli, *Copper corrosion mitigation by binary inhibitor compositions of potassium sorbate and benzotriazole*, Corros. Sci. **82** (2014) 271–279.
28. J. Ni, K. Han, M. Yu, C. Zhang, *The influence of sodium citrate and potassium sodium tartrate compound additives on copper electrodeposition*, Int. J. Electrochem. Sci. **12** (2017) 6874–6884.
29. L.C. Melo, P. De Lima-Neto, A.N. Correia, *The influence of citrate and tartrate on the electrodeposition and surface morphology of Cu-Ni layers*, J. Appl. Electrochem. **41** (2011) 415–422.
30. I.A. Carlos, E.D. Bidoia, E.M.J.A. Pallone, M.R.H. Almeida, C.A.C. Souza, *Effect of tartrate content on aging and deposition condition of copper-tin electrodeposits from a non-cyanide acid bath*, Surf. Coatings Technol. **157** (2002) 14–18.
31. T.M. de Souza, D.C.B. do Lago, L.F. de Sennaa, *Electrodeposition of Co-rich Cu-Co Alloys from Sodium Tartrate Baths Using Direct (DC) and Single Pulsed Current (SPC)*, Mater. Res. **22** (2019).
32. K. Anuar, Z. Zulkarnain, N. Saravanan, A. Zuriyatina, R. Sharin, *Preparation and Studies of Nickel Sulfide Thin Films in the Presence of Sodium Tartrate as a Complexing Agent*, Mater. Sci. **10** (2004) 157–161.
33. Μ.Σ. Μπουρουσιάν, *Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου-σεληνίου-τελλουρίου*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα. (1998).



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

## ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

### ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ

### ΒΑΣΗ ΤΑ ΧΑΛΚΟΓΕΝΗ ΤΟΥ Cd

<b>9.1 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα.....</b>	<b>223</b>
<b>9.2 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα.....</b>	<b>228</b>
9.2.1 Κρυσταλλική δομή.....	228
9.2.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση.....	231
9.2.3 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης.....	234
<b>9.3 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO.....</b>	<b>237</b>
<b>9.4 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO.....</b>	<b>240</b>
9.4.1 Κρυσταλλική δομή.....	240
9.4.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση.....	243
9.4.3 Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου.....	245
9.4.4 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης.....	248
<b>9.5 Συνδυαστικά υβριδικά συστήματα τριών στρωμάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd και το Fc.....</b>	<b>252</b>
9.5.1 Τριπλό υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-CdSe με επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα .....	252
9.5.2 Τριπλό υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-CdTe.....	260
9.5.3 Τριπλό υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-Cd(Se,Te) .....	260
<b>Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 9 .....</b>	<b>272</b>

## 9.1 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα

Στο Κεφάλαιο 9 περιγράφεται η μέθοδος των πολλαπλών στρωμάτων για την ανάπτυξη ημιαγωγικών υλικών, η οποία περιλαμβάνει τη διαδοχική απόθεση ανόργανων-οργανικών υμενίων με στόχο τη δημιουργία ενός πολυστρωματικού υβριδικού συστήματος. Ειδικότερα, στην επιφάνεια ενός ηλεκτραποτιθέμενου ανόργανου υμενίου αποτίθεται ένα λεπτό στρώμα κατάλληλης οργανικής ουσίας με την τεχνική εξάτμισης διαλύτη μέσω περιστροφής (spin coating). Ακολούθως, μπορεί να δημιουργηθεί ένα τρίτο στρώμα ανόργανου ημιαγωγού με τη μέθοδο της ηλεκτροπόθεσης κ.ο.κ. Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση υβριδικών διστρωματικών (double-layered) και τριστρωματικών (three-layered) ημιαγωγικών συστημάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα, για τα οποία η πορεία σύνθεσης και τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού τους περιγράφονται αναλυτικά στις υποενότητες 9.1 και 9.2, αντίστοιχα.

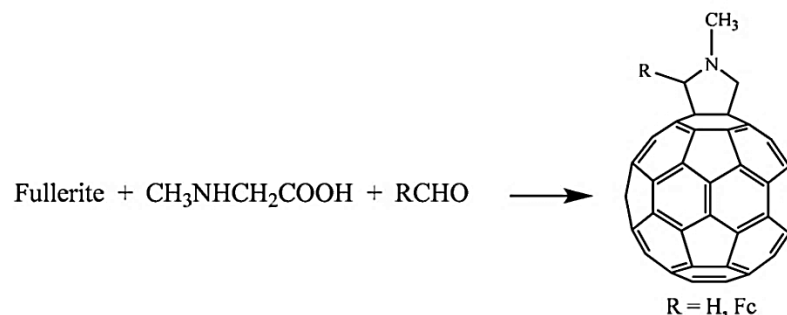
Για την ανάπτυξη των διστρωματικών συστημάτων, αρχικά, χρησιμοποιήθηκε η N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη που προήλθε από εμπορικό C<sub>60</sub>, το οποίο τροποποιήθηκε με την μέθοδο της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης των αζομεθινικών υλιδίων με βάση την ερευνητική εργασία των Maggini et al.<sup>1</sup>. Ωστόσο, η αξιοποίηση του φουλερενίου ως αρχικού συστατικού για την ανάπτυξη νέων υλικών εισάγει δύο βασικά προβλήματα: το υψηλό κόστος απόκτησής του και την απαραίτητη χρήση μεγάλων ποσοτήτων διαλυτών – τοξικών για το περιβάλλον – για την απομόνωσή του σε καθαρή μορφή χωρίς προσμίξεις. Προκειμένου να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα αυτά, στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν εξευγενισμένα μείγματα φουλερενίων (γνωστά και ως φουλερίτης) ως αρχικό υλικό, αντί του καθαρού C<sub>60</sub> ή/και C<sub>70</sub><sup>2</sup>. Η χημική τροποποίηση των εξευγενισμένων μιγμάτων πραγματοποιήθηκε με την ίδια μέθοδο, όπου αφού ο φουλερίτης αντέδρασε με N-μέθυλο γλυκίνη (CH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>COOH) και παραφορμαλδεϋδη (HCHO) ή φερροκεναλδεϋδη (FcCHO) (Σχήμα 9.1), προέκυψαν τα παρακάτω μείγματα αντίδρασης:

α. N-μέθυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> + CH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>COOH+HCHO)

β. N-μέθυλο-2-φεροκένυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> + CH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>COOH + FcCHO).

Τα μείγματα αυτά ενσωματώθηκαν στο σύστημα του CdSe, σχηματίζοντας υβριδικά ημιαγωγικά υμένα διπλών και τριπλών στρωμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η απευθείας αξιοποίηση των μειγμάτων αφαιρεί το βήμα απομόνωσης των φουλερενίων σε καθαρή μορφή πριν από τη χρήση καταναλώνοντας μεγάλες ποσότητες από επικίνδυνους διαλύτες, γεγονός πολύ σημαντικό για τη σύνθεση νέων, οικονομικών και φιλικότερων προς το περιβάλλον φουλερενικών παραγώγων. Επιπλέον, επισημαίνεται ότι, προτού ενσωματωθούν στα υβριδικά συστήματα, τα μείγματα εναποτέθηκαν πάνω σε ηλεκτρόδια Ti με τη τεχνική spin coating σχηματίζοντας λεπτά οργανικά υμένα, προκειμένου να μελετηθεί η φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά σε PEC. Παρατηρήθηκε ότι, μολονότι επρόκειτο για μείγματα αντίδρασης, οι φωτοηλεκτροχημικές τους μετρήσεις επιβεβαίωσαν – αν και περιορισμένη – εγγενή ημιαγωγιμότητα, καθώς και ενδιαφέρουσα φωτοαπόκριση στα θετικά δυναμικά (άνω των 0.2 V/SSE)<sup>2</sup>.





**Σχήμα 9.1:** Χημική τροποποίηση φουλερίτη (fullerite) για την ανάπτυξη φουλερενικών παραγώγων μέσω της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης των αζομεθινικών υλιδίων.

**Πίνακας 9.1:** Υβριδικά συστήματα πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα.

Φουλερενικά παράγωγα	Συμβολισμός φουλερενικών παραγώγων	Συμβολισμός διστρωματικών υβριδικών συστημάτων	Συμβολισμός τριστρωματικών υβριδικών συστημάτων (“sandwich”)
N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη	NMPC60	CdSe – NMPC60	-
Μείγμα αντίδρασης N-μέθυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (C60-C70 + CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> COOH+HCHO)	NMPC[60/70]Mix	CdSe – NMPC[60/70]Mix	CdSe – NMPC[60/70]Mix– CdSe
Μείγμα αντίδρασης N-μέθυλο-2-φεροκένυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (C60-C70 + CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> COOH + FcCHO)	NMPC[60/70]FcMix	CdSe – NMPC[60/70]FcMix	CdSe – NMPC[60/70]FcMix – CdSe

Στον Πίνακα 9.1 αναγράφονται αναλυτικά τα υβριδικά συστήματα πολλαπλών στρωμάτων που αναπτύχθηκαν με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα καθώς και ο συμβολισμός με τον οποίο αναφέρονται στο κείμενο.

Αρχικά, αναπτύχθηκαν **τα συστήματα διπλών στρωμάτων**, για το σχηματισμό των οποίων εναποτέθηκαν τα επιλεγμένα φουλερενικά παράγωγα με την τεχνική spin coating πάνω σε ηλεκτραποθέματα CdSe, πάχους 4-6  $\mu\text{m}$  κατά προσέγγιση (ανόργανο-οργανικό στρώμα). Τα ανόργανα στρώματα CdSe (πρώτο ή εσωτερικό στρώμα υβριδικού συστήματος) ηλεκτραποτέθηκαν σε καθεστώς D.C. ή P.C., προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του τύπου ρεύματος και κατ' επέκταση των ιδιοτήτων του ανόργανου τμήματος στον υβριδικό ημιαγωγό. Η σύσταση, η θερμοκρασία και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, όπως επίσης και η ταχύτητα περιστροφής της καθόδου, διατηρήθηκαν ίδια με εκείνη των ανόργανων αποθεμάτων CdSe (βλ. §6.1 του Κεφαλαίου 6 – συστήματα αναφοράς). Στην περίπτωση των D.C. αποθεμάτων, εφαρμόστηκε δυναμικό απόθεσης -1.00 V/SSE και ο χρόνος απόθεσης ήταν 30 min, προκειμένου να διέλθει το επιθυμητό φορτίο (8-9 C). Για την ανάπτυξη των P.C. αποθεμάτων εφαρμόστηκε δυναμικό αιχμής -1.00 V/SSE και  $d.c.\% = 70\%$ . Η συχνότητα παλμού ρυθμίστηκε στο 1 Hz, καθώς σε αυτή την τιμή, για το δεδομένο δυναμικό αιχμής, τα ανόργανα P.C. αποθέματα CdSe έχουν εμφανίσει την καλύτερη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά (βλ. §6.4 του Κεφαλαίου 6). Ο χρόνος απόθεσης καθορίστηκε σύμφωνα με τη μετρούμενη ένταση του ρεύματος στα 105 min ώστε να διέλθει το επιθυμητό ηλεκτρικό φορτίο (7-10 C). Τα φουλερενικά παράγωγα που επιλέχθηκαν για το σχηματισμό του οργανικού στρώματος (δεύτερο ή εξωτερικό στρώμα υβριδικού συστήματος), εναποτέθηκαν (στάγδην) από διαλύματα τολουολίου ίδιας συγκέντρωσης (6 mg/mL) πάνω στα ανόργανα υμένια CdSe. Η ποσότητα του φουλερενικού παράγωγου που τοποθετήθηκε ήταν αντίστοιχη για όλα τα συστήματα και επαρκής ώστε να δημιουργηθεί ομοιόμορφη επικάλυψη (~ nm) πάνω από τα ηλεκτραποθέματα CdSe. Ο ρυθμός περιστροφής για την εξάτμιση του διαλύτη ρυθμίστηκε στα 300 rpm και η τοποθέτηση των σταγόνων γινόταν με τρόπο συνεχή, προσέχοντας να μην υπερχειλίσουν από την επιφάνεια του δείγματος (η ταχύτητα περιστροφής αυξομειώνονταν όταν ήταν απαραίτητο). Μετά την επίστρωση της οργανικής ένωσης, τα δοκίμια δέχθηκαν ήπια θερμική κατεργασία (75°C) για ξήρανση και σταθεροποίηση του οργανικού στρώματος. Αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες για το σχηματισμό των διστρωματικών υβριδικών συστημάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.2.

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού και των φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων των υβριδικών συστημάτων διπλών στρωμάτων έδειξαν ότι το οργανικό στρώμα του συστήματος έχει σημαντική επίδραση στις ημιαγωγικές ιδιότητες των ανόργανων υμενίων, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρήθηκε σημαντική εξασθένηση του  $n$ -ημιαγωγικού χαρακτήρα του CdSe (αναλυτικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην §9.2 του παρόντος κεφαλαίου). Εν συνεχεία, αναπτύχθηκαν **συστήματα τριών στρωμάτων**, για τα οποία ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία με τα διστρωματικά, με τη μόνη διαφορά ότι προστέθηκε η ηλεκτραπόθεση ενός τρίτου ανόργανου υμενίου CdSe, δημιουργώντας μια δομή τύπου “sandwich” όπως ονομάστηκε (ανόργανο-οργανικό-ανόργανο στρώμα). Συγκεκριμένα, αξιοποιήθηκαν τα D.C. υβριδικά διπλά συστήματα CdSe με τα φουλερενικά μείγματα, στα οποία προστέθηκε ένα D.C. ανόργανο υμένιο CdSe (εξωτερικό στρώμα τριπλού υβριδικού συστήματος), το οποίο ηλεκτραποτέθηκε στα -1.00 V/SSE, όπως και το πρώτο στρώμα. Επί της ουσίας, δηλαδή, συνεχίστηκε η αρχική ηλεκτραπόθεση μετά την εναπόθεση του ενδιάμεσου στρώματος με την τεχνική spin coating. Παρατηρήθηκε ότι ο

**Πίνακας 9.2:** Πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων διπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα.

Καθεστώς Ρεύματος	Σύστημα	Ανόργανο στρώμα (εσωτερικό)		Οργανικό στρώμα (εξωτερικό)	
		Σύσταση Ηλεκτρολύτη	Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	Φουλερενικό Παράγωγο	Spin coating
D.C.	CdSe – NMPC60		Περιστροφή Καθόδου 500 rpm pH 2.2	N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη	Διαλύτης Τολουόλιο
	CdSe – NMPC[60/70] Mix	CdSO <sub>4</sub> 0.2 M H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 2·10 <sup>-3</sup> M	Θερμοκρασία 85±1°C	Μείγμα αντίδρασης N-μέθυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (C60-C70 + CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> COOH+HCHO)	Σύσταση Διαλύματος 6 mg/mL
	CdSe – NMPC[60/70]Fc Mix		Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE) -1.00 V Ηλεκτρικό Φορτίο 8-9 C	Μείγμα αντίδρασης N-μέθυλο-2-φεροκένυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (C60-C70 + CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> COOH + FcCHO)	Μέση Ταχύτητα Περιστροφής 300 rpm (αυξομειούμενη)
P.C.	CdSe – NMPC[60/70] Mix		Περιστροφή Καθόδου 500 rpm pH 2.2 Θερμοκρασία 85±1°C	Μείγμα αντίδρασης N-μέθυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (C60-C70 + CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> COOH+HCHO)	Διαλύτης Τολουόλιο
	CdSe – NMPC[60/70]Fc Mix	CdSO <sub>4</sub> 0.2 M H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 2·10 <sup>-3</sup> M	Duty Cycle (d.c.%) 70% Συχνότητα (ν) 1Hz	Μείγμα αντίδρασης N-μέθυλο-2-φεροκένυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (C60-C70 + CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> COOH + FcCHO)	Σύσταση Διαλύματος 6 mg/mL
			V <sub>on</sub> (vs. SSE) -1.00 V V <sub>off</sub> (vs. SSE) 0.0 V		Μέση Ταχύτητα Περιστροφής 300 rpm (αυξομειούμενη)
		Φορτίο 7-10 C			

**Πίνακας 9.3:** Πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων τύπου “sandwich” με βάση το CdSe και μείγματα αντίδρασης φουλερενικών παραγώγων.

Σύστημα	Ανόργανο στρώμα (πρώτο ή εσωτερικό)		Οργανικό στρώμα (δεύτερο ή ενδιάμεσο)		Ανόργανο στρώμα (τρίτο ή εξωτερικό)	
	Σύσταση Ηλεκτρολύτη	Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	Φουλερενικό Παράγωγο	Spin coating	Σύσταση Ηλεκτρολύτη	Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης
CdSe – NMPCl[60/70] Mix – CdSe		Περιστροφή Καθόδου 500 rpm	Μείγμα αντίδρασης N-μέθυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (C60-C70 + CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> COOH+HCHO)	Διαλύτης Τολουόλιο		Περιστροφή Καθόδου 500 rpm
		Τύπος Ρεύματος D.C.				Τύπος Ρεύματος D.C.
		pH 2.2				pH 2.2
CdSe – NMPCl[60/70]Fc Mix – CdSe	CdSO <sub>4</sub> 0.2 M H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 2·10 <sup>-3</sup> M	Θερμοκρασία 85±1°C	Μείγμα αντίδρασης N-μέθυλο-2- φεροκένυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη  (C60-C70 + CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> COOH + FcCHO)	Σύσταση Διαλύματος 6 mg/mL		CdSO <sub>4</sub> 0.2 M H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 2·10 <sup>-3</sup> M
		Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE) -1.00 V				Θερμοκρασία 85±1°C
		Χρόνος απόθεσης 30 min			Μέση Ταχύτητα Περιστροφής 300 rpm (αυξομειούμενη)	Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE) -1.00 V
		Ηλεκτρικό Φορτίο 8-9 C			Χρόνος απόθεσης 15 min	Ηλεκτρικό Φορτίο 3-4 C

χρόνος απόθεσης και κατ'επέκταση το πάχος του τρίτου στρώματος έχουν σημαντική επίδραση στις ιδιότητες του τελικού συστήματος. Από τις πειραματικές δοκιμές που έγιναν μεταβάλλοντας το χρόνο απόθεσης του τρίτου στρώματος σε 15, 20, 25 και 30 min κρίθηκε ότι τα 15 min – δηλαδή ο μισός χρόνος απόθεσης του πρώτου στρώματος – ήταν ο καταλληλότερος χρόνος ώστε να δημιουργηθεί ένα ικανοποιητικού πάχους τρίτο στρώμα (~1-2  $\mu\text{m}$ ) που δεν 'σκεπάζει' τις ιδιότητες του οργανικού υλικού ενώ, ταυτόχρονα, ενισχύει τον ημιαγωγικό χαρακτήρα σε σχέση με το διστρωματικό σύστημα.

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού και των φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων για τα συστήματα πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα φουλερενικά παράγωγα παρουσιάζονται αναλυτικά στην §9.2, που ακολουθεί.

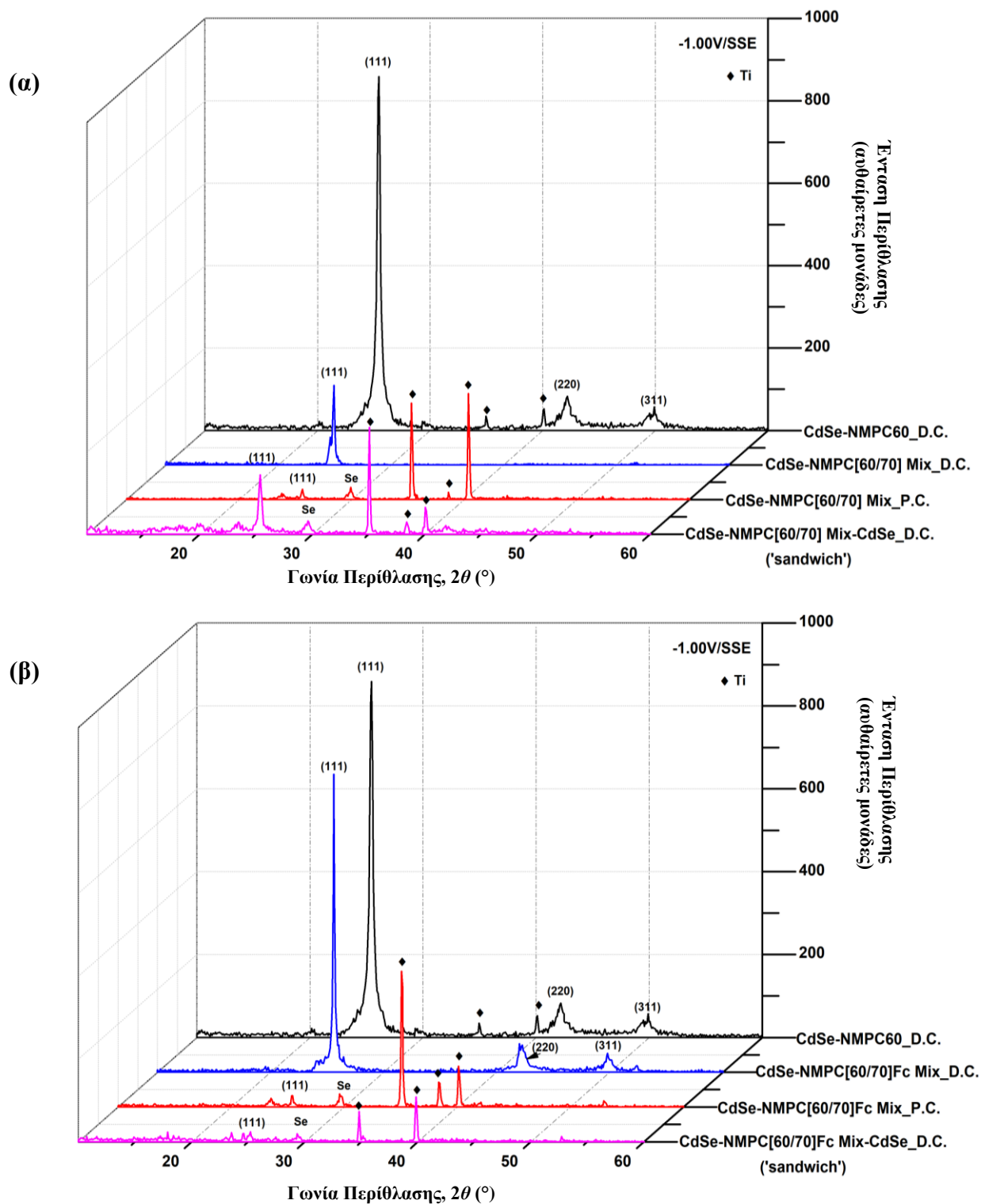
## 9.2 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα

### 9.2.1 Κρυσταλλική δομή

Στο Σχήμα 9.2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων πολλαπλών στρωμάτων που συντέθηκαν με βάση το CdSe και τα φουλερενικά παράγωγα. Όλα τα νέα υβριδικά συστήματα διατήρησαν τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του ανόργανου CdSe προς τον [111] άξονα του κυβικού συστήματος. Ωστόσο, παρατηρούνται έντονες διαφορές στο επίπεδο κρυσταλλικότητας των υμενίων ανάλογα με το είδος του φουλερενικού παραγώγου που χρησιμοποιήθηκε, τη δομή του συστήματος (διπλό ή τριπλό) και τον τύπο του ρεύματος απόθεσης (D.C. ή P.C.).

Στο Σχήμα 9.2.α παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των υβριδικών υλικών που συντέθηκαν με το μείγμα αντίδρασης N-μέθυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (NMPC[60/70]Mix) και ταυτόχρονα γίνεται σύγκριση με το αντίστοιχο διάγραμμα του διπλού συστήματος για το οποίο χρησιμοποιήθηκε N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη (NMPC60) που προήλθε από εμπορικό C<sub>60</sub>. Γενικά, είναι εμφανές ότι η εναπόθεση του οργανικού στρώματος πάνω στο CdSe υποβαθμίζει σημαντικά το επίπεδο κρυστάλλωσης του ανόργανου ημιαγωγού, ανεξάρτητα με το είδος και την προέλευση του φουλερενικού παραγώγου. Ωστόσο, η υποβάθμιση αυτή είναι πολύ πιο έντονη στην περίπτωση του διστρωματικού συστήματος που αναπτύχθηκε με το φουλερενικό μείγμα σε σχέση με εκείνο που προήλθε από εμπορικό C<sub>60</sub>. Αναφορικά με τα υβριδικά συστήματα που αναπτύχθηκαν με το μείγμα N-μέθυλο-2-φεροκένυλο[60/70]φουλεροπυρολιδίνη (NMPC[60/70]Fc Mix) φαίνεται ότι η παρουσία του Fc βελτιώνει σε μικρό βαθμό την κρυσταλλικότητα του διστρωματικού συστήματος (Σχήμα 9.2.β), εξακολουθεί όμως να είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με το υβριδικό σύστημα CdSe – NMPC60.

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος στην ανάπτυξη του πρώτου στρώματος CdSe για τα υβριδικά διστρωματικά συστήματα με τα μείγματα φουλερενίων δεν φαίνεται να βελτιώνει την κρυσταλλικότητα, απεναντίας η ένταση της (111) κύριας κορυφής είναι ιδιαίτερος μειωμένη. Η παρατήρηση αυτή ήταν αναμενόμενη, δεδομένου ότι, όπως ήδη έχει αναφερθεί στην § 6.4, η εφαρμογή P.C. οδηγεί – με κατάλληλο συνδυασμό δυναμικού αιχμής και συχνότητας παλμού – στη μείωση της έντασης και αύξηση του πλάτους της (111) κορυφής περίθλασης, τείνοντας στην ανάπτυξη μεικτής κυβικής-εξαγωνικής κρυσταλλικής δομής, η



**Σχήμα 9.2:** Διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων **α)** NMPC[60/70] και **β)** NMPC[60/70]Fc. Γίνεται σύγκριση με το υβριδικό διπλό σύστημα, για το οποίο χρησιμοποιήθηκε η N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη (NMPC60) που προήλθε από εμπορικό C<sub>60</sub>.

οποία έχει συνδεθεί στις περισσότερες περιπτώσεις με την καταμέτρηση μεγαλύτερων φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων. Ωστόσο, η εναπόθεση του οργανικού στρώματος πάνω στο στρώμα CdSe\_P.C. συμβάλλει ακόμα περισσότερο στη μείωση της έντασης της [111] κορυφής περίθλασης. Η δεύτερη αυτή μείωση δεν συνδέεται, βέβαια, με την ανάπτυξη της

μεικτής κρυσταλλικής δομής και, επομένως, δεν αναμένεται απαραίτητα η ενίσχυση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης του συστήματος.

Στα υβριδικά συστήματα τριών στρωμάτων, η ηλεκτραπόθεση του τρίτου (ανόργανου) στρώματος τείνει να ενισχύσει την κρυσταλλικότητα του συστήματος, χωρίς όμως να παρατηρείται σημαντική επαναφορά στο επίπεδο κρυστάλλωσης του κυβικού ανόργανου CdSe. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η επαναφορά του κυβικού ανόργανου CdSe δεν αποτελεί ζητούμενο για τα εν λόγω συστήματα, δεδομένου ότι έχει φανεί πως η τελειότητα του κυβικού κρυσταλλικού συστήματος μπορεί να είναι περιοριστικός παράγοντας στην αποδοτικότητα ζεύξης της υγρής φάσης ή /και της πυκνότητας των φορέων αγωγιμότητας (βλ. Κεφάλαιο 6) και, επομένως, η απόδοση των υβριδικών συστημάτων να φτάνει πάλι σε μια οριακή τιμή χωρίς να σημειώνονται ουσιαστικές αλλαγές σε σχέση με το ανόργανο CdSe.

Τέλος, αναφέρεται ότι αντίστοιχα χαμηλά επίπεδα κρυσταλλικότητας παρατηρήθηκαν για τα υβριδικά συστήματα CdSe/φουλερενικά παράγωγα και CdTe/φουλερενικά παράγωγα που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της συναπόθεσης (Κεφάλαιο 7). Γενικά, μπορούμε να πούμε ότι η χρήση των φουλερενίων και των διαφόρων παραγώγων τους στα υβριδικά συστήματα με βάση τα ηλεκτραποτιθέμενα χαλκογενή του Cd περιορίζουν σημαντικά την κρυσταλλικότητα των ενώσεων αυτών, ανεξαρτήτως της μεθοδολογίας που ακολουθείται για την ανάπτυξή τους (συναπόθεση ή πολλαπλά στρώματα).

**Πίνακας 9.4:** Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων. Για κάθε απόθεμα αναγράφονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η ένταση ( $I$ ) της (111) κορυφής, όπως επίσης, το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών.

Σύστημα	Καθεστώς Ρεύματος	$2\theta_{(111)}$ (°)	$d_{(111)}$ (nm)	$I_{(111)}$ (α.μ.)	FWHM	Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών (nm)
CdSe – NMPC60	D.C.	25.412	0.350	860	0.152	55
CdSe – NMPC[60/70] Mix	D.C.	24.924	0.357	193	0.192	43
	P.C.	25.604	0.348	26	0.195	44
CdSe – NMPC[60/70] Mix–CdSe ('sandwich')	D.C.	25.355	0.351	145	0.355	24
CdSe – NMPC[60/70]Fc Mix	D.C.	25.604	0.348	720	0.199	56
	P.C.	25.355	0.351	27	0.139	60
CdSe – NMPC[60/70]Fc Mix – CdSe ('sandwich')	D.C.	25.189	0.353	25	0.367	23

Αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.4 Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών που υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Scherrer για τα συστήματα τριών στρωμάτων (~23 nm) είναι σχεδόν υποδιπλάσιο σε σχέση με αυτό που υπολογίστηκε για το ανόργανο CdSe (~40 nm) και τα υβριδικά διστρωματικά συστήματα. Η ανάπτυξη μικροκρυσταλλικότερων δομών στο εξωτερικό στρώμα των τριπλών συστημάτων μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι πλέον σαν υπόστρωμα αξιοποιείται το διστρωματικό σύστημα (CdSe/φουλερενικά μείγματα), οπότε πιθανά φαινόμενα αναδιάλυσης/απόθεσης, που δημιουργούνται κατά την δεύτερη ηλεκτραπόθεση, μεταβάλλουν την κατανομή των ενεργών κέντρων κρυστάλλωσης και

περιορίζουν το μέγεθος ανάπτυξης των κρυστάλλων. Στα συγκεκριμένα συστήματα, αν και το δυναμικό εσωτερικού και εξωτερικού στρώματος CdSe έχει επιλεγεί να είναι το ίδιο (-1.00 V/SSE) ώστε επί τη ουσίας να συνεχιστεί η αρχική ηλεκτραπόθεση, η παρουσία του φουλερενικού στρώματος ως υπόστρωμα έχει σημαντική επίδραση στην πυρηνογένεση του εξωτερικού CdSe.

### 9.2.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση

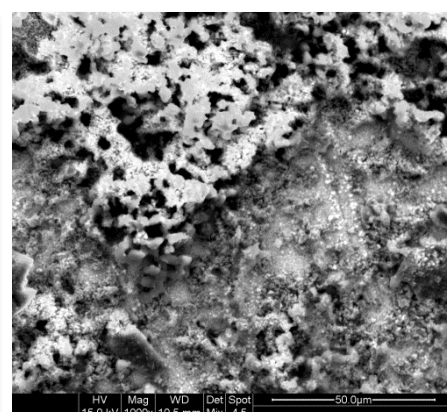
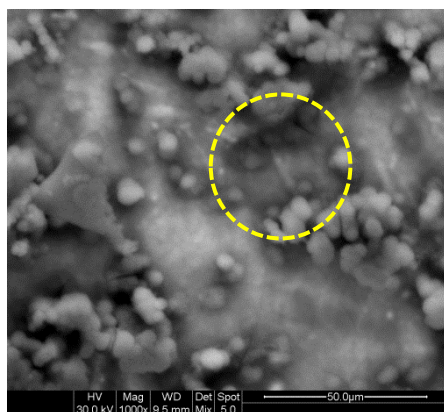
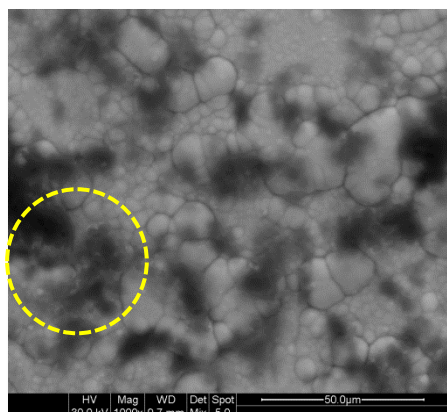
Στο Σχήμα 9.3 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές μικρογραφίες SEM από την επιφάνεια των υβριδικών συστημάτων CdSe/φουλερενικά μείγματα. Οι σκουρόχρωμες περιοχές που εμφανίζονται σε όλο το εύρος της επιφάνειας των δειγμάτων αντιστοιχούν στο οργανικό τμήμα του υβριδίου καθώς είναι πλούσιες σε C (At%:82.63%), όπως έδειξε η σημειακή (spot) EDS ανάλυση. Στην περίπτωση των συστημάτων τριπλών στρωμάτων (Σχήμα 9.3.γ) φαίνεται η επιφάνεια του τρίτου εξωτερικού στρώματος (foreground) να διαφέρει αρκετά σε μορφολογία σε σχέση με το αρχικό στρώμα που φαίνεται στο βάθος (background), καθώς όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το τρίτο στρώμα αναπτύσσεται πάνω στο ήδη προσχηματισμένο διπλό υβριδικό σύστημα και όχι στο μεταλλικό υπόστρωμα Ti.

(α) Διπλά στρώματα (D.C.)

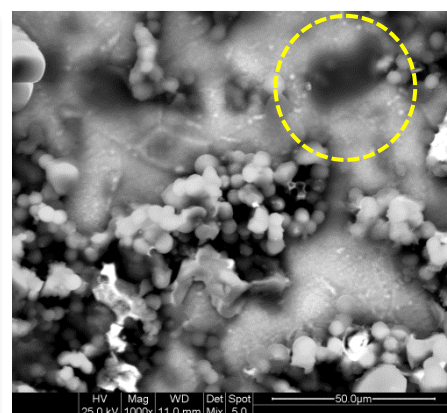
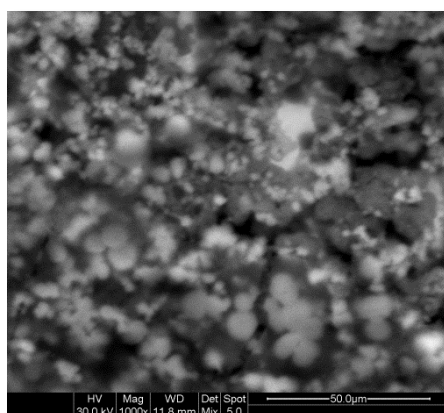
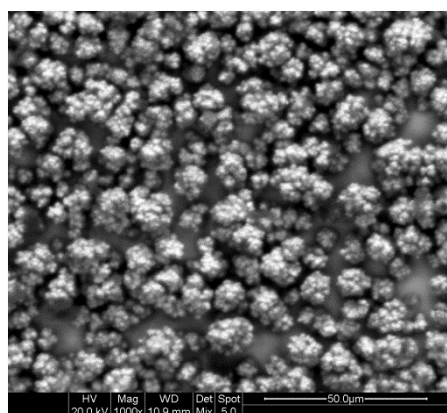
(β) Διπλά στρώματα (P.C.)

(γ) Τριπλά στρώματα (D.C.)  
'sandwich'

NMPC[60/70] Mix



NMPC[60/70]Fc Mix



**Σχήμα 9.3:** Μικρογραφίες SEM στην επιφάνεια των **α)** διπλών-D.C. **β)** διπλών-P.C. και **γ)** τριπλών-D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων. Η σημειακή (spot) ανάλυση EDS έδειξε ότι οι σκουρόχρωμες περιοχές (ενδεικτικά επισημαίνονται με τους κίτρινους κύκλους) είναι πλούσιες, όπως αναμενόταν, σε άνθρακα, και επομένως, αντιστοιχούν στο οργανικό τμήμα του υβριδίου.

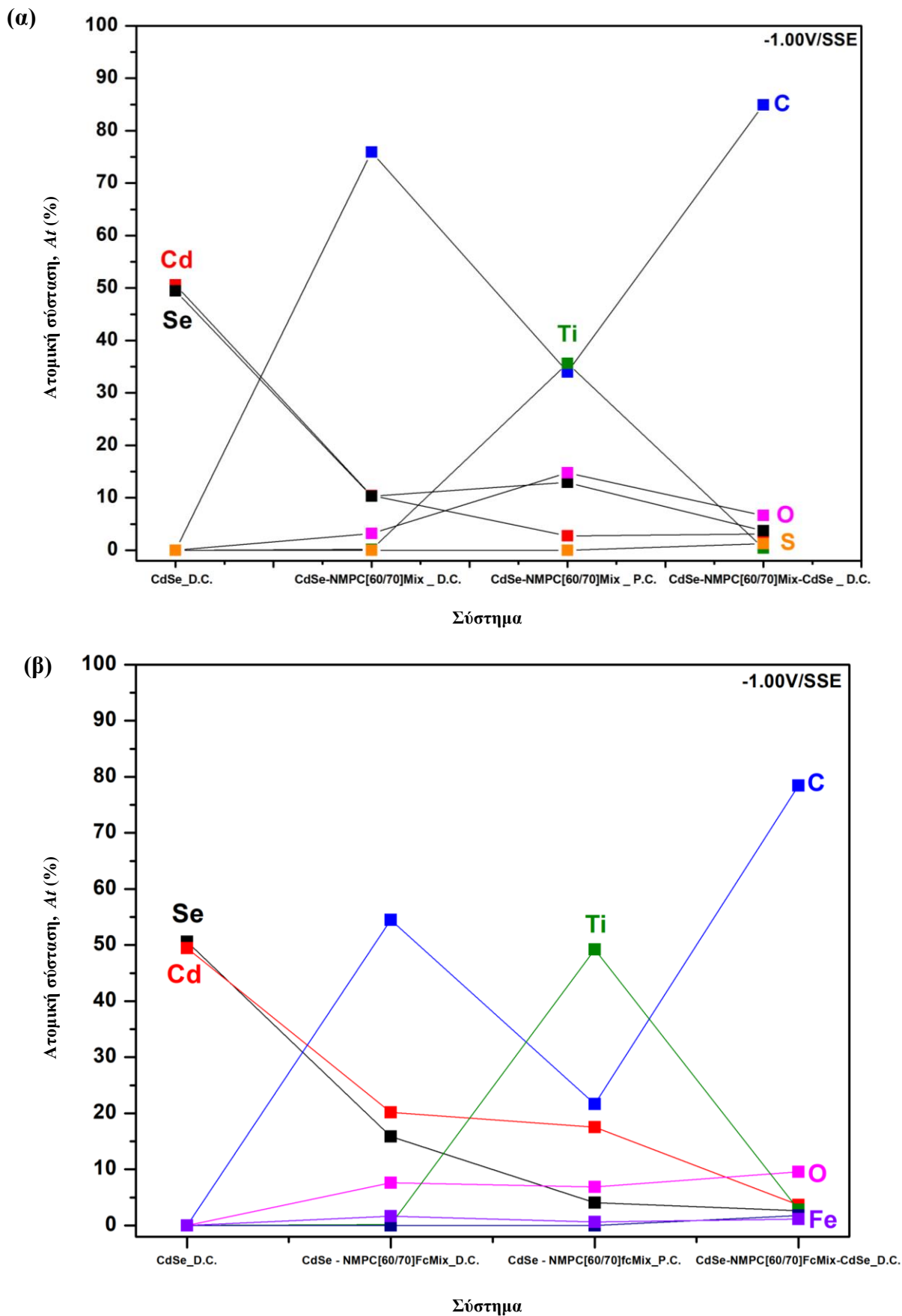


Πιο συγκεκριμένα, στο εξωτερικό στρώμα των τριπλών συστημάτων η τυπική μορφολογία τύπου ‘cauliflower’ έχει αντικατασταθεί από την επικράτηση μικροκρυσταλλικότερων ακανόνιστων δομών με αποτέλεσμα το στρώμα αυτό να είναι αρκετά ανομοιομορφο και λιγότερο συνεκτικό σε σχέση με τις τυπικές επιφάνειες CdSe. Η μείωση του μεγέθους και η ανομοιομορφία των κόκκων συμβάλλουν στην επανασύνδεση των φορέων και μπορούν να οδηγήσουν στην απώλεια φωτορρέυματος, γεγονός που επιβεβαιώνεται και σε αυτή την περίπτωση (βλ. §9.2.3). Τέλος, είναι σημαντικό ότι στο βάθος της επιφάνειας των συστημάτων «sandwich» εξακολουθούν να διακρίνονται οι σκουρόχρωμες φουλερениκές περιοχές, γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν έγινε διάλυση του κύριου μέρους του οργανικού στρώματος – αν και περιορισμένα φαινόμενα διάλυσης μπορεί να έχουν συμβεί – κατά το σχηματισμό του εξωτερικού στρώματος CdSe, η οποία θα είχε ως συνέπεια την ανάπτυξη απλά ενός ανόργανου συστήματος CdSe σε δύο στάδια ηλεκτραπόθεσης και όχι ενός πολυστρωματικού υβριδικού συστήματος.

Στο Σχήμα 9.3 παρουσιάζεται η γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης EDS (Πίνακας 9.5) από την επιφάνεια των υβριδικών συστημάτων, ενώ ταυτόχρονα γίνεται σύγκριση με τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει για το ανόργανο απόθεμα CdSe (-1.00 V/SSE). Τα υψηλά ποσοστά σε C και O αντιστοιχούν στην παρουσία των φουλερениκών παραγώγων και είναι ενδεικτικά της επιτυχούς ανάπτυξης των υβριδικών συστημάτων. Δεδομένου ότι τα υβριδικά συστήματα είναι πολυστρωματικά, είναι λογικό τα ποσοστά του Cd και Se που ανιχνεύονται να είναι μικρότερα όταν έχει γίνει η επικάλυψη από το οργανικό στρώμα, ωστόσο, η αναλογία Cd:Se διατηρείται σχεδόν 1:1. Τα συστήματα, για τα οποία εφαρμόστηκε P.C., εμφανίζουν υψηλή ατομική αναλογία σε Ti (υπόστρωμα) το οποίο υποδηλώνει ότι τα υμένα αυτά είναι μικρότερου πάχους (πιθανόν υπάρχει απόκλιση του πειραματικά υπολογιζόμενου πάχους υμενίου με εκείνο που πραγματικά σχηματίστηκε). Τέλος, ο Fe που ανιχνεύτηκε στα υβριδικά συστήματα που συντέθηκαν με το μείγμα NMPC[60/70]FcMix (Σχήμα 9.4.β) προέρχεται από την ύπαρξη του Fc στο φουλερениκό παράγωγο.

**Πίνακας 9.5:** Ατομική σύσταση υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερениών, όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS. Δίνονται τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης για ανόργανο απόθεμα CdSe (-1V/SSE), για λόγους σύγκρισης.

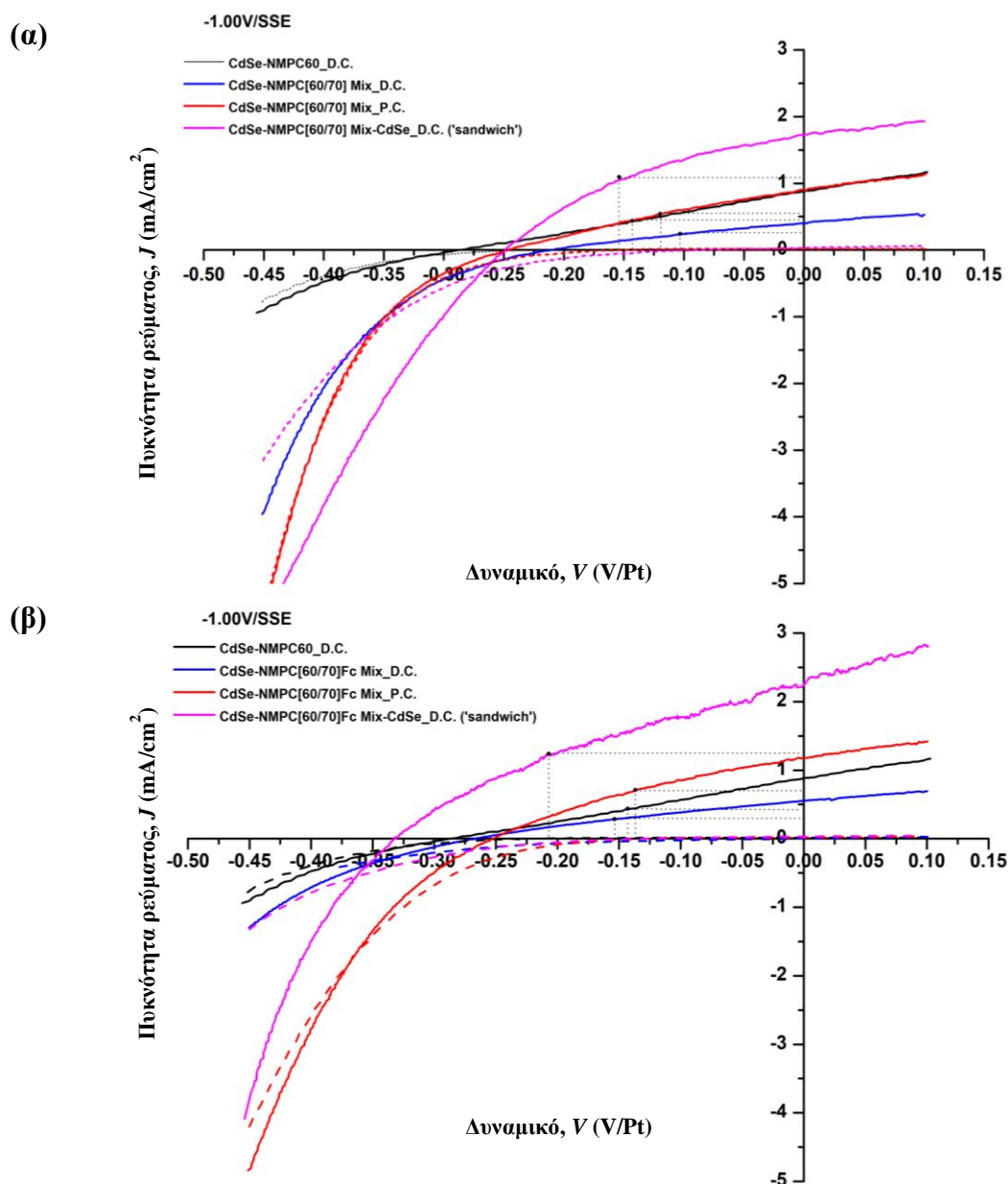
Σύστημα	Cd (At%)	Se (At%)	Cd/Se	C (At%)	O (At%)	Fe (At%)	Ti (At%)	S (At%)
CdSe	50.57	49.43	1.02	-	-	-	-	-
CdSe – NMPC[60/70]Mix_D.C.	10.41	10.32	1.01	75.94	3.19	-	0.14	-
CdSe – NMPC[60/70]Mix_P.C.	2.72	12.92	0.21	33.98	14.77	-	35.61	-
CdSe – NMPC[60/70]Mix – CdSe_D.C. ('sandwich')	3.10	3.69	0.84	84.94	6.63	-	0.37	1.26
CdSe – NMPC[60/70]FcMix_D.C.	15.88	20.18	0.79	54.5	7.59	1.68	0.17	0
CdSe – NMPC[60/70]FcMix_P.C.	4.06	17.55	0.23	21.68	6.85	0.62	49.24	0
CdSe – NMPC[60/70]FcMix – CdSe_D.C. ('sandwich')	2.62	3.65	0.72	78.44	9.56	1.15	2.8	1.78



**Σχήμα 9.4:** Γραφική απεικόνιση της ατομικής (EDS) σύστασης υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων **α)** NMPC[60/70] και **β)** NMPC[60/70]Fc. Επιπλέον, δίνεται η ατομική σύσταση του ανόργανου αποθέματος CdSe (-1V/SSE) για λόγους σύγκρισης.

