



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

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ (ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ – ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ) ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Μυλωνάκου - Κουφουδάκη Κάρμεν

Πτυχιούχος Χημικός ΕΚΠΑ

Επίβλεψη: Στυλιανός Χαμηλάκης, Καθηγητής ΕΜΠ

ΕΜΠ – ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2023



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

DEVELOPMENT OF NEW HYBRID (INORGANIC – ORGANIC) SEMICONDUCTIVE SYSTEMS

DOCTORAL THESIS

Milonakou - Koufoudaki Karmen

Chemist of NKUA

Supervision: Stylianos Hamilakis, Professor at NTUA

NTUA – NOVEMBER 2023

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

ΧΑΜΗΛΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

ΚΟΛΛΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΛΟΪΖΟΣ ΖΑΦΕΙΡΙΟΣ, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

ΧΑΜΗΛΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

ΚΟΛΛΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΛΟΪΖΟΣ ΖΑΦΕΙΡΙΟΣ, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

ΔΕΤΣΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΚΟΡΔΑΤΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, Καθηγητής 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 γνωμών του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

Στο υπέροχο κορίτσι μου

&

Στον εκπληκτικό μπαμπά της

Πρόλογος

Καταρχάς, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στα μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής μου Επιτροπής και της ερευνητικής μου ομάδας, συνολικά, που από την πρώτη στιγμή με αγκάλιασαν, ο καθένας με το δικό του μοναδικό τρόπο, ως μαθήτριά, συνάδελφο και φίλη, και μοιράστηκαν απλόχερα μαζί μου την εμπειρία και τις γνώσεις τους. Είναι γεγονός ότι η εκπόνηση και η ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την συλλογική συμβολή και προσπάθεια όλων τους.

Το πιο θερμό μου ευχαριστώ το οφείλω δικαιωματικά στον επιβλέποντά μου, κ. Στυλιανό Χαμηλάκη, Καθηγητή ΕΜΠ, για την αφοσιωμένη καθοδήγησή του όλα αυτά τα χρόνια, αλλά και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με την ακαδημαϊκή έρευνα, αναθέτοντάς μου την παρούσα εργασία. Είμαι ιδιαίτερα ευγνώμων, όχι μόνο για τις πολύτιμες συμβουλές του σε θέματα οργανικής χημείας, αλλά και για την εμπιστοσύνη του στο πρόσωπό μου και το βαθμό ελευθερίας που μου έδωσε να πειραματιστώ και να συμβάλω στη διαμόρφωση της κατεύθυνσης της έρευνάς μας. Επίσης, τον ευχαριστώ πολύ για την υπομονή και την κατανόηση που έδειξε καθ' όλη την πορεία προς την ολοκλήρωση της διατριβής, η οποία δεν ήταν πάντοτε εύκολη για μένα.

Ταυτόχρονα, οφείλω να αναγνωρίσω την ιδιαίτερη συμβολή και τον καθοριστικό ρόλο σε αυτή την προσπάθεια της κ. Κωνσταντίνας Κόλλια, Καθηγήτριας ΕΜΠ. Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και την αγάπη μου στο πρόσωπό της, καθώς στάθηκε δίπλα μου ως πραγματική συνεπιβλέπουσα, προσφέροντάς μου αμέριστη υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής, τόσο σε επιστημονικό, όσο και σε προσωπικό επίπεδο. Αισθάνθηκα ότι ήταν πάντοτε πρόθυμη να ακούσει τις ιδέες και τις σκέψεις μου, να ενστερνιστεί τους προβληματισμούς μου και να προσφέρει απλόχερα τη βοήθεια σε οποιοδήποτε πρόβλημα αντιμετώπισα. Η κατάρτισή της στο τομέα της ηλεκτροχημείας, αλλά και η διάθεσή της να μοιραστεί μαζί μου τις γνώσεις της, μου επέτρεψαν να εμβαθύνω σε ένα επιστημονικό πεδίο κομβικό για την ανάπτυξη του θέματος της εργασίας μου. Η εκπαιδευτική της προσέγγιση και η ικανότητα της να αναπτύσσει στενές και ουσιαστικές σχέσεις με τους μαθητές της, προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς, αποτελούν για μένα παράδειγμα προς μίμηση.

Είχα, επίσης, την ευκαιρία και την τιμή να συνεργαστώ στενά με τον κ. Ζαφείριο Λοϊζο, Ομότιμο Καθηγητή ΕΜΠ και μέλος της Συμβουλευτικής Επιτροπής μου, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για τη συμπάθεια και το ενδιαφέρον του. Ο χρόνος που μου αφιέρωσε, τα οξυδερκή του σχόλια και οι ενδιαφέρουσες επιστημονικές συζητήσεις που είχαμε με βοήθησαν απεριόριστα στην κατανόηση σημαντικών πτυχών της χημείας των ημιαγωγών.