### 9.2.3 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης

Στο Σχήμα 9.5 απεικονίζονται οι μεταβολές της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο ηλεκτροχημικό δυναμικό υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  για τα υβριδικά συστήματα πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά μείγματα και, ταυτόχρονα, γίνεται σύγκριση με το υβριδικό διπλό σύστημα για το οποίο χρησιμοποιήθηκε η N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη (NMPC60) που προήλθε από εμπορικό C<sub>60</sub>. Στον Πίνακα 7.4 συνοψίζονται οι τιμές των τεσσάρων παραμέτρων ( $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$ , και  $\eta\%$ ) των φωτοκαμπύλων που προέκυψαν για τα υβριδικά συστήματα κατά τη χρήση τους ως ηλεκτροδίων εργασίας στη διάταξη PEC. Για λόγους σύγκρισης, παρέχονται και τα δεδομένα για το καθαρό ανόργανο CdSe (-1.00V/SSE).



**Σχήμα 9.5:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων **α)** NMPC[60/70] και **β)** NMPC[60/70]Fc. Γίνεται σύγκριση με το υβριδικό διπλό σύστημα για το οποίο

χρησιμοποιήθηκε η N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη (NMPC60) που προήλθε από εμπορικό C<sub>60</sub>. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα 5mV/s.

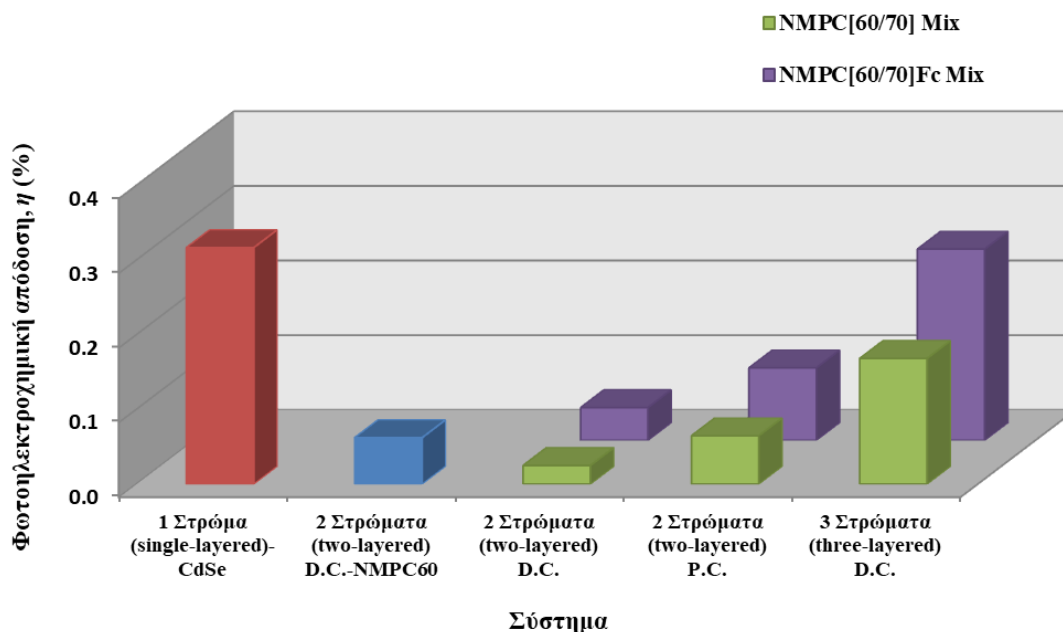
**Πίνακας 9.6:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων NMPC[60/70] και NMPC[60/70]Fc. Επιπλέον, παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων του αντίστοιχου D.C. ανόργανου αποθέματος CdSe και του υβριδικού διπλού συστήματος, για το οποίο χρησιμοποιήθηκε η N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη (NMPC60) που προήλθε από εμπορικό C<sub>60</sub>, για λόγους σύγκρισης.

Φουλερενικό παράγωγο	Σύστημα	V <sub>oc</sub> (V, Pt)	J <sub>sc</sub> (mA·cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
-	CdSe	-0.412	2.160	0.356	0.317
NMPC60	CdSe – NMPC60	-0.287	0.880	0.247	0.062
NMPC[60/70]Mix	CdSe – NMPC[60/70]Mix_D.C.	-0.211	0.399	0.297	0.025
	CdSe – NMPC[60/70]Mix_P.C.	-0.247	0.903	0.290	0.065
	CdSe – NMPC[60/70]Mix – CdSe_D.C. (‘sandwich’)	-0.249	1.726	0.392	0.168
NMPC[60/70]FcMix	CdSe – NMPC[60/70]FcMix_D.C.	-0.267	0.555	0.296	0.044
	CdSe – NMPC[60/70]FcMix_P.C.	-0.251	1.797	0.215	0.097
	CdSe – NMPC[60/70]FcMix – CdSe_D.C. (‘sandwich’)	-0.334	2.266	0.339	0.256

Παρατηρείται ότι οι φωτοκαμπύλες όλων των διπλών συστημάτων, ανεξάρτητα από το φουλερενικό παράγωγο που επιλέχθηκε και το καθεστώς ρεύματος του πρώτου στρώματος, εμφανίζουν πολύ χαμηλότερα φωτορρέυματα και περισσότερο θετικές τιμές τάσης ανοιχτού κυκλώματος, σε σχέση με το ανόργανο CdSe. Με άλλα λόγια, παρατηρείται εξασθένηση του *n*- ημιαγωγίου χαρακτήρα του συστήματος. Τα φουλερενικά μόρια ως δέκτες ηλεκτρονίων απορροφούν ηλεκτρόνια προερχόμενα είτε από τη ζώνη αγωγιμότητας, είτε από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, δημιουργώντας, έτσι, οπές. Ωστόσο, λόγω της δομής του συστήματος, οι φωτοπαραγόμενες αυτές οπές είναι δυσκολότερο – λόγω της παρεμβολής του οργανικού στρώματος – να ωθηθούν προς τη διεπιφάνεια ανάμεσα στον ημιαγωγό και τον ηλεκτρολύτη, ώστε να αλληλεπιδράσουν με τα αναγωγικά χημικά είδη του διαλύματος και να αυξηθεί το ανοδικό φωτόρρευμα, όπως συνέβη στην περίπτωση των αντίστοιχων μονοστρωματικών υβριδικών συστημάτων CdSe/φουλερενικών παραγώγων που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της συναπόθεσης (βλ. §7.2.3 Κεφαλαίου 7). Έτσι, οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις όλων των διπλών συστημάτων είναι αρκετά μικρότερες σε σχέση με το ανόργανο CdSe (Σχήμα 9.6). Παρατηρείται μια πολύ μικρή βελτίωση με την εφαρμογή P.C., η οποία, όμως, δεν μπορεί να θεωρηθεί υπολογίσιμη.

Η εναπόθεση του τρίτου στρώματος στα τριπλά συστήματα τείνει να επαναφέρει τον *n*- ημιαγωγίο χαρακτήρα του συστήματος, χωρίς όμως να βελτιώνεται σε σχέση με το ανόργανο CdSe. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ανομοιομορφία που παρουσιάζει το

εξωτερικό στρώμα λόγω της ανάπτυξής του πάνω στα φουλερενικά μόρια συμβάλει στην επανασύνδεση των φορέων και κατά συνέπεια στη μείωση του φωτορρέυματος.



**Σχήμα 9.6:** Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τα μείγματα φουλερενίων NMPC[60/70] και NMPC[60/70]Fc. Συγκρίνονται με τις φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις του αντίστοιχου D.C. ανόργανου αποθέματος CdSe και του υβριδικού διπλού συστήματος για το οποίο χρησιμοποιήθηκε η N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη (NMPC60) που προήλθε από εμπορικό C60.

Συνοψίζοντας, επιτεύχθηκε η ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά μείγματα. Ωστόσο, ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας των εν λόγω συστημάτων δεν βελτιώθηκε σε σύγκριση με το ανόργανο CdSe, αντιθέτως υποβαθμίστηκε. Επομένως, στο σημείο αυτό μπορούμε να πούμε ότι **η μέθοδος της συναπόθεσης κρίνεται καταλληλότερη** – σε σύγκριση με τη μέθοδο των πολλαπλών στρωμάτων – **για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων CdSe και φουλερενικών παραγώγων.**

Η διερεύνηση της μεθόδου των πολλαπλών στρωμάτων συνεχίστηκε με την αξιοποίηση των οργανομεταλλικών ενώσεων Fc και FcCHO, και έδωσε ενδιαφέροντα αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

### 9.3 Ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO

Η μέθοδος των πολλαπλών στρωμάτων διερευνήθηκε περαιτέρω με την ανάπτυξη διστρωματικών και τριστρωματικών (τύπου ‘sandwich’) υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO. Η λογική που ακολουθήθηκε ήταν αντίστοιχη με αυτή των υβριδικών συστημάτων CdSe/φουλερενικά μείγματα, που περιγράφηκε παραπάνω.

Αρχικά, αναπτύχθηκαν τα συστήματα διπλών στρωμάτων, για το σχηματισμό των οποίων εναποτέθηκαν (στάγδην) οι ενώσεις Fc και FcCHO με την τεχνική spin coating από διαλύματα τολουολίου (6 mg/mL) πάνω σε προσχηματισμένα ανόργανα υμένια CdSe. Τα προσχηματισμένα στρώματα CdSe, πάχους 4-6  $\mu\text{m}$  κατά προσέγγιση, ηλεκκραποτέθηκαν σε καθεστώς D.C. ή P.C. και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης (σύσταση, θερμοκρασία και pH ηλεκτρολυτικού λουτρού, ταχύτητα περιστροφής της καθόδου κλπ) ήταν ίδιες με αυτές που εφαρμόστηκαν για το σύστημα αναφοράς CdSe (βλ. §6.1 του Κεφαλαίου 6). Στην περίπτωση των D.C. αποθεμάτων, εφαρμόστηκε δυναμικό απόθεσης -1.00 V/SSE και ο χρόνος απόθεσης ήταν 30 min, προκειμένου να διέλθει το επιθυμητό φορτίο (8-9 C). Για την ανάπτυξη των P.C. αποθεμάτων εφαρμόστηκε δυναμικό αιχμής -1.00 V/SSE,  $d.c.\% = 70\%$  και  $\nu = 1$  Hz και ο χρόνος απόθεσης καθορίστηκε σύμφωνα με τη μετρούμενη ένταση του ρεύματος στα 105 min ώστε να διέλθει το επιθυμητό ηλεκτρικό φορτίο (7-10 C). Οι συγκεκριμένες συνθήκες επιλέχθηκαν με βάση την πειραματική έρευνα που έγινε για τα ανόργανα υμένια (Κεφάλαιο 6), προκειμένου το αρχικό στρώμα των υβριδικών συστημάτων να παρουσιάζει ικανοποιητικά χαρακτηριστικά όσο αναφορά τη στοιχειομετρία του Cd:Se, την επιφανειακή μορφολογία και τη φωτοηλεκτροχημική του συμπεριφορά.

Στη συνέχεια, αναπτύχθηκαν τα τριπλά συστήματα με την προσθήκη ενός τρίτου εξωτερικού ηλεκτραποτιθέμενου στρώματος (CdSe) στα διστρωματικά υβριδικά συστήματα, ώστε να δημιουργηθεί η δομή τύπου “sandwich”. Το δυναμικό απόθεσης του εξωτερικού στρώματος ήταν -1.00 V/SSE (D.C.), όπως και του πρώτου. Ελέγχθηκε ο χρόνος απόθεσης, και κατ’ επέκταση το πάχος του τρίτου στρώματος, μεταβάλλοντας τον σε 10, 15, 20, 25 και 30 min. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν επιβεβαιώθηκε (όπως και στην περίπτωση των υβριδίων με τα φουλερενικά μείγματα) ότι τα 15 min ήταν ο καταλληλότερος χρόνος ώστε να δημιουργηθεί ένα ικανοποιητικού πάχους τρίτο στρώμα (~1-2  $\mu\text{m}$ ), το οποίο ταυτόχρονα έδωσε ιδιαίτερα χαρακτηριστικά στο σύστημα και τροποποίησε τις συνθήκες ιδιότητες του CdSe (αναλυτικά βλ. §9.4).

Στους Πίνακες 9.7 και 9.8 αναγράφονται οι πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων, αντίστοιχα. Επιπλέον αναφέρεται ο συμβολισμός με τον οποίο τα συστήματα αυτά απαντώνται στο κείμενο. Αναλυτικά τα αποτελέσματα του μορφολογικού και δομικού χαρακτηρισμού όπως, επίσης, και τα αποτελέσματα των φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στην §9.4 που ακολουθεί. Υπενθυμίζεται ότι στο Κεφάλαιο 7 έγινε αναλυτική αναφορά για τα υβριδικά συστήματα CdSe/Fc και CdSe/FcCHO που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της συναπόθεσης. Από την ανάλυση που ακολουθεί, φαίνεται πως με την αξιοποίηση των ίδιων υλικών αλλά ακολουθώντας διαφορετική στρατηγική σύνθεσης είναι δυνατό το τελικό σύστημα να αποκτήσει εμφανώς τροποποιημένες ιδιότητες.

**Πίνακας 9.7:** Πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων **διπλών στρωμάτων** με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO.

Καθεστώς Ρεύματος	Σύστημα	Ανόργανο στρώμα (εσωτερικό)		Οργανικό στρώμα (εξωτερικό)		
		Σύσταση Ηλεκτρολύτη	Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	Οργανομεταλλική Ένωση	Spin coating	
D.C.	CdSe-Fc	CdSO <sub>4</sub> 0.2 M H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 2·10 <sup>-3</sup> M	Περιστροφή Καθόδου pH Θερμοκρασία	500 rpm 2.2 85±1°C	Φερροκένιο (Fc)	Διαλύτης Τολουόλιο
	CdSe – FcCHO		Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE) Ηλεκτρικό Φορτίο	-1.00 V 8-9 C	Φερροκεναλδεΐδη (FcCHO)	Σύσταση Διαλύματος Μέση Ταχύτητα Περιστροφής 300 rpm (αυξομειούμενη)
P.C.	CdSe-Fc	CdSO <sub>4</sub> 0.2 M H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 2·10 <sup>-3</sup> M	Περιστροφή Καθόδου pH Θερμοκρασία	500 rpm 2.2 85±1°C	Φερροκένιο (Fc)	Διαλύτης Τολουόλιο
	CdSe – FcCHO		Duty Cycle (d.c.%) Συχνότητα (ν) V <sub>on</sub> (vs. SSE) V <sub>off</sub> (vs. SSE) Φορτίο	70% 1Hz -1.00 V 0.0 V 7-10 C	Φερροκεναλδεΐδη (FcCHO)	Σύσταση Διαλύματος Μέση Ταχύτητα Περιστροφής 300 rpm (αυξομειούμενη)

**Πίνακας 9.8:** Πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων τύπου “sandwich” με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO.

Σύστημα	Ανόργανο στρώμα (πρώτο ή εσωτερικό)			Οργανικό στρώμα (δεύτερο ή ενδιάμεσο)		Ανόργανο στρώμα (τρίτο ή εξωτερικό)			
	Σύσταση Ηλεκτρολύτη	Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης		Οργανομεταλλική Ένωση	Spin coating	Σύσταση Ηλεκτρολύτη	Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης		
CdSe-Fc-CdSe		Περιστροφή Καθόδου	500 rpm	Φερροκένιο (Fc)	Διαλύτης	Τολουόλιο		Περιστροφή Καθόδου	500 rpm
		Τύπος Ρεύματος	D.C.					Τύπος Ρεύματος	D.C.
		pH	2.2		Σύσταση Διαλύματος	6 mg/mL		pH	2.2
CdSe-FcCHO-CdSe	CdSO <sub>4</sub> 0.2 M	Θερμοκρασία	85±1°C	Φερροκεναλδεΐδη (FcCHO)			CdSO <sub>4</sub> 0.2 M	Θερμοκρασία	85±1°C
	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 2·10 <sup>-3</sup> M	Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE)	-1.00 V				H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 2·10 <sup>-3</sup> M	Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE)	-1.00 V
		Χρόνος απόθεσης	30 min			Μέση Ταχύτητα Περιστροφής	300 rpm (αυξομ/νη)		Χρόνος απόθεσης
		Ηλεκτρικό Φορτίο	8-9 C					Ηλεκτρικό Φορτίο	4-9 C



## 9.4 Χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO

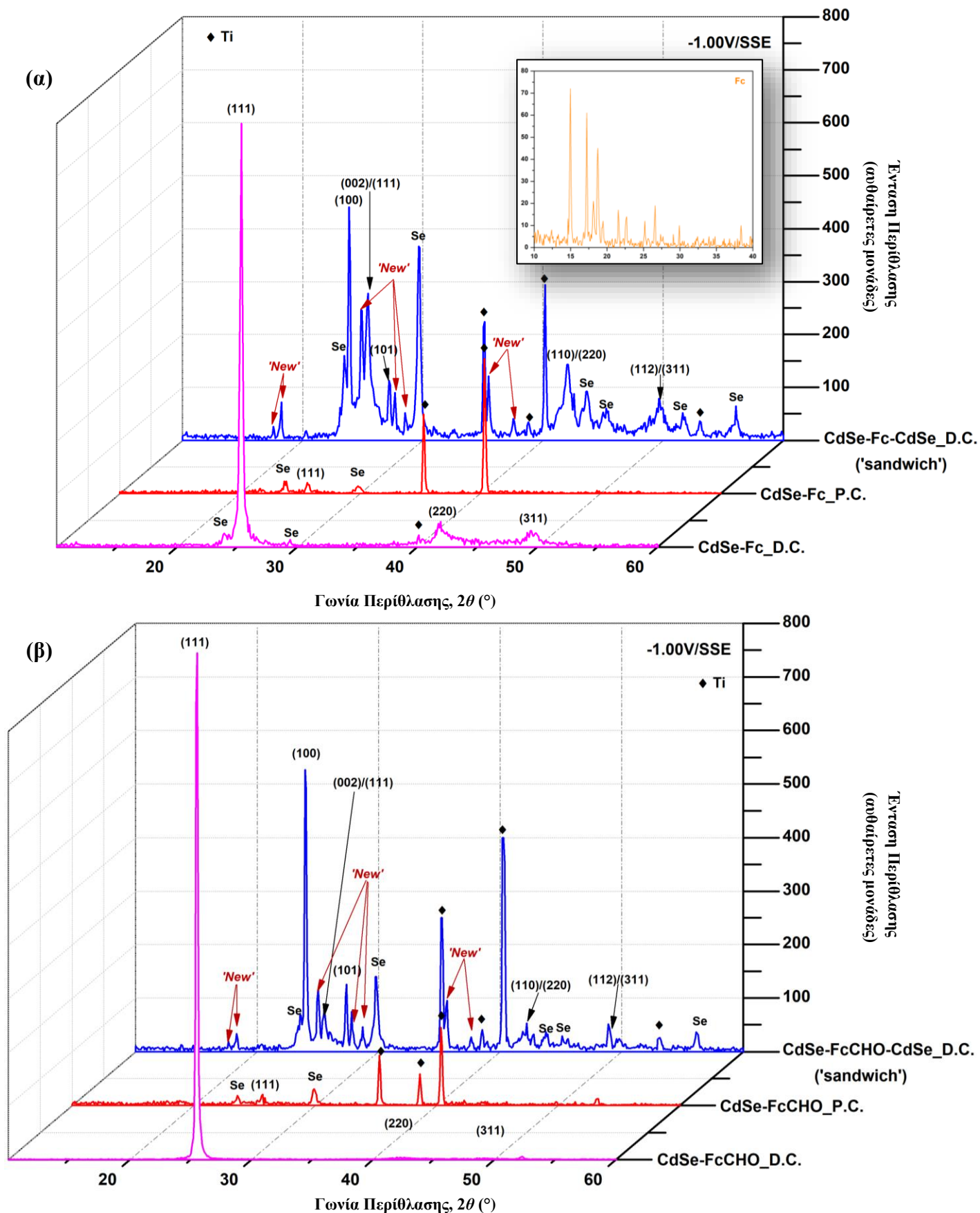
### 9.4.1 Κρυσταλλική δομή

Στο Σχήμα 9.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO, τα οποία εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της μετάβασης – χωρίς την παρεμβολή κάποιου σταδίου θερμικής επεξεργασίας – της συνήθους μετασταθούς φάσης (κυβική) του ηλεκτραποτιθέμενου CdSe στη θερμοδυναμικά σταθερότερη (εξαγωνική), όπως περιγράφεται παρακάτω.

Τα διπλά συστήματα CdSe-Fc\_D.C. και CdSe-FcCHO\_D.C. εμφανίζουν τη τυπική κυβική δομή (JCPDS#19-0191) του ηλεκτραποτιθέμενου CdSe – προερχόμενη από το αρχικό εσωτερικό στρώμα CdSe – με κυρίαρχο κρυσταλλικό προσανατολισμό προς τον [111] κρυσταλλογραφικό άξονα και η παράμετρος πλέγματος  $a$  εκτιμάται στα  $0.605 \pm 0.002$  nm. Η ανάπτυξη του CdSe σε καθεστώς P.C. για το σχηματισμό των υβριδικών συστημάτων CdSe-Fc\_P.C. και CdSe-FcCHO\_P.C. φαίνεται να μην είναι ιδιαίτερα επιτυχής, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις μικρογραφίες SEM που παρουσιάζονται στην § 9.4.2.

Όσον αναφορά στα τριπλά συστήματα CdSe-Fc-CdSe\_D.C. και CdSe-Fc-CdSe\_D.C., η ηλεκτραπόθεση του τρίτου στρώματος πάνω στα διπλά συστήματα (CdSe-Fc και CdSe-FcCHO) οδήγησε στην ανάπτυξη CdSe με σαφή καθορισμένη εξαγωνική δομή (βουρτσίτης, με παραμέτρους πλέγματος  $a=0.428 \pm 0.002$  nm και  $c=0.702 \pm 0.002$  nm), η οποία αναγνωρίζεται από τη χαρακτηριστική τριπλέτα κορυφών περίθλασης (100) (κύρια), (002) και (101) που αντιστοιχούν σε γωνίες  $\sim 23.9^\circ$ ,  $25.4^\circ$  και  $27.2^\circ$ , αντίστοιχα (JCPDS#08-0459). Επισημαίνεται ότι η (002) κορυφή συμπίπτει με την (111) κορυφή της κυβικής δομής, επομένως, είναι λογικό η κορυφή που διακρίνεται στα διαγράμματα στη συγκεκριμένη γωνία περίθλασης να είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού των δύο δομών, δηλαδή της εξαγωνικής του εξωτερικού στρώματος και της κυβικής του εσωτερικού CdSe (στο βαθμό που είναι δυνατόν να είναι ορατή η γραμμή περίθλασης του εσωτερικού στρώματος).

Στον Πίνακα 9.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD για την κρυσταλλική δομή του CdSe στα εν λόγω υβριδικά συστήματα. Το φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, που υπολογίστηκε από το  $FWHM$  της κύριας κορυφής της εξαγωνικής δομής των τριστρωματικών συστημάτων, είναι 44 nm για το σύστημα με Fc και 49 nm για εκείνο με FcCHO, δηλαδή και στις δύο περιπτώσεις ελαφρώς μεγαλύτερο σε σχέση με το υπολογιζόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του ανόργανου κυβικού CdSe. Επιπλέον, παρατηρείται ότι κατά την ανάπτυξη του τρίτου στρώματος ευνοήθηκε η απόθεση ελεύθερου στοιχειακού κρυσταλλικού Se, το οποίο συμβάλλει θετικά στην ημιαγωγιμότητα του συστήματος, όπως φαίνεται στην ανάλυση που γίνεται παρακάτω για τη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά των εν λόγω συστημάτων (§. 9.4.4).



**Σχήμα 9.7:** Διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις **α)** Fc και **β)** FcCHO. Ένθετα παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα του καθαρού Fc για λόγους σύγκρισης.

**Πίνακας 9.9:** Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO. Δίνονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ), η ένταση ( $I$ ) και η σχετική ένταση ( $I\%$ ) της κυβικής και εξαγωνικής δομής του σχηματιζόμενου CdSe. Επιπλέον, υπολογίζεται το  $FWHM$  και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών από τις παρατηρούμενες κύριες κορυφές.

Σύστημα	Κυβική Δομή (Σφαλερίτη)					
	(111)					
	$2\theta_{(111)}$ ( $^{\circ}$ )	$d_{(111)}$ (nm)	$I_{(111)}$ (α.μ.)	$I_{(111)}$ %	FWHM	Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών (nm)
CdSe_D.C.	25.360	0.351	6186	100	0.213	40
CdSe – Fc_D.C.	25.390	0.352	804	100	0.262	32
CdSe – Fc_P.C.	25.568	0.348	21	9.8	0.291	-
CdSe-Fc-CdSe_D.C. ('sandwich')	25.384	0.351	278	63	-	-
CdSe – FcCHO_D.C.	25.663	0.349	948	100	0.208	41
CdSe – FcCHO_P.C.	25.663	0.347	21	26	0.191	-
CdSe-FcCHO-CdSe_D.C. ('sandwich')	25.487	0.349	78	15	-	-

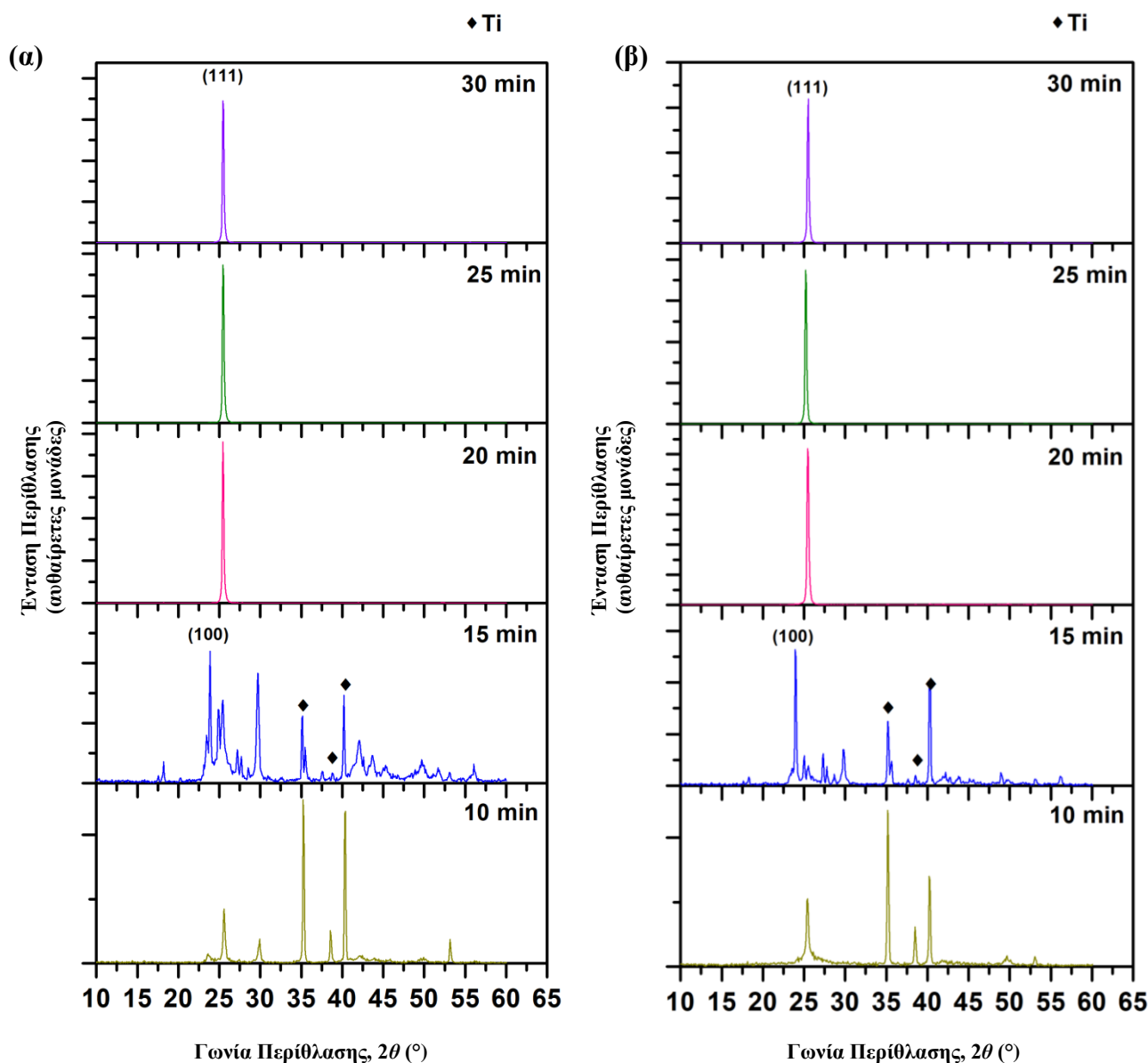
Σύστημα	Εξαγωνική Δομή (Βουρτσιτή)													
	(100)						(002)				(101)			
	$2\theta_{(100)}$ ( $^{\circ}$ )	$d_{(100)}$ (nm)	$I_{(100)}$ (α.μ.)	$I_{(100)}\%$	FWHM	Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών (nm)	$2\theta_{(002)}$ ( $^{\circ}$ )	$d_{(002)}$ (nm)	$I_{(002)}$ (α.μ.)	$I_{(002)}\%$	$2\theta_{(101)}$ ( $^{\circ}$ )	$d_{(101)}$ (nm)	$I_{(101)}$ (α.μ.)	$I_{(101)}\%$
CdSe_D.C.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CdSe – Fc_D.C.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CdSe – Fc_P.C.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CdSe-Fc-CdSe_D.C. ('sandwich')	23.892	0.372	443	100	0.233	44	25.384	0.351	278	63	27.227	0.327	113	26
CdSe – FcCHO_D.C.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CdSe – FcCHO_P.C.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CdSe-FcCHO-CdSe_D.C. ('sandwich')	23.984	0.371	528	100	0.202	49	25.487	0.349	78	15	27.317	0.326	126	24

Τέλος, χαρακτηριστική είναι η εμφάνιση επτά νέων άγνωστων κορυφών, οι οποίες επισημαίνονται πάνω στα ακτινοδιαγράμματα ως 'New' και η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ) και η σχετική τους ένταση ( $I\%$ ) παρατίθενται αναλυτικά στον Πίνακα 9.10. Διαπιστώθηκε ότι οι νέες κορυφές δεν αντιστοιχούν σε κορυφές περίθλασης του καθαρού Fc, η κύρια κορυφή του οποίου εμφανίζεται στις  $\sim 14.8^\circ$  και οι επόμενες βασικές στις  $17.2^\circ$  και  $18.7^\circ$  (βλ. ένθετη εικόνα στο Σχήμα 9.7.). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από τις υπόλοιπες μεθόδους χαρακτηρισμού που παρουσιάζονται στις επόμενες υποενότητες, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι αυτές οι νέες κορυφές προέρχονται από το σχηματισμό μιας νέας φάσης ανάμεσα στο CdSe και το Fc, δηλαδή μίας νέας χημικής ένωσης (που στο κείμενο πλέον θα συμβολίζεται CdSe·Fc), πάνω στην οποία η απόθεση ενός καθαρού εξαγωνικού CdSe ευνοείται. Οι αρκετά κοντινές τιμές ( $d$ ,  $2\theta$ ) για τα δύο τριπλά συστήματα υποδεικνύουν την ανάπτυξη του ίδιου ή παρόμοιου τύπου χημικού δεσμού ανεξάρτητα από την παρουσία ή όχι της φορμυλομάδας στο μόριο του φερροκενίου.

**Πίνακας 9.10:** Θέση ( $2\theta$ ), πλεγματική απόσταση ( $d$ ), και σχετική ένταση ( $I\%$ ) των νέων ('New') παρατηρούμενων κορυφών στα συστήματα τύπου "sandwich".

<i>Νέες Κορυφές ('New')</i>					
CdSe-Fc-CdSe_D.C. ( <i>'sandwich'</i> )			CdSe-FcCHO-CdSe_D.C. ( <i>'sandwich'</i> )		
$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ (nm)	$I\%$	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ (nm)	$I\%$
17.558	0.505	6	17.654	0.503	4
18.185	0.486	17	18.267	0.484	7
24.859	0.357	55	24.941	0.355	22
27.706	0.322	20	27.788	0.321	15
28.510	0.313	12	28.687	0.311	9
35.443	0.253	28	35.620	0.252	18
37.581	0.239	9	37.662	0.239	5

Η νέα φάση CdSe·Fc φαίνεται ότι αναπτύσσεται κατά την αύξηση του πάχους του εξωτερικού CdSe μέχρι ενός ορίου. Με βάση τις δυνατότητες της διαθέσιμης πειραματικής διάταξης, το όριο αυτό προσδιορίστηκε πειραματικά μεταβάλλοντας το χρόνο απόθεσης του τρίτου στρώματος. Στο Σχήμα 9.8 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων που παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας το χρόνο απόθεσης του εξωτερικού CdSe σε 10, 15, 20, 25 και 30 min, από τα οποία διαπιστώνεται ότι μέχρι τα 15 min απόθεσης είναι δυνατή η ανάπτυξη της νέας φάσης και του εξαγωνικού CdSe, ενώ περαιτέρω ανάπτυξη του υμενίου οδηγεί στην επικράτηση πάλι της συνήθους κυβικής δομής. Οι φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις, που πραγματοποιήθηκαν για τα τριστρωματικά συστήματα που ανέπτυξαν πάλι την κυβική δομή (δηλ. που ο χρόνος απόθεσης του εξωτερικού στρώματος ήταν μεγαλύτερος των 15 min), έδειξαν ότι – παρά την παρεμβολή του στρώματος Fc – τα συστήματα αυτά δεν είχαν μεταβολή στην φωτοαπόκρισή τους σε σχέση με το μονοστρωματικό CdSe, και, επομένως, δε θα γίνει άλλη αναφορά για αυτά.

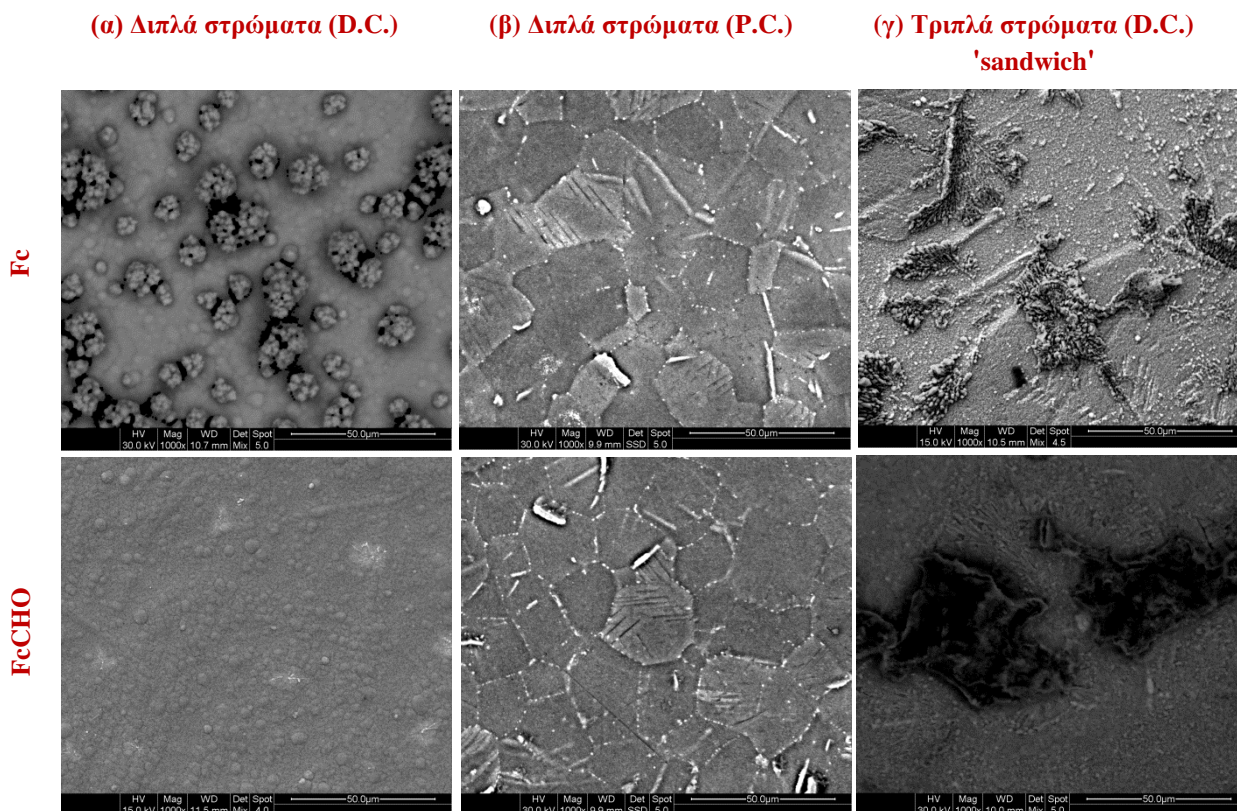


**Σχήμα 9.8:** Διαγράμματα XRD των υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις **α)** Fc και **β)** FcCHO, τα οποία παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας το χρόνο απόθεσης του τρίτου (εξωτερικού) στρώματος CdSe σε 10, 15, 20, 25 και 30 min.

#### 9.4.2 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας και στοιχειακή ανάλυση

Στο Σχήμα 9.9 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες SEM των δειγμάτων πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO. Γενικά, τα διπλά D.C. συστήματα (Σχήμα 9.9.α) διατηρούν τη μορφολογία του ανόργανου CdSe, ενώ στα τριπλά D.C. (Σχήμα 9.9.γ) παρατηρείται η ανάπτυξη ακανόνιστων σκουρόχρωμων (πλούσιων σε άνθρακα) δομών που δημιουργήθηκαν κατά την ηλεκτραπόθεση του εξωτερικού CdSe πάνω στα διπλά στρώματα. Είναι λογικό τα πολυστρωματικά συστήματα να μην εμφανίζουν μεγάλη ομοιογένεια, λόγω των διαφόρων φαινομένων διάλυσης/απόθεσης που πραγματοποιούνται στα ήδη υπάρχοντα στρώματα κατά την ηλεκτραπόθεση των εξωτερικών στρωμάτων. Βέβαια η παρατηρούμενη ανομοιογένεια δεν

αποτελέσει ανασταλτικό παράγοντα της βελτίωσης του ημιαγωγικού χαρακτήρα των τριπλών συστημάτων, όπως παρατηρήθηκε από τις φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις (§9.4.4). Τέλος, η ανάπτυξη των διπλών συστημάτων P.C. (Σχήμα 9.9.β) φαίνεται να μην ήταν ιδιαίτερα επιτυχής, καθώς η δομή cauliflower του CdSe είναι αρκετά περιορισμένη με αποτέλεσμα να φαίνονται τα χαρακτηριστικά πολύεδρα του υποστρώματος Ti.



**Σχήμα 9.9:** Μικρογραφίες SEM στην επιφάνεια των **α)** διπλών-D.C. **β)** διπλών-P.C. και **γ)** τριπλών-D.C. υβριδικών συστημάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO.

Στον Πίνακα 9.11 συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS από την επιφάνεια των υβριδικών συστημάτων (τα αντίστοιχα φάσματα EDS παρατίθενται στο Παράρτημα II), τα οποία αναπαρίστανται γραφικά στο Σχήμα 9.10.

Για τα P.C. διστρωματικά συστήματα, η στοιχειακή ανάλυση έδωσε υψηλά ποσοστά σε Ti και, ταυτόχρονα, η στοιχειομετρική αναλογία της διμερής ένωσης υπολογίζεται  $Cd/Se \ll 1$ , καθώς η ατομική αναλογία του Se υπερिशχύει σε σχέση με του Cd. Οι παρατηρήσεις αυτές, που έχουν επιπροσθέτως επιβεβαιωθεί από την ανάλυση XRD και τις μικρογραφίες SEM, συνηγορούν ότι η ανάπτυξη των P.C. διπλών υβριδικών συστημάτων δεν ήταν επιτυχής. Δεδομένου ότι τα συγκεκριμένα συστήματα προέκυψαν από επίστρωση της οργανομεταλλικής ένωσης πάνω σε ανόργανο υμένιο (που συντέθηκε σε επιλεγμένες ηλεκτρολυτικές συνθήκες), ο μη επιτυχής σχηματισμός αποδίδεται σε πειραματικό σφάλμα κατά την ηλεκτραπόθεση του CdSe και, επομένως, δε θα γίνει περαιτέρω σχολιασμός των εν λόγω συστημάτων.

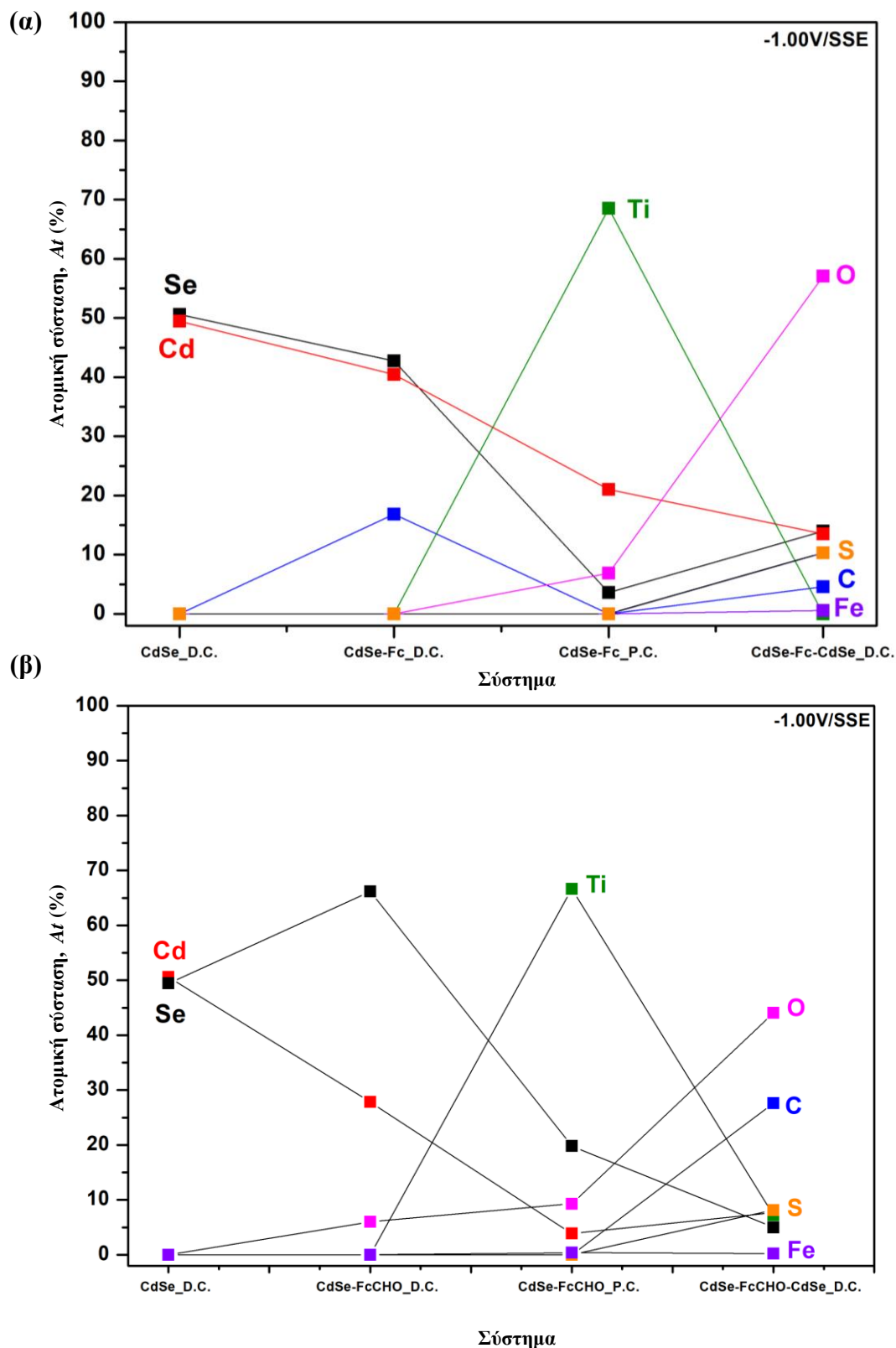
Για το σύστημα CdSe-Fc\_D.C. υπολογίστηκε στοιχειομετρία  $Cd/Se=1:1$ , προερχόμενη από το αρχικό στρώμα CdSe, και ανιχνεύτηκε άνθρακας σε ικανοποιητική ατομική αναλογία ( $At\%=16.86\%$ ), υποδηλώνοντας το σχηματισμό του υβριδίου. Στο τριπλό σύστημα CdSe-Fc-CdSe\_D.C., η στοιχειομετρία της διμεταλλικής ένωσης διατηρείται 1:1 και η ανίχνευση C

και Fe, που προέρχονται από τα μόρια της οργανομεταλλικής ένωσης, δείχνουν την επιτυχή ενσωμάτωσή του Fc στη τριπλή δομή. Τέλος, τα ποσοστά S και O προέρχονται από τα θειικά ιόντα του ηλεκτρολυτικού λουτρού, τα οποία φαίνεται ότι κατά τη διαδικασία ηλεκτραπόθεσης του τρίτου στρώματος μέσω των διάφορων φαινομένων απόθεσης/διάλυσης που πραγματοποιούνται, εμπλέκονται στο πλέγμα του υβριδικού συστήματος.

Ανάλογα αποτελέσματα ατομικής σύστασης εμφάνισαν και τα συστήματα με FcCHO, με τη διαφορά ότι τα μικρά ποσοστά O που ανιχνεύονται στα διστρωματικά δείγματα χωρίς την ανίχνευση S, προέρχονται από το O της φορμυλομάδας. Στην περίπτωση του τριπλού συστήματος με FcCHO φαίνεται, όπως και παραπάνω, ότι η ηλεκτραπόθεση του τρίτου σώματος συμπαρέσυρε και θειικά ιόντα τα οποία ενσωματώθηκαν στο πλέγμα του συστήματος.

**Πίνακας 9.11:** Ατομική σύσταση υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO, όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS. Δίνονται τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης για ανόργανο απόθεμα CdSe (-1V/SSE), για λόγους σύγκρισης.

Σύστημα	Cd (At%)	Se (At%)	Cd/Se	C (At%)	O (At%)	Fe (At%)	Ti (At%)	S (At%)
CdSe	50.57	49.43	1.02	-	-	-	-	-
CdSe-Fc_D.C.	42.72	40.42	1.06	16.86	0.00	0.00	0.00	0.00
CdSe-Fc_P.C.	3.59	21.04	0.17	0.00	6.85	0.00	68.52	0.00
CdSe-Fc-CdSe_D.C.	13.95	13.52	1.03	4.58	57.04	0.58	0.00	10.33
CdSe-FcCHO_D.C.	27.82	66.16	0.42	0	6.01	0	0	0
CdSe-FcCHO_P.C.	3.86	19.79	0.20	0	9.3	0.39	66.66	0
CdSe-FcCHO-CdSe_D.C.	7.69	4.98	1.54	27.64	44.07	0.23	7.24	8.15

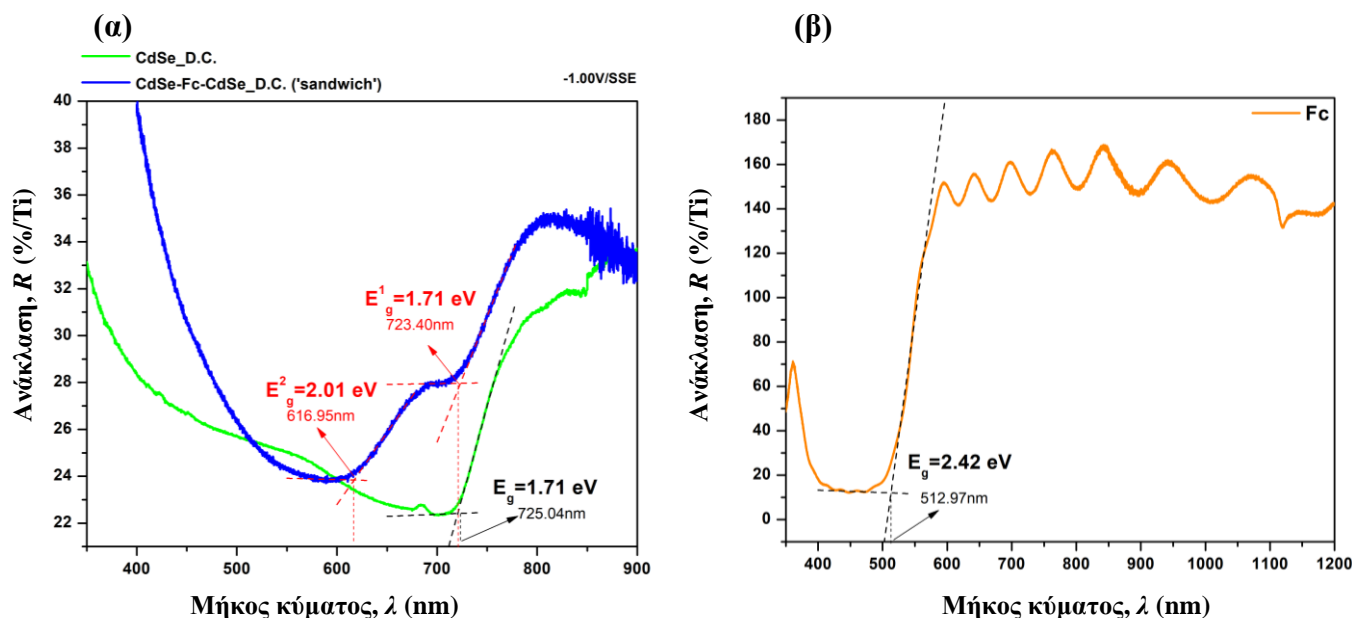


**Σχήμα 9.10:** Γραφική απεικόνιση της ατομικής (EDS) σύστασης υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις **α)** Fc και **β)** FcCHO. Επιπλέον, δίνεται η ατομική σύσταση του ανόργανου αποθέματος CdSe (-1V/SSE) για λόγους σύγκρισης.



### 9.4.3 Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου

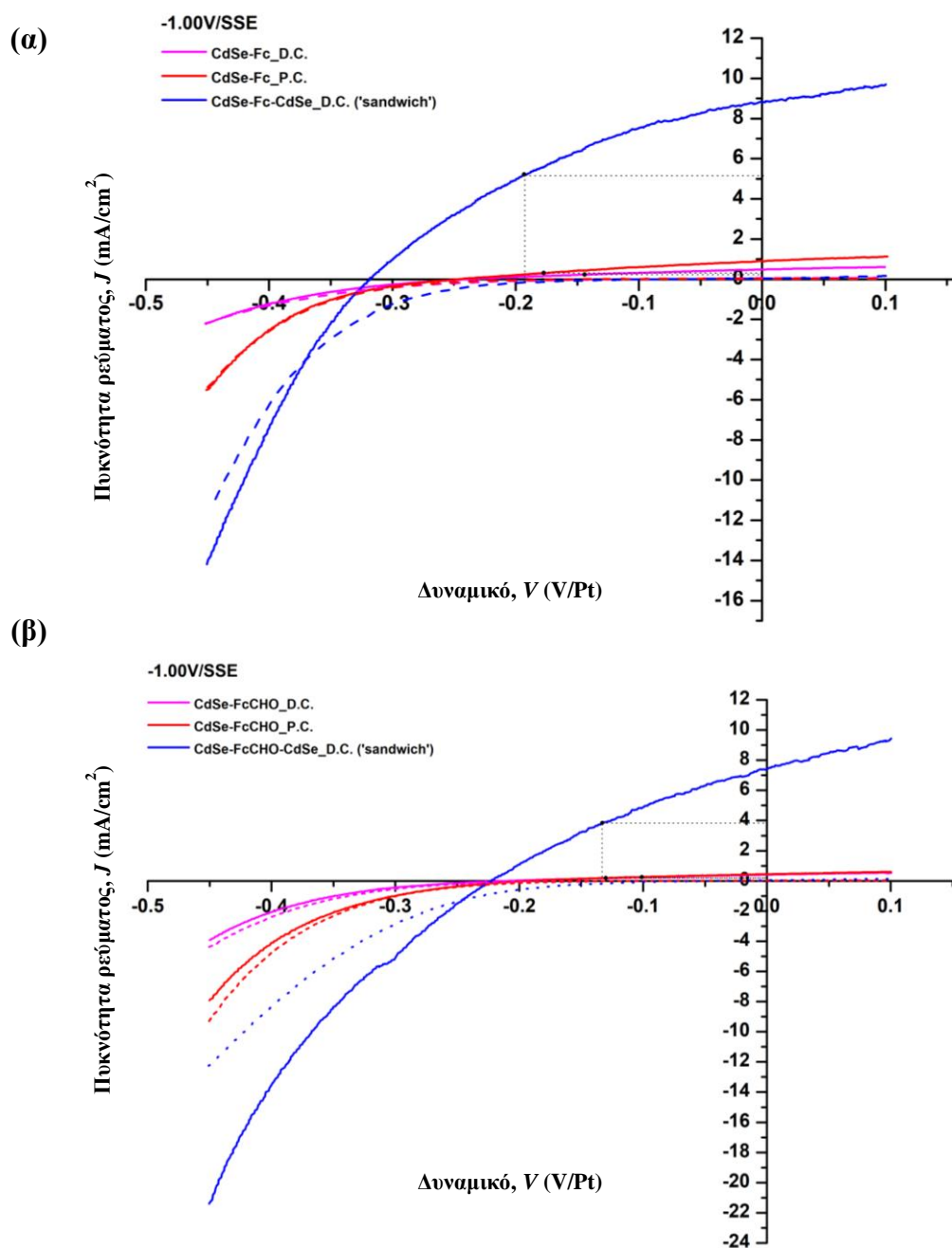
Στο Σχήμα 9.11 παρουσιάζονται τα φάσματα ανάκλασης του καθαρού ανόργανου CdSe (-1.00 V/SSE) και του υβριδικού τριστρωματικού συστήματος CdSe-Fc-CdSe\_D.C.. Είναι χαρακτηριστικό ότι το σύστημα τύπου ‘sandwich’ εμφανίζει **δύο** σαφώς καθορισμένες – έναντι μίας που παρουσιάζει το μονοστρωματικό CdSe – μεταπτώσεις, οι οποίες αντιστοιχούν σε τιμές ενεργειακού διακένου  $E_g^1=1.71$  eV και  $E_g^2=2.01$  eV. Το πρώτο  $E_g^1$  αντιστοιχεί στο διάκενο του CdSe όταν το δυναμικό απόθεσης ρυθμίζεται στα -1.00 V/SSE (βλ. Κεφάλαιο 6), ενώ το  $E_g^2=2.01$  eV, που έχει τιμή μεταξύ του CdSe και του Fc (2.42 eV, βλ. Σχήμα 9.11.β) αποδίδεται στην ανάπτυξη της νέα φάσης CdSe·Fc, επιβεβαιώνοντας – σε συνδυασμό με τα διαγράμματα XRD – το σχηματισμό της (βλ. §9.4.1). Σημειώνεται, ότι το άμορφο *a*-Se εμφανίζει ενεργειακό διάκενο ~2.1 eV (300 K) και το κρυσταλλικό στοιχειακό *c*-Se ~1.8 eV (300 K)<sup>3</sup> και, επομένως το δεύτερο ενεργειακό διάκενο του τριπλού συστήματος δεν μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη του ελεύθερου στοιχειακού Se, που η απόθεσή του παρατηρήθηκε να ευνοείται κατά την ανάπτυξη του τρίτου στρώματος σύμφωνα με τα αποτελέσματα XRD (εκτιμάται με βάση τις κορυφές περίθλασης που εμφανίστηκαν ότι στα αποθέματα υπάρχει η μορφή του *c*-Se). Συμπερασματικά, φαίνεται ότι το οργανικό μέρος του συστήματος μετασχηματίζεται πλήρως κατά τη διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης του εξωτερικού CdSe. Η νέα φάση CdSe·Fc που αναπτύχθηκε είναι κρυσταλλική, με χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης, και παρουσιάζει σαφή ημιαγώγιμο χαρακτήρα με τιμή ενεργειακού διακένου ~2.0 eV.



**Σχήμα 9.11:** **α)** Προσδιορισμός των τιμών ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) του υβριδικού συστήματος CdSe-Fc-CdSe μέσω του φάσματος ανάκλασής του. Δίνεται το φάσμα ανάκλασης του μονοστρωματικού ανόργανου CdSe (-1.00 V/SSE), για λόγους σύγκρισης. **β)** Φάσμα ανάκλασης και υπολογισμός του  $E_g$  του καθαρού Fc.

## 9.4.4 Μελέτη φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης

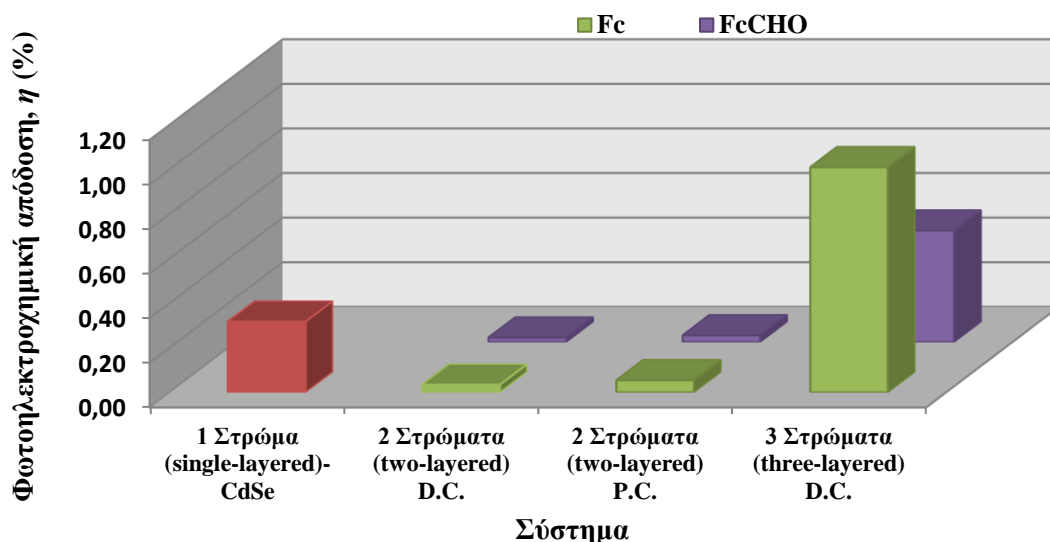
Στο Σχήμα 9.12 απεικονίζονται οι καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο ηλεκτροχημικό δυναμικό υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$ , που προέκυψαν από τις μετρήσεις στα υβριδικά συστήματα CdSe και οργανομεταλλικών ενώσεων. Οι υπολογιζόμενες παράμετροι της φωτομετατροπής παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.12, όπου επιπλέον δίνονται τα δεδομένα του καθαρού μονοστρωματικού CdSe, που λαμβάνεται υπό τις ίδιες συνθήκες, για σύγκριση.



**Σχήμα 9.12:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις **α)** Fc και **β)** FcCHO. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα  $5 \text{ mV/s}$ .

**Πίνακας 9.12:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO. Επιπλέον, παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων του αντίστοιχου D.C. ανόργανου αποθέματος CdSe, για λόγους σύγκρισης.

Σύστημα	$V_{oc}$ (V, Pt)	$J_{sc}$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
CdSe	-0.412	2.16	0.356	0.317
CdSe-Fc_D.C.	-0.239	0.485	0.291	0.034
CdSe-Fc_P.C.	-0.247	0.903	0.241	0.054
CdSe-Fc-CdSe_D.C.	<b>-0.318</b>	<b>8.813</b>	<b>0.359</b>	<b>1.007</b>
CdSe-FcCHO_D.C.	-0.211	0.403	0.287	0.024
CdSe-FcCHO_P.C.	-0.193	0.445	0.295	0.025
CdSe-FcCHO-CdSe_D.C.	-0.222	7.395	0.311	0.510



**Σχήμα 9.13:** Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των υβριδικών συστημάτων διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO. Συγκρίνονται με τη φωτοηλεκτροχημική απόδοση του αντίστοιχου D.C. ανόργανου αποθέματος CdSe.

Τα δείγματα διπλών στρωμάτων παρουσιάζουν σημαντική εξασθένιση του ημιαγωγικού χαρακτήρα τους, όπως παρατηρήθηκε και για τα υβριδικά συστήματα διπλών στρωμάτων με φουλερενικά παράγωγα. Αντίθετα, το σύστημα CdSe-Fc-CdSe\_D.C. (τύπου 'sandwich') εμφάνισε αξιοσημείωτα βελτιωμένη φωτοαπόκριση, με την απόδοση του (1%) να υπολογίζεται στο τριπλάσιο της απόδοσης του συστήματος αναφοράς. Η βελτίωση αυτή αποδίδεται στην ανάπτυξη της εξαγωνικής δομής του εξωτερικού CdSe κατά την ηλεκτραπόθεσή του πάνω στην αναπτυσσόμενη νέα φάση CdSe·Fc. Για το σύστημα CdSe-FcCHO-CdSe\_D.C. παρατηρήθηκε μείωση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και καταμετρήθηκε χαμηλότερο φωτόρρευμα συγκριτικά με το τριπλό σύστημα με Fc, με αποτέλεσμα να μην επιτεύχθηκε η ίδια τάξη μεγέθους βελτίωση της απόδοσης, παρά την ανάπτυξη της εξαγωνικής δομής και της νέας φάσης (αν και το δεύτερο ενεργειακό διάκενο στην περίπτωση των συστημάτων αυτών ήταν λιγότερο σαφές). Η παρατηρούμενη απώλεια

φωτορρεύματος ενδέχεται να οφείλεται στο χαρακτήρα της φορμυλομάδας ως δέκτη ηλεκτρονίων<sup>4</sup>.

Συνοψίζοντας, επιτεύχθηκε η ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO. **Το τριπλό σύστημα CdSe-Fc-CdSe παρουσίασε ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς εμφάνισε την καλύτερη φωτοαπόκριση εξαιτίας της ανάπτυξης καθαρά εξαγωνικού CdSe πάνω στην αναπτυσσόμενη νέα φάση CdSe Fc.** Η ανάπτυξη της νέας φάσης επιβεβαιώθηκε με την παρουσία νέων κορυφών περίθλασης στο διάγραμμα XRD, αλλά και με την εμφάνιση ενός δεύτερου ενεργειακού διακένου που δεν αντιστοιχεί στο καθαρό Fc. Η λήψη του εξαγωνικού CdSe, από το στάδιο της σύνθεσης, χωρίς τη μεσολάβηση θερμικών μεθόδων επεξεργασίας, είναι πολύ σημαντική, καθώς συμβάλλει να ξεπεραστούν οι περιορισμοί στη ενίσχυση της απόδοσης του συγκεκριμένου ημιαγωγού, οι οποίοι προκύπτουν από την ανάπτυξη της μετασταθούς κυβικής δομής με τη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης. Παρακάτω περιγράφονται οι προσπάθειες που έγιναν για περεταίρω βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του υβριδικού συστήματος CdSe-Fc-CdSe, αξιοποιώντας την πειραματική έρευνα που έχει παρουσιαστεί μέχρι τώρα.

## 9.5 Συνδυαστικά υβριδικά συστήματα τριών στρωμάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd και το Fc

Με βάση το τριπλό σύστημα CdSe-Fc-CdSe, το οποίο παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση από το συμβατικό ανόργανο σύστημα CdSe και εμφανώς βελτιωμένη φωτοηλεκτροχημική απόκριση, αναπτύχθηκαν νέα συστήματα τύπου 'sandwich' συνδυάζοντας είτε τη μέθοδο των πολλαπλών στρωμάτων και τη μέθοδο της συναπόθεσης (εισάγοντας οργανικά πρόσθετα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό), είτε συνδυάζοντας διαφορετικά ανόργανα στρώματα χαλκογενών του Cd (δηλ. CdSe, CdTe ή Cd(Se, Te)) παρεμβάλλοντας το στρώμα Fc. Αναλυτικά τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των συστημάτων αυτών παρουσιάζονται στις υποενότητες που ακολουθούν.

### 9.5.1 Τριπλό υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-CdSe με επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα

Πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη νέων υβριδικών (ανόργανων/οργανικών) ημιαγώγιμων συστημάτων τριών στρωμάτων CdSe-Fc-CdSe, παρουσία εμπορικά διαθέσιμων οργανικών πρόσθετων. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ίδια με αυτή που περιγράφεται στην § 9.3, με τη μόνη διαφορά ότι για την ηλεκτραπόθεση του CdSe (εσωτερικού και εξωτερικού στρώματος) προστέθηκε στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ως πρόσθετο είτε **οξαλικό νάτριο** (αναφέρεται ως oxalate) είτε **όξινο L-γλουταμινικού νάτριο** (αναφέρεται ως glutamate). Υπενθυμίζεται ότι, με βάση την πειραματική έρευνα που παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 8, τα δύο αυτά πρόσθετα κρίθηκαν ως τα πιο κατάλληλα για την ηλεκτρολυτική σύνθεση του CdSe, καθώς η φωτοηλεκτροχημική απόδοση των δειγμάτων που συντέθηκαν παρουσία τους αυξήθηκε σημαντικά έναντι της αντίστοιχης του καθαρού ανόργανου CdSe.

Για την ανάπτυξη των συστημάτων CdSe-Fc-CdSe/Oxalate και CdSe-Fc-CdSe/Glutamate, οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης διατηρήθηκαν ίδιες με εκείνες που εφαρμόστηκαν για το τριπλό σύστημα CdSe-Fc-CdSe (χωρίς πρόσθετο) και η συγκέντρωση του προστιθέμενου οργανικού αλάτος ήταν  $2 \cdot 10^{-3}$  M, κάθε φορά. Η ηλεκτραπόθεση του CdSe με την παρουσία των οργανικών αλάτων έγινε υπό καθεστώς D.C. και το δυναμικό απόθεσης του εσωτερικού στρώματος ρυθμίστηκε για όλα τα δείγματα στα -1.00 V/SSE, ενώ το δυναμικό απόθεσης του εξωτερικού στρώματος μεταβλήθηκε – προκειμένου να μελετηθεί η επίδρασή του στις ιδιότητες του συστήματος – σε -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE. Στον Πίνακα 9.13 αναγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες για το σχηματισμό των τριστρωματικών υβριδικών συστημάτων CdSe-Fc-CdSe με τα επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα.

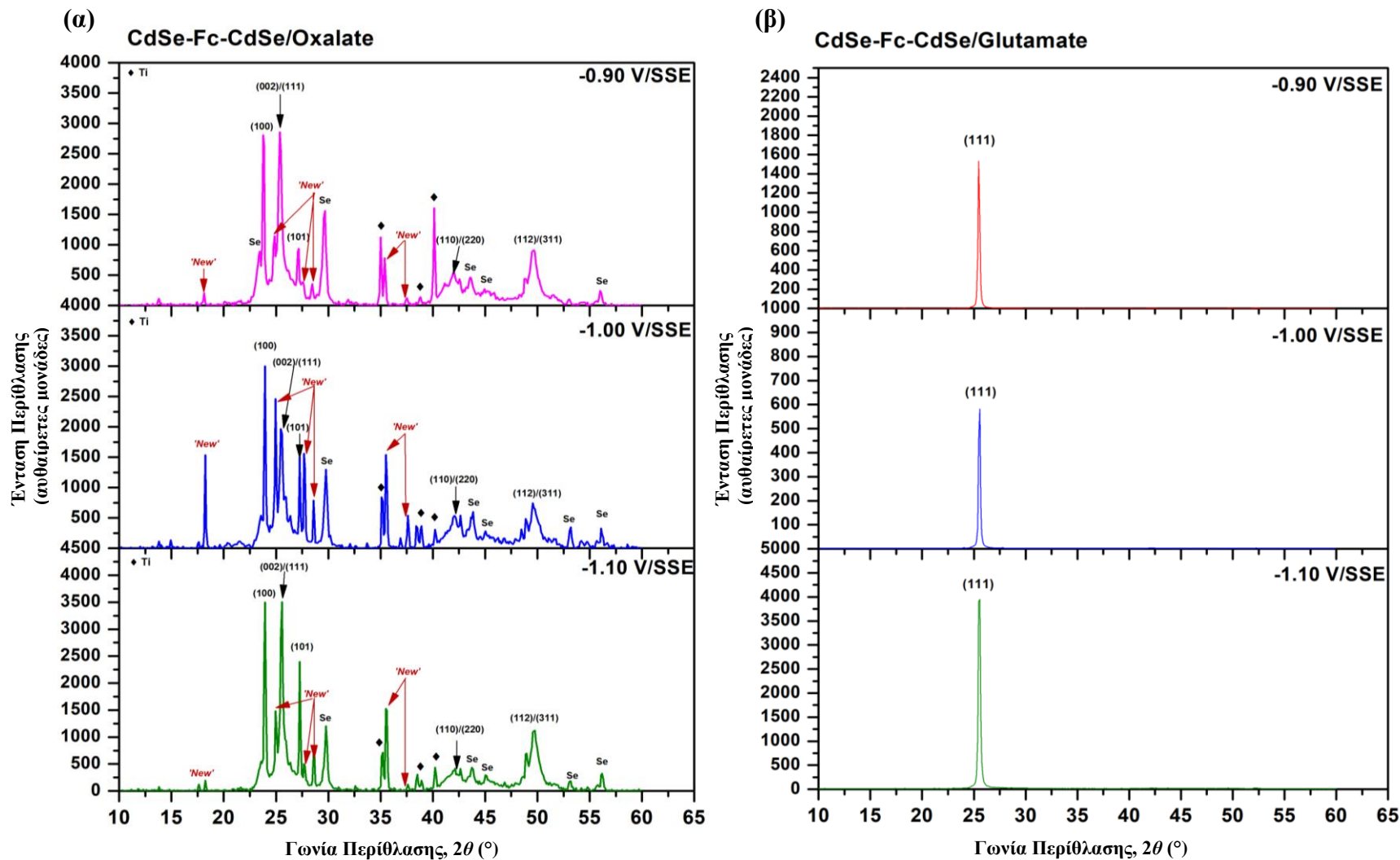
Από τα ακτινοδιαγράμματα των τριπλών συστημάτων παρατηρείται ότι το σύστημα CdSe-Fc-CdSe/Oxalate (Σχήμα 9.14.α) εμφανίζει σαφώς καθορισμένη εξαγωνική δομή, όπως και το τριπλό σύστημα CdSe-Fc-CdSe χωρίς πρόσθετο, ανεξάρτητα από το δυναμικό απόθεσης του τρίτου στρώματος. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για την εξαγωνική δομή παρατίθενται στον Πίνακα 9.14.

**Πίνακας 9.13:** Πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη του υβριδικού συστήματος CdSe-Fc-CdSe με οργανικά πρόσθετα.

Ανόργανο στρώμα (πρώτο ή εσωτερικό)			Οργανικό στρώμα (δεύτερο ή ενδιάμεσο)			Ανόργανο στρώμα (τρίτο ή εξωτερικό)		
Σύσταση Ηλεκτρολύτη	Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης		Οργανομεταλλική Ένωση	Spin coating		Σύσταση Ηλεκτρολύτη	Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
	CdSO <sub>4</sub> 0.2 M H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 2·10 <sup>-3</sup> M Πρόσθετο 2·10 <sup>-3</sup> M	Περιστροφή Καθόδου		500 rpm	Φερροκένιο (Fc)		Διαλύτης	Τολουόλιο
	Τύπος Ρεύματος	D.C.	Σύσταση Διαλύματος	6 mg/mL			Τύπος Ρεύματος	D.C.
	pH	2.2		Μέση Ταχύτητα Περιστροφής	300 rpm (αυξομ/νη)		pH	2.2
	Θερμοκρασία	85±1°C					Θερμοκρασία	85±1°C
	Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE)	-1.00 V					Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE)	-0.90, -1.00 & -1.10V
	Χρόνος απόθεσης	30 min					Χρόνος απόθεσης	15 min
	Ηλεκτρικό Φορτίο	8-9 C					Ηλεκτρικό Φορτίο	1-2 C

**Πίνακας 9.14:** Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD του υβριδικού συστήματος CdSe-Fc-CdSe/Oxalate. Δίνονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ), η ένταση ( $I$ ) και η σχετική ένταση ( $I\%$ ) της εξαγωνικής δομής του σχηματιζόμενου CdSe.

Σύστημα	Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	Εξαγωνική Δομή (Βουρτσιτή)											
		(100)				(002)				(101)			
		$2\theta_{(100)}$ (°)	$d_{(100)}$ (nm)	$I_{(100)}$ (α.μ.)	$I_{(100)\%}$	$2\theta_{(002)}$ (°)	$d_{(002)}$ (nm)	$I_{(002)}$ (α.μ.)	$I_{(002)\%}$	$2\theta_{(101)}$ (°)	$d_{(101)}$ (nm)	$I_{(101)}$ (α.μ.)	$I_{(101)\%}$
CdSe-Fc-CdSe/Oxalate ('sandwich')	-0.90	23.734	0.375	2813	97.8	25.351	0.351	2876	100	26.933	0.331	956	33.2
	-1.00	23.945	0.371	3027	100	25.363	0.351	1982	65.3	27.469	0.324	1524	50.3
	-1.10	23.945	0.371	3533	100	25.485	0.349	3511	99.4	27.26	0.327	2412	68.3



**Σχήμα 9.14:** Διαγράμματα XRD του τριπλού υβριδικού συστήματος CdSe-Fc-CdSe, όπου τα στρώματα CdSe ηλεκτροποτέθηκαν παρουσία των οργανικών πρόσθετων: **α)** oxalate και **β)** glutamate. Το εσωτερικό στρώμα CdSe ηλεκτροποτέθηκε με δυναμικό απόθεσης -1.00 V/SSE (D.C), ενώ για το εξωτερικό στρώμα το δυναμικό απόθεσης μεταβλήθηκε σε -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE (D.C.).

Επισημαίνεται ότι, αν και η κύρια κορυφή της δομής βουρτσίτη είναι αυτή με προσανατολισμό (100), η (002) εμφανίζει ενισχυμένη ένταση, καθώς αντιστοιχεί, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, στην (111) κύρια κορυφή της κυβικής δομής, και εξαιτίας της ύπαρξης του εσωτερικού στρώματος κυβικού CdSe, στο διάγραμμα φαίνεται ο συνδυασμός των δύο δομών (εξαγωνικής και κυβικής). Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών για τα τριπλά συστήματα με οξαλικό υπολογίστηκε περίπου στα 53 nm ενώ οι σταθερές πλέγματος  $a=0.428\pm 0.002$  nm και  $c=0.702\pm 0.002$  nm είναι χαρακτηριστικές εξαγωνικών κρυστάλλων. Εκτός από την εξαγωγική δομή, τα συστήματα με οξαλικό εμφανίζουν νέες κορυφές περίθλασης (Πίνακας 9.15), οι οποίες βρίσκονται σε αντιστοιχία με αυτές που παρατηρήθηκαν στο ακτινοδιάγραμμα του CdSe-Fc-CdSe, και αποδίδονται στην αλληλεπίδραση του CdSe με το Fc κατά την ηλεκτραπόθεση του εξωτερικού στρώματος και την ανάπτυξη της νέας φάσης CdSe·Fc.

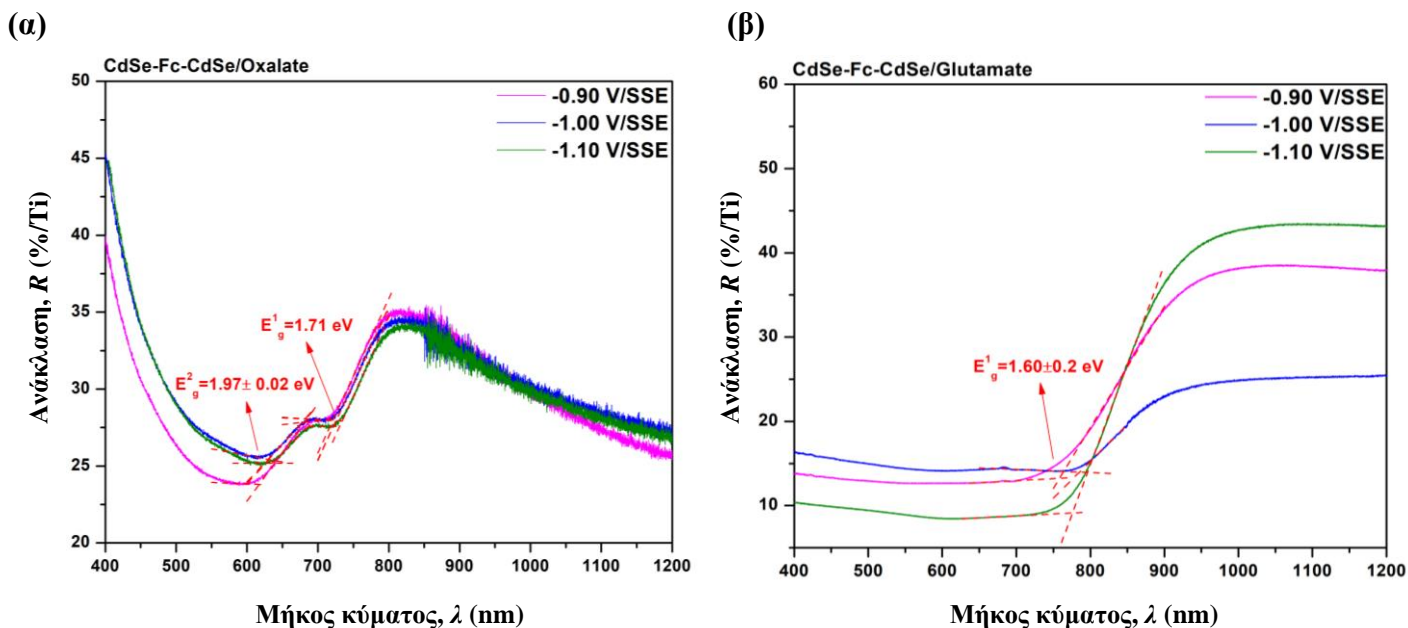
**Πίνακας 9.15:** Θέση ( $2\theta$ ), πλεγματική απόσταση ( $d$ ), και σχετική ένταση ( $I\%$ ) των νέων ('New') παρατηρούμενων κορυφών στο τριπλό σύστημα CdSe-Fc-CdSe/Oxalate.

<i>Νέες Κορυφές ('New')</i>								
<b>-0.90 V/SSE</b>			<b>-1.00 V/SSE</b>			<b>-1.10 V/SSE</b>		
<b><math>2\theta</math></b>	<b><math>d</math></b>	<b><math>I\%</math></b>	<b><math>2\theta</math></b>	<b><math>d</math></b>	<b><math>I\%</math></b>	<b><math>2\theta</math></b>	<b><math>d</math></b>	<b><math>I\%</math></b>
( $^\circ$ )	(nm)		( $^\circ$ )	(nm)		( $^\circ$ )	(nm)	
13.803	0.641	4.1	13.715	0.645	1.3	13.786	0.642	4.1
18.150	0.488	1.9	18.214	0.487	32.2	18.229	0.503	1.5
24.849	0.358	39.3	24.967	0.356	61.8	25.053	0.486	13.9
27.347	0.326	13.4	27.775	0.321	36.0	27.638	0.356	3.2
28.458	0.313	12.1	28.662	0.312	18.2	28.595	0.322	5.1
35.402	0.253	6.6	35.548	0.253	7.1	35.580	0.252	8.6
37.618	0.239	4.4	37.637	0.239	12.5	37.618	0.239	3.6

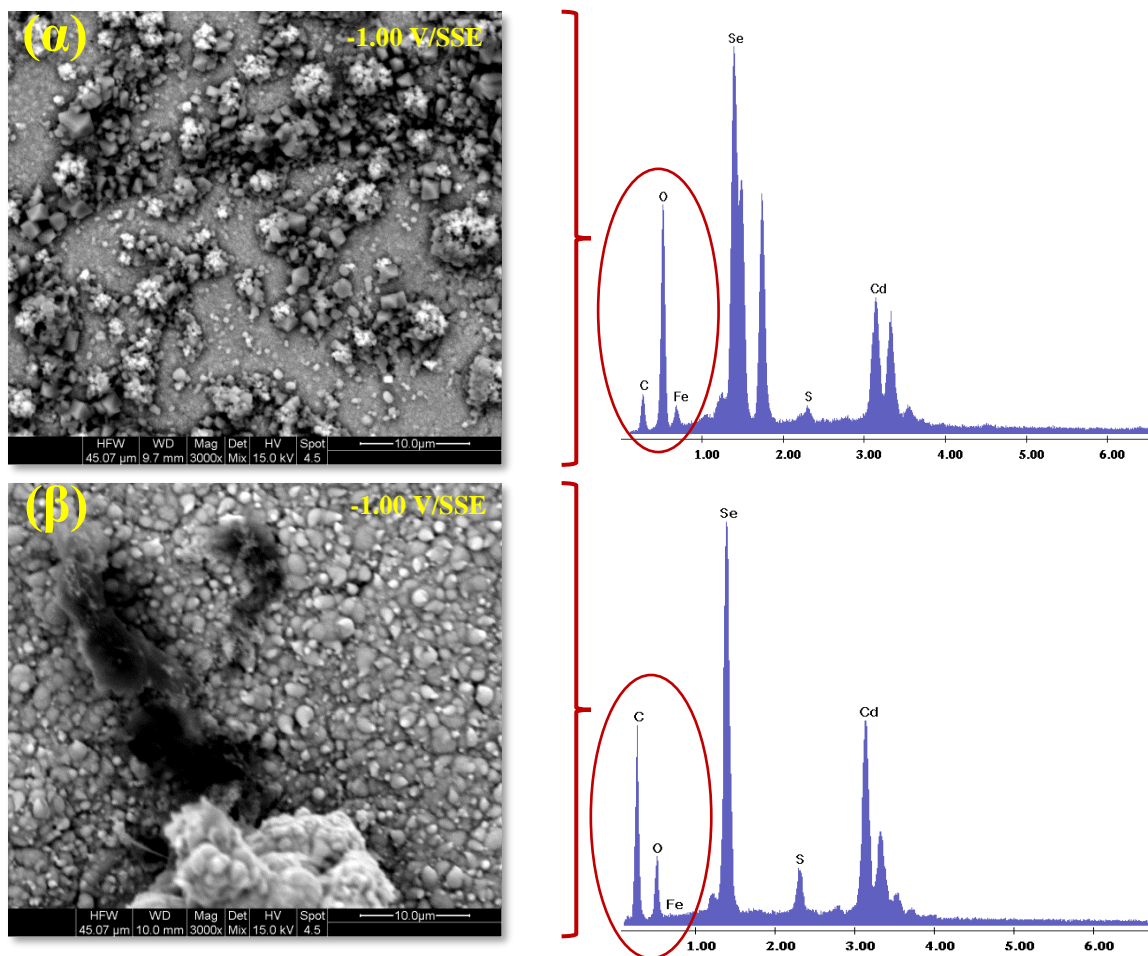
Εν αντιθέσει, τα συστήματα CdSe-Fc-CdSe/Glutamate – παρά την παρεμβολή του ενδιάμεσου στρώματος Fc – κρυσταλλώθηκαν στο κυβικό σύστημα και δεν εμφανίζουν το σχηματισμό κάποιας νέας ένωσης.

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνονται από τα φάσματα ανάκλασης των δειγμάτων, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.15, όπου για τα συστήματα με οξαλικό παρατηρούνται δύο ευκρινή ενεργειακά διάκενα ενώ για τα συστήματα με γλουταμινικό μόνο ένα. Συγκεκριμένα, το πρώτο ενεργειακό διάκενο που εμφανίζουν τα δείγματα CdSe-Fc-CdSe/Oxalate – ανεξάρτητα από το δυναμικό απόθεσης – υπολογίζεται στα 1.71 eV και αντιστοιχεί στο ενεργειακό διάκενο του εξαγωνικού CdSe (στη βιβλιογραφία το  $E_g$  του καθαρού εξαγωνικού CdSe δίνεται 1.74 eV<sup>5</sup>). Το δεύτερο ενεργειακό διάκενο υπολογίζεται στα 1.97±0.02 eV και αποδίδεται στη νέα φάση CdSe·Fc, όπως και στην περίπτωση του τριπλού συστήματος CdSe-Fc-CdSe (2.0 eV). Η πολύ μικρή μεταβολή που παρατηρείται σε σχέση με το τριπλό σύστημα χωρίς πρόσθετο πιθανόν οφείλεται στην ενσωμάτωση των οξαλικών ιόντων στην δομή του ημιαγωγού. Από την άλλη μεριά, τα δείγματα CdSe-Fc-CdSe/Glutamate εμφανίζουν μόνο ένα ενεργειακό διάκενο το οποίο υπολογίζεται στα 1.60±0.02 eV και αντιστοιχεί στο κυβικό CdSe που σχηματίζεται.





Σχήμα 9.15: Προσδιορισμός των τιμών ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) των τριπλών υβριδικών συστημάτων *α)* CdSe-Fc-CdSe/Oxalate και *β)* CdSe-Fc-CdSe/Glutamate.



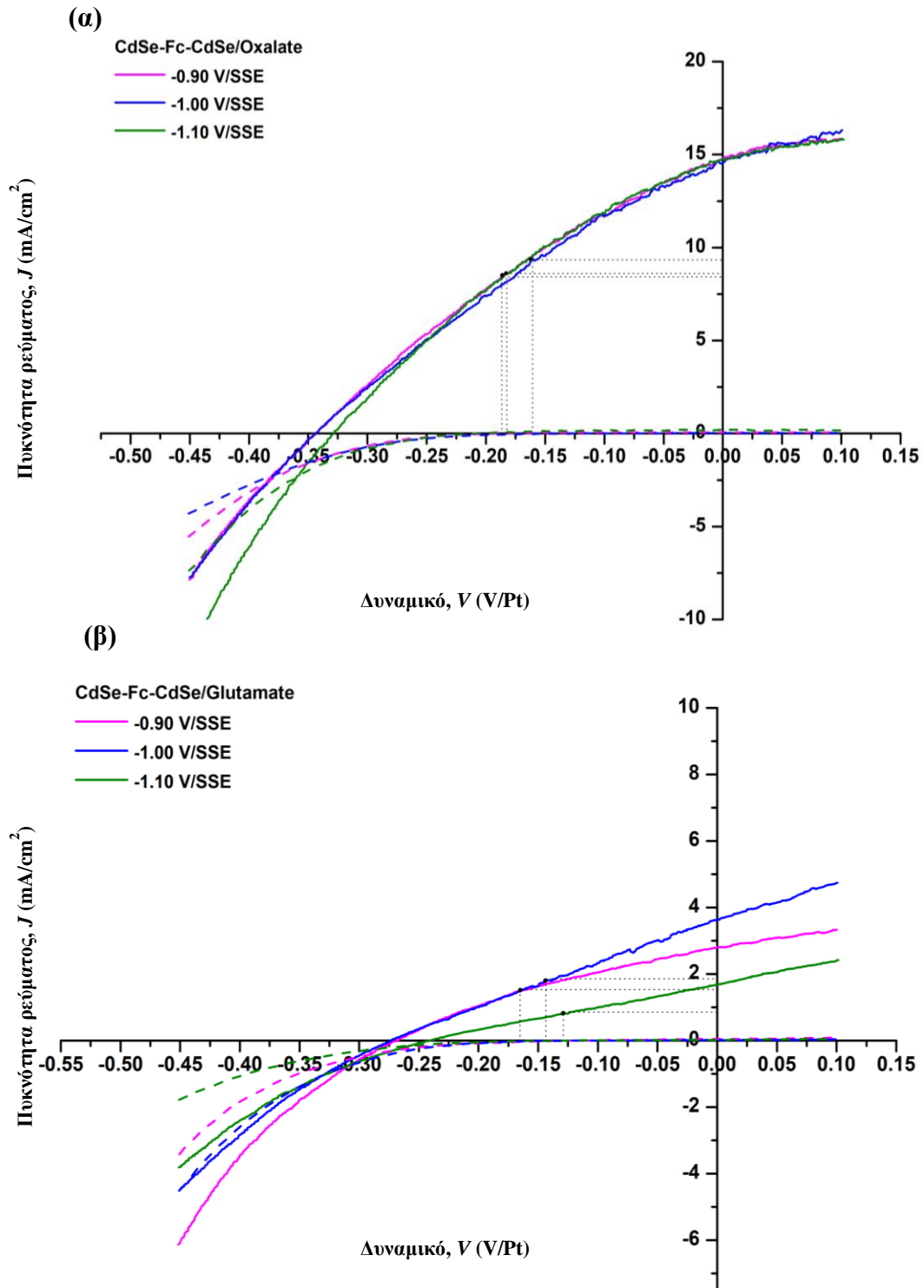
Σχήμα 9.16: Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM και φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια των τριπλών υβριδικών συστημάτων *α)* CdSe-Fc-CdSe/Oxalate και *β)* CdSe-Fc-CdSe/Glutamate (μεγέθυνση: x3000). Το δυναμικό απόθεσης του εξωτερικού στρώματος ήταν -1.00 V/SSE.