Ευχαριστώ πολύ τους Καθηγητές ΕΜΠ κ. Αναστασία Δέτση, κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο, κ. Δημήτριο Μανωλάκο και κ. Απόστολο Κυρίτση για την ιδιαίτερη τιμή που μου έκαναν με την συμμετοχή τους στην Επταμελή Εξεταστική Επιτροπή.

Απευθύνω ιδιαίτερες ευχαριστίες στο ακαδημαϊκό προσωπικό του Οριζόντιου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, καθώς και των Εργαστηρίων Οργανικής και Γενικής Χημείας, για την πρόσβαση που μου παρείχαν στην απαραίτητη εργαστηριακή υποδομή και την πρακτική βοήθειά τους. Ευχαριστώ, επίσης, τις συναδέλφους και φίλες, πλέον διδάκτορες, Χριστίνα Μυζήθρα και Μαρία-Μυρτώ Δαρδαβίλα για τις ενδιαφέρουσες συζητήσεις που κάναμε, την ενσυναίσθηση και την βοήθειά τους, ειδικά στα πρώτα μου βήματα. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φοιτητές, προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς, με τους οποίους συνεργάστηκα, κατά την εκπόνηση των διπλωματικών και μεταπτυχιακών εργασιών τους. Θεωρώ ότι η επαφή μου με όλους αυτούς τους ανθρώπους με έκαναν καλύτερη ως επιστήμονα και ως άνθρωπο.

Στο σημείο αυτό θέλω να ευχαριστήσω από τα βάθη της ψυχής μου την κ. Ζαμπία Κατσανεβάκη, μέλος ΕΔΙΠ του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας του ΕΜΠ και καρδιακή μου φίλη, για την απεριόριστη στήριξη και την αγάπη της, όλα τα τελευταία χρόνια. Θα είμαι για πάντα ευγνώμον που, κατά τη διάρκεια του διδακτορικού μου, μου δόθηκε η

ευκαιρία να γνωρίσω έναν τόσο υπέροχο άνθρωπο, να δουλέψω δίπλα του και να εκτιμήσω το σύστημα αξιών του, το ήθος και την ευγένεια του χαρακτήρα του. Η Ζαμπία αποτέλεσε για μένα καθημερινό σύντροφο στο εργαστήριο και είναι αδύνατο να απαριθμήσω τις φορές που χρειάστηκα την πρακτική, τεχνική και θεωρητική συμβολή της. Πάνω απ' όλα, όμως, με βοήθησε να πιστέψω στις ικανότητές μου και ήταν καταλυτικός παράγοντας στο να μπορέσω να ολοκληρώσω αυτή την προσπάθεια. Η στήριξή της μπορεί να συγκριθεί μόνο με αυτή της οικογένειάς μου και των πιο στενών μου φίλων.

Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, Δημήτρη και Ειρήνη, για την ενθάρρυνσή τους, στον άντρα μου, Αντώνη, για την υπομονή και την επιμονή του να είναι δίπλα μου σε όλες τις στιγμές που το χρειάστηκα, και φυσικά στην κόρη μου, Αριάδνη, για το χαμόγελό και την τρυφερότητά της. Σας αγαπώ και σας ευχαριστώ όλους για την ατελείωτη υποστήριξη και την ανοχή σας σε αυτή την περίοδο της ζωής μου.

Τέλος, ευχαριστώ τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας (ΕΛΚΕ) του ΕΜΠ για την οικονομική υποστήριξη μέσω χορήγησης υποτροφίας (Μάρτιος 2015-Φεβρουάριος 2019), η οποία επέτρεψε την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Κάρμεν Μυλωνάκου-Κουφουδάκη,
Αθήνα, Νοέμβριος 2023

Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως αντικείμενο την ανάπτυξη, δηλαδή τον πρωτότυπο σχεδιασμό, τη σύνθεση και τον αναλυτικό χαρακτηρισμό, νέων υβριδικών (ανόργανων - οργανικών) ημιαγωγικών συστημάτων, στηριγμένων σε χαλκογενίδια μετάλλων και επιλεγμένες οργανικές ενώσεις. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς και στην εκτίμηση της ικανότητας φωτο-μετατροπής των λαμβανόμενων προϊόντων, λόγω των προοπτικών χρήσης τους σε ηλιακά στοιχεία και, ευρύτερα, σε εφαρμογές οπτοηλεκτρονικής.