Όπως διαπιστώθηκε από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται Κεφάλαιο 8, τα μικρότερου μεγέθους και συμμετρικά οξαλικά είδη μπορούν να δημιουργήσουν περισσότερες κρυσταλλικές ατέλειες όταν ενσωματώνονται στο πλέγμα του CdSe, σε σχέση με άλλα πρόσθετα, και επομένως, να δημιουργήσουν τη δυνατότητα διευθέτησης των αποθεμάτων στο εξαγωνικό σύστημα. Αντίθετα, η χρήση του γλουταμινικού άλατος ως πεοσθέτου στα ηλεκτρολυτικό λουτρό ενισχύει την κυβική δομή του CdSe. Η λειτουργία αυτή των πρόσθετων επιβεβαιώνεται στα συστήματα τύπου 'sandwich', καθώς τα δείγματα τα οποία συντέθηκαν παρουσία του οξαλικού πρόσθετου διατήρησαν την εξαγωνική δομή ενώ η προσθήκη του γλουταμινικού νατρίου φαίνεται να παρεμποδίζει την ανάπτυξη της εξαγωνικής φάσης.

Η ανάλυση EDS (Σχήμα 9.16) επιβεβαίωσε τη συνύπαρξη των στοιχείων C, O και Fe μαζί με το Cd και Se σε όλα τα δείγματα ανεξάρτητα του πρόσθετου που χρησιμοποιήθηκε, υποδεικνύοντας τον επιτυχή σχηματισμό των υβριδίων. Επομένως, τα αποτελέσματα για το τριπλό σύστημα CdSe-Fc-CdSe/Glutamate (κυβική δομή, ένα ενεργειακό διάκενο) δεν μπορούν να αποδοθούν στη μη ενσωμάτωση του οργανικού μέρους στο σύστημα, αλλά στον τρόπο που έγινε η ενσωμάτωση αυτή και στις ιδιότητες του πρόσθετου που χρησιμοποιήθηκε. Οι ενδεικτικές μικρογραφίες SEM που παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.16 δείχνουν ότι στην περίπτωση του οξαλικού το εξωτερικό στρώμα που σχηματίζεται αποτελείται από πολυγωνικά συμπλέγματα πλούσια σε C, τα οποία κατανέμονται στο σύνολο της επιφάνειας του δείγματος (Σχήμα 9.16.α). Στην περίπτωση του γλουταμινικού πρόσθετου (Σχήμα 9.16.β), φαίνεται ότι το οργανικό τμήμα είναι συσσωρευμένο σε ένα σημείο της επιφάνειας του δείγματος δημιουργώντας μεγάλους ακανόνιστους σχηματισμούς, και στην υπόλοιπη επιφάνεια υπερισχύει η τυπική δομή 'cauliflower' του CdSe.

Όπως είναι αναμενόμενο, οι διαφορές στην μορφολογία και την κρυσταλλική δομή των τριπλών συστημάτων CdSe-Fc-CdSe/Oxalate και CdSe-Fc-CdSe/Glutamate είχαν σημαντική επίδραση στη φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά. Στο Σχήμα 9.17 απεικονίζονται οι καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο ηλεκτροχημικό δυναμικό υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  και το σύνολο των προσδιοριζόμενων παραμέτρων φωτομετατροπής παρατίθεται στον Πίνακα 9.16.

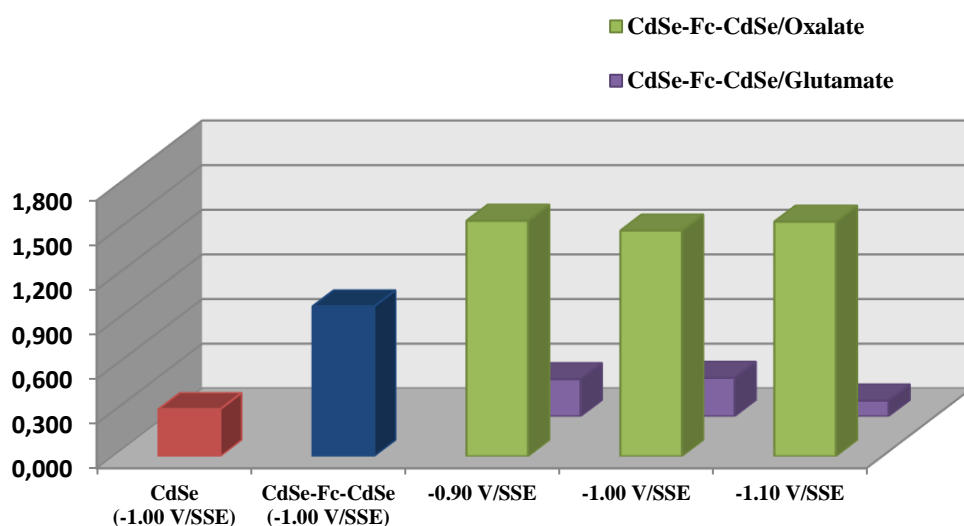
Είναι εμφανές ότι τα δείγματα με οξαλικό παρουσιάζουν σημαντική αύξηση του φωτορεύματος, όπως επίσης και της μέγιστης ισχύος (που υπολογίζεται από το μέγιστο εγγεγραμμένο ορθογώνιο, βλ. Σχήμα 9.17) και κατ' επέκταση η φωτοηλεκτροχημική τους απόδοση πενταπλασιάζεται σε σχέση με το καθαρό μονοστρωματικό CdSe, ενώ, επιπλέον, γίνεται 1.5 φορά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του τριπλού υβριδικού συστήματος CdSe-Fc-CdSe χωρίς πρόσθετο. Σημειώνεται ότι και για τα τρία εφαρμοζόμενα δυναμικά απόθεσης οι υπολογιζόμενες φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι έχουν παρόμοιες τιμές (Πίνακας 9.16). Από την άλλη μεριά, ο ημιαγωγικός χαρακτήρας των τριπλών υβριδικών συστημάτων CdSe-Fc-CdSe/Glutamate φαίνεται να υποβαθμίζεται σημαντικά σε σχέση με το τριπλό σύστημα χωρίς πρόσθετο. Η παρεμπόδιση της ανάπτυξης της εξαγωνικής δομής του εξωτερικού στρώματος με την προσθήκη του γλουταμινικού άλατος και η ανάπτυξη της συνήθους μετασταθούς κυβικής δομής περιορίζει σημαντικά την φωτοηλεκτροχημική απόδοση των δειγμάτων, η οποία γίνεται αντίστοιχη έως και μικρότερη με αυτή του ανόργανου μονοστρωματικού CdSe (βλ. Σχήμα 9.17).



**Σχήμα 9.17:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων **α)** CdSe-Fc-CdSe/Oxalate και **β)** CdSe-Fc-CdSe/Glutamate. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα  $5 \text{ mV/s}$ .

**Πίνακας 9.16:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων CdSe-Fc-CdSe/Oxalate και CdSe-Fc-CdSe/Glutamate. Επιπλέον, παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων του D.C. ανόργανου αποθέματος CdSe (-1.00 V/SSE) και του τριπλού συστήματος CdSe-Fc-CdSe (-1.00 V/SSE) χωρίς πρόσθετο, για λόγους σύγκρισης.

Σύστημα	Δυναμικό Απόθεσης (V/SSE)	$V_{oc}$ (V, Pt)	$J_{sc}$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
CdSe	-1.00	-0.412	2.16	0.356	0.317
CdSe-Fc-CdSe	-1.00	-0.318	8.813	0.359	1.007
CdSe-Fc-CdSe/Oxalate	<b>-0.90</b>	<b>-0.344</b>	<b>14.763</b>	<b>0.312</b>	<b>1.582</b>
	<b>-1.00</b>	<b>-0.344</b>	<b>14.618</b>	<b>0.302</b>	<b>1.516</b>
	<b>-1.10</b>	<b>-0.329</b>	<b>14.726</b>	<b>0.325</b>	<b>1.576</b>
CdSe-Fc-CdSe/Glutamate	-0.90	-0.269	2.809	0.331	0.250
	-1.00	-0.273	3.625	0.262	0.259
	-1.10	-0.241	1.689	0.261	0.106



**Σχήμα 9.18:** Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων CdSe-Fc-CdSe/Oxalate και CdSe-Fc-CdSe/Glutamate. Συγκρίνονται με τη φωτοηλεκτροχημική απόδοση του D.C. ανόργανου αποθέματος CdSe (-1.00 V/SSE) και του τριπλού συστήματος CdSe-Fc-CdSe (-1.00 V/SSE) χωρίς πρόσθετο.

Εν κατακλείδι, από την ανάλυση που έγινε αναδεικνύεται ο καθοριστικός ρόλος της επιλογής του οργανικού πρόσθετου στην οριοθέτηση των ιδιοτήτων του τελικού υβριδίου. Παρατηρήθηκε ότι όλα τα δείγματα τριών στρωμάτων CdSe-Fc-CdSe/Oxalate, ανεξάρτητα από το δυναμικό απόθεσης, παρουσίασαν αξιοσημείωτα βελτιωμένες ημιαγώγιμες ιδιότητες οι οποίες είναι αποτέλεσμα της συνεργικής δράσης τριών παραγόντων: της σαφώς καθορισμένης εξαγωνικής δομής του εξωτερικού στρώματος CdSe, το οποίο δέχεται τα φωτόνια, της ενσωμάτωσης του οξαλικού πρόσθετου στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, το οποίο πρόσθετο λόγω του μικρού μεγέθους και της συμμετρίας του μορίου του είναι σε θέση να δημιουργεί περισσότερες κρυσταλλικές ατέλειες στο πλέγμα του CdSe

και, τέλος, του σχηματισμού της νέας ημιαγωγικής ένωσης  $CdSe-Fc$ , η οποία επιτρέπει την καλύτερη φωτομετατροπή των φωτονίων<sup>6</sup>. Η δράση των τριών αυτών παραγόντων είναι προσθετική και οδήγησε στον πενταπλασιασμό της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης του καθαρού ανόργανου μονοστρωματικού  $CdSe$ . Η περίπτωση του γλουταμινικού πρόσθετου είναι διαφορετική, καθώς η προσθήκη του στα τριπλά συστήματα οδήγησε σε αντίθετα αποτελέσματα από το οξάλικό, προκαλώντας την υποβάθμιση του ημιαγωγικού χαρακτήρα των δειγμάτων. Υπενθυμίζεται ότι η εισαγωγή του συγκεκριμένου πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό για την απόθεση του μονοστρωματικού  $CdSe$  είχε συμβάλει θετικά στη βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του ημιαγωγού. Άρα, λοιπόν, πρέπει να σημειωθεί ότι η καταλληλότητα ενός πρόσθετου για την εν λόγω εφαρμογή, εκτός από το είδος και τα χαρακτηριστικά του (λειτουργικές ομάδες, μέγεθος μορίου, συμμετρία κλπ.) εξαρτάται και από τη μεθοδολογία που ακολουθείται για την ανάπτυξη του υβριδικού συστήματος (π.χ. 'one step' ηλεκτραπόθεση, μέθοδος πολλαπλών στρωμάτων κλπ.). όπως, επίσης, και από τις υπόλοιπες ενώσεις που συμμετέχουν (π.χ.  $Fc$ ). προκειμένου να φτάσουμε στο τελικό σύστημα.

### 9.5.2 Τριπλό υβριδικό σύστημα $CdSe-Fc-CdTe$

Η μέθοδος των πολλαπλών στρωμάτων για την ανάπτυξη των υβριδικών ημιαγωγών, που αναλύεται στις προηγούμενες ενότητες του Κεφαλαίου 9, στηρίζεται στην ήδη υπάρχουσα τεχνολογία των στοιχείων πολλαπλών επαφών (multi junctions), τα οποία αποτελούνται από πολλαπλά υμένα διαφορετικών ημιαγωγών και σχηματίζουν τις λεγόμενες ετεροεπαφές. Οι ημιαγωγοί, οι οποίοι επιλέγονται προσεκτικά με βάση τις ιδιότητές τους, εμφανίζουν διαφορετικές τιμές ενεργειακού διακένου με αποτέλεσμα το φως να απορροφάται αποτελεσματικότερα και επομένως να αποδίδεται η μέγιστη ηλεκτρική ισχύς. Πιο συγκεκριμένα, σε ένα φ/β στοιχείο ενός ενεργειακού διακένου η απόδοση είναι περιορισμένη, καθώς δεν είναι δυνατή η μετατροπή μεγάλου φάσματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε ηλεκτρισμό. Τα φωτόνια που έχουν ενέργεια χαμηλότερη από το  $E_g$  του στοιχείου χάνονται, είτε περνούν μέσω του στοιχείου και διαφεύγουν είτε μετατρέπονται σε θερμότητα μέσα στο υλικό. Τα φωτόνια που έχουν ενέργεια υψηλότερη από το  $E_g$  του στοιχείου χάνονται επίσης, δεδομένου ότι μετατρέπεται σε ηλεκτρισμό μόνο όση ενέργεια είναι απαραίτητη για το σχηματισμό ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής, ενώ η υπόλοιπη απλά μετατρέπεται σε θερμότητα. Επομένως, ιδανικά με τη χρήση των πολλαπλών συνδέσεων με διάφορα ενεργειακά διάκενα, είναι εφικτό να «παγιδευτεί» όλο το φάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και να μετατραπεί σε ηλεκτρισμό, δίνοντας έτσι μεγαλύτερη απόδοση.

Το  $CdTe$  χρησιμοποιείται πολύ συχνά για την ανάπτυξη – με διάφορες τεχνικές – κυρίως  $n-p$  ετεροεπαφών, όπως για παράδειγμα  $CdS/CdTe$ <sup>7,8</sup>,  $ZnS/CdTe$ ,  $ZnTe/CdTe$ <sup>9</sup>,  $CdSe/CdTe$ <sup>10,11</sup> κ.α.. Αξιοποιώντας, λοιπόν, τα θετικά αποτελέσματα που προέκυψαν για το τριπλό σύστημα  $CdSe-Fc-CdSe$ , επιχειρήθηκε η ανάπτυξη (με τις τεχνικές της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης και του spin coating) του τριπλού υβριδικού συστήματος  $CdSe-Fc-CdTe$ , δηλαδή ενός πολυστρωματικού συστήματος που αποτελείται από δύο στρώματα ημιαγωγών με διαφορετικό ενεργειακό διάκενο, ανάμεσα από τα οποία παρεμβάλλεται ένα στρώμα  $Fc$ .

**Πίνακας 9.17:** Πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη των τριπλών υβριδικών συστημάτων CdTe-Fc-CdTe και CdTe-Fc-CdSe.

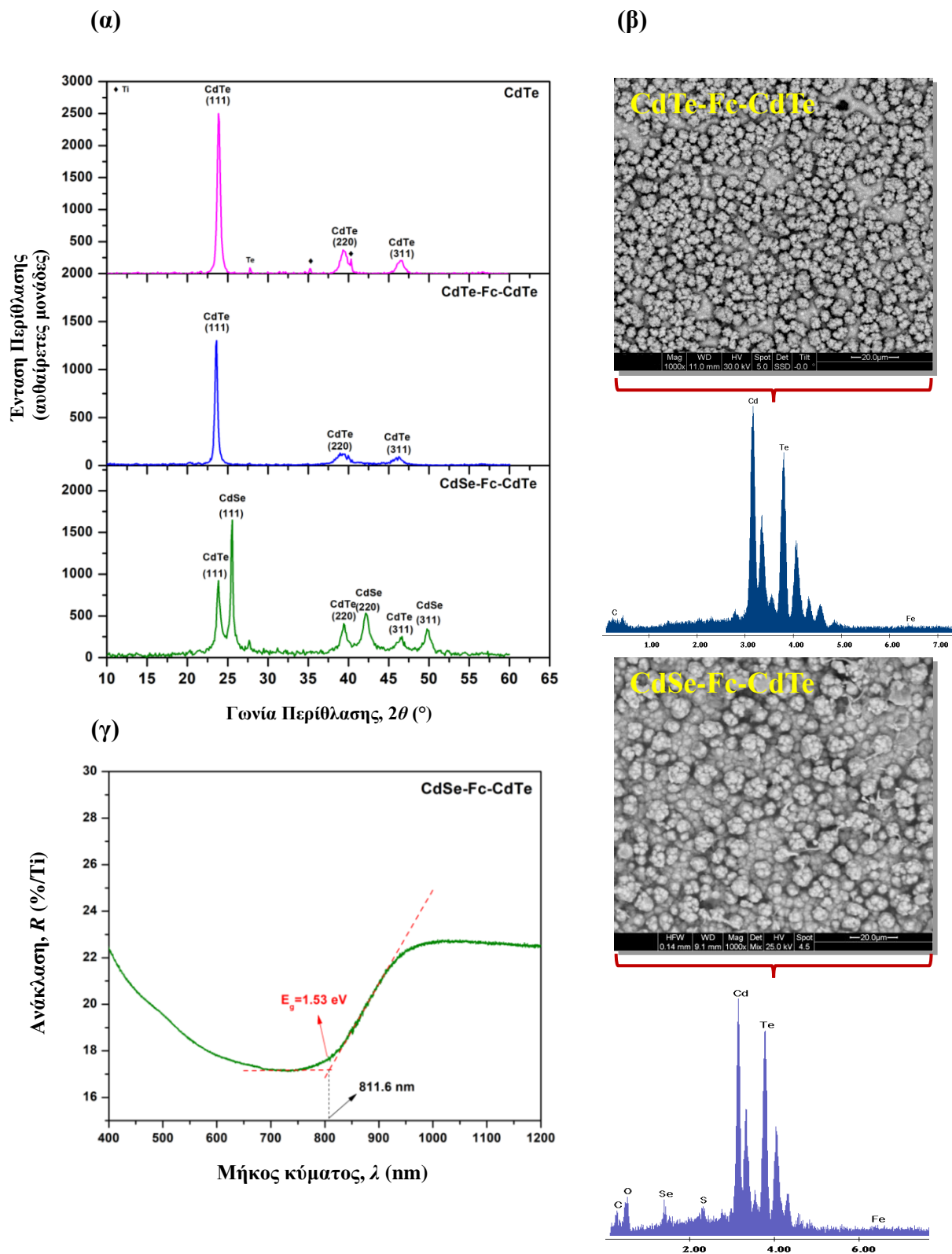
Σύστημα	Ανόργανο στρώμα (πρώτο ή εσωτερικό)			Οργανικό στρώμα (δεύτερο ή ενδιάμεσο)		Ανόργανο στρώμα (τρίτο ή εξωτερικό)		
	Σύσταση Ηλεκτρολύτη	Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης		Οργανομεταλλική Ένωση	Spin coating	Σύσταση Ηλεκτρολύτη	Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
CdTe-Fc-CdTe	CdSO <sub>4</sub> 0.2 M TeO <sub>2</sub> 0.5·10 <sup>-3</sup> M	Περιστροφή	500	Φερροκένιο (Fc)	Διαλύτης Τολουόλιο	CdSO <sub>4</sub> 0.2 M TeO <sub>2</sub> 0.5·10 <sup>-3</sup> M	Περιστροφή	500
		Καθόδου	rpm				Καθόδου	rpm
		Τύπος Ρεύματος	D.C.				Τύπος Ρεύματος	D.C.
		pH	2.2				pH	2.2
		Θερμοκρασία	85±1°C				Θερμοκρασία	85±1°C
		Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE)	-1.05 V				Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE)	-1.05 V
		Χρόνος απόθεσης	45 min				Χρόνος απόθεσης	20 min
Ηλεκτρικό Φορτίο	~ 6 C	Ηλεκτρικό Φορτίο	~ 2 C					
CdSe-Fc-CdTe	CdSO <sub>4</sub> 0.2 M H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 2·10 <sup>-3</sup> M	Περιστροφή	500	Φερροκένιο (Fc)	Διαλύτης Τολουόλιο	CdSO <sub>4</sub> 0.2 M TeO <sub>2</sub> 0.5·10 <sup>-3</sup> M	Περιστροφή	500
		Καθόδου	rpm				Καθόδου	rpm
		Τύπος Ρεύματος	D.C.				Τύπος Ρεύματος	D.C.
		pH	2.2				pH	2.2
		Θερμοκρασία	85±1°C				Θερμοκρασία	85±1°C
		Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE)	-1.00 V				Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE)	-1.05 V
		Χρόνος απόθεσης	30 min				Χρόνος απόθεσης	20 min
Ηλεκτρικό Φορτίο	~ 8 C	Ηλεκτρικό Φορτίο	~ 2 C					

Προκειμένου να προσδιοριστεί το δυναμικό απόθεσης του εξωτερικού στρώματος CdTe του τριπλού συστήματος, πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία στο αντίστοιχο ηλεκτρολυτικό λουτρό αξιοποιώντας ως κάθοδο το σύστημα Ti/CdSe-Fc, με εύρος σάρωσης δυναμικού από -0.50 έως -1.20 V/SSE και ταχύτητα σάρωσης  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Από το καθοδικό βολταμμογράφημα που προέκυψε παρατηρήθηκε ότι το πλατώ λόγω διάχυσης ξεκίνησε στα -0.60 V/SSE έως τα -1.07 V/SSE, οπότε έγιναν δοκιμές εφαρμόζοντας δυναμικό σε όλο αυτό το εύρος για την ηλεκτραπόθεση του εξωτερικού στρώματος (CdTe). Το δυναμικό απόθεσης του εσωτερικού CdSe ρυθμίστηκε σταθερά για όλα τα δείγματα στα -1.00 V/SSE.

Από τα αποτελέσματα των φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων που έγιναν για όλα τα αποθέματα CdSe-Fc-CdTe, παρατηρήθηκε, πως αν και όλα τα δείγματα παρουσίασαν ανοδικό φωτόρρευμα (*n*-τύπου ημιαγωγιμότητα), η τιμή του ήταν πάρα πολύ μικρή ειδικά στα ανοδικότερα δυναμικά. Το ρεύμα βραχυκύκλωσης άρχισε να αυξάνεται για τα αποθέματα με δυναμικό απόθεσης -1.00 V/SSE → -1.07 V/SSE. Σε αυτό το εύρος, την καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόκριση εμφάνισε το τριπλό σύστημα που το εξωτερικό του στρώμα αποτέθηκε στα 1.05 V/SSE, για το οποίο τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού και των φωτοηλεκτροχημικών του μετρήσεων παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω. Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης, αναπτύχθηκε το σύστημα CdTe-Fc-CdTe, για το οποίο, επίσης, το δυναμικό απόθεσης και των δυο στρώματων CdTe ρυθμίστηκε στα -1.05 V/SSE.

Τα αποτελέσματα σχετικά με το δυναμικό απόθεσης και τον τύπο αγωγιμότητας του εξωτερικού στρώματος CdTe είναι σε αντιστοιχία με αυτά που προέκυψαν για το μονοστρωματικό CdTe. Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 6, δεν έγινε εφικτή με τη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης – για τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιήθηκαν – η λήψη *p*-CdTe στα ανοδικότερα δυναμικά, όπως αναμενόταν βάσει της βιβλιογραφίας. Έχει αναφερθεί ότι πολλές φορές ακολουθείται μια ‘post-deposition’ θερμική επεξεργασία, ώστε να γίνει εφικτή η μετατροπή της *n*- σε *p*-τύπου αγωγιμότητα, ωστόσο, η συγκεκριμένη προσέγγιση, για τους λόγους που έχουν ήδη περιγραφεί, δεν ακολουθείται στη συγκεκριμένη πειραματική έρευνα.

Στον Πίνακα 9.17 αναγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης για τη σύνθεση των τριπλών συστημάτων CdSe-Fc-CdTe (-1.05 V/SSE) και CdTe-Fc-CdTe (-1.05 V/SSE). Τα διαγράμματα XRD των τριπλών συστημάτων συγκρίνονται με το αντίστοιχο του μονοστρωματικού CdTe (Σχήμα 9.19.α). Στην περίπτωση του τριπλού συστήματος CdSe-Fc-CdTe αναγνωρίζονται οι κορυφές περίθλασης τόσο του κυβικού εξωτερικού στρώματος CdTe όσο και του εσωτερικού στρώματος κυβικού CdSe και σε συνδυασμό με την ανίχνευση C, O και Fe από την ανάλυση EDS (Σχήμα 9.19.β), υποδηλώνουν τον επιτυχή σχηματισμό του υβριδίου. Αναλυτικά τα δεδομένα της ανάλυσης EDS παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.18. Η επιφανειακή μορφολογία των τριπλών συστημάτων που παρουσιάζεται στις μικρογραφίες του Σχήματος 9.19.β είναι η τυπική του CdTe (βλ. Κεφάλαιο 6) και δεν εμφανίζει την ανομοιομορφία που παρουσίασε το εξωτερικό στρώμα του τριπλού συστήματος CdSe-Fc-CdSe λόγω του Fc. Τέλος, το φάσμα ανάκλασης του CdSe-Fc-CdTe φανερώνει μία μετάπτωση που αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο (1.53 eV, Σχήμα 9.19.γ) έναντι του μονοστρωματικού CdTe (1.45 eV σε δυναμικό απόθεσης -1.05 V/SSE) και δεν παρατηρείται δεύτερο ενεργειακό διάκενο που να οφείλεται στη δημιουργία νέας φάσης με το Fc.

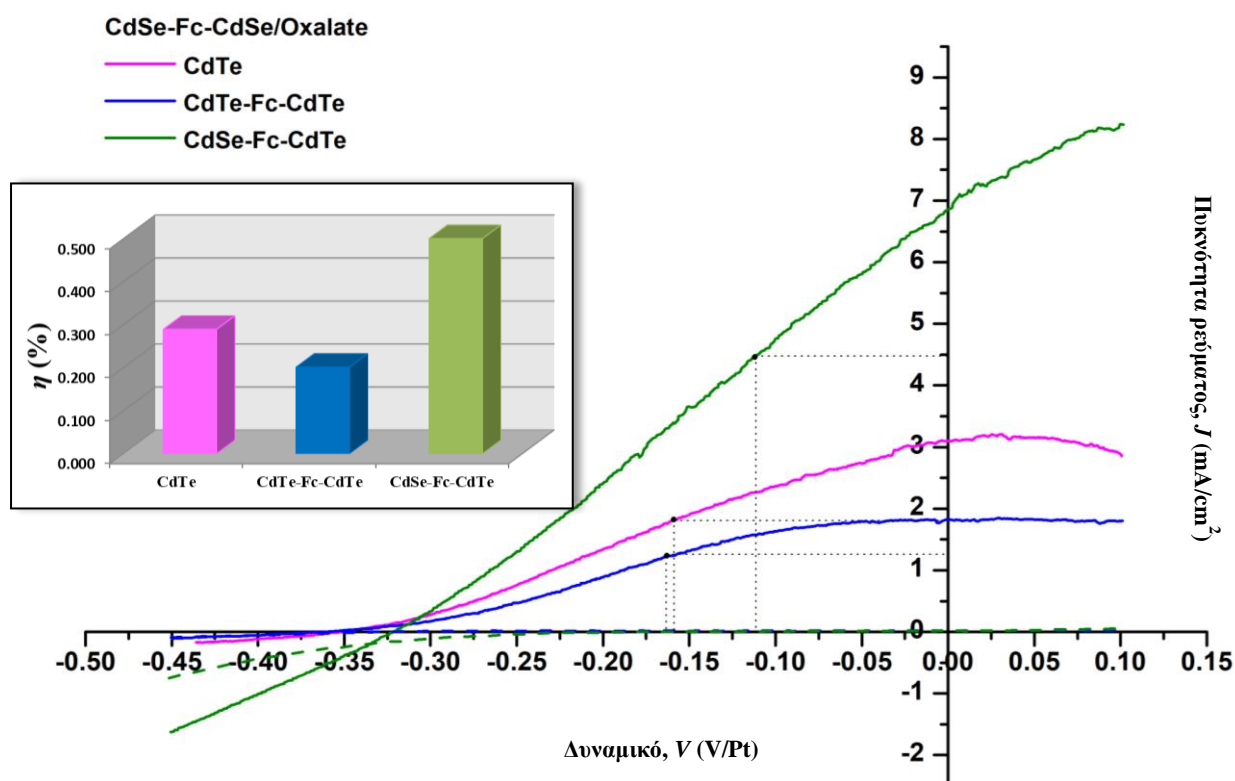


**Σχήμα 9.19:** (α) Διαγράμματα XRD των συστημάτων CdTe, CdTe-Fc-CdTe και CdSe-Fc-CdTe. (β) Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM και φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια των τριπλών υβριδικών συστημάτων CdTe-Fc-CdTe και CdSe-Fc-CdTe. (γ) Φάσμα ανάκλασης και προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) του τριπλού υβριδικού συστήματος CdSe-Fc-CdTe.



**Πίνακας 9.18:** Ατομική σύσταση των τριπλών υβριδικών συστημάτων CdTe-Fc-CdTe και CdSe-Fc-CdTe, όπως προσδιορίστηκε από την full frame ανάλυση EDS. Δίνονται τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης για ανόργανο απόθεμα CdTe (-1.05 V/SSE), για λόγους σύγκρισης.

Σύστημα	Cd (At%)	Se (At%)	Te (At%)	C (At%)	O (At%)	Fe (At%)	S (At%)
CdTe	52.48	-	47.52	-	-	-	-
CdTe-Fc-CdTe	34.01	-	38.23	26.93	-	0.83	-
CdSe-Fc-CdTe	20.17	11.91	23.25	20.09	22.05	0.51	2.01



**Σχήμα 9.20:** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των υβριδικών συστημάτων CdTe-Fc-CdTe και CdSe-Fc-CdTe. Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα  $5 \text{ mV/s}$ . Γίνεται σύγκριση με το μονοστρωματικό σύστημα CdTe. Ένθετα: Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των συστημάτων.

**Πίνακας 9.19:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων CdTe-Fc-CdTe και CdSe-Fc-CdTe. Επιπλέον, παρατίθενται οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων του D.C. ανόργανου αποθέματος CdTe (-1.05 V/SSE).

Σύστημα	Δυναμικό Απόθεσης εσωτερικού/εξωτερικού στρώματος (V/SSE)	$V_{oc}$ (V, Pt)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$FF$	$\eta$ (%)
CdTe	-1.05	0.353	3.104	0.264	0.289
CdTe-Fc-CdTe	-1.05/-1.05	-0.361	1.819	0.306	0.201
CdSe-Fc-CdTe	-1.00/-1.05	-0.322	6.861	0.226	0.500

Στο Σχήμα 9.20 απεικονίζονται οι καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο ηλεκτροχημικό δυναμικό υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  και το σύνολο των προσδιοριζόμενων παραμέτρων φωτομετατροπής παρατίθεται στον Πίνακα 9.19. Είναι εμφανής η καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόκριση του τριπλού συστήματος CdSe-Fc-CdTe καθώς καταμετρείται σχεδόν διπλάσια απόδοση έναντι του μονοστρωματικού CdTe και του τριπλού συστήματος CdTe-Fc-CdTe. Φαίνεται ότι το αρχικό στρώμα CdSe συμβάλλει σημαντικά στην καλύτερη απόδοση του τριπλού συστήματος CdSe-Fc-CdTe έναντι του CdTe-Fc-CdTe (το οποίο αποτελείται μόνο από CdTe). Έχει αναφερθεί ότι η εισαγωγή του CdSe στο στρώμα πλαισίου (window layer) ετεροεπαφών με στρώμα απορρόφησης CdTe, είναι πολύ σημαντική για την απόδοση των ηλιακών κυττάρων, καθώς το Se έχει θετική επίδραση στη βελτίωση του χρόνου ζωής των φορέων μειοψηφίας και, επομένως, στην καλύτερη μεταφορά του φορτίου<sup>10</sup>.

Ωστόσο, πρέπει να επισημανθεί ότι η φωτοηλεκτροχημική απόδοση που επιτεύχθηκε για το τριπλό σύστημα CdSe-Fc-CdTe είναι υποδιπλάσια σε σχέση με εκείνη που επιτεύχθηκε για το σύστημα CdSe-Fc-CdSe, γεγονός αναμενόμενο δεδομένου ότι στη δεύτερη περίπτωση η κρυσταλλική δομή και οι ιδιότητες του ημιαγωγού άλλαξαν ριζικά. Παρόλα αυτά κρίνεται ότι απαιτείται περισσότερη διερεύνηση για το περιθώριο βελτίωσης του συστήματος CdSe-Fc-CdTe, πιθανόν είτε εισάγοντας διάφορα οργανικά πρόσθετα είτε μεταβαλλόντας τις παραμέτρους ηλεκτρόλυσης (π.χ. σύσταση λουτρού, pH κ.α.).

### 9.5.3 Τριπλό υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-Cd(Se,Te)

Η ενσωμάτωση Se σε λεπτά υμένα CdTe για το σχηματισμό του μικτού συστήματος (κράμα-alloy) Cd(Se,Te) ή  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{(1-x)}$ , αποτελεί μια πολύ συνήθη πρακτική για τη μείωση του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγικού συστήματος. Το CdTe εμφανίζει ενεργειακό διάκενο  $\sim 1.5 \text{ eV}$  και το διάκενο του Cd(Se,Te) μπορεί να μειωθεί σε  $< 1.4 \text{ eV}$ , τιμή που βρίσκεται πιο κοντά στη βέλτιστη για ηλιακό κελί μονής επαφής (single junction) με βάση το όριο Shockley-Queisser<sup>12</sup>.

Οι διμεταλλικές ενώσεις CdSe και CdTe μπορούν να σχηματίσουν το μικτό σύστημα  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{(1-x)}$  σε όλο το εύρος των συστάσεων. Η παράμετρος  $x$  (γραμμομοριακό κλάσμα) παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1 και εκφράζει το κλάσμα των ατόμων Se στο σύνολο των ατόμων χαλκογόνου. Οι διαφορετικές, δηλαδή, τιμές του  $x$  αντιστοιχούν σε ένα μίγμα φάσεων CdSe/CdTe. Σημειώνεται, ότι τα ενεργειακά διάκενα των ενδιάμεσων κραμάτων είναι πάντοτε μικρότερα από αυτά των ακραίων συστατικών ενώσεων<sup>13</sup>.

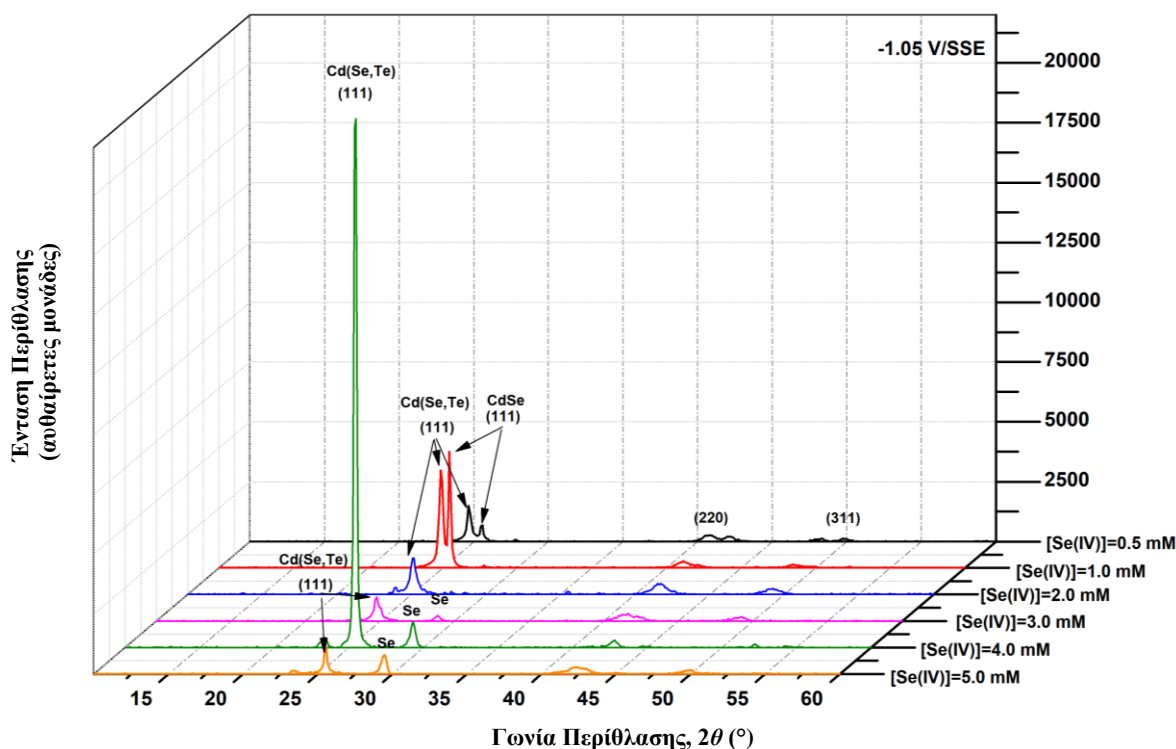
Σε αυτή την υποενότητα παρουσιάζεται η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός τριπλών υβριδικών στρωμάτων CdSe-Fc-Cd(Se,Te), τα οποία προήλθαν από το υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-CdTe που μελετήθηκε παραπάνω, ενσωματώνοντας Se στο εξωτερικό στρώμα CdTe, με στόχο την αύξηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης. Για τη διερεύνηση του συστήματος CdSe-Fc-Cd(Se,Te) πραγματοποιήθηκαν αρκετές πειραματικές δοκιμές, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  στο λουτρό ηλεκτραπόθεσης του κράματος από  $0.5\text{-}5.0 \text{ mM}$  και το δυναμικό απόθεσης από  $-0.90 \rightarrow -1.10 \text{ V/SSE}$  (με βάση τα καθοδικά βολταμμογραφήματα που προέκυψαν από τα διαφορετικής σύστασης ηλεκτρολυτικά λουτρά χρησιμοποιώντας ως κάθοδο το σύστημα Ti/CdSe-Fc). Επιπλέον, για κάθε δυναμικό απόθεσης που εφαρμόστηκε, μεταβλήθηκε ο χρόνος απόθεσης σε 10, 15 και 20 min, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του πάχους του εξωτερικού στρώματος. Οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης του εσωτερικού στρώματος CdSe παρέμειναν σταθερές για όλες τις σειρές

δειγμάτων. Στον Πίνακα 9.20 αναγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες όλων των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν για την ανάπτυξη του εξωτερικού στρώματος Cd(Se,Te). Οι πειραματικές συνθήκες σύνθεσης του εσωτερικού στρώματος CdSe και του ενδιάμεσου στρώματος Fc δεν μεταβλήθηκαν σε σχέση με τις προηγούμενες ενότητες και, επομένως, δεν αναφέρονται ξανά.

**Πίνακας 9.20:** Πειραματικές συνθήκες που δοκιμάστηκαν για την ανάπτυξη του εξωτερικού στρώματος Cd(Se,Te) για το τριπλό υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-Cd(Se,Te).

Σύσταση Ηλεκτρολύτη		Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
CdSO <sub>4</sub>	0.2 M	Περιστροφή Καθόδου	500rpm
		pH	2.2
		Θερμοκρασία	85±1°C
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	0.5-5.0 mM	Τύπος Ρεύματος	D.C.
		Δυναμικό απόθεσης (vs. SSE)	-0.90, -1.00, -1.05 και -1.10 V
		Χρόνος απόθεσης	10, 15 & 20 min
TeO <sub>2</sub>	0.5·m M		

Από τον χαρακτηρισμό των αποθεμάτων προέκυψε ότι το βέλτιστο σημείο για την λήψη κρυσταλλικών δειγμάτων του συστήματος CdSe-Fc-Cd(Se,Te) βρίσκεται σε δυναμικό απόθεσης 1.05 V/SSE, πριν την έναρξη του μεταλλικού Cd, και για χρόνο απόθεσης του εξωτερικού στρώματος στα 10 min. Το μέσο πάχος του εξωτερικού στρώματος Cd(Se,Te) υπολογίστηκε κυκλομετρικά κατά προσέγγιση ~2 μm. Αναλυτικά τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού αυτών των δειγμάτων παρουσιάζονται παρακάτω.



**Σχήμα 9.21:** Διαγράμματα XRD των υβριδικών τριπλών συστημάτων της μορφής CdSe-Fc-Cd(Se,Te), τα οποία παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> για την ηλεκτροπόθεση του

τρίτου (εξωτερικού) στρώματος Cd(Se,Te) σε 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, και 5.0 mM. Το δυναμικό απόθεσης του εξωτερικού στρώματος ρυθμίστηκε στα -1.05 V/SSE και του εσωτερικού στα -1.00 V/SSE..

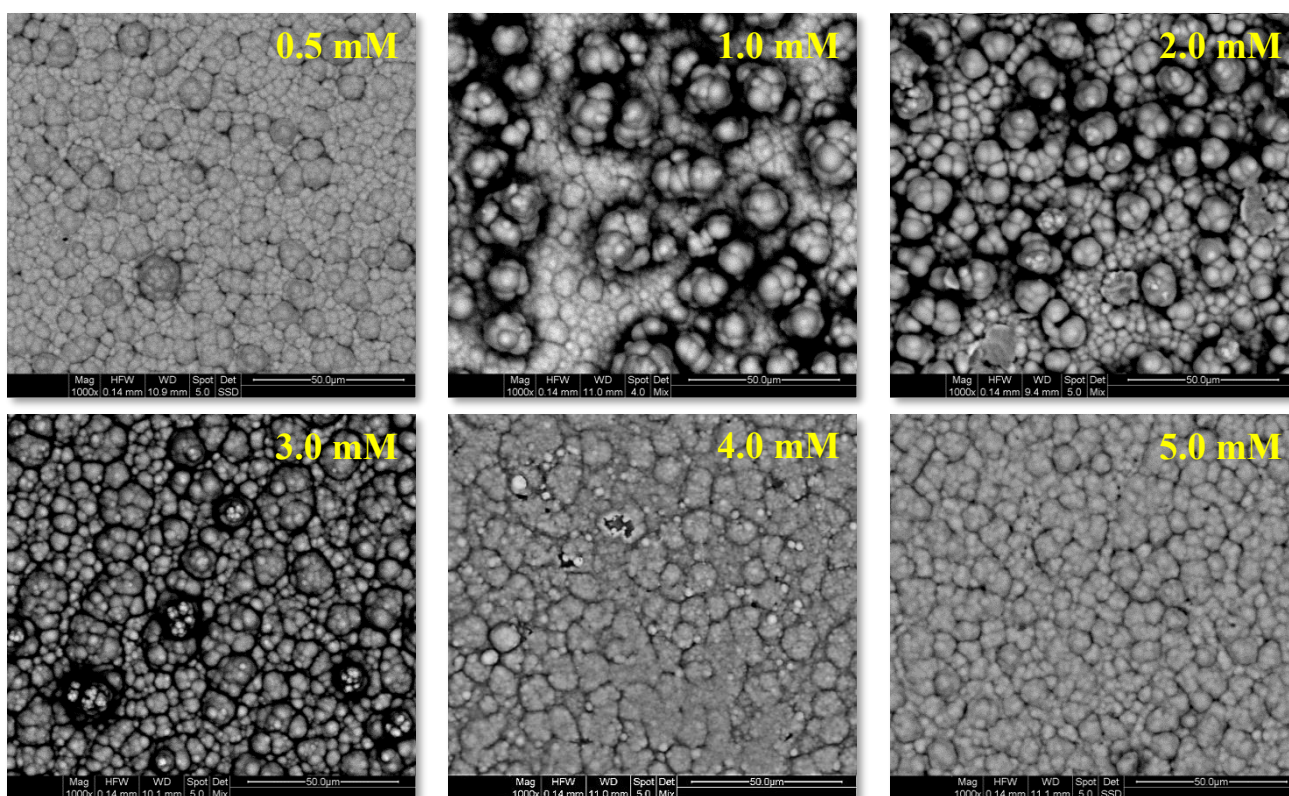
Στο Σχήμα 9.21 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των εν λόγω τριπλών υβριδικών συστημάτων. Παρατηρείται ότι τα στρώματα Cd(Se,Te) κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα με ισχυρό (111) προτιμώμενο προσανατολισμό, όπως συμβαίνει και με τις διμερείς ενώσεις. Στις περιπτώσεις που η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> στο λουτρό απόθεσης του κράματος ήταν χαμηλή ([Se(IV)]=0.5, 1 mM), στα διαγράμματα XRD εμφανίζεται και η κορυφή του κυβικού CdSe, η οποία προέρχεται από το εσωτερικό στρώμα του τριπλού συστήματος.

Η ανάλυση EDS επιβεβαίωσε τη συνύπαρξη των στοιχείων Cd, Se, Te και C, υποδηλώνοντας τον επιτυχή σχηματισμό των υβριδίων. Στον Πίνακα 9.21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD και η εκτίμηση της σύστασης  $x$  του CdSe <sub>$x$</sub> Te<sub>(1-x)</sub>, η οποία έγινε μέσω των φασμάτων EDS. Τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης ελήφθησαν από διαφορετικά σημεία της επιφάνειας κάθε δείγματος και στο τέλος έγινε προσδιορισμός της μέσης ατομικής σύστασης προκειμένου το αποτέλεσμα να είναι όσο πιο αντιπροσωπευτικό γίνεται. Για [Se(IV)]=0.5, η παράμετρος  $x$  εκτιμάται 0.66, η οποία αντιστοιχεί πρακτικά στο μέγιστο της θεωρητικής περιεκτικότητας του Se για κυβική δομή σφαλερίτη ( $x=0.65$ ,  $E_g=1.35$ )<sup>14,15</sup>, και το απόθεμα εμφανίζει το μεγαλύτερο μέγεθος κρυστάλλων (55 nm). Καθώς αυξάνεται η [Se(IV)] στο λουτρό, το κράμα προσεγγίζει τη διμεταλλική ένωση CdSe, και για το λόγο αυτό παρατηρείται η μετατόπιση της (111) κορυφής σε μεγαλύτερες γωνίες (~25.5°, σημείο εμφάνισης του (111) κρυσταλλικού επιπέδου του κυβικού CdSe) και ταυτόχρονα μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι ο τρόπος υπολογισμού του γραμμοριακού κλάσματος του Se είναι προσεγγιστικός καθώς, σύμφωνα με τα διαγράμματα XRD, για [Se(IV)] ≥ 3.0 mM παρατηρείται η ύπαρξη στοιχειακού Se και, επομένως, τα ποσοστά At% που ανιχνεύονται και αξιοποιούνται για τον υπολογισμό του  $x$  δεν αντιστοιχούν εξολοκλήρου στο κράμα.

**Πίνακας 9.21:** Αποτελέσματα χαρακτηρισμού από την ανάλυση XRD των τριπλών υβριδικών συστημάτων CdSe-Fc-Cd(Se,Te) που παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> για την ηλεκτροπόθεση του τρίτου (εξωτερικού) στρώματος Cd(Se,Te) σε 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, και 5.0 mM. Δίνονται η θέση ( $2\theta$ ), η πλεγματική απόσταση ( $d$ ), η ένταση ( $I$ ), το FWHM και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Επιπλέον, παρατίθενται οι τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος  $x$ , όπως εκτιμήθηκαν από τα δεδομένα της ανάλυσης EDS.

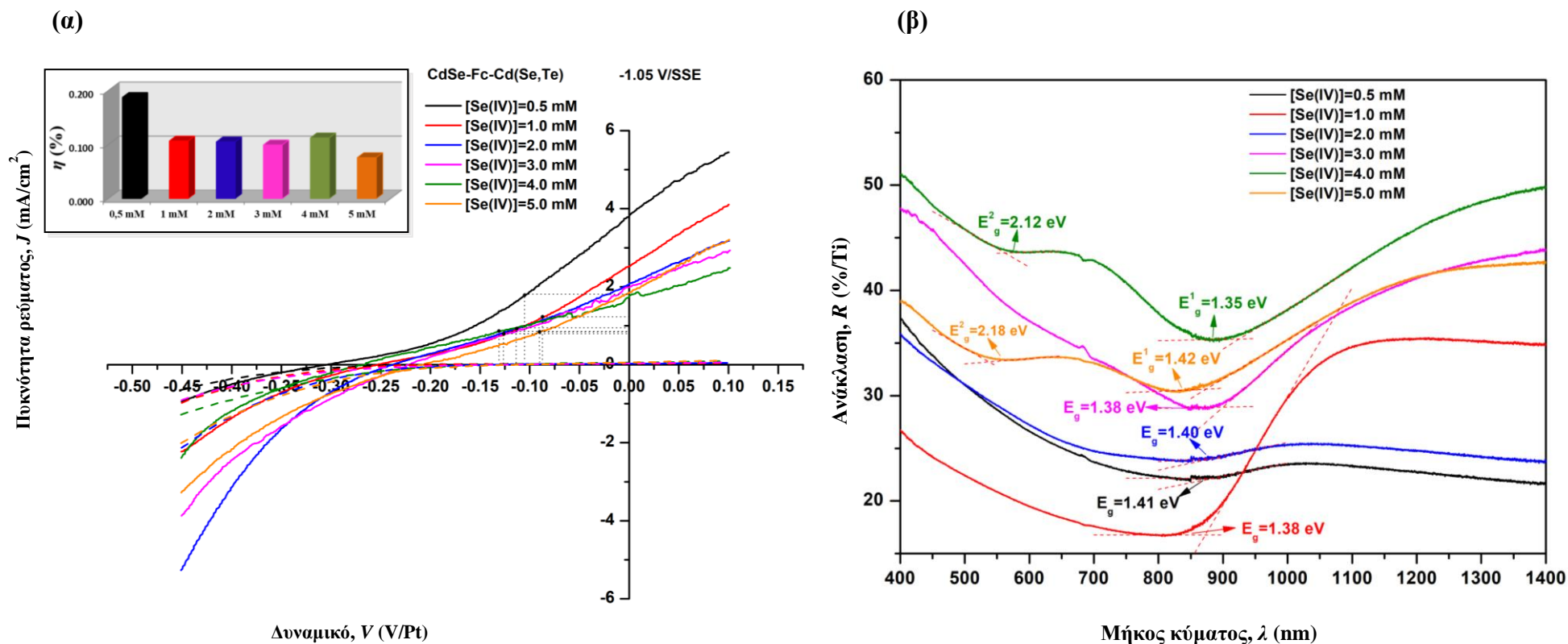
Σύστημα	[Se(IV)] (mM)	$x$	$2\theta_{(111)}$ (°)	$d_{(111)}$ (nm)	$I_{(111)}$ (α.μ.)	FWHM	Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών (nm)
CdSe-Fc-CdSe <sub><math>x</math></sub> Te <sub>1-x</sub>	0.5	0.66	24.670	0.361	1459	0.155	55
	1	0.75	24.841	0.359	4079	0.218	38
	2	0.87	25.110	0.354	1518	0.468	18
	3	0.91	24.754	0.359	2498	0.524	16
	4	0.86	25.447	0.350	22026	0.232	36
	5	0.84	25.543	0.348	1070	0.265	32

Από τις μικρογραφίες SEM στην επιφάνεια των αποθεμάτων (Σχήμα 9.22), δεν μπορούμε να πούμε ότι παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις με την αύξηση της  $[Se(IV)]$  στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η μορφολογία της επιφάνειας δεν έχει επηρεαστεί ουσιαστικά από την ύπαρξη του ενδιάμεσου στρώματος Fc, όπως συνέβη στην περίπτωση του CdSe, γεγονός που, όπως θα αναφερθεί παρακάτω, εκφράστηκε στη φωτοηλεκτροχημική απόκριση των εν λόγω συστημάτων, καθώς δεν παρουσίασαν σημαντικές αποκλίσεις από τα αντίστοιχα ανόργανα μονοστρωματικά κράματα Cd(Se,Te) που έχουν παρουσιαστεί σε προηγούμενες εργασίες<sup>15</sup>.



**Σχήμα 9.22:** Μικρογραφίες SEM στην επιφάνεια των τριπλών υβριδικών συστημάτων CdSe-Fc-Cd(Se,Te) που παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του  $H_2SeO_3$  για την ηλεκτραπόθεση του τρίτου (εξωτερικού) στρώματος Cd(Se,Te) σε 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, και 5.0 mM. Το δυναμικό απόθεσης του εξωτερικού στρώματος ρυθμίστηκε στα -1.05 V/SSE και του εσωτερικού στα -1.00 V/SSE..

Στο Σχήμα 9.23.α απεικονίζονται οι καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο ηλεκτροχημικό δυναμικό υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  και στο Σχήμα 9.23.β παρουσιάζονται τα φάσματα ανάκλασης για τα δείγματα CdSe-Fc-Cd(Se,Te). Οι τιμές των τεσσάρων φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$ , και  $\eta\%$ ) καθώς και οι τιμές των ενεργειακών διακένων που υπολογίστηκαν από τη γραφική επεξεργασία των φασμάτων ανάκλασης, παρατίθενται στον Πίνακα 9.22.

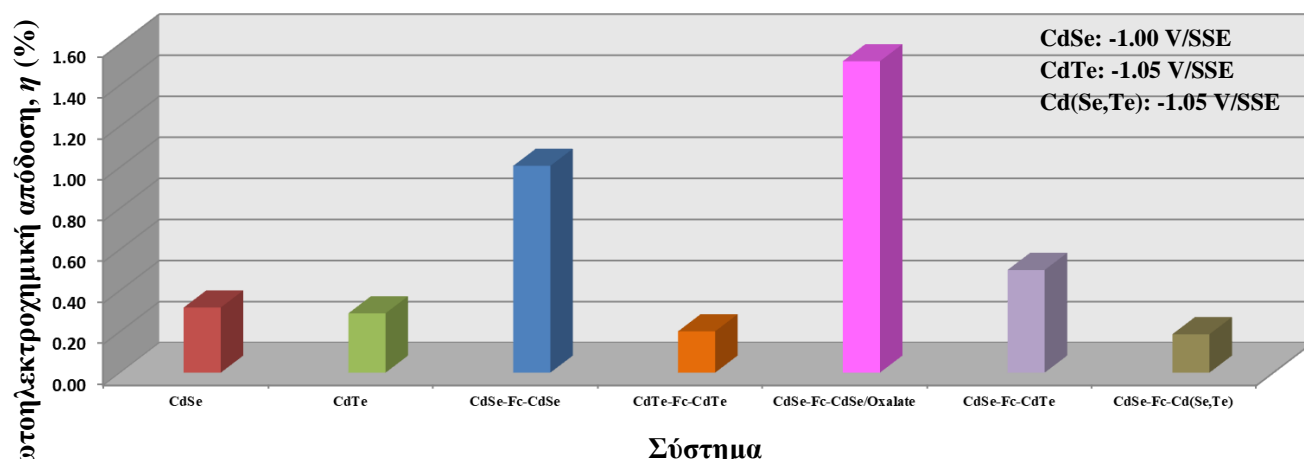


**Σχήμα 9.23:** (α) Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες σκότους (διακεκομμένη γραμμή) και φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (συνεχής γραμμή) σε κελί PEC ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό των υβριδικών συστημάτων CdSe-Fc-Cd(Se,Te). Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ρυθμίστηκε στα  $5 \text{ mV/s}$ . Ένθετα: Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των συστημάτων. (β) Φάσματα ανάκλασης των δειγμάτων CdSe-Fc-Cd(Se,Te).

**Πίνακας 9.22:** Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των υβριδικών συστημάτων τριπλών στρωμάτων CdSe-Fc-Cd(Se,Te). Επιπλέον, παρατίθενται οι τιμές των ενεργειακών διακένων που υπολογίστηκαν από την επεξεργασία των φασμάτων ανάκλασης και οι τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος  $x$ , όπως εκτιμήθηκαν από τα δεδομένα της ανάλυσης EDS.

Σύστημα	[Se(IV)] (mM)	$x$	$Eg^1$ (eV)	$Eg^2$ (eV)	$V_{oc}$ (V, Pt)	$J_{sc}$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
CdSe-Fc-CdSe <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub>	0.5	0.66	1.41	-	-0.304	3.834	0.161	0.187
	1.0	0.75	1.38	-	-0.253	2.519	0.168	0.107
	2.0	0.87	1.40	-	-0.238	2.069	0.213	0.105
	3.0	0.91	1.38	-	-0.222	1.922	0.233	0.099
	4.0	0.86	1.35	2.12	-0.265	1.771	0.240	0.113
	5.0	0.84	1.42	2.18	-0.207	1.850	0.199	0.076

Είναι γενικά αποδεκτό, ότι το ιδανικό εύρος ενεργειακού διακένου για φωτομετατροπή σε μια διάταξη στερεάς ή υγρής επαφής, είναι  $1.4 \pm 0.1$  eV. Το εύρος αυτό μπορεί να προσεγγιστεί με πλούσια σε Te κράματα Cd(Se,Te). Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι τα πλούσια σε Se αποθέματα κατέχουν μεγαλύτερα ενεργειακά διάκενα, η αποκατάσταση της κανονικής εξαγωνικής δομής, που επιτυγχάνεται τις περισσότερες φορές με κάποια θερμική επεξεργασία, τελικά συντελεί αποτελεσματικά στην αύξηση των αποδόσεων μετατροπής, αλλά και στη σταθερότητα στο περιβάλλον του PEC<sup>13</sup>. Στην προκειμένη περίπτωση δεν παρατηρείται εξαγωνική φάση. Έτσι, για [Se(IV)]=0.5 mM, το δείγμα έχει  $Eg=1.41$  eV και κυβική δομή, εμφανίζοντας την καλύτερη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά. Για [Se(IV)]>0.5 mM, οι τιμές των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων είναι πρακτικά ίδιες (βλ. ένθετη εικόνα Σχήματος 9.23.α) Τέλος, στα φάσματα ανάκλασης των αποθεμάτων που συντεθήκαν για [Se(IV)]=4.0 mM και [Se(IV)]=5.0 mM, παρατηρείται μια δεύτερη λιγότερο σαφής μετάπτωση, η οποία αντιστοιχεί σε ενεργειακά διάκενα 2.12 eV και 2.18 eV. Οι δεύτερες αυτές μεταπτώσεις δεν συμβάλλουν θετικά στη φωτομετατροπή των συστημάτων και αποδίδονται στην ύπαρξη άμορφου στοιχειακού Se (2.1 eV, 300 K)<sup>3</sup>.



**Σχήμα 9.24:** Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων των βέλτιστων υβριδικών συστημάτων τύπου 'sandwich' που συντέθηκαν με βάση τα χαλκογενή του Cd και το Fc.

Τα τριπλά υβριδικά συστήματα  $CdSe-Fc-Cd(Se,Te)$  χαρακτηρίζονται από τις μικρότερες φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις, συγκριτικά με όλα τα τριπλά συστήματα που αναπτύχθηκαν με βάση τα χαλκογενή του Cd και το Fc (Σχήμα 9.24). Τα διαφορετικά μεγέθη των ατόμων (Se, Te) και ο τρόπος διευθέτησής τους σε πλεγματικές ή ελεύθερες θέσεις είναι η αιτία εισαγωγής ενεργειακών παγίδων φορέων στη ζώνη σθένους και στην απαγορευμένη ζώνη, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοαγωγιμότητας του υλικού, σε σχέση με τα υπόλοιπα συστήματα. Το πλήθος των παγιδευμένων φορέων οδηγεί στην μη αποκατάσταση αποτελεσματικής ζώνης εξάντλησης φορέων στην επιφάνεια του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα τη σημαντική απώλεια φωτορρέυματος.

Επομένως τα τριπλά συστήματα με στρώματα CdSe και Fc είναι – συγκριτικά με όλες τις δοκιμές που έγιναν – τα πιο αποτελεσματικά για τη φωτομετατροπή, και σε συνδυασμό με την προσθήκη πρόσθετου οξαλικού άλατος κατέστη δυνατή η καταμέτρηση σχεδόν πενταπλάσιας φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης σε σχέση με ένα συμβατικό μονοστρωματικό σύστημα CdSe.



## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 9

1. M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *Addition of Azomethine Ylides to C60: Synthesis, Characterization, and Functionalization of Fullerene Pyrrolidines*, J. Am. Chem. Soc. **115** (1993) 9798–9799.
2. E. Chountoulesi, C. Mitzithra, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, *Low-cost synthesis of fullerene derivatives*, Synth. Commun. **43** (2013) 2042–2049.
3. I. Hadar, X. Hu, Z.Z. Luo, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, *Nonlinear Band Gap Tunability in Selenium-Tellurium Alloys and Its Utilization in Solar Cells*, ACS Energy Lett. **4** (2019) 2137–2143.
4. S. Hamilakis, N. Gallias, C. Mitzithra, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, *Hexagonal electrodeposited CdSe in new multi-layer hybrid organic-inorganic semiconductive systems with remarkable high photoconductivity*, Mater. Lett. **143** (2015).
5. Κ. Καγκιράκης, *Ημιαγωγοί*, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1985.
6. M. Yfanti-Katti, F. Prokopos-Chouliaras, K. Milonakou-Koufoudaki, C. Mitzithra, K. Kordatos, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos, *Production and identification of highly photoconductive CdSe-based hybrid organic-inorganic multi-layer materials*, Semiconductors. **51** (2017).
7. Z.B.K. Gutierrez, P.G. Zayas-Bazán, O. de Melo, F. de Moure-Flores, J.A. Andraca-Adame, L.A. Moreno-Ruiz, H. Martínez-Gutiérrez, S. Gallardo, J. Sastré-Hernández, G. Contreras-Puente, *CdS/CdTe heterostructures for applications in ultra-thin solar cells*, Materials (Basel). **11** (2018) 2–9.
8. A. Bosio, S. Pasini, N. Romeo, *The history of photovoltaics with emphasis on CdTe solar cells and modules*, Coatings. **10** (2020).
9. D.I. Kurbatov, V. V. Kosyak, M.M. Kolesnyk, A.S. Opanasyuk, S.N. Danilchenko, Y.P. Gnatenko, *Structural and electrical properties of ZnS/CdTe and ZnTe/CdTe heterostructures*, Mater. Chem. Phys. **138** (2013) 731–736.
10. A. Çiriş, B.M. Başol, Y. Atasoy, T. Küçükömeroğlu, A. Karaca, M. Tomakin, E. Bacaksız, *Effect of CdS and CdSe pre-treatment on interdiffusion with CdTe in CdS/CdTe and CdSe/CdTe heterostructures*, Mater. Sci. Semicond. Process. **128** (2021).
11. L. Tian, H. Yang, J. Ding, Q. Li, Y. Mu, Y. Zhang, *Synthesis of the wheat-like CdSe/CdTe thin film heterojunction and their photovoltaic applications*, Curr. Appl. Phys. **14** (2014) 881–885.
12. D.B. Li, S.S. Bista, R.A. Awni, S. Neupane, A. Abudulimu, X. Wang, K.K. Subedi, M.K. Jamarkattel, A.B. Phillips, M.J. Heben, J.D. Poplawsky, D.A. Cullen, R.J. Ellingson, Y. Yan, *20%-efficient polycrystalline Cd(Se,Te) thin-film solar cells with compositional gradient near the front junction*, Nat. Commun. **13** (2022) 1–8.
13. Μ.Σ. Μπουρουσιάν, *Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου-σεληνίου-τελλουρίου*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα. (1998).
14. M. Bouroushian, J. Charoud-Got, Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, *Structure and properties of CdSe and CdSexTe1-x electrolytic deposits on Ni and Ti cathodes: Influence of the acidic bath pH*, Thin Solid Films. **381** (2001) 39–47.
15. Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, D. Pottier, *Semiconducting CdSexTe1-x thin films prepared by electrodeposition*, J. Electroanal. Chem. **269** (1989) 399–410.



<b>10.1 Συμπεράσματα.....</b>	<b>274</b>
10.1.1 Βασικά συμπεράσματα από την μελέτη των ανόργανων υμενίων CdSe και CdTe – Οριοθέτηση των συστημάτων αναφοράς.....	274
10.1.2 Υβριδικά συστήματα με βάση τα χαλκογενή του Cd που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της συναπόθεσης.....	277
10.1.3 Υβριδικά συστήματα με βάση τα χαλκογενή του Cd που αναπτύχθηκαν παρουσία επιλεγμένων οργανικών προσθέτων.....	280
10.1.4 Υβριδικά συστήματα πολλαπλών στρωμάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd .....	284
10.1.5 Γενικά Συμπεράσματα .....	289
<b>10.2 Προοπτικές έρευνας .....</b>	<b>290</b>
<b>Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 10 .....</b>	<b>292</b>

## 10.1 Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη νέων υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγώγιμων συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του καδμίου, υπό τη μορφή πολυκρυσταλλικών υμενίων πάνω σε αγώγιμα υποστρώματα (Ti), για χρήση σε εφαρμογές ημιαγωγών και σε φωτοβολταϊκά/φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία νέας γενιάς.

Η σύνθεση των νέων συστημάτων πραγματοποιήθηκε με δύο μεθόδους: την ηλεκτρολυτική συναπόθεση (electro-codposition), όπου το ανόργανο και το οργανικό μέρος του ημιαγωγού εμπεριέχονταν ταυτόχρονα στο αρχικό ηλεκτρολυτικό λουτρό, και αυτή της εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων (multi-layered deposition), όπου πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές αποθέσεις του ανόργανου (ηλεκτροαπόθεση) και του οργανικού (τεχνική spin coating) μέρους για το σχηματισμό του τελικού συστήματος. Για το οργανικό μέρος των υβριδίων χρησιμοποιήθηκαν διάφορες οργανικές ουσίες, όπως φουλερενικά άλατα και παράγωγα, φερροκένιο και παράγωγά του, καθώς και χαμηλού κόστους εμπορικά οργανικά άλατα. Το ανόργανο τμήμα των υβριδίων αποτελούνταν από λεπτά υμένια CdSe, CdTe ή Cd(Se,Te), τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης (υπό καθεστώς συνεχούς ή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς) από όξινα υδατικά λουτρά, τα οποία περιείχαν κατάλληλα αναγώγιμες μορφές των ιόντων των απαιτούμενων στοιχείων, κάθε φορά.

Τα συστήματα που ελήφθησαν, αν και οι αποδόσεις φωτομετατροπής τους ήταν αρκετά χαμηλές για πρακτικές εφαρμογές, δεν υποβλήθηκαν σε κάποια περαιτέρω θερμική ή χημική κατεργασία, όπως συνηθίζεται, ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια των χαλκογόνων, να βελτιωθεί/μεταβληθεί η κρυσταλλική τους δομή και, έτσι, να βελτιωθεί η φωτοηλεκτροχημική τους απόκριση. Βασικός στόχος ήταν η βελτίωση του ημιαγώγιμου χαρακτήρα των χαλκογενών του Cd, επεμβαίνοντας στο στάδιο σύνθεσης με την αξιοποίηση διαφορετικών οργανικών μορίων και των δύο διαφορετικών συνθετικών μεθόδων που αναφέρθηκαν, χωρίς, ωστόσο, να ακολουθείται κάποια μετασυνθετική επεξεργασία, η οποία θα αύξανε το κόστος τους και την πολυπλοκότητα της διαδικασίας.

Στις παραγράφους που ακολουθούν συνοψίζονται τα αποτελέσματα για κάθε ενότητα πειραματικής εργασίας καθώς και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από αυτά.

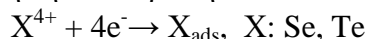
### 10.1.1 Βασικά συμπεράσματα από την μελέτη των ανόργανων υμενίων CdSe και CdTe – Οριοθέτηση των συστημάτων αναφοράς.

Προκειμένου να σχεδιαστούν και να μελετηθούν τα ζητούμενα υβριδικά ημιαγώγιμα συστήματα, απαραίτητη προϋπόθεση ήταν ο προσδιορισμός των συστημάτων αναφοράς, δηλαδή των αντίστοιχων καθαρών ανόργανων συστημάτων. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν καθοδικές ηλεκτραποθέσεις CdSe και CdTe πάνω σε ηλεκτρόδια Ti, υπό σταθερό δυναμικό (D.C.) από όξινα υδατικά ηλεκτρολυτικά λουτρά χαμηλής περιεκτικότητας σε ιόντα χαλκογόνων και περίσσειας ιόντων Cd. Το εμπειρικό υπόβαθρο της μεθόδου αυτής προσαρμόζεται στο μοντέλο Kröger, βάσει του οποίου οι ημιαγώγιμες ενώσεις CdX της Κλάσης I μπορούν να παρασκευαστούν ηλεκτρολυτικά με καλά ορισμένη στοιχειομετρία, λόγω της υποτασικής

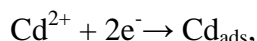
απόθεσης του λιγότερου ευγενούς στοιχείου (Cd), την οποία προάγει η έκλυση της ελεύθερης ενθαλπίας σχηματισμού της χημικής ένωσης.

Ο μηχανισμός ηλεκτροκρυστάλλωσης σε όξινα υδατικά διαλύματα θεικών ιόντων στις περιπτώσεις του CdSe και του CdTe είναι παρόμοιος, και συνοπτικά ένα απλό μοντέλο που μπορεί να υποτεθεί είναι:

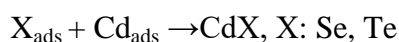
1<sup>ο</sup> στάδιο: Αρχικά τα ιόντα των χαλκογόνων ανάγονται στην κάθοδο και προσροφώνται στην επιφάνειά της ως ad-atoms με βάση την αντίδραση:



2<sup>ο</sup> στάδιο: Τα ιόντα  $Cd^{2+}$  προσροφώνται στην κάθοδο, όπου λόγω της παρουσίας των προσροφημένων ατόμων του χαλκογόνου ( $Se_{ads}/ Te_{ads}$ ) ανάγονται υποτασικά σε  $Cd_{ads}$ , με βάση την αντίδραση:



3<sup>ο</sup> στάδιο: Τα προσροφημένα άτομα όλων των χημικών ειδών διαχέονται επιφανειακά προς συγκεκριμένες θέσεις προκειμένου να ενσωματωθούν στο σχηματιζόμενο κρυσταλλικό πλέγμα. Το τελικό αυτό στάδιο αποτελεί το βραδύτερο στάδιο της όλης διαδικασίας και περιγράφεται από τη δράση:



Τα άτομα των χαλκογόνων, τα οποία δεν δεσμεύονται από  $Cd_{ads}$  στο 2<sup>ο</sup> και στο 3<sup>ο</sup> στάδιο, προσεταιρίζονται όμοια άτομα και συνιστούν τοπικές περισσειες ελεύθερου Se ή Te, που παρεμποδίζουν το σχηματισμό των ημιαγώγιμων ενώσεων.

Τα D.C. ανόργανα υμένια που ελήφθησαν είχαν πάχος 3-6  $\mu\text{m}$  κατά προσέγγιση, το οποίο προσδιορίστηκε έμμεσα από τη διέλευση του συνολικού ηλεκτρικού φορτίου βάσει του νόμου του Faraday και καθορίζοντας τη χρονική διάρκεια της απόθεσης, προκειμένου να περάσει το απαιτούμενο ηλεκτρικό φορτίο. Η βασική παράμετρος, που μελετήθηκε για την επίδρασή της στις ιδιότητες των αποθεμάτων, ήταν η τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Τα πειραματικά δυναμικά απόθεσης επιλέχθηκαν βάσει των κυκλικών βολταμμετριών που πραγματοποιήθηκαν αρχικά στα λουτρά εργασίας. Από τα καθοδικά βολταμμογραφήματα που προέκυψαν καθορίστηκε η περιοχή των δυναμικών που είναι δυνατό να ληφθούν συνεκτικά, με ομαλή επιφάνεια, στοιχειομετρικά ηλεκτραποθέματα των διμερών ενώσεων. Η περιοχή αυτή αντιστοιχεί στο παρατηρούμενο πλατώ των καθοδικών βολταμμογραφημάτων, στο οποίο η ένταση του ρεύματος ουσιαστικά περιορίζεται από την ανάπτυξη του αποθέματος λόγω της διάχυσης των ιόντων σεληνίου ή τελλουρίου διαμέσου της λεπτής διεπιφανειακής στιβάδας. Το πλατώ στην περίπτωση του CdSe παρατηρήθηκε από -0.90 έως -1.10 V/SSE, ενώ στην περίπτωση του CdTe από -0.70 V/SSE έως -1.10 V/SSE. Ωστόσο, επειδή στη δεύτερη περίπτωση στο εύρος -0.70 έως -0.90 V/SSE, δεν έγινε πειραματικά εφικτή η λήψη συνεκτικών και καλά κρυσταλλωμένων αποθεμάτων, τα δυναμικά απόθεσης του CdTe επιλέχθηκαν, όπως και στην περίπτωση του CdSe, στην περιοχή -0.90 έως -1.10 V/SSE. Για τα αποθέματα CdTe από -0.70 έως -0.85 V/SSE δεν θα γίνει περεταίρω σχολιασμός.

Συνοπτικά, τα **βασικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των D.C. αποθεμάτων CdSe και CdTe είναι:**

- ✓ Ανεξαρτήτως του δυναμικού απόθεσης, τα δείγματα κρυσταλλώθηκαν στο κυβικό σύστημα με ισχυρό (111) προτιμώμενο προσανατολισμό. Για το CdSe, τα κρυσταλλικότερα δείγματα αποτέθηκαν σε δυναμικά -0.90 και -0.95 V/SSE. Στο εύρος των καθοδικότερων δυναμικών

(-1.05 και 1.10 V/SSE), αν και η κυβική φάση του CdSe επικράτησε, η μείωση της έντασης της (111) κορυφής και η ταυτόχρονη αύξηση του πλάτους της ‘μαρτυρούν’ ενδείξεις εξαγωνικής διευθέτησης, χωρίς όμως να είναι απόλυτα ευδιάκριτες. Στην περίπτωση του CdTe, η ένταση των (111) κορυφών ήταν αρκετά χαμηλή σε σχέση με το CdSe, γεγονός που υποδεικνύει χαμηλότερης ποιότητας κρυσταλλικότητα, ενώ ταυτόχρονα στα φάσματα XRD παρατηρήθηκε η εμφάνιση αρκετών κορυφών που αντιστοιχούν σε στοιχειακό Te ή οξειδιά του ( $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$ ), που πιθανότατα προέρχονται από την οξείδωση του Te που δεν συμμετέχει στο σχηματισμό της διμεταλλικής ένωσης. Η κρυσταλλικότητα των αποθεμάτων του CdTe αυξήθηκε απότομα, όταν το δυναμικό έγινε περισσότερο αρνητικό (-1.05 V/SSE), όπου, όπως έδειξαν και οι μετρήσεις PEC, αυξάνεται ο *n*-τύπου ημιαγωγίμος χαρακτήρας του. Υπενθυμίζεται ότι η μετάβαση του CdTe από *p*- σε *n*- τύπου έχει αναφερθεί ότι παρατηρείται περίπου στα -1.03 V/SSE, εξαιτίας των μεταβολών στη στοιχειομετρία της ένωσης. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών και στις δύο περιπτώσεις υπολογίστηκε ~38 nm, χωρίς να υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις ανάλογα με το δυναμικό απόθεσης.

- ✓ Όλα τα δείγματα εμφάνισαν την τυπική επιφανειακή μορφολογία ‘cauliflower’ και από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης φάνηκε ότι, και για τις δύο διμερείς ενώσεις, τα αποθέματα που συντέθηκαν από -0.95 έως -1.05 V/SSE είχαν την καλύτερη στοιχειομετρία, με αναλογία Cd/Se και Cd/Te σχεδόν 1:1.
- ✓ Το εύρος του ενεργειακού διακένου του CdSe προσδιορίστηκε από τα φάσματα ανάκλασης μεταξύ 1.62-1.74 eV, αυξάνοντας στην κατεύθυνση -0.90→-1.10 V/SSE του δυναμικού απόθεσης, επιβεβαιώνοντας ότι η προοδευτικά καλύτερα καθορισμένη κυβική δομή που παρατηρήθηκε στα ανοδικότερα δυναμικά επιδεικνύει μικρότερα διάκενα από την κανονική εξαγωνική φάση του υλικού (1.74 eV). Το εύρος του ενεργειακού διακένου του CdTe υπολογίστηκε μεταξύ 1.45-1.50 eV, με τη μικρότερη τιμή (1.45 eV) να εμφανίζεται στα -1.05 V/SSE.
- ✓ Από τις καμπύλες πόλωσης που προέκυψαν από τα πειράματα PEC, παρατηρήθηκε ότι τα φωτορρέυματα, όπως αναμενόταν, ήταν ανοδικά, χαρακτηριστικά ημιαγωγών *n*-τύπου. Για την περίπτωση του σχηματιζόμενου κυβικού CdSe, η μεγαλύτερη απόδοση καταμετρήθηκε για το απόθεμα που ηλεκτραποτέθηκε στα -0.95V/SSE επιβεβαιώνοντας ότι η καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόκριση επιτυγχάνεται, όταν τα αποθέματα αναπτύσσονται σε συνθήκες που εξασφαλίζουν ταυτόχρονα καλή κρυσταλλικότητα, χαμηλό ενεργειακό διάκενο και στοιχειομετρική σύσταση. Από τις φωτοκαμπύλες που προέκυψαν για τα ανόργανα αποθέματα CdTe, παρατηρήθηκε ότι στο εύρος των θετικότερων δυναμικών (έως -0.95 V/SSE), όπου ενδεχομένως θα ήταν δυνατή η εμφάνιση *p*-τύπου αποθεμάτων, καταμετρήθηκαν πολύ χαμηλές τιμές ανοδικών φωτορρευμάτων, με αποτέλεσμα οι αποδόσεις να είναι πολύ χαμηλές έως μηδενικές. Από την άλλη μεριά, στα καθοδικότερα δυναμικά (-1.05 έως -1.10 V/SSE) αυξήθηκε απότομα ο *n*-τύπου ημιαγωγίμος χαρακτήρας του CdTe και οι αποδόσεις που επιτεύχθηκαν ήταν αντίστοιχες με αυτές του ανόργανου CdSe.

**Η διερεύνηση του διμερούς συστήματος CdSe επεκτάθηκε ακόμα περισσότερο, μελετώντας την επίδραση της εφαρμογής καθεστώτος παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (pulse current, P.C.) στη δομή, τη μορφολογία και τις ιδιότητες των ανόργανων**

**αποθεμάτων του**, έναντι του συμβατικού συνεχούς. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν αποθέσεις CdSe σε καθεστώς P.C., μεταβάλλοντας τη συχνότητα του παλμού ( $\nu=0.1, 1$  και  $10$  Hz), το duty cycle ( $d.c.\%=50\%$  και  $70\%$ ) και το δυναμικό (“on”) αιχμής ( $V_{on}=-0.90, -1.00$  και  $-1.10$  V/SSE). Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, όπως επίσης και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης (pH, θερμοκρασία λουτρού, ταχύτητα περιστροφής καθόδου), διατηρήθηκαν ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για τα D.C. αποθέματα CdSe.

Από τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των P.C. αποθεμάτων, φάνηκε ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς ευνοεί την επίτευξη μεγαλύτερων αποδόσεων σε σχέση με το συνεχές ρεύμα. Ειδικότερα διαπιστώθηκε, για τις τιμές συχνότητας παλμού και  $d.c.$  που επελέγησαν, ότι **ανεξάρτητα από την τιμή του  $d.c.$ , οι μεγαλύτερες αποδόσεις αντιστοιχούν σε τόσο πιο υψηλές συχνότητες παλμού όσο πιο καθοδικά είναι τα δυναμικά απόθεσης ( $V_{on}$ )**. Η παρατήρηση αυτή, αν και είναι περισσότερο εμφανής για αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε  $d.c.\%=70\%$ , φαίνεται να επιβεβαιώνεται και στην περίπτωση εκείνων που παρασκευάστηκαν σε  $d.c.\%=50\%$ .

Ωστόσο, η αξιοποίηση του παλμικού ρεύματος και η μεταβολή των παλμικών παραμέτρων δεν οδήγησαν στην καθοριστική ανάπτυξη εξαγωγικού CdSe, ώστε να υπάρξει σημαντική αύξηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης. Σε ορισμένα δείγματα, όπως και στην περίπτωση των D.C. αποθεμάτων, παρατηρήθηκε η τάση να αποκτήσουν μια μικτή κυβική-εξαγωνική κρυσταλλική δομή, η οποία μπορεί να συνδεθεί με τις μεγαλύτερες αποδόσεις, χωρίς, όμως, αυτό να είναι πάντοτε απόλυτα σαφές. Τέλος, η συνύπαρξη στα αποθέματα ελευθέρου Se συσχετίστηκε αρνητικά με τη φωτοηλεκτροχημική απόδοση, όπως επιβεβαιώθηκε κυρίως από τα δείγματα με  $d.c.\%=50\%$ .

*Από τη συνολική θεώρηση των αποτελεσμάτων του χαρακτηρισμού των ανόργανων D.C. και P.C. αποθεμάτων διαπιστώθηκε ότι η τελειότητα του κυβικού κρυσταλλικού πλέγματος, τόσο του CdSe όσο και του CdTe, είναι περιοριστικός παράγοντας στην αποδοτικότητα της ζεύξης υγρής φάσης ή/και την πυκνότητα των αγώγιμων φορέων (λόγω της έλλειψης ενεργειακών σταθμών δοτών ηλεκτρονίων που πιθανώς να είναι σημαντικές στη διέγερση μεγάλου αριθμού φορέων), με αποτέλεσμα η φωτοηλεκτροχημική απόδοση να φτάνει μια οριακή τιμή, για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες. Η οριακή αυτή τιμή μπορεί να μετατοπιστεί θετικά με την εισαγωγή «ελεγχόμενων» ατελειών (π.χ. προσμίξεων) στον κρύσταλλο, ή με τη διαφορετική διαμόρφωση του πλέγματος από την αρχή της ανάπτυξής του. Η ανάπτυξη των νέων υβριδικών συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διατριβής, αντικατοπτρίζει τις προσπάθειες που έγιναν πάνω σε αυτή την κατεύθυνση.*

### 10.1.2 Υβριδικά συστήματα με βάση τα χαλκογενή του Cd που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της συναπόθεσης

Παρουσιάστηκε η ανάπτυξη σε ένα στάδιο υβριδικών ημιαγώγιμων συστημάτων, με συνδυασμό των χαλκογενών του Cd είτε με ένα φουλερενικό παράγωγο είτε με οργανομεταλλικές ενώσεις. Συγκεκριμένα, τα υβριδικά συστήματα συντέθηκαν από ηλεκτρολυτικό λουτρό, το οποίο εκτός από τα απαραίτητα για το σχηματισμό του ανόργανου

ημιαγωγού χημικά είδη, περιέχει είτε ένα μερικώς υδατοδιαλυτό φουλερενικό άλας, το **δι άλας της φουλεροπυρολιδίνης**, είτε μία από τις οργανομεταλλικές ενώσεις **φερροκένιο (Fc)** ή **φερροκεναλδεΐδη (FcCHO)**. Αναλυτικότερα:

▪ **Υβριδικά συναποθέματα CdSe και CdTe με το δι άλας της φουλεροπυρολιδίνης**

Για την ανάπτυξη των υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd με το δι άλας της φουλεροπυρολιδίνης πραγματοποιήθηκαν καθοδικές ηλεκτραποθέσεις πάνω σε ηλεκτρόδια Ti σε καθεστώς D.C, με τιμές δυναμικού απόθεσης -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE. Η σύσταση των ηλεκτρολυτικών λουτρών ήταν ίδια με εκείνη που επιλέχτηκε για τη σύνθεση των ανόργανων υμενίων CdSe και CdTe, με τη μόνη διαφορά ότι προστέθηκε το φουλερενικό άλας. Τα βασικά αποτελέσματα από τη μελέτη των υβριδικών συστημάτων CdSe/φουλερενικό άλας και CdTe/φουλερενικό άλας είναι:

- ✓ Τα υβριδικά συστήματα κρυσταλλώθηκαν στο κυβικό σύστημα με (111) προτιμώμενο προσανατολισμό, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση των αντίστοιχων ανόργανων ημιαγωγών. Ωστόσο, η παρουσία των ιόντων του φουλερενικού άλατος κατά την ηλεκτραπόθεση φαίνεται να επηρεάζει την κρυσταλλική δομή των αποθεμάτων, καθώς οι κορυφές περίθλασης εμφανίζουν πολύ μικρότερη ένταση, έναντι των αντίστοιχων των ανόργανων υμενίων ενώ, ταυτόχρονα, αυξήθηκε το πλάτος τους. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών στην περίπτωση του CdSe/φουλερενικού άλατος υπολογίστηκε σε ένα εύρος 34-53 nm, ενώ στην περίπτωση του CdTe/φουλερενικού άλατος εμφανίζεται μικρότερο (13-28 nm) σε σχέση με τα αντίστοιχα ανόργανα αποθέματα (~38 nm).
- ✓ Η διαδικασία της συναπόθεσης φαίνεται να ευνοείται και για τα δύο συστήματα στο ανοδικότερο δυναμικό απόθεσης (-0.90 V/SSE), καθώς τα αντίστοιχα φάσματα XRD εμφάνισαν μια νέα γραμμή περίθλασης ( $2\theta=11.6^\circ$ ), η οποία αποδόθηκε στο φουλερενικό άλας. Ωστόσο, αν και η παρουσία αντίστοιχων κορυφών στα υπόλοιπα αποθέματα δεν ήταν εμφανής, τα χαρακτηριστικά και η δομή τόσο του CdTe όσο και του CdSe επηρεάστηκαν σημαντικά από την παρουσία του φουλερενικού παραγώγου. Το γεγονός αυτό έγινε περισσότερο αντιληπτό από την μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας των συναποθεμάτων, όπου η τυπική μορφολογία τύπου “cauliflower” περιορίστηκε σημαντικά, – ανεξαρτήτως του δυναμικού απόθεσης – με την επικράτηση μικροκρυσταλλικότερων δομών, ενώ ταυτόχρονα οι επιφάνειες των δειγμάτων ήταν αρκετά ανομοιογενείς και λιγότερο συνεκτικές, σε σχέση με τις αντίστοιχες των ανόργανων αποθεμάτων.
- ✓ Η παρουσία άνθρακα και οξυγόνου στα αποθέματα, χαρακτηριστικές της επιτυχούς ανάπτυξης των υβριδικών συστημάτων, επιβεβαιώθηκε με τη βοήθεια των φασμάτων EDS. Επιπλέον, θεωρήθηκε ότι τα οργανικά ιόντα στα υβριδικά συναποθέματα δεν ενσωματώνονται μόνο επιφανειακά, αλλά και σε βάθος μέσα στο υμένιο, καθώς, ακόμη και μετά τη χρήση των δειγμάτων ως ηλεκτροδίων εργασίας σε διάταξη PEC η ανίχνευση άνθρακα μέσω των αναλύσεων EDS ήταν σε υψηλή αναλογία (παρά τα ποικίλα φαινόμενα διάβρωσης).
- ✓ Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των συναποθεμάτων σε συνδυασμό με τις φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις, οι οποίες έδειξαν ότι η φωτοηλεκτροχημική απόδοση αυξάνεται καθώς το δυναμικό απόθεσης γίνεται ανοδικότερο, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι

η επιτυχής συναπόθεση των χαλκογενών του Cd με το δι άλας της φουλεροπυρολιδίνης ευνοείται στο ανοδικό άκρο του πλατώ διάχυσης του βολταμμογραφήματος και τα υβριδικά συστήματα που προκύπτουν σε αυτό εμφανίζουν βελτίωση των ημιαγωγικών ιδιοτήτων τους.

Επομένως, όταν οι πειραματικές συνθήκες είναι κατάλληλες και γίνεται επιτυχής ενσωμάτωση του φουλερενικού παραγωγού στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, τότε μπορεί να δικαιολογηθεί η υπόθεση ότι, κάτω από συνθήκες φωτισμού, λαμβάνει χώρα η φωτοδιέγερση των τμημάτων του φουλερενικού παραγωγού μέσα στο υβριδικό σύστημα, τα οποία συμπεριφέρονται ως δέκτες ηλεκτρονίων. Αυτό έχει ως συνέπεια την απορρόφηση ηλεκτρονίων από αυτά, προερχόμενα είτε από τα σχετικά μικρού πληθυσμού ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, είτε από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, δημιουργώντας, έτσι, οπές. Οι φωτοπαραγόμενες αυτές οπές ωθούνται προς τη διεπιφάνεια ανάμεσα στον ημιαγωγό και τον ηλεκτρολύτη, την οποία διαπερνούν και αλληλοεπιδρούν με τα αναγωγικά χημικά είδη του διαλύματος. Έτσι καταμετρείται ανοδικό ρεύμα μεγαλύτερο σε σχέση με τους αντίστοιχους ανόργανους ημιαγωγούς.

#### ▪ Υβριδικά συναποθέματα CdSe με τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO

Πραγματοποιήθηκαν καθοδικές ηλεκτραποθέσεις πάνω σε ηλεκτρόδια Ti σε καθεστώς D.C από ηλεκτρολυτικό λουτρό με σύσταση ίδια με εκείνη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των ανόργανων υμενίων CdSe, με τη μόνη διαφορά ότι προστέθηκε η επιλεγμένη οργανομεταλλική ένωση κάθε φορά, έτσι ώστε να γίνει εφικτή η συναπόθεση του ανόργανου ημιαγωγού με τα μόρια του Fc ή της FcCHO. Τα δυναμικά απόθεσης που εφαρμόστηκαν και σε αυτή την περίπτωση ήταν -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE. Τα βασικά αποτελέσματα από τη μελέτη των υβριδικών συστημάτων CdSe/Fc και CdSe/FcCHO είναι:

- ✓ Η υβριδοποίηση του CdSe με τις οργανομεταλλικές ενώσεις οδήγησε στην ανάπτυξη υμενίων με αυξημένη κρυσταλλικότητα σε σχέση με τα δείγματα ανόργανου CdSe, καθώς οι (111) κύριες κορυφές του κυβικού συστήματος ήταν οξείες με μικρό πλάτος και οι αντίστοιχες εντάσεις τους ιδιαίτερες υψηλές. Το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος υπολογίστηκε μεταξύ ~28-32 nm, δηλαδή αρκετά κοντά σε σχέση με το ανόργανο CdSe (~ 38 nm).
- ✓ Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη των οργανομεταλλικών ενώσεων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είχε επίδραση στις επιφάνειες των υβριδικών υμενίων, καθώς, αν και διατήρησαν την τυπική μορφολογία “cauliflower”, ήταν πιο λείες και συνεκτικές στο βάθος, χωρίς να είναι έντονα ορατά τα κενά μεταξύ των περατωτικών ορίων των κόκκων, όπως συνέβαινε στην περίπτωση του CdSe. Παρόλα αυτά, στην ανώτερη στιβάδα τους ήταν λιγότερο συμπαγείς, πιθανόν λόγω διαφόρων φαινομένων παρεμπόδισης της κρυστάλλωσης που συμβαίνουν κατά την προοδευτική αύξηση του πάχους του αποθέματος.
- ✓ Διαπιστώθηκε ότι στην περίπτωση του CdSe/Fc υπήρξε σαφής βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής απόκρισης των αποθεμάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα ανόργανα, χωρίς σημαντικές διακυμάνσεις της απόδοσης με τη μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσίασαν και τα δείγματα CdSe/FcCHO, εμφανίζοντας, ωστόσο, λίγο μικρότερες αποδόσεις σε σχέση με τα αποθέματα CdSe/Fc.
- ✓ Η παρουσία των οργανομεταλλικών ενώσεων φαίνεται να συμβάλλει στη σχετική σταθερότητα που εμφανίζουν τα συγκεκριμένα υβριδικά συστήματα εντός του PEC, καθώς,



το Fc και τα παράγωγά του παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση σε διαβρωτικά μέσα όπως αλκάλια και οξέα. Επιπλέον, η παρατηρούμενη συνεκτική επιφάνεια χωρίς κενά μεταξύ των κοκκοειδών σχηματισμών των υβριδικών υλικών συνεισέφερε στη μείωση του ρυθμού των επανασυνδέσεων ηλεκτρονίων και οπών που πραγματοποιείται στα περατωτικά τους όρια, και πολλές φορές είναι αιτία υποβάθμισης των ημιαγωγικών χαρακτηριστικών.

Γενικά, η προσρόφηση ατόμων μιας ξένης ουσίας στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού μπορεί να επηρεάσει δραστικά την ηλεκτρονική κατανομή, εισάγοντας ενεργειακές στάθμες. Στη συγκεκριμένη ενότητα πειραματικής εργασίας, η μεταβολή της ηλεκτρονικής κατανομής του CdSe (*n*-τύπου ημιαγωγός) επιτεύχθηκε είτε με την εισαγωγή ηλεκτρονίων (φορείς πλειοψηφίας) από έναν δότη, όπως το Fc, είτε με την αύξηση των οπών (φορέων μειονότητας), με την απορρόφηση ηλεκτρονίων από ένα δέκτη, όπως η FcCHO. Σημειώνεται ότι η αλλαγή των φορέων μειονότητας είναι εξίσου σημαντική, καθώς τα ανοδικά φωτορρέυματα που καταγράφονται αντιστοιχούν στο ρεύμα των φορέων μειονότητας. Επομένως, ανεξάρτητα από το χαρακτήρα δότη/δέκτη της οργανομεταλλικής ένωσης, παρατηρήθηκε βελτίωση των φωτοηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών του ημιαγωγού.

Συνοψίζοντας, επιτεύχθηκε η δημιουργία υβριδικών συστημάτων χαλκογενών του Cd με φουλερενικά και οργανομεταλλικά παράγωγα, με μια απλή μέθοδο ενός σταδίου, την ηλεκτρο-συναπόθεση. Απαραίτητη προϋπόθεση ήταν οι επιλεγμένες οργανικές ενώσεις να μπορούν να συναποτεθούν με τους ανόργανους ημιαγωγούς, το οποίο επιβεβαιώθηκε από τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των αποθεμάτων. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης έγκειται στη μεγάλη ευελιξία που τη χαρακτηρίζει, καθώς είναι δυνατόν, αλλάζοντας κατάλληλα είτε τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είτε τις επιβαλλόμενες ηλεκτρολυτικές παραμέτρους, να επηρεαστούν επιλεκτικά οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων, με εύκολο τρόπο χωρίς να εμπλέκονται περίπλοκες διαδικασίες. Ωστόσο, αν και τα υβρίδια αυτά εμφάνισαν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τους αντίστοιχους καθαρούς ανόργανους ημιαγωγούς, παρατηρήθηκε ότι έχουν μια οριακή δυνατότητα για τη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια, δεδομένου ότι συνολικά οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις δεν ξεπέρασαν το 0.5%.

### 10.1.3 Υβριδικά συστήματα με βάση τα χαλκογενή του Cd που αναπτύχθηκαν παρουσία επιλεγμένων οργανικών προσθέτων

Η ανάγκη ανάπτυξης αποδοτικότερων και οικονομικών υβριδικών ημιαγωγών με τη μέθοδο της συναπόθεσης, σε συνδυασμό με τη δυσκολία που εμφάνισαν οι φουλερενικές και οργανομεταλλικές ενώσεις στη διάλυση τους στα υδατικά λουτρά, οδήγησαν στην αναζήτηση διαφόρων χαμηλού κόστους και εμπορικά διαθέσιμων οργανικών υδατοδιαλυτών αλάτων, ώστε να αποτελέσουν το οργανικό τμήμα των υβριδικών συστημάτων. Η χρήση πρόσθετων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε μικρές συγκεντρώσεις, μπορεί να επιδράσει σημαντικά στη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης και, κατά συνέπεια, στις φυσικοχημικές ιδιότητες των αποθεμάτων, όπως στη μορφολογία της επιφάνειάς τους, το μέγεθος των σχηματιζόμενων κόκκων (grain size), την κρυσταλλική τους δομή, την αντοχή σε διάβρωση και τη φωτοηλεκτροχημική τους

συμπεριφορά. Η λειτουργία και η επίδραση κάθε προσθέτου κατά τη χρήση του στη διαδικασία της ηλεκτραπόθεσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο μόριό του, την παρουσία ακόρεστων δεσμών, αρωματικών δακτυλίων, τη στερεοχημική του δομή κ.α.

Στη βάση αυτή, επιλέχθηκαν πέντε οργανικά άλατα, η χλωριούχος χολίνη (*choline*), το όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (*Glutamate*), το οξαλικό νάτριο (*Oxalate*), το σορβικό κάλιο (*Sorbate*) και το όξινο L-τρουγικό νάτριο (*Hydrogentartrate*), τα οποία παρουσιάζουν διαφορές στο μόριο τους ως προς το μέγεθος, τις λειτουργικές ομάδες, τους ακόρεστους δεσμούς και τη συμμετρία τους. Πραγματοποιήθηκαν καθοδικές ηλεκτραποθέσεις πάνω σε ηλεκτρόδια Ti σε καθεστώς D.C. (σύμφωνα με τα καθοδικά βολταμμογραφήματα που προέκυψαν από τα λουτρά εργασίας τα δυναμικά απόθεσης παρέμειναν ίδια, δηλαδή -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE), διατηρώντας τη σύσταση των ηλεκτρολυτικών λουτρών ίδια με την αντίστοιχη για τους καθαρούς ανόργανους ημιαγωγούς CdSe και CdTe, με τη διαφορά ότι προστέθηκε ένα από τα παραπάνω πρόσθετα, κάθε φορά. Η συγκέντρωση των προσθέτων διατηρήθηκε σταθερή σε όλες τις ηλεκτραποθέσεις, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των διαφορετικών μορίων των επιλεγμένων οργανικών αλάτων στις ιδιότητες του αποθέματος, χωρίς να επιδρά ο παράγοντας της συγκέντρωσής σε αυτές. Τα συναποθέματα παρήχθησαν τυπικά με συνολική διέλευση φορτίου 6-8 C, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η λήψη υμενίων πάχους 3-5  $\mu\text{m}$ , κατά προσέγγιση.

Από τη μελέτη των **D.C. υβριδικών συστημάτων CdSe και CdTe με τα οργανικά πρόσθετα** προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

✓ Αναφορικά με την κρυσταλλική δομή:

- Τα υβριδικά συστήματα με τα πρόσθετα διατήρησαν την κυβική δομή του ανόργανου CdSe και CdTe, ανεξάρτητα από το πρόσθετο που χρησιμοποιήθηκε και το δυναμικό απόθεσης που εφαρμόστηκε. Ωστόσο, το είδος των οργανικών ιόντων κατά την ηλεκτραπόθεση φαίνεται να επηρεάζει την κρυσταλλικότητα των αποθεμάτων, καθώς υπάρχουν διαφοροποιήσεις ως προς την ένταση και το πλάτος της κύριας κορυφής κάθε συστήματος. Ταυτόχρονα, οι εντάσεις των κορυφών περίθλασης μεταβλήθηκαν σημαντικά ανάλογα και με το δυναμικό απόθεσης που εφαρμόστηκε. Στην περίπτωση του CdSe, το καλύτερο επίπεδο κρυστάλλωσης εμφάνισαν τα συστήματα CdSe/Glutamate και CdSe/Hydrogentartrate στο ανοδικότερο δυναμικό απόθεσης (-0.90 V/SSE), ενώ από τα υβριδικά συστήματα CdTe φάνηκε ότι η παρουσία των οξαλικών και τρυγικών ιόντων ενίσχυσε την κρυσταλλικότητα.
- Η επίδραση της παρουσίας των οξαλικών ιόντων στην κρυσταλλικότητα του CdTe είναι αντίθετη σε σχέση με την επίδραση που είχε στα αποθέματα του CdSe. Στα δείγματα CdTe/ Oxalate φάνηκε ότι τείνει να ευνοηθεί η ανάπτυξη της κυβικής δομής. Αντίθετα, στα φάσματα περίθλασης των δειγμάτων CdSe/Oxalate, η έλλειψη ισχυρής περίθλασης στα (111) επίπεδα αποκάλυψε, μέσα από τον 'θόρυβο' υποβάθρου (background), μικρές ενδείξεις εξαγωγικής διευθέτησης των κρυσταλλιτών, που υποδεικνύουν τη λήψη μικτής κρυσταλλικής δομής, καθώς, όπως φαίνεται, η παρουσία των οξαλικών ειδών δεν ευνοεί απόλυτα την κυβική δομή σε αυτή την περίπτωση.
- Η προσθήκη των οργανικών πρόσθετων επηρεάζει ως ένα βαθμό το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, αν και οι παρατηρούμενες διακυμάνσεις δεν μπορούν να θεωρηθούν ιδιαίτερα σημαντικές για να μεταβάλλουν καθοριστικά τις ιδιότητες των υμενίων. Τα

μικροκρυσταλλικότερα αποθέματα CdSe αναπτύχθηκαν παρουσία του οξαλικού πρόσθετου (13-22 nm), ενώ τους μεγαλύτερους κρυσταλλίτες εμφάνισαν τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία του γλουταμινικού και τρυγικού άλατος (30-38 nm, εύρος που φτάνει το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των ανόργανων αποθεμάτων). Από τα υπολογιζόμενα μέσα μεγέθη κρυσταλλιτών για τα συστήματα CdTe δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για το πώς επηρεάζεται το μέγεθός τους με το είδος των οργανικών ιόντων, καθώς παρατηρήθηκαν τυχαίες αυξομειώσεις.

✓ Αναφορικά με την επιφανειακή μορφολογία και τη στοιχειακή σύσταση:

- Όλα τα δείγματα φαίνεται να διατηρούν την τυπική μορφολογία “cauliflower”. Ωστόσο, ανάλογα με το είδος του οργανικού προσθέτου, οι επιφάνειες εμφανίζουν διαφορές, κυρίως ως προς τη συνεκτικότητά τους και το μέγεθος των κοκκοειδών σχηματισμών.
- Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της στοιχειακής ανάλυσης, φάνηκε ότι όλα τα συστήματα που παρασκευάστηκαν παρουσία προσθέτου εμφάνισαν ικανοποιητικά ποσοστά ατομικής περιεκτικότητας σε C και O, που προέρχονται από τα οργανικά άλατα, υποδηλώνοντας τον επιτυχή σχηματισμό ενός είδους υβριδικού συστήματος, επηρεάζοντας στις περισσότερες περιπτώσεις τη στοιχειομετρία της ένωσης.
- Στο σύστημα CdSe/Oxalate, η παρουσία του προσθέτου έχει μεταβάλει σημαντικά τη στοιχειομετρία της διμεταλλικής ένωσης σε όλο το εύρος των δυναμικών απόθεσης. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την παρατήρηση ότι, μετά τη χρήση των αποθεμάτων ως ηλεκτροδίων εργασίας σε διάταξη PEC, είναι ακόμα δυνατή η ανίχνευση του C σε σημαντική αναλογία παρά τα φαινόμενα (φωτο)διάβρωσης, δείχνει ότι τα οξαλικά ιόντα έχουν με ένα τρόπο ενσωματωθεί – δημιουργώντας ενδεχομένως κρυσταλλικές ατέλειες στο πλέγμα του ημιαγωγού – και δεν επικρατούν μόνο επιφανειακά. Επιπλέον, παρατηρώντας ότι η στοιχειομετρία της ένωσης μεταβλήθηκε αρνητικά ως προς την ατομική περιεκτικότητα σε Cd (υπερισχύει σημαντικά το Se), μπορεί να θεωρηθεί ότι τα οξαλικά ιόντα προσροφώνται επάνω στην ενεργή μεταλλική επιφάνεια του υποστρώματος, η οποία στην προκειμένη περίπτωση ήταν κατειλημμένη από τα προσροφημένα ιόντα  $\text{Cd}^{2+}$ , και καταλαμβάνουν τις θέσεις τους, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζουν την ανάπτυξη του αποθέματος προς ορισμένους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς. Οι ενδείξεις εμφάνισης της μη αναμενόμενης, με την διαδικασία της ηλεκτραπόθεσης, εξαγωνικής δομής ενισχύουν το συμπέρασμα αυτό.

✓ Αναφορικά με τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου:

- Τα υβριδικά συστήματα με βάση το CdSe και οργανικά πρόσθετα εμφάνισαν εύρος ενεργειακού διακένου μεταξύ 1.54-1.74 eV. Η εισαγωγή των οξαλικών ιόντων οδήγησε στην ανάπτυξη αποθεμάτων με ενεργειακό διάκενο 1.73-1.74 eV, δηλαδή με εύρος αντίστοιχο με το ενεργειακό διάκενο του καθαρού εξαγωνικού CdSe. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τις ενδείξεις εξαγωνικής διευθέτησης που παρατηρήθηκαν στα ακτινοδιαγράμματα των εν λόγω συστημάτων. Για τα υπόλοιπα υβριδικά υμένια CdSe, εξαιτίας της καλύτερα καθορισμένης κυβικής δομής που παρουσίασαν, υπολογίστηκαν μικρότερα ενεργειακά διακένα.
- Τα υβριδικά συστήματα με βάση το CdTe δεν εμφάνισαν ένα σαφές ενεργειακό διάκενο στα -0.90 και -1.00 V/SSE (υποτίθεται ότι η ύπαρξη ελεύθερου Te προκαλεί

ανομοιομορφία στη μορφολογία των αποθεμάτων, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ανακλαστικότητα των δοκιμίων λόγω των σκεδάσεων στο ανάγλυφο της επιφάνειάς τους). Τα δείγματα που ηλεκτραποτέθηκαν στα  $-1.10 \text{ V/SSE}$  εμφάνισαν ευδιάκριτο και καλά καθορισμένο ενεργειακό διάκενο, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ  $1.50\text{-}1.61 \text{ eV}$ .

- Η ελάττωση του ενεργειακού διακένου στα συστήματα αυτά δεν συνοδεύεται απαραίτητα από αυξημένη φωτομετατροπή. Το φαινόμενο αυτό συνδέεται με τις δομικές ατέλειες και τα διαφορετικά μεγέθη των ατόμων (προερχόμενα είτε από τα οργανικά πρόσθετα είτε από περίσσεια του χαλκογόνου) και τον τρόπο διευθέτησής τους στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η ελαχιστοποίηση του ενεργειακού διακένου δεν αρκεί απαραίτητα για να βελτιωθούν οι ημιαγωγικές ιδιότητες του υλικού, καθώς η ανομοιομορφία στην επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων ή/και το χαμηλό επίπεδο κρυστάλλωσης μπορούν να επηρεάσουν τελικά αρνητικά τη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά του ημιαγωγικού συστήματος.
- ✓ Αναφορικά με τη φωτοηλεκτροχημική απόκριση:
  - Το σύστημα CdSe/Oxalate εμφάνισε απόδοση περίπου τριπλάσια της αντίστοιχης του ανόργανου CdSe. Η αύξηση αυτή προέκυψε από την εμφάνιση της μικτής κυβικής – εξαγωνικής κρυσταλλικής δομής, η οποία αποδόθηκε στα μικρότερου μεγέθους και συμμετρικά – σε σχέση με τα άλλα πρόσθετα – οξαλικά είδη, που είναι σε θέση να δημιουργούν περισσότερες κρυσταλλικές ατέλειες, όταν ενσωματώνονται στο πλέγμα του CdSe, ευνοώντας την ανάπτυξη των αποθεμάτων προς διαφορετικό προσανατολισμό.
  - Βελτίωση στη φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά εμφάνισαν και τα δείγματα CdSe/Glutamate (συγκεκριμένα η απόδοσή τους μετρήθηκε διπλάσια σε σχέση με την απόδοση των αντίστοιχων ανόργανων δειγμάτων). Σε αυτή την περίπτωση, όπου τα αποθέματα εμφάνισαν μόνο την τυπική κυβική κρυσταλλική δομή, θεωρείται ότι οι διαφορετικές λειτουργικές ομάδες των γλουταμινικών ειδών σε σχέση με τα άλλα οργανικά άλατα που επιλέχθηκαν (ειδικότερα η ύπαρξη της αμινομάδας που δεν συναντάται σε κανένα άλλο πρόσθετο) συνέβαλλαν σημαντικά στην αύξηση της φωτοαγωγιμότητας.
  - Στην περίπτωση του CdTe δεν είναι απόλυτα σαφές ποιο πρόσθετο επιδρά αποτελεσματικότερα στις ιδιότητες του συστήματος και για το λόγο αυτό η αξιολόγηση τους γίνεται κυρίως με βάση τη φωτοηλεκτροχημική μελέτη. Στα  $-1.10 \text{ V/SSE}$  αυξάνεται απότομα ο  $n$ -τύπου ημιαγωγικός χαρακτήρας των αποθεμάτων, κυρίως των δειγμάτων που ηλεκτραποτέθηκαν παρουσία  $L$ -γλουταμινικού νατρίου και οξαλικού νατρίου, τα οποία εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές ανοδικών φωτορρευμάτων και αποδόσεων.

Από τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των αποθεμάτων διαπιστώθηκε ότι τα χημικά είδη που προέρχονται από τα οργανικά πρόσθετα ενσωματώνονται στην ανόργανη ένωση πιθανόν στο πλαίσιο μιας διαδικασίας ηλεκτροσυναπόθεσης, οδηγώντας σε ένα είδος υβριδικού ημιαγωγικού συστήματος. Θεωρήθηκε ότι τα οργανικά χημικά είδη από τα πρόσθετα μπορούν να δημιουργήσουν κρυσταλλικές ατέλειες στα αποθέματα του ημιαγωγού, οι οποίες μπορούν να επηρεάζουν είτε θετικά είτε αρνητικά τη φωτοαγωγιμότητα των τελικών προϊόντων. Από τα πέντε οργανικά άλατα που επιλέχθηκαν, **η έρευνα ανέδειξε το οξαλικό νάτριο και το  $L$ -γλουταμινικό νάτριο ως τα πιο κατάλληλα πρόσθετα για την ηλεκτραπόθεση του CdSe και του CdTe. Η θετική συμβολή τους στη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης αποδόθηκε στο μέγεθος και τη συμμετρία του μορίου τους (περίπτωση οξαλικού νατρίου) ή στις λειτουργικές τους**

ομάδες (π.χ. αμινομάδα στην περίπτωση του L-γλουταμινικού νατρίου). Οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις που σημειώθηκαν ήταν έως και τριπλάσιες των αποδόσεων των αντίστοιχων ανόργανων συστημάτων, και για το λόγο αυτό τα συγκεκριμένα πρόσθετα αξιοποιήθηκαν περαιτέρω στην πειραματική έρευνα, προκειμένου να βελτιωθεί ακόμα περισσότερο ο ημιαγωγικός χαρακτήρας των χαλκογενών του καδμίου.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη για την επίδραση της εφαρμογής καθεστώτος παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς στη δομή, τη μορφολογία και τις ιδιότητες του υβριδικού συστήματος CdSe/Glutamate, εφαρμόζοντας  $d.c.\%=70\%$ , συχνότητα παλμού στα 0.1, 1 και 10 Hz. και δυναμικό αιχμής στα -0.90, -1.00 και -1.10 V/SSE. Από τις τιμές των παλμικών παραμέτρων που εφαρμόστηκαν, μόνο για  $V_{on}=-1.10$  V/SSE,  $\nu=0.1$  Hz και  $d.c.\%=70\%$  παρατηρήθηκε βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του υβριδικού συστήματος CdSe/Glutamate, δηλαδή η μεγαλύτερη απόδοση επιτεύχθηκε για τη χαμηλότερη συχνότητα παλμού στο καθοδικότερο δυναμικό. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα έρχεται σε αντίθεση με εκείνο που προέκυψε για τα ανόργανα P.C. αποθέματα CdSe, όπου οι μεγαλύτερες φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις αντιστοιχούν σε τόσο πιο υψηλές συχνότητες παλμού όσο πιο καθοδικά είναι τα δυναμικά απόθεσης. Φαίνεται ότι η παρουσία του οργανικού πρόσθετου στον ηλεκτρολύτη διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο για την κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων ηλεκτρόλυσης και τελικά η επιτυχής συναπόθεσή του με το διμερή ημιαγωγό τροποποιεί σημαντικά τις ιδιότητες του παραγόμενου υλικού, σε σχέση με το αμιγώς ανόργανο σύστημα.

#### 10.1.4 Υβριδικά συστήματα πολλαπλών στρωμάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd

Στην τελευταία ενότητα πειραματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε, μέσω της τεχνικής πολλαπλών στρωμάτων, η σύνθεση υβριδικών διστρωματικών (double-layered) και τριστρωματικών (three-layered) ημιαγωγικών συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd, αξιοποιώντας για το οργανικό μέρος των υβριδίων είτε φουλερενικά παράγωγα είτε τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fe και FeCHO. Τέλος, με βάση τα βέλτιστα αποτελέσματα που προέκυψαν, σχεδιάστηκαν και αναπτύχθηκαν συνδυαστικά συστήματα προκειμένου να ενισχυθούν ακόμα περισσότερο τα ημιαγωγικά χαρακτηριστικά των χαλκογενών του Cd. Αναλυτικότερα:

- Υβριδικά συστήματα διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και μελέτη υβριδικών διστρωματικών και τριστρωματικών ημιαγωγικών συστημάτων με βάση το CdSe και φουλερενικά παράγωγα. Τα φουλερενικά παράγωγα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν N-μέθυλο[60]φουλεροπυρολιδίνη που προήλθε από εμπορικό C<sub>60</sub>, το οποίο τροποποιήθηκε κατάλληλα, καθώς και αντίστοιχα μείγματα αντίδρασης φουλεροπυρολιδινών που προήλθαν από τη χημική τροποποίηση εξευγενισμένων μιγμάτων φουλερενίων (γνωστά και ως φουλερίτης). Η αξιοποίηση των

μειγμάτων έγινε πάνω στην κατεύθυνση χρήσης οικονομικών υλικών και φιλικότερων προς το περιβάλλον, δεδομένου ότι δεν απαιτήθηκε η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων επικίνδυνων διαλυτών για την απομόνωση των φουλερενίων.

Για τη σύνθεση των διστρωματικών υβριδικών συστημάτων (CdSe-φουλερενικά παράγωγα), το ανόργανο εσωτερικό στρώμα ηλεκτραποτέθηκε καθοδικά πάνω σε ηλεκτρόδια Ti υπό καθεστώς D.C. ή P.C., ώστε να μελετηθεί η επίδραση του τύπου ρεύματος πάνω στις ιδιότητες του υβριδικού συστήματος, ενώ το εξωτερικό οργανικό μέρος εναποτέθηκε πάνω στο CdSe με την τεχνική spin coating. Στην περίπτωση των τριστρωματικών συστημάτων (CdSe-φουλερενικά παράγωγα-CdSe), προστέθηκε ένα τρίτο στρώμα CdSe δημιουργώντας μια **δομή τύπου 'sandwich'**, όπως ονομάστηκε. Οι ηλεκτραποθέσεις του εσωτερικού και εξωτερικού CdSe έγιναν υπό καθεστώς D.C..

Τα βασικά αποτελέσματα από τη μελέτη των συστημάτων αυτών είναι:

- ✓ Τα υβριδικά συστήματα εμφάνισαν αρκετά χαμηλό επίπεδο κρυσταλλικότητας σε σχέση με το ανόργανο CdSe. Στα υβριδικά συστήματα τριών στρωμάτων, η ηλεκτραπόθεση του τρίτου (ανόργανου) στρώματος φαίνεται να τείνει να ενισχύσει την κρυσταλλικότητα, χωρίς ωστόσο, να παρατηρείται σημαντική επαναφορά στο επίπεδο κρυστάλλωσης του κυβικού ανόργανου CdSe. Βέβαια, η επαναφορά του κυβικού ανόργανου CdSe δεν αποτελεί ζητούμενο για τα εν λόγω συστήματα για τους λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί (χαμηλές φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις κλπ.).
- ✓ Οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις όλων των διπλών συστημάτων είναι αρκετά μικρότερες σε σχέση με το ανόργανο CdSe, δηλαδή παρατηρείται εξασθένηση του *n*- ημιαγωγικού χαρακτήρα του συστήματος. Θεωρείται ότι τα φουλερενικά μόρια ως δέκτες ηλεκτρονίων απορροφούν ηλεκτρόνια προερχόμενα είτε από τη ζώνη αγωγιμότητας, είτε από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, δημιουργώντας, έτσι, οπές. Ωστόσο, λόγω της δομής του συστήματος, οι φωτοπαραγόμενες αυτές οπές είναι δυσκολότερο – λόγω της παρεμβολής του οργανικού στρώματος – να ωθηθούν προς τη διεπιφάνεια με τον ηλεκτρολύτη, ώστε να αλληλεπιδράσουν με τα αναγωγικά χημικά είδη του διαλύματος και να αυξηθεί το ανοδικό φωτόρρευμα, όπως συνέβη στην περίπτωση των αντίστοιχων μονοστρωματικών υβριδικών συστημάτων CdSe/φουλερενικών παραγώγων που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της συναπόθεσης. Έτσι, οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις όλων των διπλών συστημάτων είναι αρκετά μικρότερες σε σχέση με το ανόργανο CdSe.
- ✓ Η εναπόθεση του τρίτου στρώματος στα τριπλά συστήματα τείνει να επαναφέρει τον *n*- ημιαγωγικό χαρακτήρα, χωρίς όμως να βελτιώνεται σε σχέση με το ανόργανο CdSe. Η ανομοιομορφία της επιφανειακής μορφολογίας που παρατηρήθηκε από τις μικρογραφίες SEM, λόγω της ανάπτυξης του εξωτερικού στρώματος πάνω στα φουλερενικά μόρια, συμβάλει στην επανασύνδεση των φορέων και κατά συνέπεια στη μείωση του φωτορεύματος.

Το βασικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι ο ημιαγωγικός χαρακτήρας των εν λόγω συστημάτων δεν βελτιώθηκε σε σύγκριση με το ανόργανο CdSe, αντιθέτως υποβαθμίστηκε. Επομένως, μπορούμε να πούμε ότι **η μέθοδος της συναπόθεσης κρίνεται καταλληλότερη – σε σύγκριση με τη μέθοδο των πολλαπλών στρωμάτων – για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων CdSe και φουλερενικών παραγώγων.**

▪ Υβριδικά συστήματα διπλών και τριπλών στρωμάτων με βάση το CdSe και τις οργανομεταλλικές ενώσεις Fc και FcCHO

Η λογική που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των συστημάτων αυτών, ήταν αντίστοιχη με αυτή των υβριδικών συστημάτων CdSe/φουλερενικά παράγωγα. Αρχικά, αναπτύχθηκαν τα συστήματα διπλών στρωμάτων, για το σχηματισμό των οποίων εναποτέθηκαν οι ενώσεις Fc και FcCHO με την τεχνική spin coating πάνω σε προσχηματισμένα ανόργανα υμένια CdSe. Τα προσχηματισμένα στρώματα CdSe, πάχους 4-6 μm κατά προσέγγιση, ηλεκτραποτέθηκαν σε καθεστώς D.C. ή P.C. και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης (σύσταση, θερμοκρασία και pH ηλεκτρολυτικού λουτρού, ταχύτητα περιστροφής της καθόδου κλπ) ήταν ίδιες με αυτές που εφαρμόστηκαν για το σύστημα αναφοράς CdSe. Στη συνέχεια, αναπτύχθηκαν τα τριπλά συστήματα με την προσθήκη ενός τρίτου εξωτερικού ηλεκτραποτιθέμενου στρώματος (CdSe) στα διστρωματικά υβριδικά συστήματα, ώστε να δημιουργηθεί η δομή τύπου “sandwich”. Το δυναμικό απόθεσης του εξωτερικού στρώματος ήταν -1.00 V/SSE (D.C.), όπως και του πρώτου. Σημαντική παράμετρος που ελέγχθηκε ήταν ο χρόνος απόθεσης, και κατ’ επέκταση το πάχος του τρίτου στρώματος, καθώς τα αποτελέσματα έδειξαν ότι είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για τις ιδιότητες που θα αναπτύξει το σύστημα. Τα **τριπλά συστήματα CdSe-Fc-CdSe\_D.C. και CdSe-FcCHO-CdSe\_D.C. εμφάνισαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον** και από τη μελέτη τους προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

✓ Αναφορικά με την κρυσταλλική δομή:

- Η ηλεκτραπόθεση του τρίτου στρώματος πάνω στα διπλά συστήματα (CdSe-Fc και CdSe-FcCHO) οδήγησε στην ανάπτυξη CdSe με **σαφή καθορισμένη εξαγωνική δομή** (βουρτσίτης), η οποία αναγνωρίστηκε από τη χαρακτηριστική τριπλέτα κορυφών περίθλασης (100) (κύρια), (002) και (101). Το φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, που υπολογίστηκε από το *FWHM* της κύριας κορυφής της εξαγωνικής δομής των τριστρωματικών συστημάτων, είναι 44 nm για το σύστημα με Fc και 49 nm για εκείνο με FcCHO, δηλαδή και στις δύο περιπτώσεις ελαφρώς μεγαλύτερο σε σχέση με το υπολογιζόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του ανόργανου κυβικού CdSe.
- Χαρακτηριστική είναι η εμφάνιση επτά νέων άγνωστων κορυφών στα φάσματα περίθλασης των τριστρωματικών συστημάτων, οι οποίες δεν αντιστοιχούν σε κορυφές περίθλασης του καθαρού Fc. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από τις υπόλοιπες μεθόδους χαρακτηρισμού, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι αυτές οι νέες κορυφές προέρχονται από το σχηματισμό **μιας νέας φάσης ανάμεσα στο CdSe και το Fc (CdSe·Fc), πάνω στην οποία ενοείται η απόθεση ενός καθαρού εξαγωνικού CdSe**. Οι αρκετά κοντινές τιμές (*d*, *2θ*) για τα δύο τριπλά συστήματα υποδεικνύουν την ανάπτυξη του ίδιου ή παρόμοιου τύπου χημικού δεσμού ανεξάρτητα από την παρουσία ή όχι της φορμυλομάδας στο μόριο του φερροκενίου.
- Η νέα φάση CdSe·Fc φαίνεται ότι αναπτύσσεται κατά την αύξηση του πάχους του εξωτερικού CdSe μέχρι ενός ορίου. Από τις δοκιμές που έγιναν μεταβάλλοντας το χρόνο απόθεσης του εξωτερικού CdSe σε 10, 15, 20, 25 και 30 min, διαπιστώθηκε ότι μέχρι τα 15 min απόθεσης είναι δυνατή η ανάπτυξη της νέας φάσης και του εξαγωνικού CdSe, ενώ περαιτέρω ανάπτυξη του υμενίου οδηγεί στην επικράτηση πάλι της συνήθους κυβικής δομής.

✓ Αναφορικά με την επιφανειακή μορφολογία και τη στοιχειακή σύσταση:

- Παρατηρήθηκε η ανάπτυξη ακανόνιστων σκουρόχρωμων (πλούσιων σε άνθρακα) δομών που δημιουργήθηκαν κατά την ηλεκτραπόθεση του εξωτερικού CdSe πάνω στα διπλά στρώματα. Είναι λογικό τα πολυστρωματικά συστήματα να μην εμφανίζουν μεγάλη ομοιογένεια, λόγω των διαφόρων φαινομένων διάλυσης/απόθεσης που πραγματοποιούνται στα ήδη υπάρχοντα στρώματα κατά την ηλεκτραπόθεση των εξωτερικών στρωμάτων. Σημειώνεται, ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση η παρατηρούμενη ανομοιογένεια δεν αποτέλεσε ανασταλτικό παράγοντα της βελτίωσης του ημιαγωγικού χαρακτήρα των τριπλών συστημάτων, όπως παρατηρήθηκε από τις φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις, καθώς η μεταβολή της κρυσταλλικής δομής ήταν καθοριστική για τη βελτίωση των ημιαγωγικών ιδιοτήτων των συστημάτων.
- Στο τριπλό σύστημα CdSe-Fc-CdSe\_D.C., η στοιχειομετρία της διμεταλλικής ένωσης διατηρήθηκε 1:1 και η αντίχρεση C και Fe, που προέρχονται από τα μόρια της οργανομεταλλικής ένωσης, έδειξαν την επιτυχή ενσωμάτωσή του Fc στην τριπλή δομή. Ανάλογα αποτελέσματα ατομικής σύστασης εμφάνισαν και τα συστήματα με FcCHO.

✓ Αναφορικά με τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου:

- Το σύστημα CdSe-Fc-CdSe\_D.C., εμφάνισε δύο σαφώς καθορισμένες – έναντι μίας που παρουσιάζει το μονοστρωματικό CdSe – μεταπτώσεις, οι οποίες αντιστοιχούν σε τιμές ενεργειακού διακένου 1.71 eV και 2.01 eV. Η πρώτη αντιστοιχεί στο διάκενο του CdSe όταν το δυναμικό απόθεσης ρυθμίζεται στα -1.00 V/SSE, ενώ η δεύτερη μετάπτωση που έχει τιμή μεταξύ του διακένου του CdSe και του Fc (2.42 eV) αποδίδεται στην ανάπτυξη της νέα φάσης CdSe·Fc, επιβεβαιώνοντας – σε συνδυασμό με τα διαγράμματα XRD – το σχηματισμό της.

✓ Αναφορικά με τη φωτοηλεκτροχημική απόκριση:

- Το σύστημα CdSe-Fc-CdSe\_D.C. (τύπου ‘sandwich’) εμφάνισε αξιοσημείωτα βελτιωμένη φωτοαπόκριση, με την απόδοση του (1%) να υπολογίζεται στο τριπλάσιο της απόδοσης του συστήματος αναφοράς. Η βελτίωση αυτή αποδίδεται στην ανάπτυξη της εξαγωνικής δομής του εξωτερικού CdSe κατά την ηλεκτραπόθεσή του πάνω στην αναπτυσσόμενη νέα φάση CdSe·Fc.
- Για το σύστημα CdSe-FcCHO-CdSe\_D.C. παρατηρήθηκε μείωση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και καταμετρήθηκε χαμηλότερο φωτόρρευμα συγκριτικά με το τριπλό σύστημα με Fc, με αποτέλεσμα να μην επιτεύχθηκε η ίδια τάξη μεγέθους βελτίωση της απόδοσης, παρά την ανάπτυξη της εξαγωνικής δομής και της νέας φάσης (αν και το δεύτερο ενεργειακό διάκενο στην περίπτωση των συστημάτων αυτών ήταν λιγότερο σαφές). Πιθανόν, η παρουσία της φορμυλομάδας στη συγκεκριμένη περίπτωση συνέβαλλε στην παρατηρούμενη απώλεια φωτορρέυματος.

Συνοψίζοντας, το τριπλό σύστημα CdSe-Fc-CdSe παρουσίασε ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς εμφάνισε σαφώς βελτιωμένη φωτοαπόκριση εξαιτίας της ανάπτυξης καθαρά εξαγωνικού CdSe πάνω στην αναπτυσσόμενη νέα φάση CdSe Fc. Η ανάπτυξη της νέας φάσης επιβεβαιώθηκε με την παρουσία νέων κορυφών περίθλασης στο διάγραμμα XRD, αλλά και με την εμφάνιση ενός δεύτερου ενεργειακού διακένου που δεν αντιστοιχεί στο καθαρό Fc. Η λήψη του εξαγωνικού CdSe. από το στάδιο της σύνθεσης, χωρίς τη μεσολάβηση θερμικών μεθόδων



επεξεργασίας, είναι πολύ σημαντική, καθώς συμβάλλει να ξεπεραστούν οι περιορισμοί στη ενίσχυση της απόδοσης του συγκεκριμένου ημιαγωγού, οι οποίοι προκύπτουν από την ανάπτυξη της μετασταθούς κυβικής δομής με τη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης.

▪ **Συνδυαστικά υβριδικά συστήματα τριών στρωμάτων με βάση τα γαλκογενή του Cd και το Fc**

Με βάση το τριπλό σύστημα CdSe-Fc-CdSe, το οποίο παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση από το συμβατικό ανόργανο σύστημα CdSe και εμφανώς βελτιωμένη φωτοηλεκτροχημική απόκριση, αναπτύχθηκαν νέα συστήματα τύπου ‘sandwich’ συνδυάζοντας είτε τη μέθοδο των πολλαπλών στρωμάτων και τη μέθοδο της συναπόθεσης (εισάγοντας οργανικά πρόσθετα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό), είτε συνδυάζοντας διαφορετικά ανόργανα στρώματα χαλκογενών του Cd (δηλ. CdSe, CdTe ή Cd(Se, Te)) παρεμβάλλοντας το στρώμα Fc. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα συστήματα:

✓ Τριπλό υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-CdSe με επιλεγμένα οργανικά πρόσθετα:

**Αναπτύχθηκε το σύστημα CdSe-Fc-CdSe (D.C.) παρουσία των πρόσθετων οξαλικού νατρίου και όξινου L-γλουταμινικού νατρίου.** Από την ανάλυση που έγινε, παρατηρήθηκε ότι όλα τα δείγματα **CdSe-Fc-CdSe/Oxalate**, ανεξάρτητα από το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης, παρουσίασαν αξιοσημείωτα βελτιωμένες ημιαγωγικές ιδιότητες οι οποίες αποδόθηκαν στη συνεργική δράση τριών παραγόντων: της σαφώς καθορισμένης εξαγωνικής δομής του εξωτερικού στρώματος CdSe, το οποίο δέχεται τα φωτόνια, της ενσωμάτωσης του οξαλικού πρόσθετου στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, το οποίο πρόσθετο λόγω του μικρού μεγέθους και της συμμετρίας του μορίου του είναι σε θέση να δημιουργεί περισσότερες κρυσταλλικές ατέλειες στο πλέγμα του CdSe και, τέλος, του σχηματισμού της νέας ημιαγωγικής ένωσης CdSe·Fc, η οποία επιτρέπει την καλύτερη φωτομετατροπή των φωτονίων. Η δράση των τριών αυτών παραγόντων είναι προσθετική και οδήγησε στον πενταπλασιασμό της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης του καθαρού ανόργανου μονοστρωματικού CdSe. Το συγκεκριμένο σύστημα είναι το βέλτιστο που έγινε δυνατό να σχεδιαστεί και να αναπτυχθεί στο πλαίσιο τη συγκεκριμένης διατριβής.

Η περίπτωση του γλουταμινικού πρόσθετου ήταν διαφορετική, καθώς η προσθήκη του στα τριπλά συστήματα οδήγησε σε αντίθετα αποτελέσματα από το οξαλικό, προκαλώντας την υποβάθμιση του ημιαγωγικού χαρακτήρα των δειγμάτων, αν και η εισαγωγή του στο ηλεκτρολυτικό λουτρό για την απόθεση του μονοστρωματικού CdSe είχε συμβάλει θετικά στη βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του ημιαγωγού. Θεωρείται, λοιπόν, ότι η καταλληλότητα ενός πρόσθετου για την εν λόγω εφαρμογή, εκτός από το είδος και τα χαρακτηριστικά του (λειτουργικές ομάδες, μέγεθος μορίου, συμμετρία κλπ.) εξαρτάται και από τη μεθοδολογία που ακολουθείται για την ανάπτυξη του υβριδικού συστήματος (π.χ. ‘one step’ ηλεκτραπόθεση, μέθοδος πολλαπλών στρωμάτων κλπ.). όπως, επίσης, και από τις υπόλοιπες ενώσεις που συμμετέχουν (π.χ. Fc). προκειμένου να φτάσουμε στο τελικό σύστημα.

✓ Τριπλό υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-CdTe:

Αναπτύχθηκε το σύστημα CdSe-Fc-CdTe (D.C.), κάνοντας διάφορες δοκιμές και εφαρμόζοντας δυναμικό απόθεσης για το εξωτερικό στρώμα CdTe σε όλο το εύρος του πλατώ διάχυσης που προέκυψε από το καθοδικό βολταμμογράφημα (-0.60 V/SSE έως τα -1.07 V/SSE). Το δυναμικό απόθεσης του εσωτερικού CdSe ρυθμίστηκε σταθερά για όλα τα δείγματα στα -1.00 V/SSE. Από τα αποτελέσματα των φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων που έγιναν για όλα τα αποθέματα CdSe-Fc-CdTe, παρατηρήθηκε, ότι το ρεύμα βραχυκύκλωσης άρχισε να αυξάνεται για τα αποθέματα με δυναμικό απόθεσης -1.00 V/SSE → -1.07 V/SSE (στα ανοδικότερα δυναμικά τα ρεύματα που καταμετρήθηκαν ήταν πολύ μικρά). Σε αυτό το εύρος, την καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόκριση εμφάνισε το σύστημα που το εξωτερικό του στρώμα αποτέθηκε στα 1.05 V/SSE. Ωστόσο, αν και είναι εμφανής η καλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόκριση που επιτεύχθηκε σε σχέση με το μονοστρωματικό CdTe (καταμετρήθηκε σχεδόν διπλάσια απόδοση), παρέμεινε υποδιπλάσια σε σχέση με εκείνη που προσδιορίστηκε για το σύστημα CdSe-Fc-CdSe, γεγονός αναμενόμενο, καθώς στη δεύτερη περίπτωση η κρυσταλλική δομή και οι ιδιότητες του ημιαγωγού άλλαξαν ριζικά.

✓ Τριπλό υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-Cd(Se,Te):

Πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη **τριπλών υβριδικών συστημάτων CdSe-Fc-Cd(Se,Te) (D.C.)**, τα οποία προήλθαν από το υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-CdTe ενσωματώνοντας Se στο εξωτερικό στρώμα CdTe, με στόχο την αύξηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης. Για τη διερεύνηση του συστήματος CdSe-Fc-Cd(Se,Te) πραγματοποιήθηκαν αρκετές πειραματικές δοκιμές, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> στο λουτρό ηλεκτραπόθεσης του κράματος (0.5-5.0 mM) και το δυναμικό απόθεσης (-0.90 → -1.10 V/SSE). Τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται από τις μικρότερες φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις σε σχέση με όλα τα τριπλά συστήματα που αναπτύχθηκαν με βάση τα χαλκογενή του Cd και το Fc. *Τα διαφορετικά μεγέθη των ατόμων (Se, Te) και ο τρόπος διευθέτησής τους σε πλεγματικές ή ελεύθερες θέσεις είναι η αιτία εισαγωγής ενεργειακών παγίδων φορέων στη ζώνη σθένους και στην απαγορευμένη ζώνη, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοαγωγιμότητας του υλικού, συγκριτικά με τα υπόλοιπα συστήματα. Φαίνεται ότι το πλήθος των παγιδευμένων φορέων οδηγεί στην μη αποκατάσταση αποτελεσματικής ζώνης εξάντλησης φορέων στην επιφάνεια του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα τη σημαντική απώλεια φωτορρέυματος*

### 10.1.5 Γενικά Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, από τη συνολική μελέτη των ανόργανων και υβριδικών συστημάτων κάποια σημαντικά γενικά συμπεράσματα είναι:

- ❖ Η μελέτη των ανόργανων συστημάτων αναφοράς επιβεβαίωσε το πεπερασμένο εύρος των δυνατοτήτων των ηλεκτραποτιθέμενων υμενίων CdSe και CdTe σε σχέση με τις φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις που μπορούν να επιτευχθούν και ανέδειξε την αναγκαιότητα ανάπτυξης των νέων υβριδικών συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd.

- ❖ Η επιλογή της καλύτερης μεθόδου για την ανάπτυξη των υβριδικών συστημάτων εξαρτάται από το είδος των οργανικών μορίων που θα αξιοποιηθούν. Έτσι, *στην περίπτωση των φουλερενικών παραγώγων, καλύτερη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά και βελτιωμένες ιδιότητες εμφάνισαν τα συστήματα που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της συναπόθεσης, ενώ στην περίπτωση των οργανομεταλλικών ενώσεων εκείνα που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο των πολλαπλών στρώματων.*
- ❖ Το οξαλικό νάτριο κρίθηκε ως ένα κατάλληλο πρόσθετο για τα χαλκογενή του Cd. Τα μικρότερου μεγέθους και συμμετρικά – σε σχέση με τα άλλα πρόσθετα – οξαλικά είδη, φαίνεται να είναι σε θέση να δημιουργούν περισσότερες κρυσταλλικές ατέλειες, όταν ενσωματώνονται στο πλέγμα του ημιαγωγού, βελτιώνοντας τη φωτοηλεκτροχημική του συμπεριφορά. Ιδιαίτερα *στην περίπτωση του CdSe, το οξαλικό είδη συνέβαλαν στην ανάπτυξη εξαγωνικής κρυσταλλικής δομής.*
- ❖ Τα **τριπλά συστήματα με στρώματα CdSe και Fc** είναι – συγκριτικά με όλες τις δοκιμές που έγιναν – τα πιο αποτελεσματικά για τη φωτομετατροπή, και σε συνδυασμό με την προσθήκη πρόσθετου οξαλικού άλατος κατέστη δυνατή η καταμέτρηση σχεδόν πενταπλάσιας φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης σε σχέση με ένα συμβατικό μονοστρωματικό σύστημα CdSe. *Οι αξιοσημείωτα βελτιωμένες ημιαγωγικές ιδιότητες αποδόθηκαν στη συνεργική δράση τριών παραγόντων: της σαφώς καθορισμένης εξαγωνικής δομής του εξωτερικού στρώματος CdSe, της ενσωμάτωσης του οξαλικού πρόσθετου στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, και, τέλος, του σχηματισμού της νέας ημιαγωγικής ένωσης CdSe·Fc, η οποία επιτρέπει την καλύτερη φωτομετατροπή των φωτονίων.*

## 10.2 Προοπτικές έρευνας

Η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μια εύκολη και οικονομική μέθοδος για την ανάπτυξη πολυκρυσταλλικών ημιαγωγικών υμενίων που, ωστόσο, επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες και βασικό της μειονέκτημα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι οι χαμηλές αποδόσεις των παραγόμενων αποθεμάτων. Επομένως, σε επίπεδο βασικής έρευνας, υπάρχουν πολλές παράμετροι που μπορούν να μεταβληθούν ώστε να μελετηθεί η επίδρασή τους στα προτεινόμενα υβριδικά συστήματα (σύσταση και pH λουτρού, συνθήκες ανάδευσης, χρόνος απόθεσης, ταχύτητα περιστροφής καθόδου, φύση υποστρώματος κ.α.) με στόχο τη βελτίωσή τους. Επιπλέον, μπορεί να διερευνηθεί η επίδραση της προσθήκης μετασυνθετικών κατεργασιών (π.χ. ανόπτηση), οι οποίες ενδεχομένως να ενισχύσουν ακόμα περισσότερο τη φωτοαγωγιμότητα των προτεινόμενων συστημάτων. Κρίνεται, επίσης, σημαντική η κλιμάκωση του μεγέθους των προτεινόμενων υβριδικών λεπτών υμενίων (scale up), προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της αύξησης της επιφάνειας στα διάφορα παρατηρούμενα φαινόμενα, ώστε να γίνει εφικτή η περεταίρω αξιοποίησή τους.

Σημαντική συνεισφορά της παρούσας εργασίας είναι η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε μέσω των δύο τεχνικών (συναπόθεση και πολλαπλά στρώματα) για τη σύνθεση των υβριδικών συστημάτων, και ιδιαίτερα η ανάπτυξη της δομής ‘sandwich’ με ενδιάμεσο στρώμα Fc όπως, επίσης, και η ανάδειξη του οξαλικού άλατος ως κατάλληλου προσθέτου για τα χαλκογενή του

Cd. Ήδη τα συγκεκριμένα αποτελέσματα έχουν αξιοποιηθεί με επιτυχία για την υβριδοποίηση άλλων ημιαγώγιμων συστημάτων όπως το ZnSe και το (Cd,Zn)Se<sup>1</sup>. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία μπορεί να αναπτυχθεί περαιτέρω είτε με την εφαρμογή της και σε άλλους ανόργανους ημιαγωγούς, είτε με τη χρήση διαφορετικών οργανικών μορίων για την υβριδοποίηση των χαλκογενών του Cd, όπως για παράδειγμα δομές άνθρακα – εκτός των φουλερενίων – όπως είναι τα γραφενικά παράγωγα και οι νανοσωλήνες άνθρακα ή φυσικές χρωστικές για την ανάπτυξη συστημάτων φιλικότερων προς το περιβάλλον. Για παράδειγμα έχουν αξιοποιηθεί οι φυσικές χρωστικές χλωροφύλλη-α και καροτένια για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων CdSe και (Cd,Zn)Se με δομή τύπου ‘sandwich’, με αρκετά ενδιαφέροντα αποτελέσματα<sup>2</sup>. Η συγκεκριμένη έρευνα βρίσκεται ακόμα σε εξέλιξη.

Τέλος, εκτός από τη τεχνολογία των λεπτών υμενίων, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η στροφή της επιστημονικής έρευνας στην ανάπτυξη διάφορων νανοδομών χαλκογενών του Cd, όπως για παράδειγμα κβαντικών τελειών και νανοσυρμάτων (nanowires), οι οποίες θα μπορούσαν να συνδυαστούν με τα προτεινόμενα οργανικά υλικά, προκειμένου να αναπτυχθούν υβριδικές νανοδομές με τροποποιημένη/βελτιωμένη συμπεριφορά.

## **Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 10**

1. K. Milonakou-Koufoudaki, T. Lyros, C. Mitzithra, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos, *Development, characterization, and study of new (Cd,Zn)Se-based hybrid semiconductive systems*, J. Appl. Electrochem. **47** (2017) 1023–1033.
2. K. Milonakou-Koufoudaki, C. Mitzithra, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos, *Natural dyes in hybrid chalcogenide multi-layer thin films*, Bull. Mater. Sci. **43** (2020) 1–11.

# **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι**

## **Σύμβολα και Ακρωνύμια**

## Ευρετήριο Συμβόλων

$A$	Επιφάνεια ηλεκτροδίου εργασίας
$A_g$	Ηλεκτρονική συγγένεια
$d$	Διαχωριστική απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων
$d$	Φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυστάλλων
$d.c. \%$	Κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης
$E_A$	Δυναμικό ισορροπίας ανοδικής δράσης
$E_C$	Δυναμικό ισορροπίας καθοδικής δράσης
$F$	Σταθερά Faraday
$h$	Σταθερά Planck
$I$	Ένταση ηλεκτρικού ρεύματος
$I$	Ένταση κορυφής περίθλασης
$I_{SC}$	Ρεύμα βραχυκύκλωσης
$J, j$	Πυκνότητα ρεύματος
$J_{ave}$	Μέση πυκνότητα ρεύματος
$j_m$	Μέση πυκνότητα ρεύματος
$j_p$	Πυκνότητα ρεύματος κατά την εφαρμογή παλμού
$K$	Συντελεστής απορρόφησης - Absorption coefficient
$K_a$	Μετάπτωση ηλεκτρονίου από στιβάδα L $\rightarrow$ K
$k_B$	Σταθερά Boltzmann
$K_\beta$	Μετάπτωση ηλεκτρονίου από στιβάδα M $\rightarrow$ K
$n_{dark}$	Συνολική συγκέντρωση φορέων σε συνθήκες σκότους
$n_{light}$	Συνολική συγκέντρωση φορέων σε συνθήκες φωτισμού
$P_m$	Μέγιστη ισχύς
$Q$	Ηλεκτρικό φορτίο
$R$	Συντελεστής διάχυτης ανάκλασης - Diffuse reflection coefficient
$R_s$	Αντίσταση διόδου σε σειρά - Series resistance
$R_s$	Πτώση τάσης διαλύματος με εσωτερική αντίσταση
$R_{sh}$	Παράλληλη αντίσταση διαρροής διόδου - Shunt resistance
$S$	Συντελεστής Σκέδασης - Scattering coefficient
$v_g$	Συχνότητα κατωφλίου
$V_{oc}$	Τάση ανοιχτού κυκλώματος
$A$	Εμβαδόν επιφάνειας
$A$	Ατομικό βάρος στοιχείου
$\alpha$	Ενεργότητα
$\alpha$	Γραμμικός συντελεστής απορρόφησης
$\delta_p$	Πάχος στιβάδας διάχυσης
$E^\circ$	Πρότυπο δυναμικό ισορροπίας
$E_F$	Στάθμη ή ενεργειακό επίπεδο Fermi
$E_g$	Ενεργειακό διάκενο
$\eta$	Φωτοηλεκτροχημική απόδοση

$\eta$	Υπέρταση
$H$	Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας
$\eta_C$	Καθοδική υπέρταση
$\eta_A$	Ανοδική υπέρταση
$K$	Σταθερά ισορροπίας αντίδρασης
$K$	Αδιάστατος συντελεστής σχήματος
$\lambda$	Μήκος κύματος
$\mu$	Ευκινησία ηλεκτρικών φορέων
$\nu$	Συχνότητα παλμού
$\rho$	Ειδική ηλεκτρική αντίσταση
$\sigma$	Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα
$T$	Περίοδος παλμού
$T_{off}$	Χρόνος διακοπής του παλμού
$T_{on}$	Χρόνος επιβολής παλμού

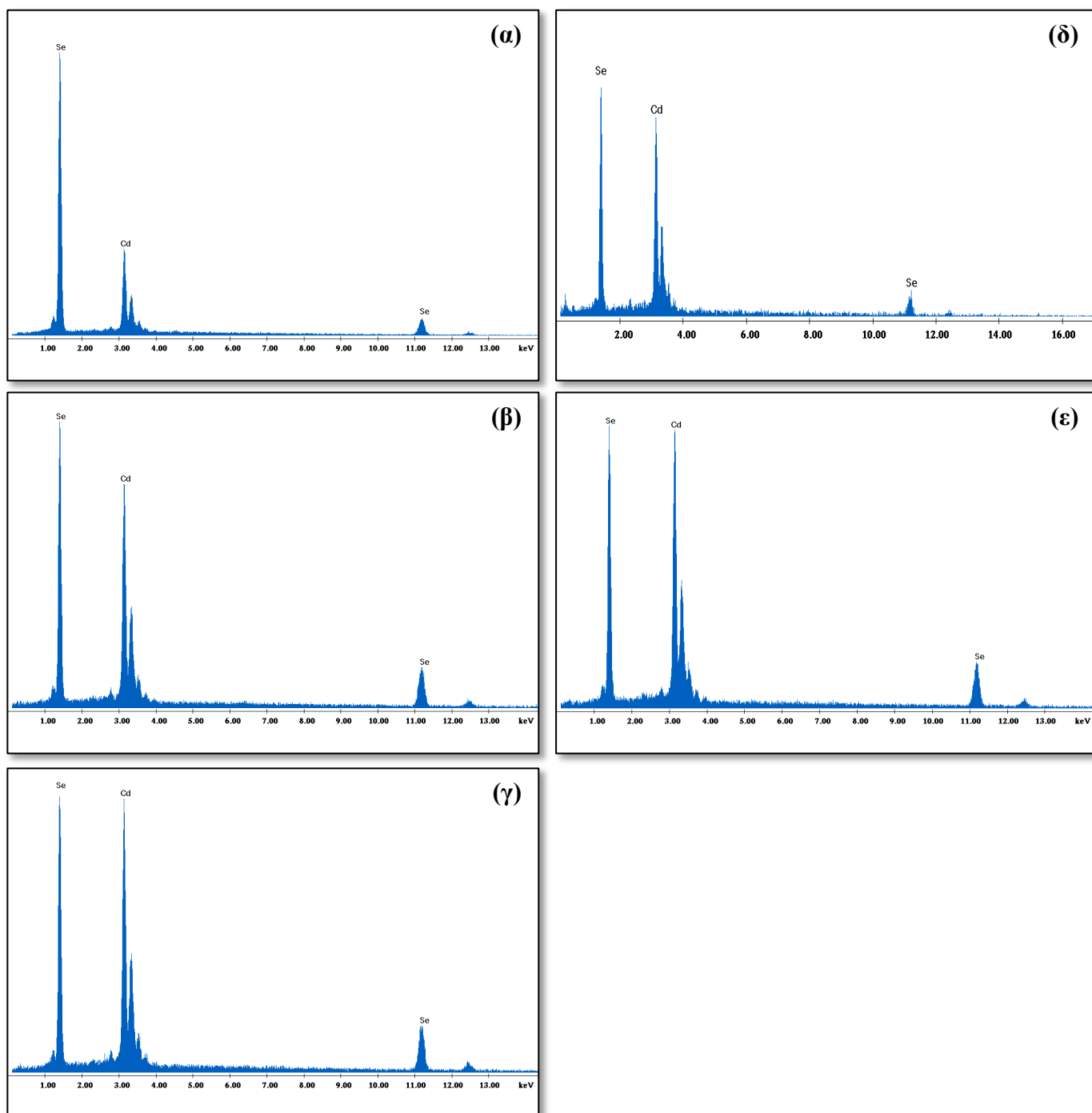
### Ευρετήριο Ακρωνυμίων

BCC	Κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα - Body-centered cubic
BSE	Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια - Backscattered electrons
CBD	Απόθεση από χημικό λουτρό - Chemical bath deposition
CE	Ηλεκτρόδιο μέτρησης - Counter electrode
CIGS	Χαλκός- Ίνδιο-Γάλλιο-Σελήνιο
CNTs	Νανοσωλήνες άνθρακα - Carbon nanotubes
CV	Κυκλική βολταμετρία - Cyclic Voltammetry
CVD	Χημική απόθεση ατμών - Chemical vapor deposition
CZTS	Θειούχος Χαλκός-Ψευδάργυρος-Κασσίτερος
DC	Συνεχές ρεύμα - Direct Current
DESs	Βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες - Deep eutectic solvents
DSSCs	Ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες-Dye-sensitized solar cells
EDS	Ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X - Energy Dispersive Spetrometer
ETD	Everhart Thornley detector
FCC	Κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα - Face-centered cubic
FET	Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου - Field Effect Transistor
FF	Συντελεστής πλήρωσης - Fill factor
<i>FWHM</i>	Πλάτος μίας γραμμής περίθλασης στο μέσον - Full width half maximum
GED	Ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση - Gaseous Electron Detector
GO	Οξειδίο του γραφενίου - Graphene oxide
HCP	Μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα - Hexagonal close-packed
HOMO	Υψηλότερα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά - Highest occupied molecular orbitals
LEDs	Δίοδοι εκπομπής φωτός - Light-Emitting diodes
LFD	Ανιχνευτής ευρέως πεδίου - Large field detector
LUMO	Χαμηλότερα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά - Lowest unoccupied molecular orbitals
MJSCs	Ηλιακά κελιά πολλαπλών επαφών - Multijunction solar cells

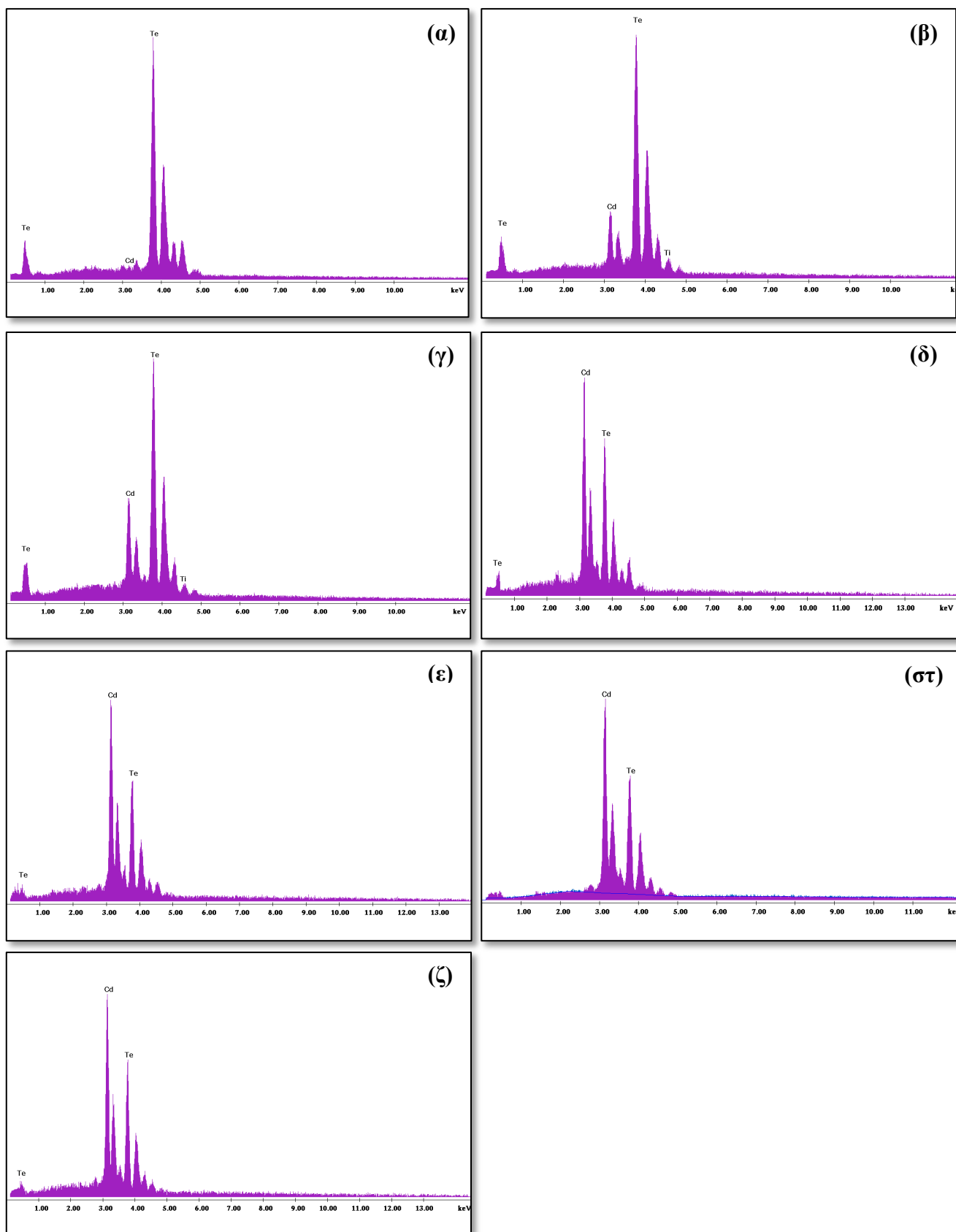


MPECs	Πολλαπλά φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία - Multiple photoelectrochemical cells
MSG	Γλουταμινικό μονονάτριο - Monosodium glutamate
OLED	Οργανικές φωτοδιόδοι - Organic light-emitting diode
PC	Παλμικό ρεύμα - Pulse Current
PE	Πρωτεύοντα ηλεκτρόνια - Primary electrons
PEC	Φωτοηλεκτροχημικό κελί - PhotoElectrochemical Cell
PVD	Φυσική απόθεση ατμών - Physical vapor deposition
QDs	Κβαντικές τελείες - Quantum dots
QDSCs	Φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών τελειών/κουκίδων - Quantum dot solar cells
QRP	Οιονεί-παραμένον δυναμικό - Quasi Rest Potential
QWSCs	Φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών φρεάτων - Quantum well solar cells
RDE	Περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου - Rotating Disc Electrode
RE	Ηλεκτρόδιο αναφοράς - Reference electrode
RRDE	Περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δακτυλίου - Rotating Ring Disc Electrode
SE	Δευτερογενή ηλεκτρόνια - Secondary electrons
SEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - Scanning electron microscopy
SiSCs	Ηλιακά κελιά πυριτίου - Silicon Solar Cells
SHE	Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου - Standard hydrogen electrode
SPS	Ηλεκτρολύτης πολυθειανιόντων - Sulfide Polysulfide Solution
SSE	Ηλεκτρόδιο κορεσμένων θεικών - Saturated sulfate electrode
SSED	Ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης - Solid State Electron Detector
STA	Πυριτικό βολφραμικό οξύ
UPD	Υποτασική απόθεση - Under potential deposition
WE	Ηλεκτρόδιο εργασίας - Working electrode
XRD	Περίθλαση ακτίνων X - X-ray diffraction

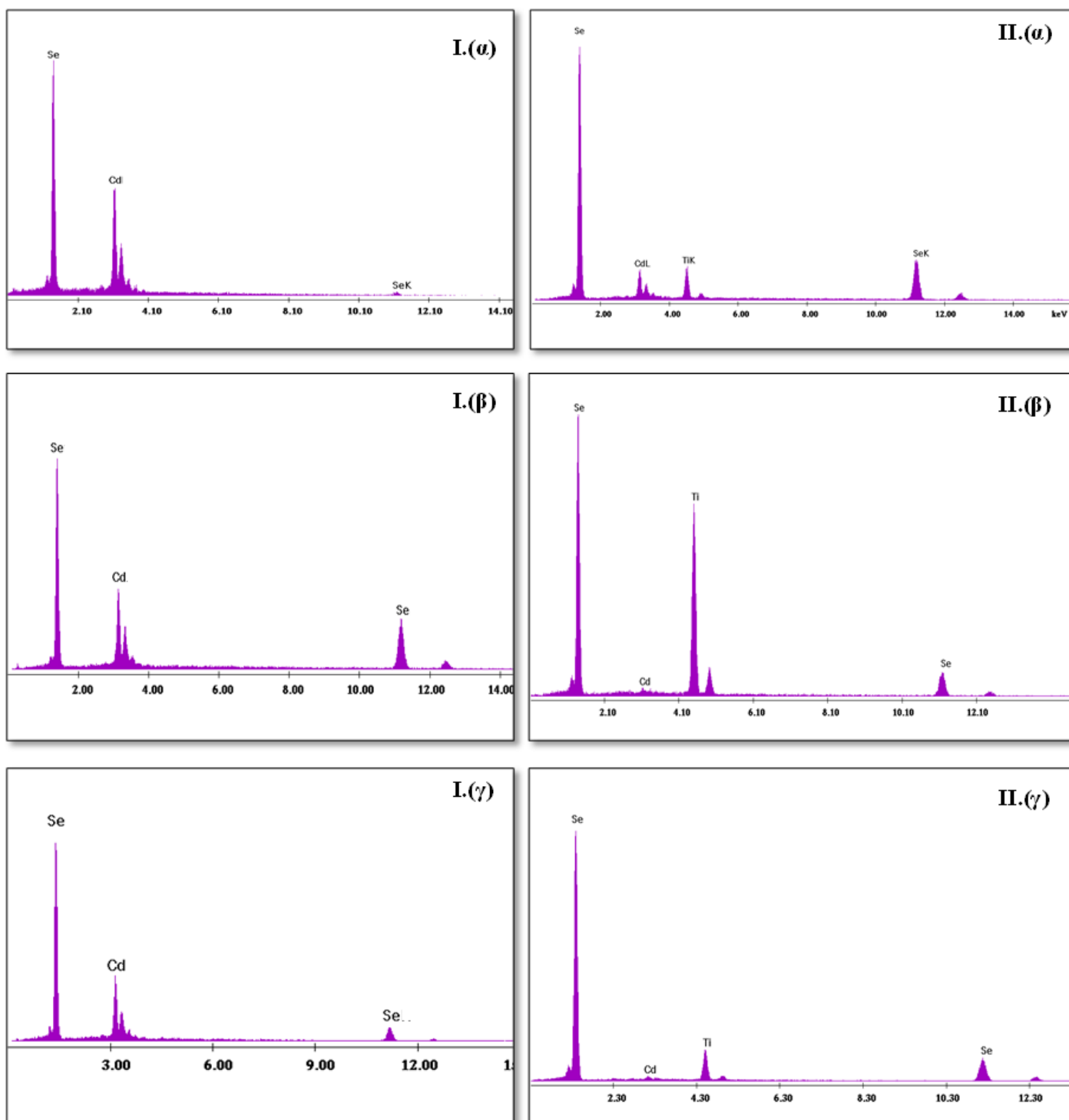
**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ**  
**Φάσματα EDS αναλύσεων**



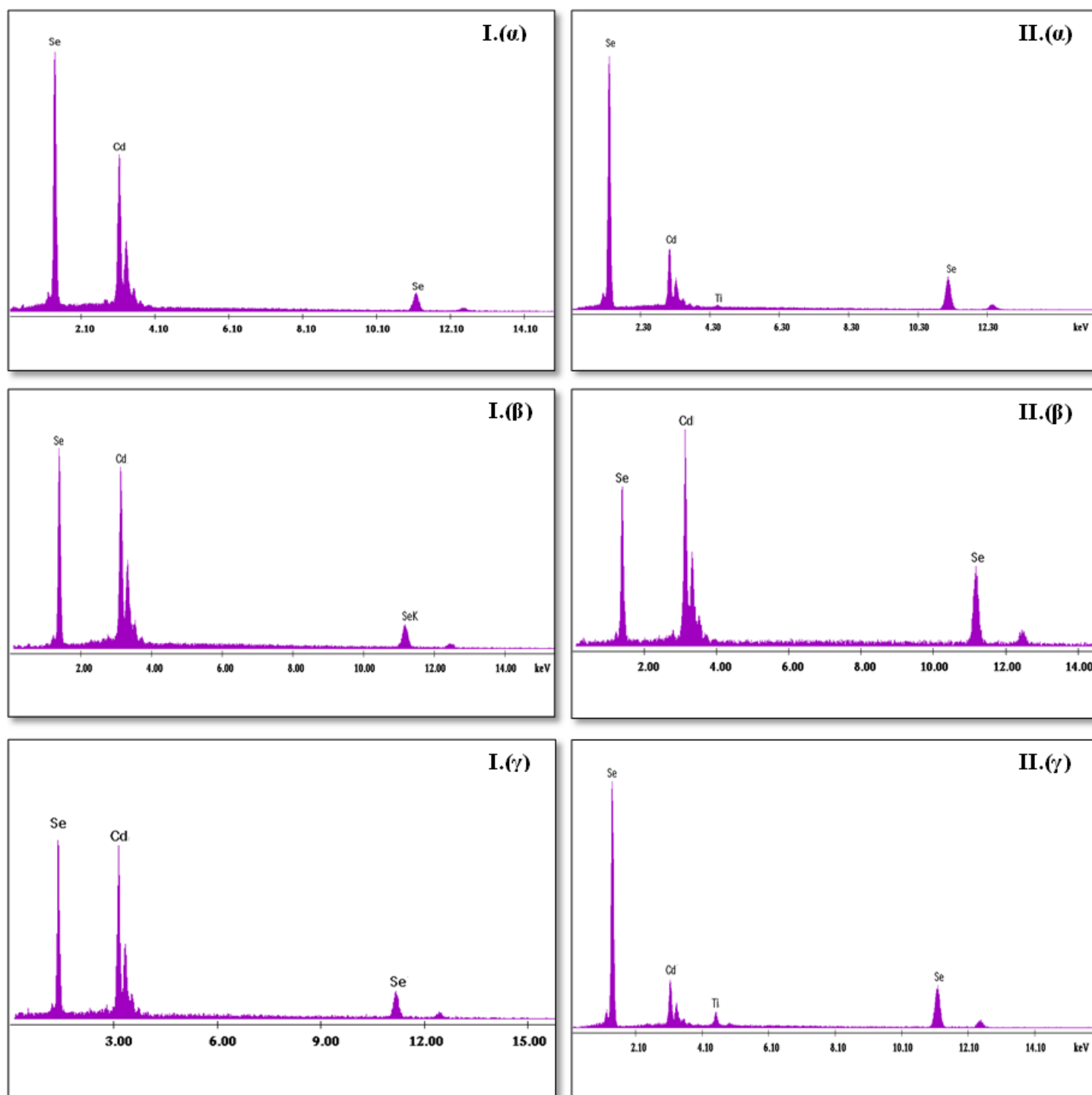
**Σχήμα III.1:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για τιμές δυναμικού απόθεσης α) -0.90, β) -0.95, γ) -1.00, δ) -1.05 και ε) -1.10V/SSE.



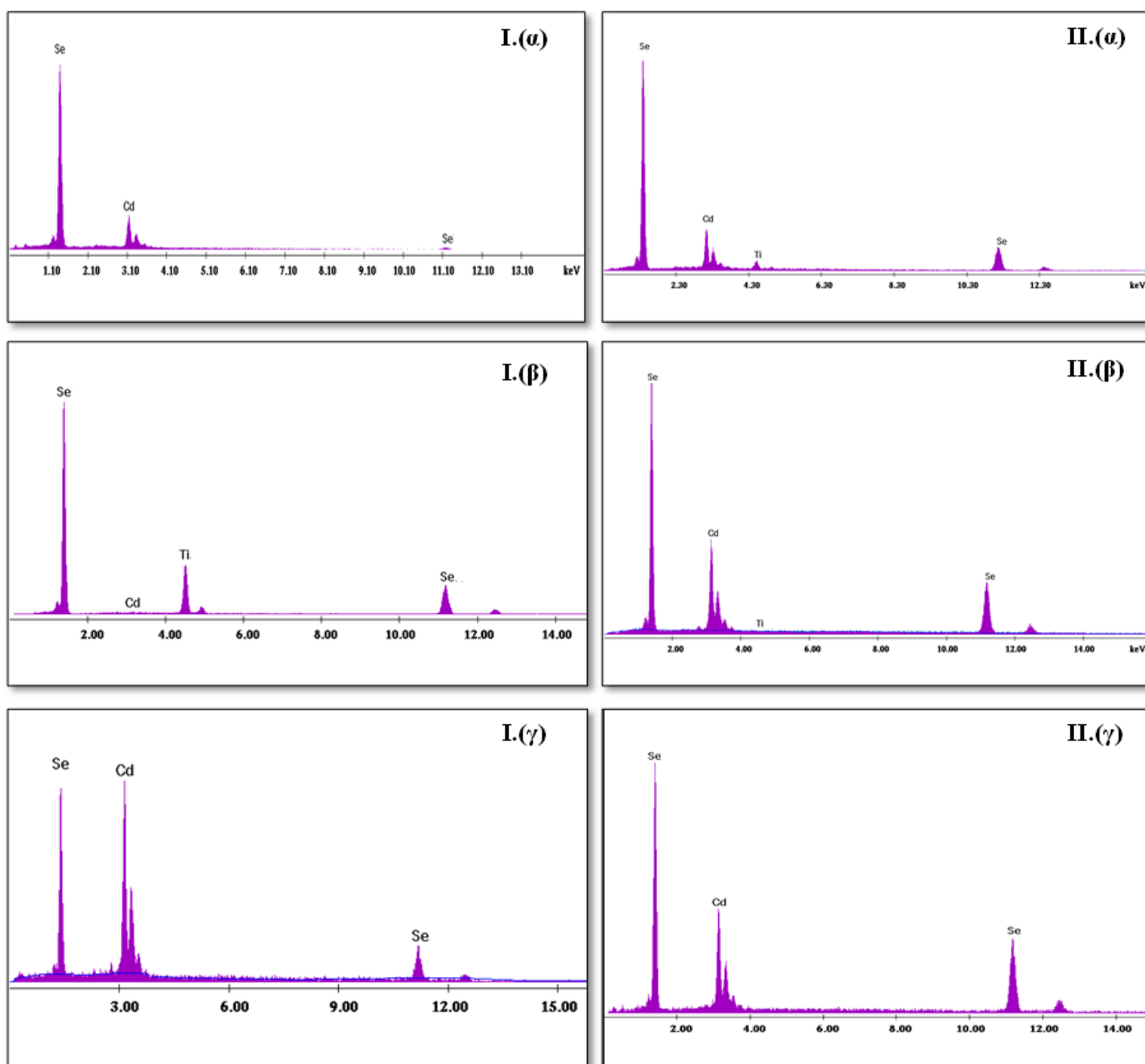
**Σχήμα III.2:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια αποθεμάτων CdTe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για τιμές δυναμικού απόθεσης α) -0.75, β) -0.80, γ) -0.90, δ) -0.95, ε) 1.00, στ)-1.05 και ζ)-1.10 V/SSE.



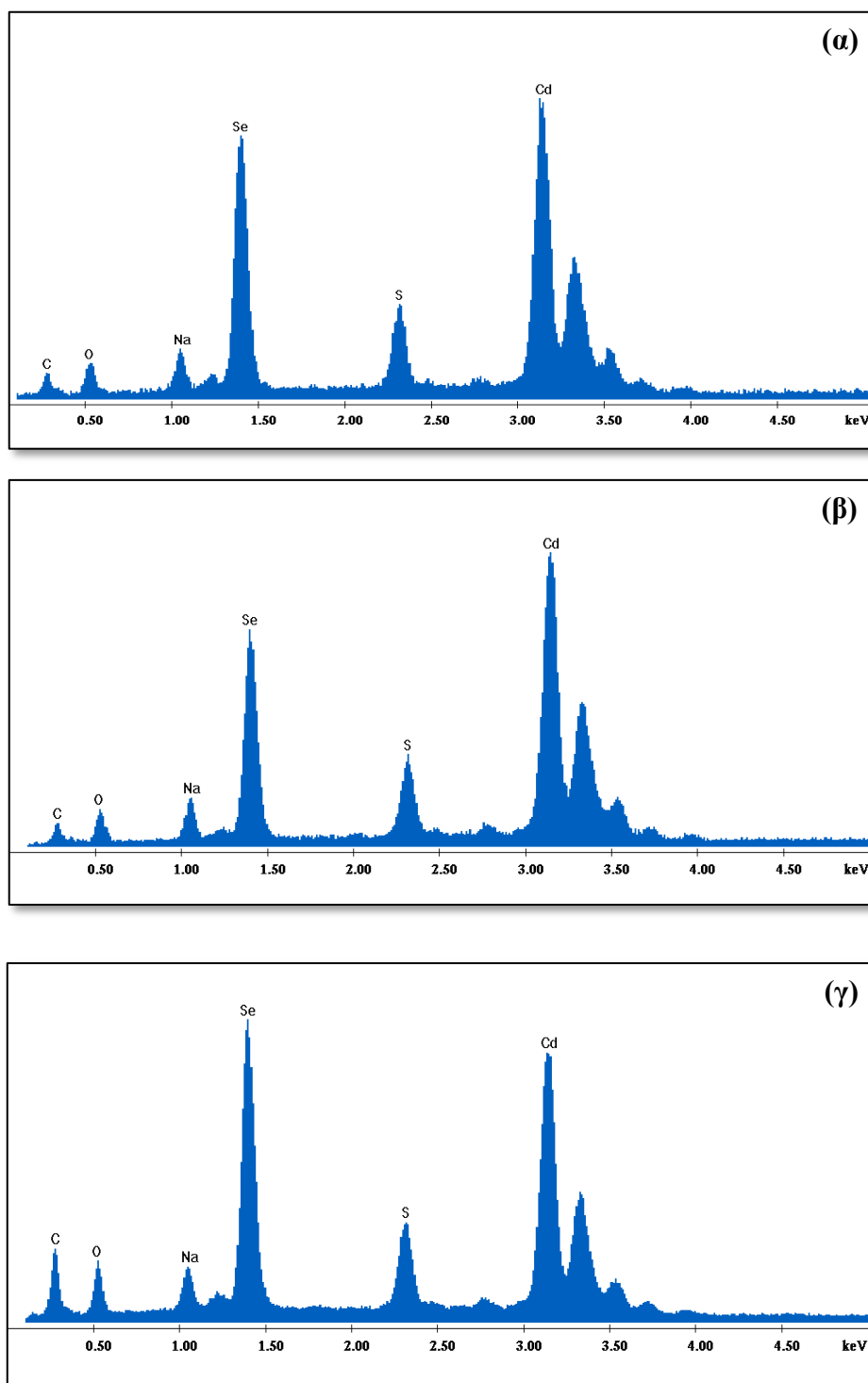
**Σχήμα III.3:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., με  $V_{on} = -0.90$  V/SSE και I.) d.c.=70% και α) 0.1, β) 1, γ) 10 Hz και II.) d.c.=50% και α) 0.1, β) 1, γ) 10 Hz. Το  $V_{off}$  ρυθμίστηκε στα 0.0 V/SSE.



**Σχήμα III.4:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., με  $V_{on}=-1.00$  V/SSE και I.) d.c.%=70% και α) 0.1, β)1, γ) 10 Hz και II.) d.c.%=50% και α) 0.1, β)1, γ) 10 Hz. Το  $V_{off}$  ρυθμίστηκε στα 0.0 V/SSE.

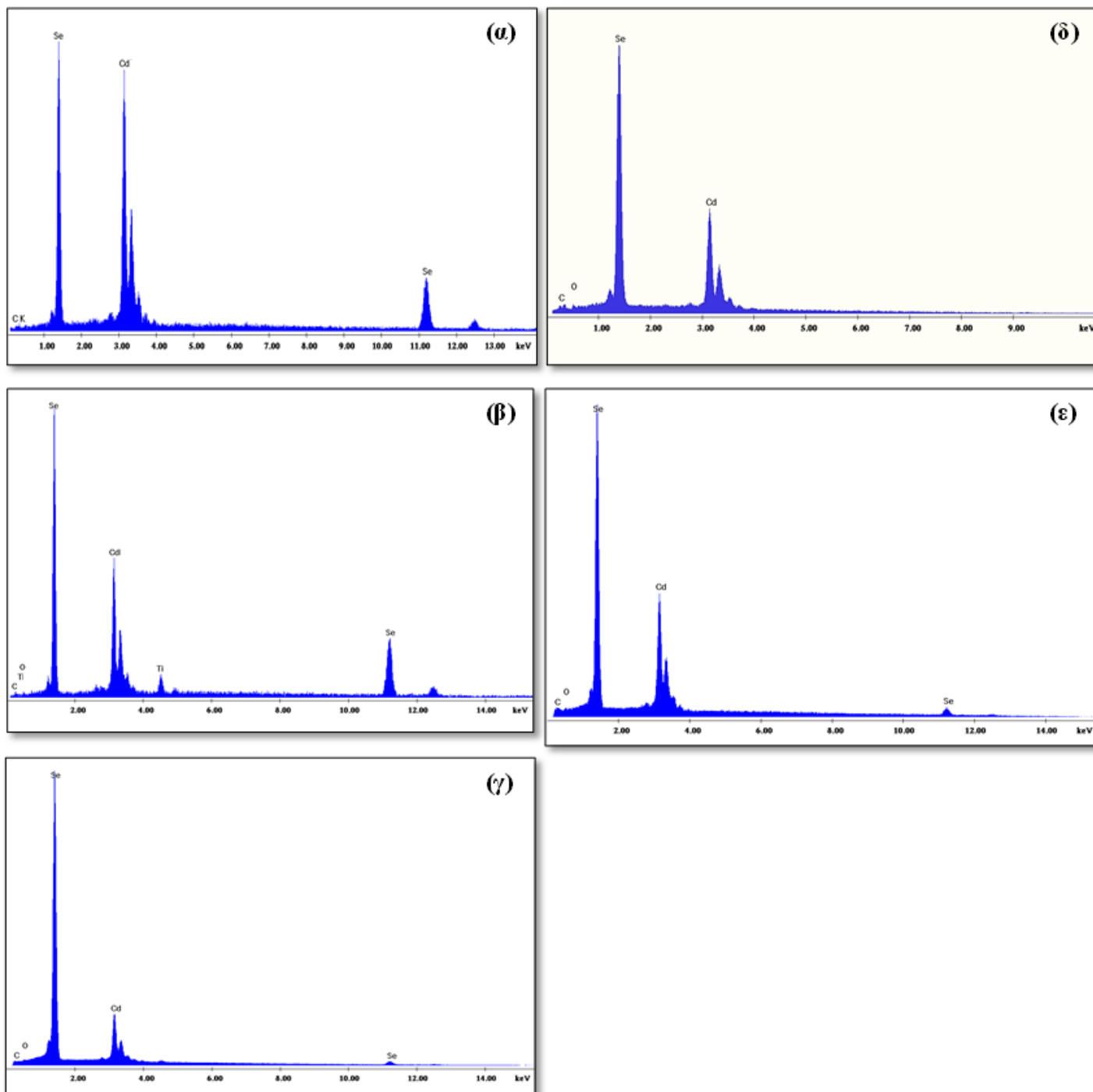


**Σχήμα ΠΙΙ.5:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια αποθεμάτων CdSe, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C., με  $V_{on}=-1.10$  V/SSE και I.) d.c.=70% και α) 0.1, β)1, γ) 10 Hz και II.) d.c.=50% και α) 0.1, β)1, γ) 10 Hz. Το  $V_{off}$  ρυθμίστηκε στα 0.0 V/SSE.

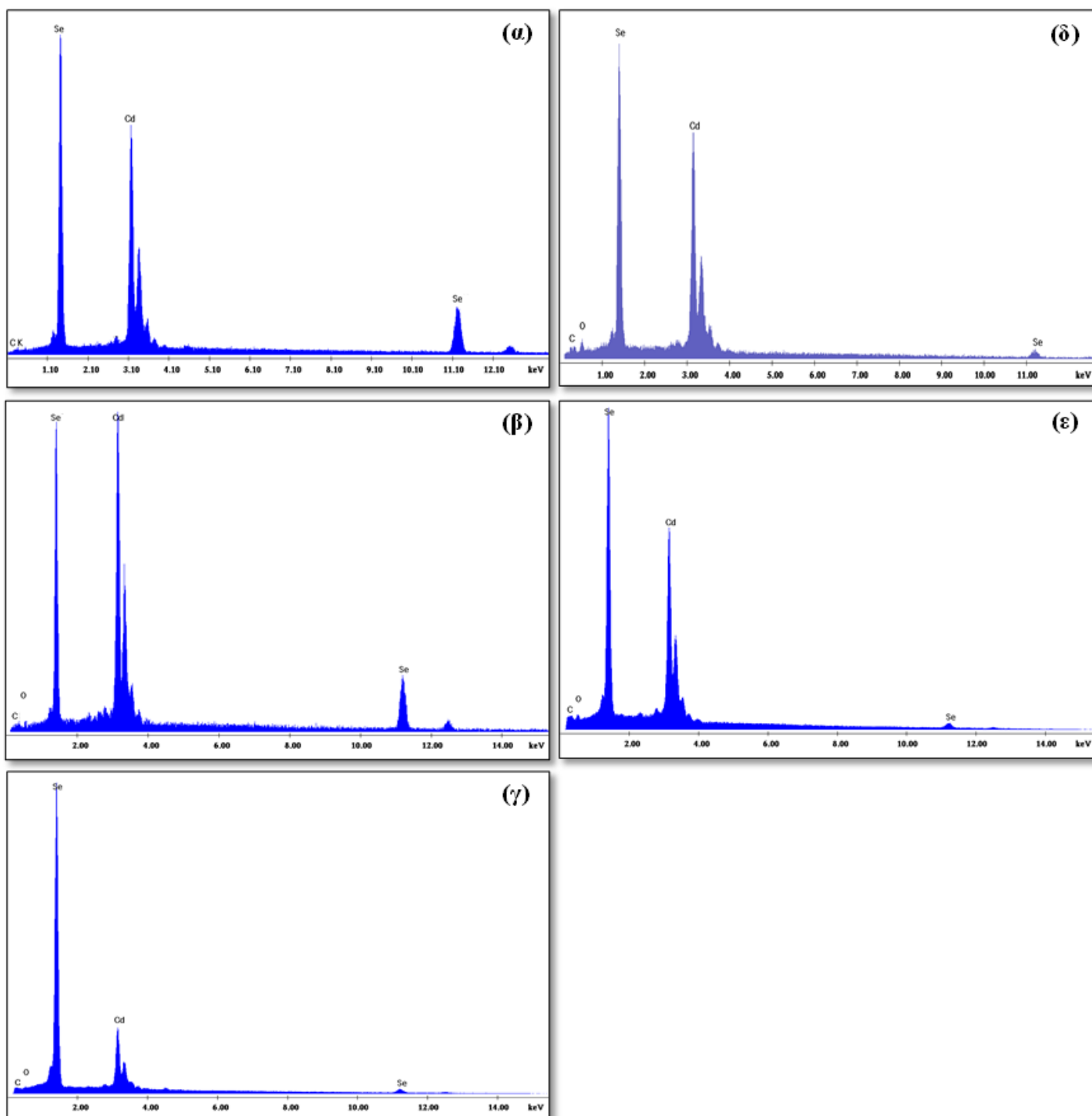


**Σχήμα ΠΙΙ.6:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια συναποθεμάτων CdSe/φουλερενικού άλατος, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C., για τιμές δυναμικού απόθεσης α)  $-0.90$ , β)  $-1.00$  και γ)  $-1.10$  V/SSE. Η ανάλυση στην επιφάνεια των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μετά το πέρας των φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων σε PEC.

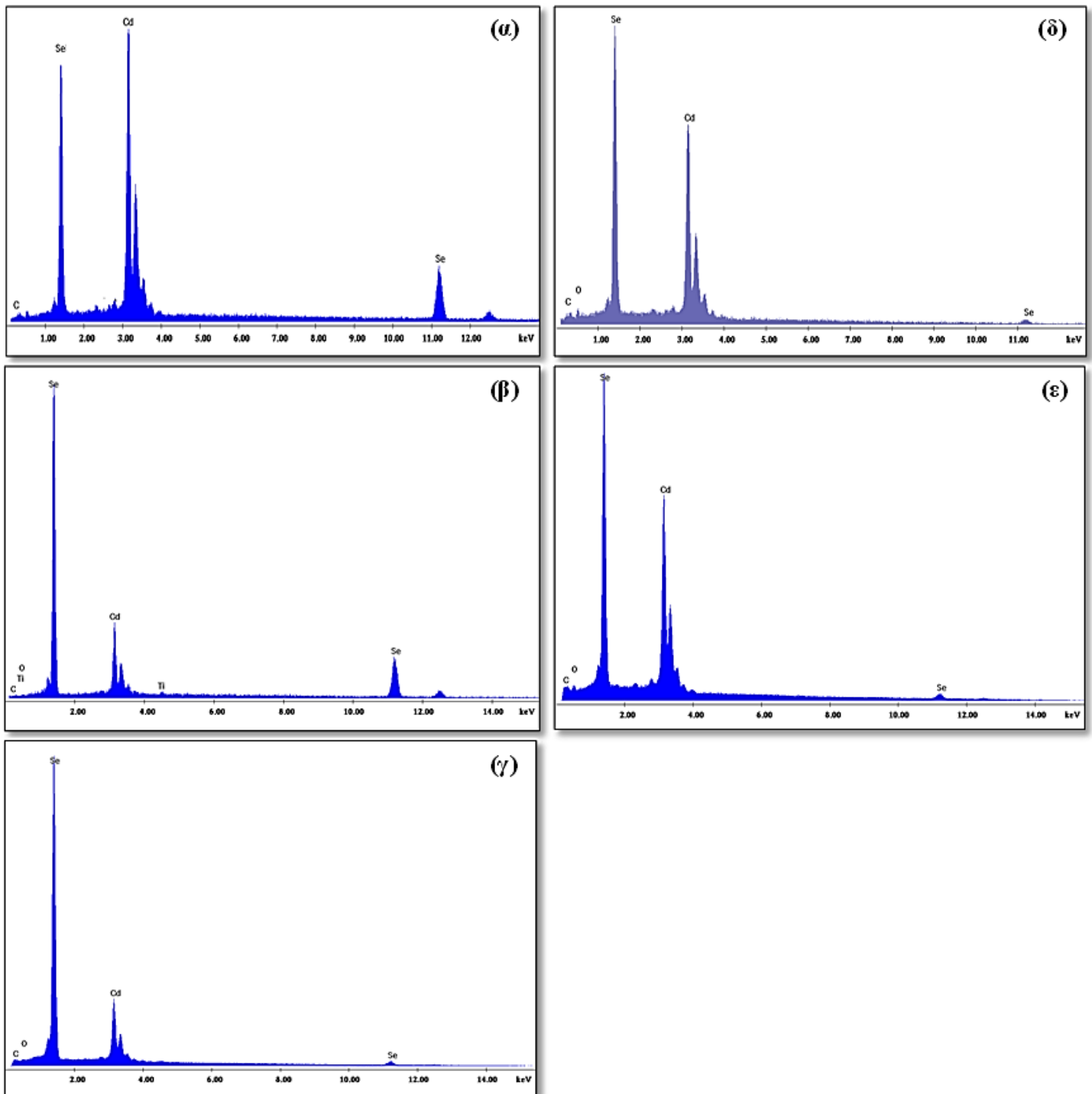




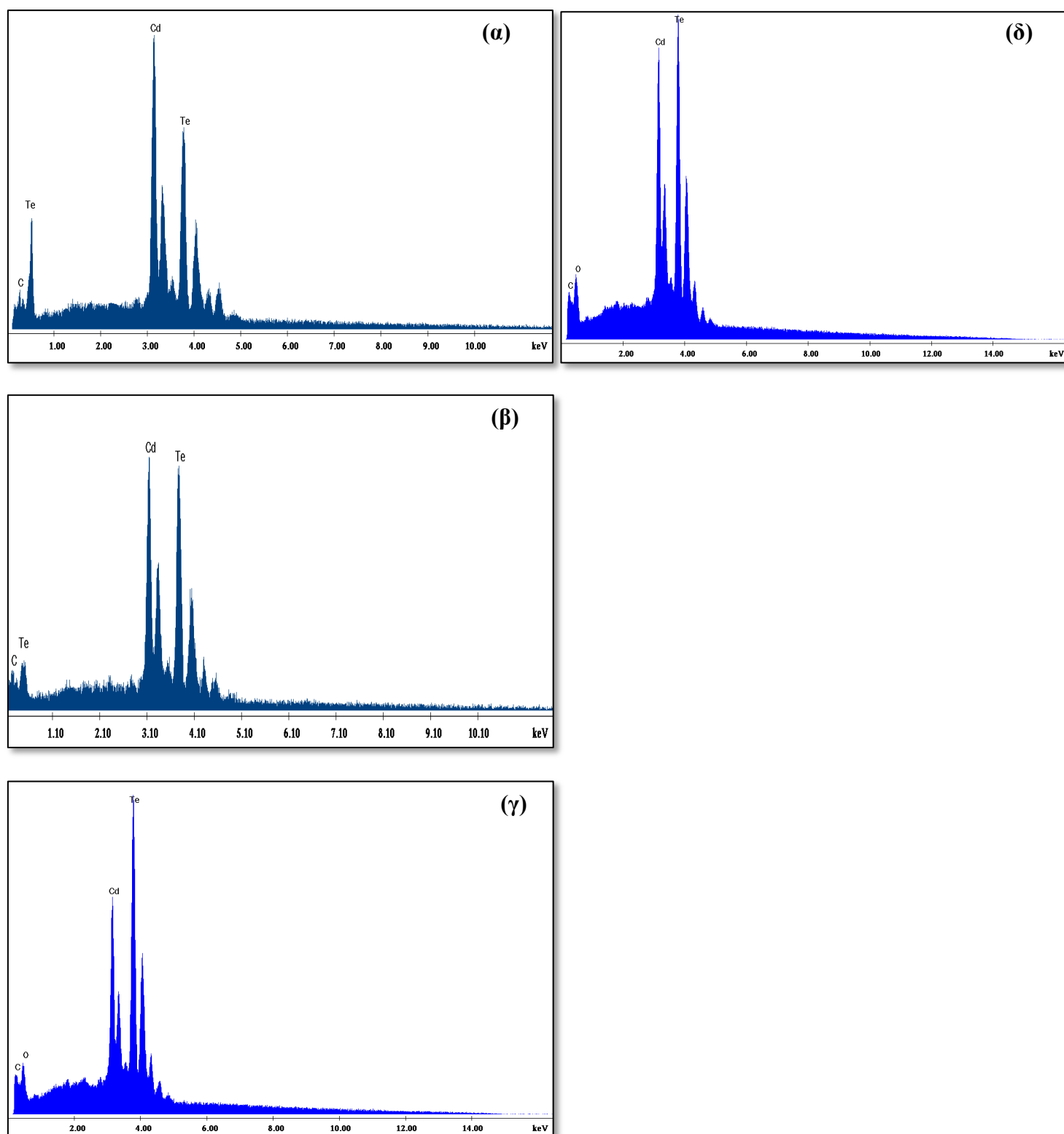
**Σχήμα III.7:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια D.C. υβριδικών αποθεμάτων με βάση το CdSe, που παρασκευάστηκαν παρουσία διαφορετικών οργανικών αλάτων [συγκεκριμένα τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν α) χλωριούχος χολίνη (Choline), β) όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (Glutamate), γ) οξαλικό νάτριο (Oxalate), δ) σορβικό κάλιο (Sorbate) και ε) όξινο L-τρηνγικό νάτριο (Hydrogentartrate)], στα -0.90V/SSE.



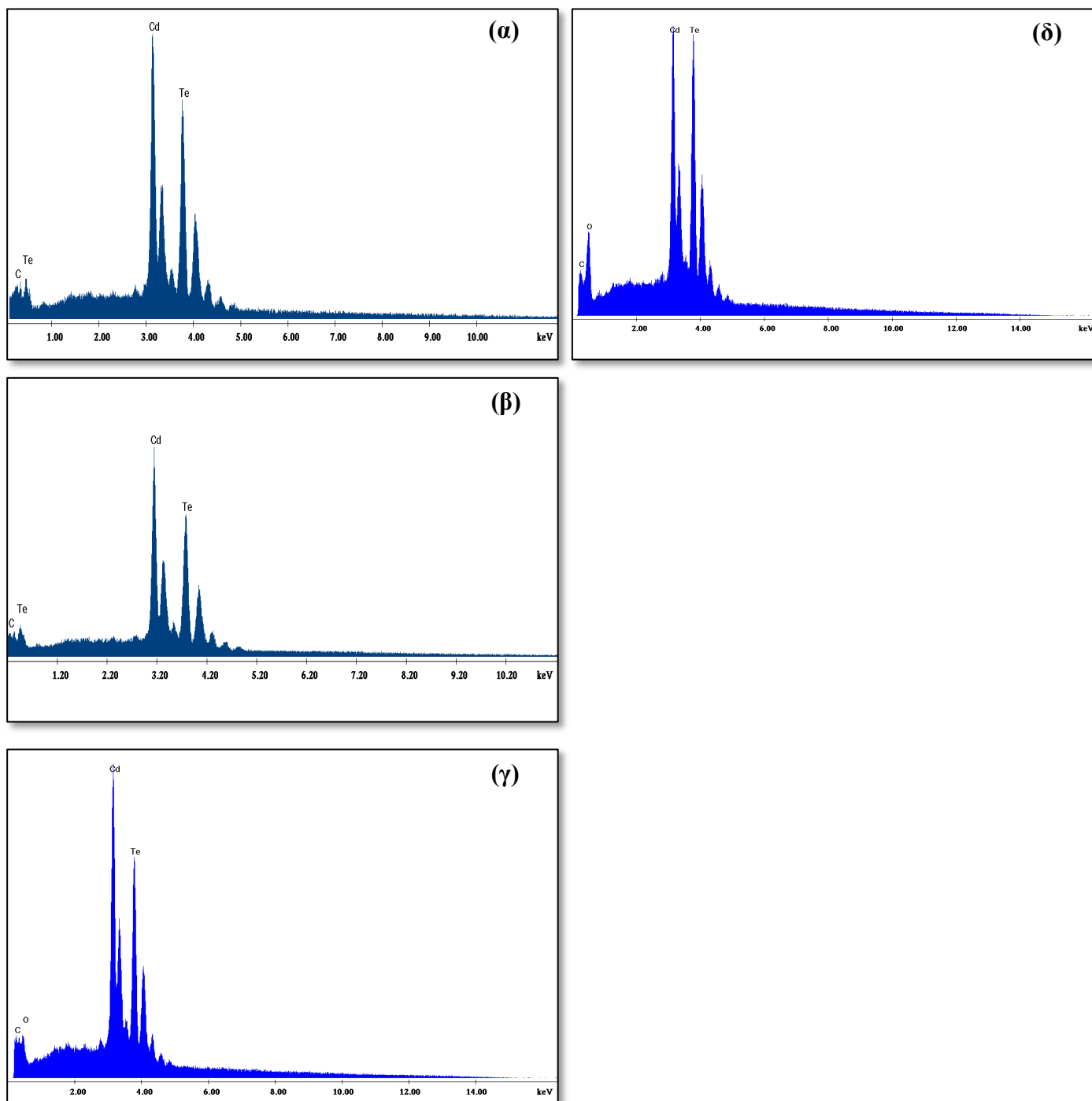
**Σχήμα III.8:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια D.C. υβριδικών αποθεμάτων με βάση το CdSe, που παρασκευάστηκαν παρουσία διαφορετικών οργανικών αλάτων [συγκεκριμένα τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν α) χλωριούχος χολίνη (Choline), β) όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (Glutamate), γ) οξαλικό νάτριο (Oxalate), δ) σορβικό κάλιο (Sorbate) και ε) όξινο L-τρυγικό νάτριο (Hydrogentartrate)], στα  $-1.00V/SSE$ .



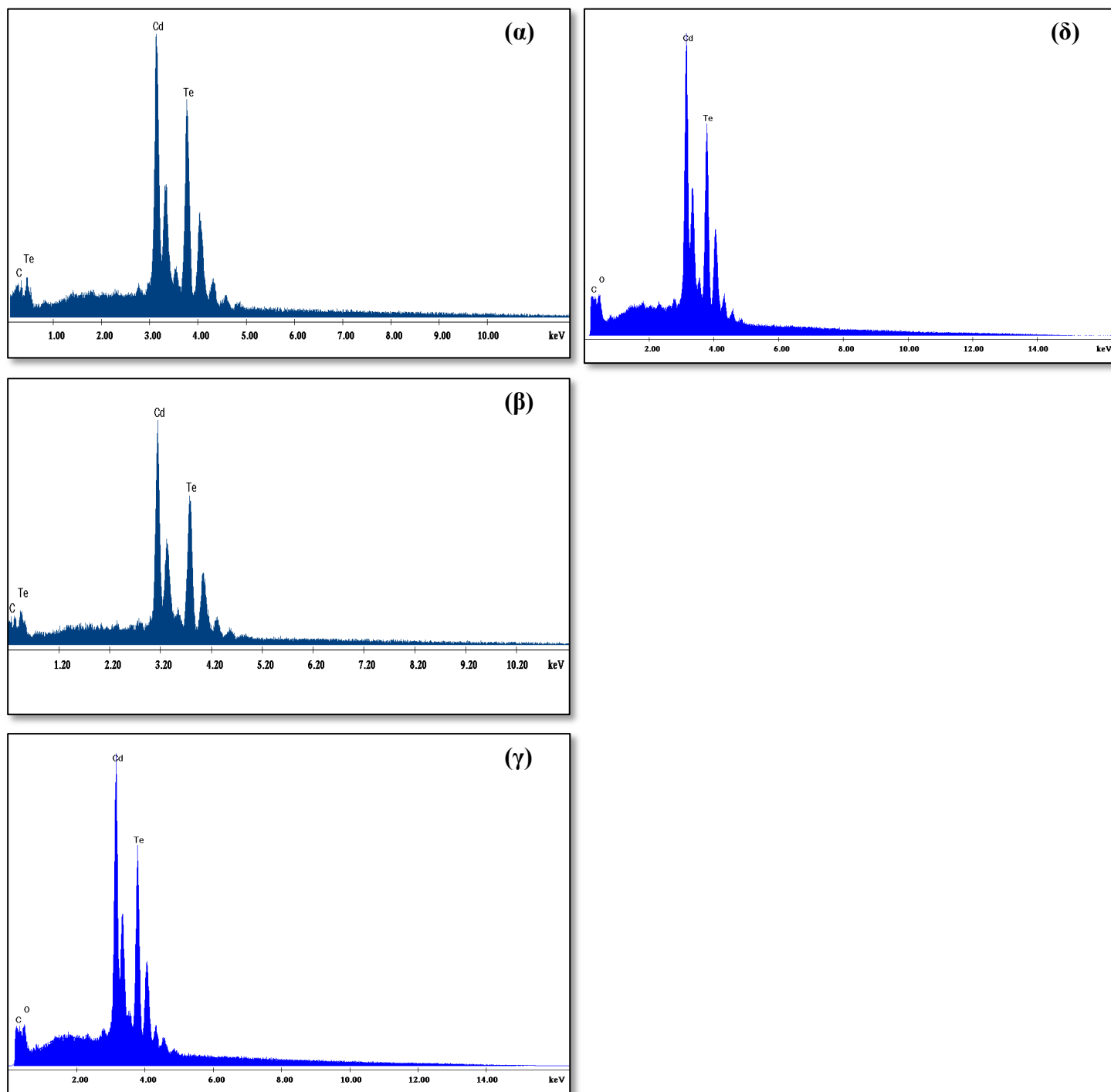
**Σχήμα III.9:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια D.C. υβριδικών αποθεμάτων με βάση το CdSe, που παρασκευάστηκαν παρουσία διαφορετικών οργανικών αλάτων [συγκεκριμένα τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν α) χλωριούχος χολίνη (Choline), β) όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (Glutamate), γ) οξαλικό νάτριο (Oxalate), δ) σορβικό κάλιο (Sorbate) και ε) όξινο L-τρυγικό νάτριο (Hydrogentartrate)], στα  $-1.10V/SSE$ .



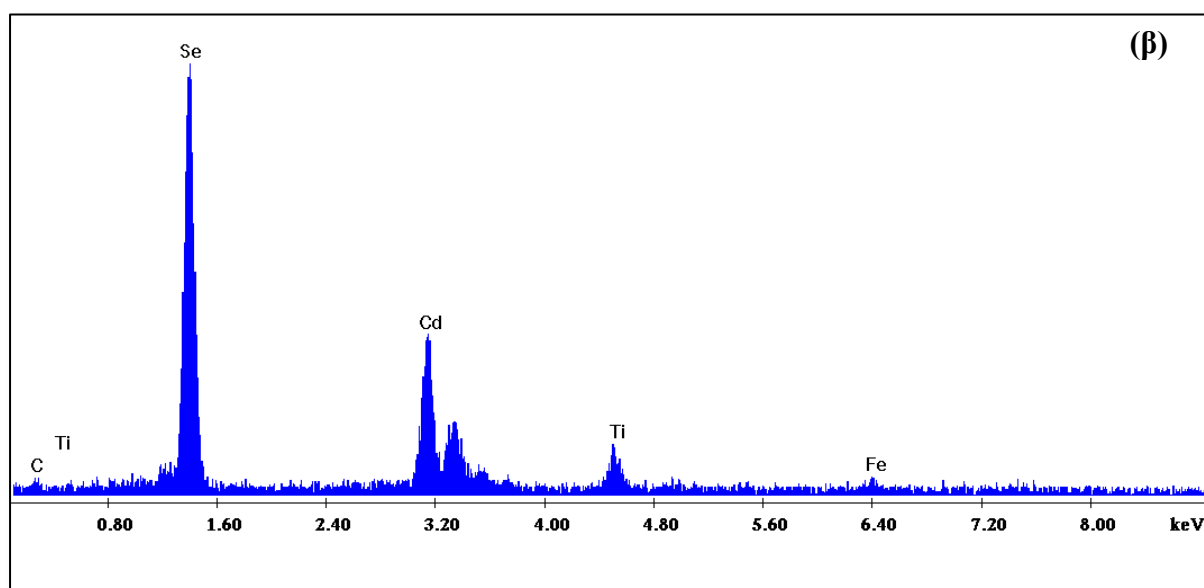
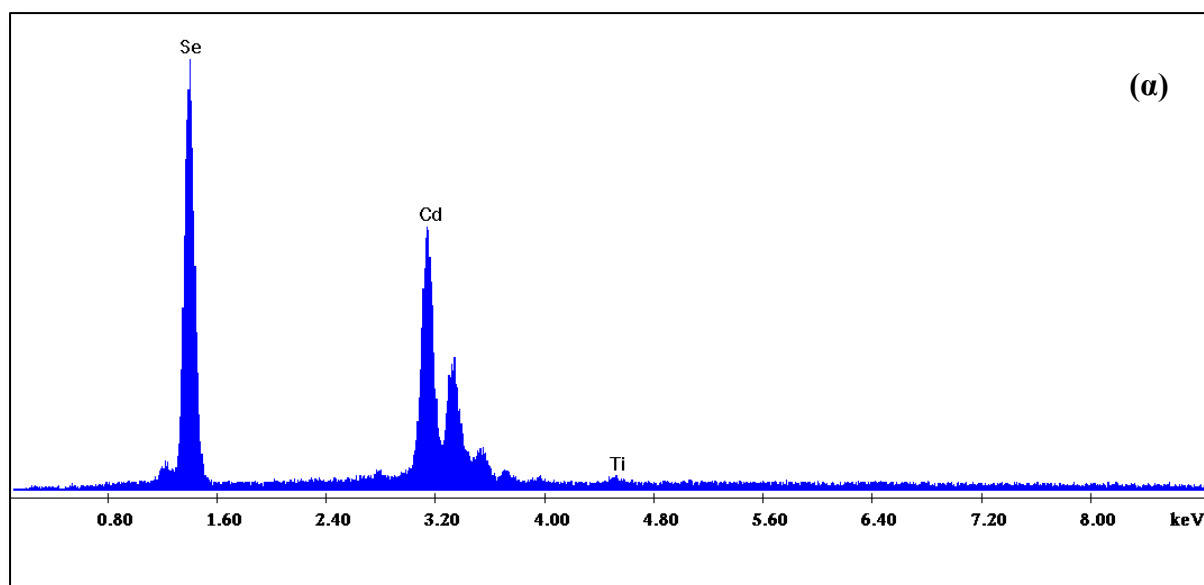
**Σχήμα III.10:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια D.C. υβριδικών αποθεμάτων με βάση το CdTe, που παρασκευάστηκαν παρουσία διαφορετικών οργανικών αλάτων [συγκεκριμένα τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν α) όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (Glutamate), β) οξαλικό νάτριο (Oxalate), γ) σορβικό κάλιο (Sorbate) και δ) όξινο L-τρηνγικό νάτριο (Hydrogentartrate)], στα  $-0.90V/SSE$ .



**Σχήμα ΠΙΙ.11:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια D.C. υβριδικών αποθεμάτων με βάση το CdTe, που παρασκευάστηκαν παρουσία διαφορετικών οργανικών αλάτων [συγκεκριμένα τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν α) όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (Glutamate), β) οξαλικό νάτριο (Oxalate), γ) σορβικό κάλιο (Sorbate) και δ) όξινο L-τρηνικό νάτριο (Hydrogentartrate)], στα  $-1.00V/SSE$ .

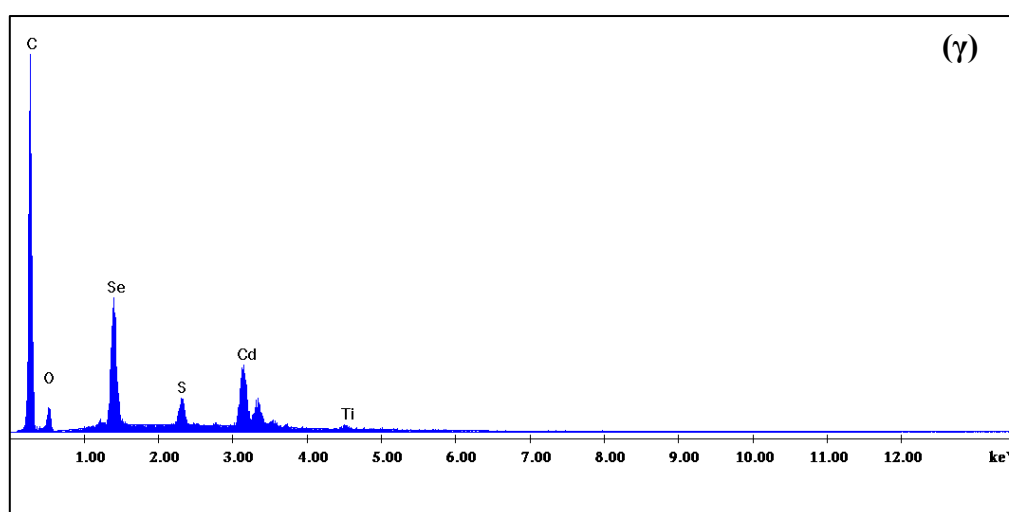
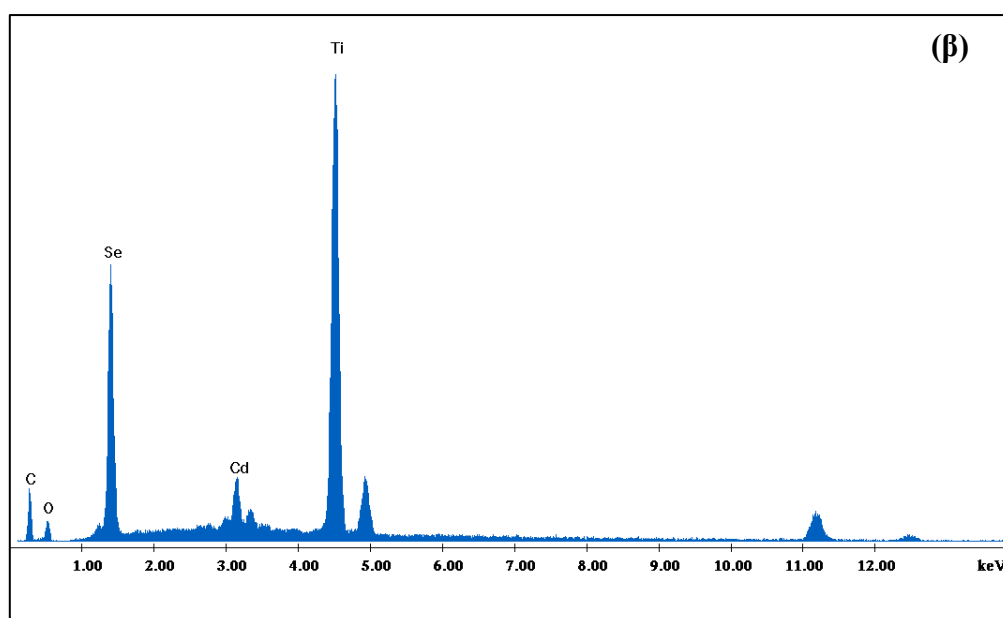
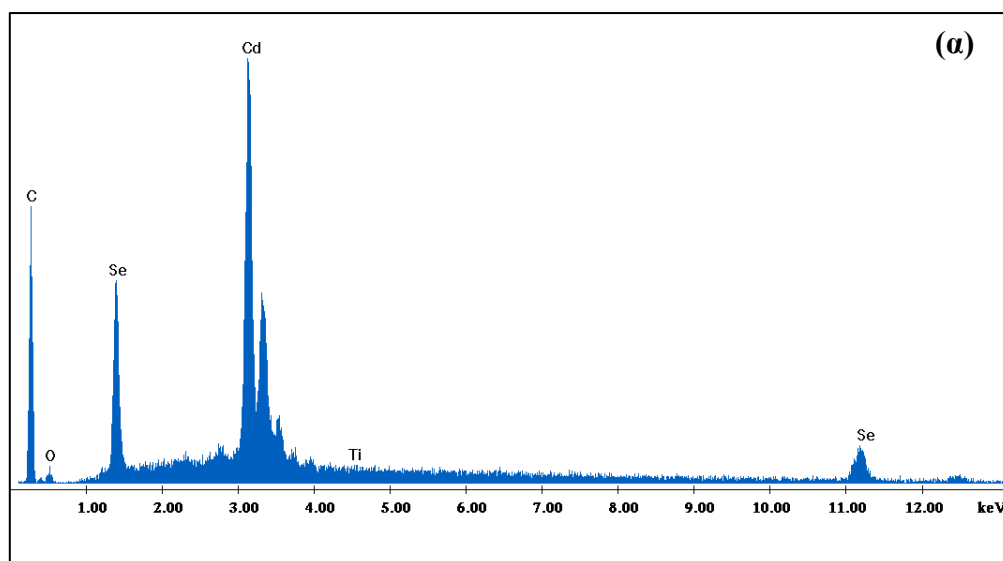


**Σχήμα III.12:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια D.C. υβριδικών αποθεμάτων με βάση το CdTe, που παρασκευάστηκαν παρουσία διαφορετικών οργανικών αλάτων [συγκεκριμένα τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν α) όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (Glutamate), β) οξαλικό νάτριο (Oxalate), γ) σορβικό κάλιο (Sorbate) και δ) όξινο L-τρυγικό νάτριο (Hydrogentartrate)], στα  $-1.10\text{V/SSE}$ .



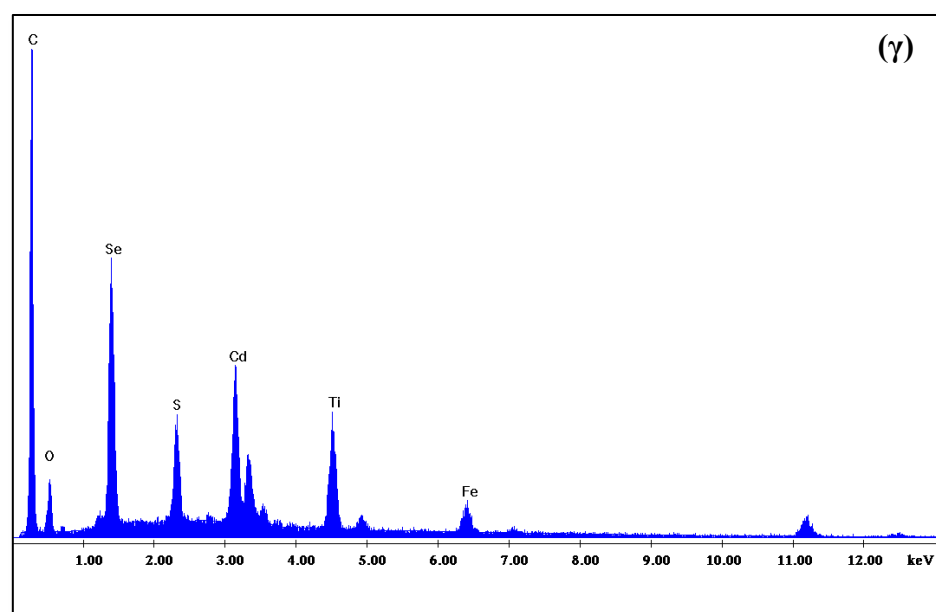
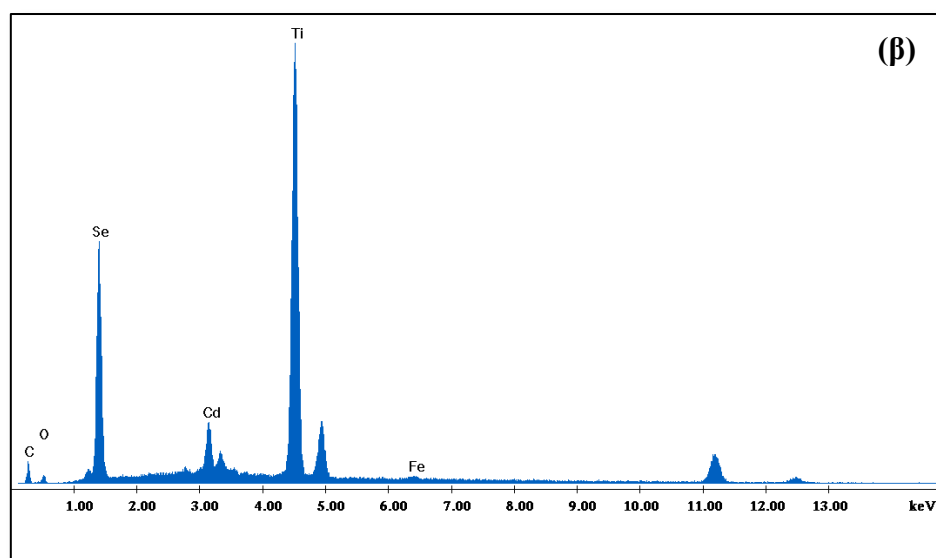
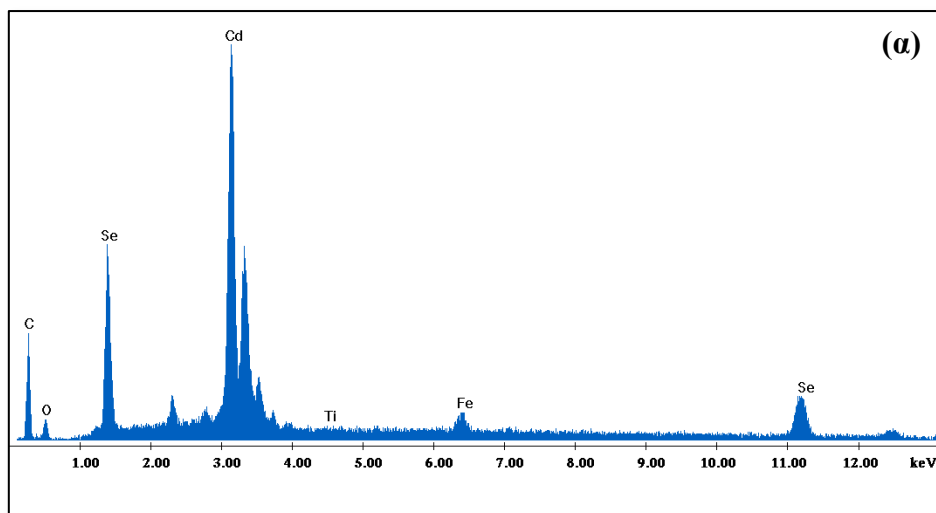
**Σχήμα III.13:** Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια υβριδικών αποθεμάτων CdSe/Glutamate\*, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C. με d.c.%=70%,  $\nu = 0.1\text{Hz}$  και α)  $V_{on} = -0.90\text{ V/SSE}$  και β)  $V_{on} = -1.10\text{ V/SSE}$ . Το  $V_{off}$  ρυθμίστηκε στα  $0.0\text{ V/SSE}$ .

\*Σημείωση: Παρατίθενται τα φάσματα EDS μόνο των P.C. δειγμάτων που επιτεύχθηκε ο σχηματισμός της ημιαγωγικής ένωσης.

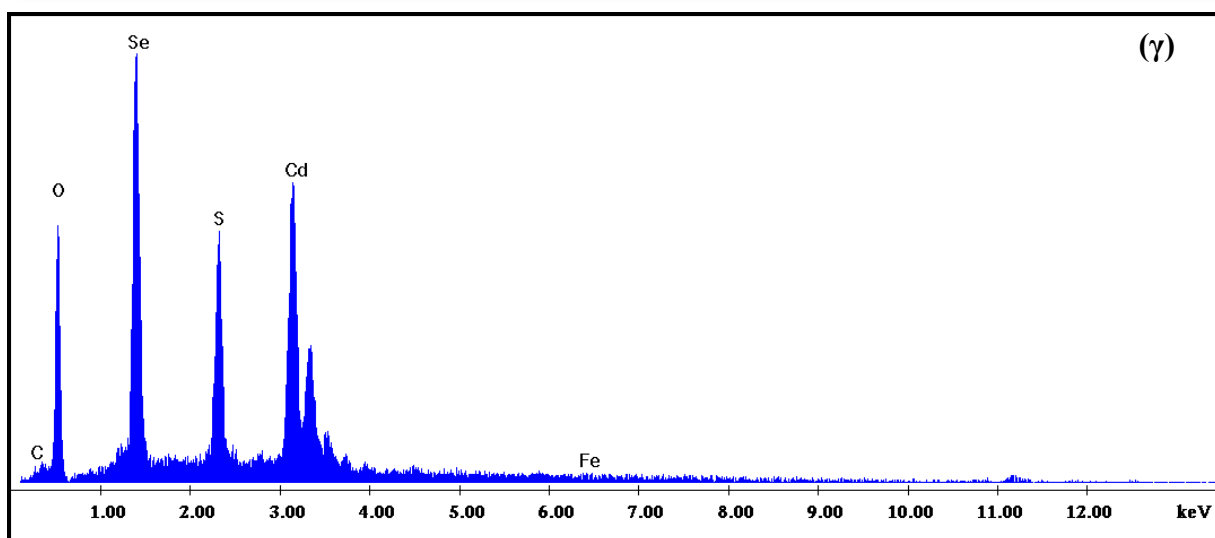
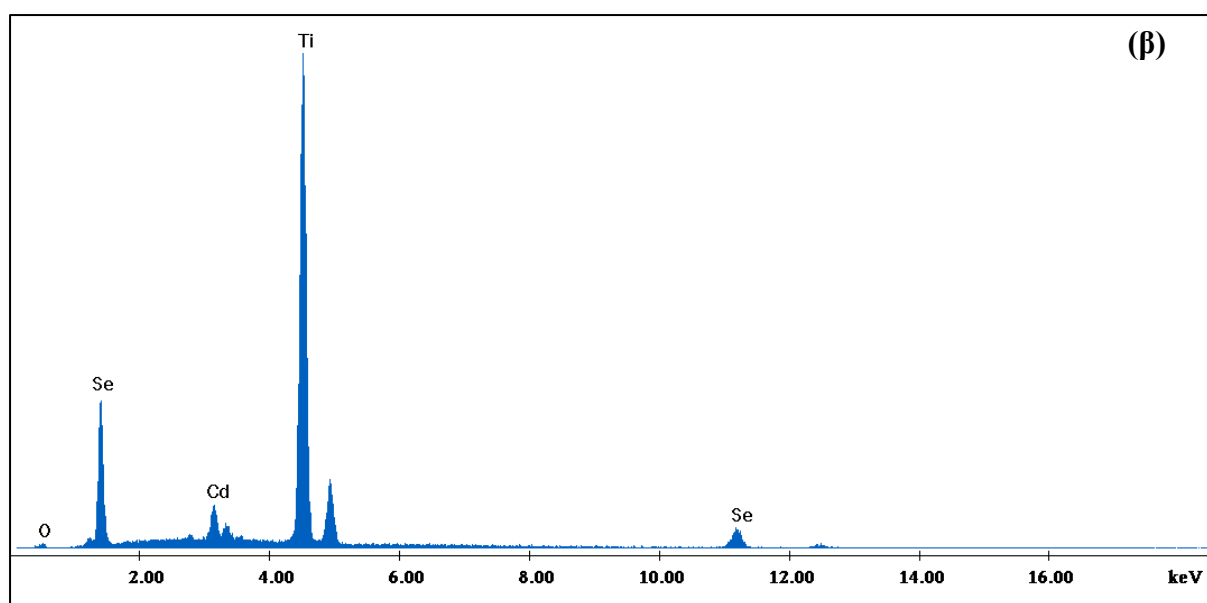
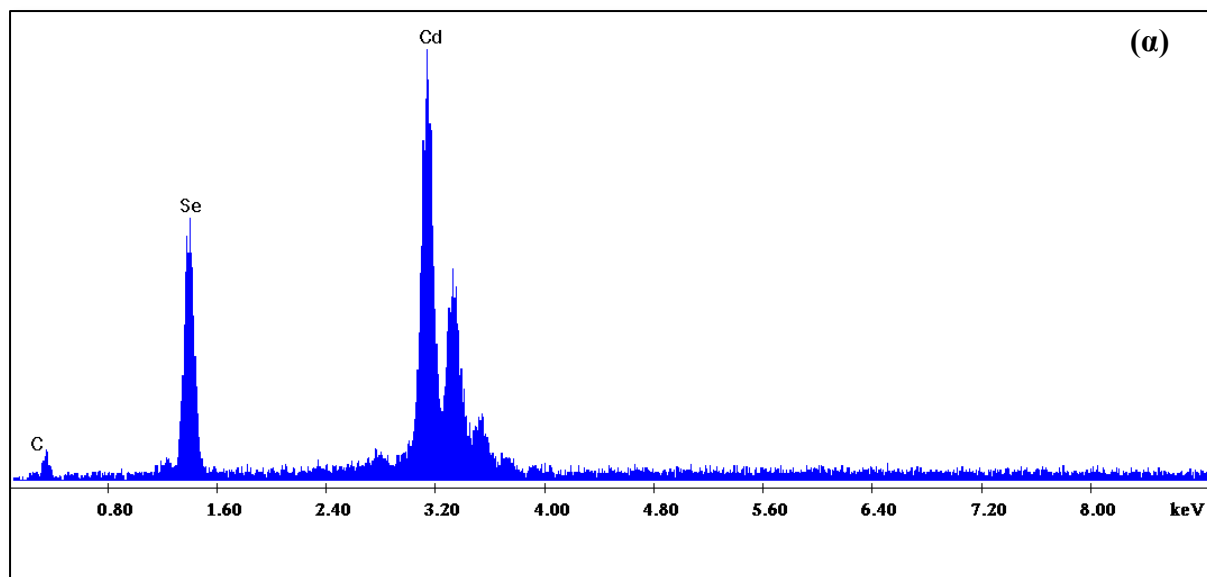


Σχήμα ΠΙΙ.14: Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια α) διπλού-D.C. β) διπλού-P.C. και γ) τριπλού-D.C. υβριδικού συστήματος με βάση το CdSe και το μείγμα NMPC[60/70].

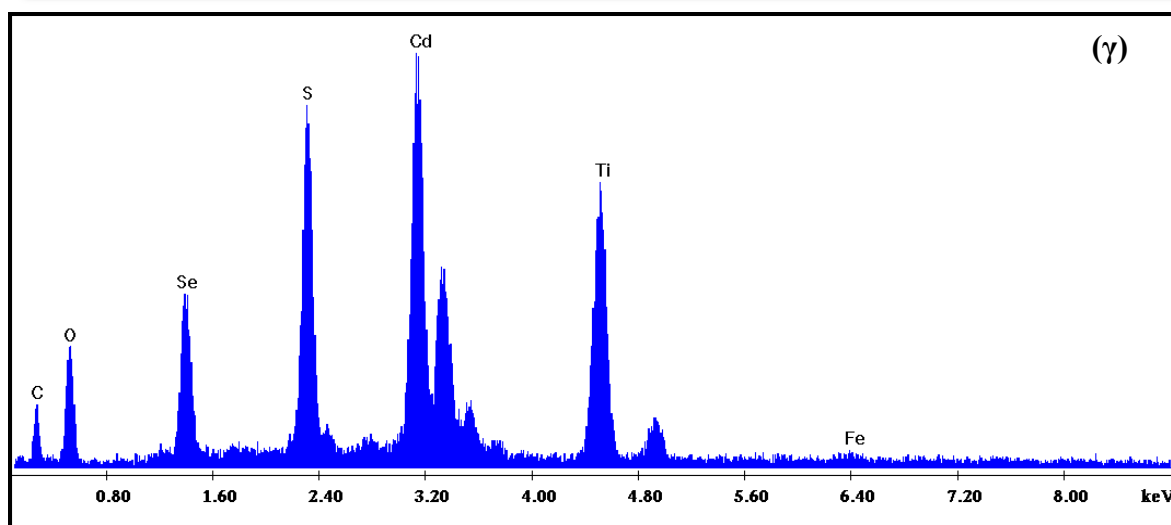
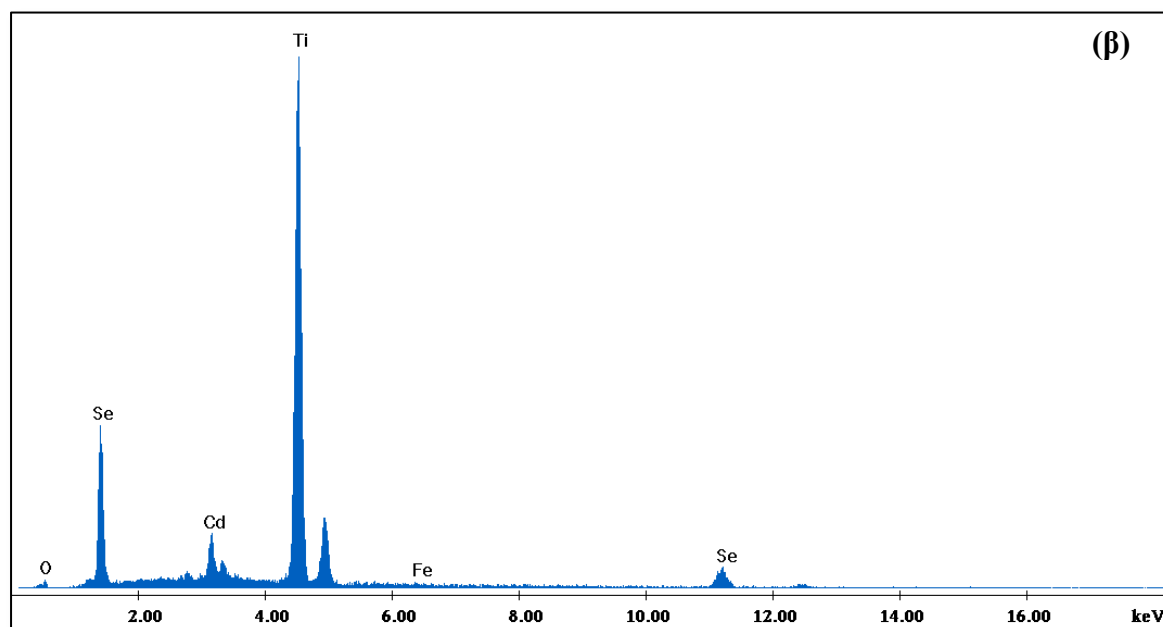
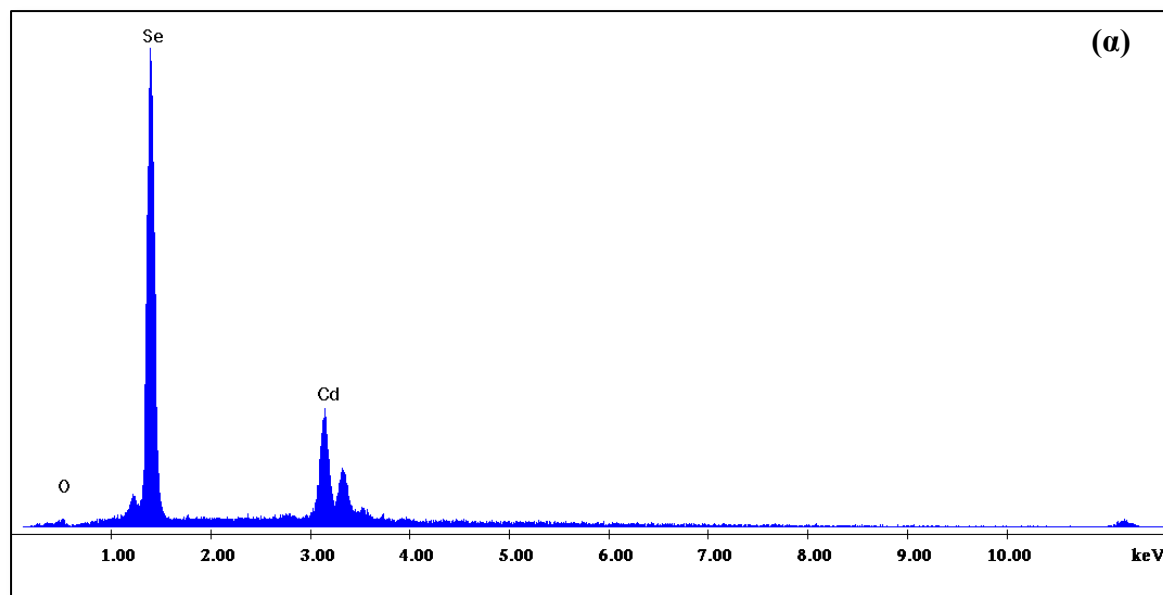




Σχήμα ΠΙΙ.15: Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια α) διπλού-D.C. β) διπλού-P.C. και γ) τριπλού-D.C. υβριδικού συστήματος με βάση το CdSe και το μείγμα NMPC[60/70]Fc.



Σχήμα III.14: Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια α) διπλού-D.C. β) διπλού-P.C. και γ) τριπλού-D.C. υβριδικού συστήματος με βάση το CdSe και Fe.



Σχήμα ΠΙΙ.15: Φάσματα EDS full frame ανάλυσης στην επιφάνεια α) διπλού-D.C. β) διπλού-P.C. και γ) τριπλού-D.C. υβριδικού συστήματος με βάση το CdSe και FcCHO.