Πιο συγκεκριμένα, το ανόργανο μέρος των υβριδικών ημιαγωγών που συντίθενται συνιστούν πολυκρυσταλλικά λεπτά υμένα της γενικής μορφής $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 1$ και $0 \leq y < 1$), τα οποία αναπτύσσονται επί υποστρωμάτων τιτανίου, μέσω ποτενσιοστατικής καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης (electrodeposition, ED) των ανάλογων πρόδρομων ηλεκτρενεργών ειδών Cd(II), Zn(II), Te(IV) και Se(IV) από όξινα υδατικά διαλύματα υψηλών θερμοκρασιών. Ως οργανικό μέρος αξιοποιούνται ενώσεις δύο διαφορετικών κατηγοριών: τα μεταλλοκένια *φερροκένιο (Fc)*, *χρωμοκένιο (Cc)* και *νικελοκένιο (Nc)* και τα φυσικά/ημισυνθετικά προϊόντα *χλωροφύλλη α (Ch1a)*, *χλωροφύλλη β (Ch1a)*, *β-καροτένιο (Crt)*, *ανθοκυανίνες (ANCs)* και *χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου (CCN)*, τα οποία -πλην της CCN που είναι εμπορικής προέλευσης- εκχυλίζονται για τους σκοπούς της εργασίας από κοινές φυτικές πρώτες ύλες (σπανάκι, κόκκινο λάχανο). Για τον σχηματισμό των υβριδικών συστημάτων χρησιμοποιούνται και συγκρίνονται δύο μέθοδοι: αυτή της *ηλεκτρο-συναπόθεσης* (electro-codposition, ECD), κατά την οποία τα επιθυμητά είδη ενσωματώνονται σε ένα ενιαίο υμένιο/μονόστρωμα (single-layer, SL) σε ένα μόνο στάδιο (one-step method), και αυτή της *εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων* (multi-layer deposition, MLD), όπου δημιουργούνται δομές δύο (double-layered, DL) ή τριών (three-layered) στρωμάτων τύπου "σάντουιτς" ("sandwich" type, SDW) με συνδυασμό των τεχνικών της ηλεκτροχημικής σύνθεσης (ανόργανο μέρος) και της επίστρωσης περιστροφής -spin coating- (οργανικό μέρος) σε διαδοχικά στάδια (multistep method).

Όλα τα ημιαγωγικά συστήματα που αναπτύσσονται, τόσο τα ανόργανα, όσο και τα υβριδικά, χαρακτηρίζονται πλήρως αναφορικά με την μικροδομή τους μέσω *περίθλασης ακτίνων-X* (X-Ray Diffraction, XRD), οπότε εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με την υιοθετούμενη κρυσταλλική δομή και προσανατολισμό, ενώ υπολογίζονται σημαντικοί παράμετροι, όπως το φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (average crystallite size), η πλεγματική απόσταση (interplanar spacing) κ.α. Επίσης, κατά την παρατήρηση σε κατάλληλα εξοπλισμένο *ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης* (Scanning Electron Microscope, SEM) γίνεται μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας, καθώς και προσδιορισμός της στοιχειακής σύστασης των αποθεμάτων μέσω *ανάλυσης ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X* (Energy Dispersive X-ray Analysis, EDAX). Το ενεργειακό διάκενο των ημιαγωγών (energy band gap, E_g) εκτιμάται από τα δεδομένα *φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης* (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS), τόσο μέσω άμεσης γραφικής επεξεργασίας των λαμβανόμενων φασμάτων (%Reflectance vs. λ), όσο και των ανάλογων τροποποιημένων διαγραμμάτων $T_{auc} ([F(R) \cdot h\nu]^2 \text{ vs. } h\nu)$ που χαράσσονται σύμφωνα με την μέθοδο Kubelka-Munk (K-M). Τέλος, όλα τα ημιαγωγικά συστήματα μελετώνται ως στατικά φωτο-ενεργά ηλεκτρόδια εργασίας εντός *φωτοηλεκτροχημικού κελιού* (photoelectrochemical cell, PEC) σε επαφή με διάλυμα πολυσουλφιδίου S^{2-}/S_x^{2-} (sodium polysulfide, SPS), υπό συνθήκες σκότους και υπό σταθερό φωτισμό ενός "πλήρους" ήλιου ($1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$), οπότε παρατηρείται η εμφάνιση φωτορεύματος, πάντοτε ανοδικού, συμβατού με εκδήλωση αγωγιμότητας τύπου n. Από τις λαμβανόμενες χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης $J-V$, εξάγονται οι ηλεκτρονικοί παράμετροι *πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης* (short-circuit current, J_{sc}), *τάση ανοιχτού κυκλώματος* (open-circuit voltage, V_{oc}), *φωτοηλεκτροχημική απόδοση* (photoelectro-

chemical efficiency, η) και συντελεστής πλήρωσης (fill factor, FF), καθώς και ποιοτικά συμπεράσματα.

Το κείμενο της διδακτορικής διατριβής χωρίζεται σε βασικά τμήματα (Ενότητες I έως IV). Οι Ενότητες I και II αφορούν στη μελέτη ανόργανων και υβριδικών ημιαγωγών, αντίστοιχα, και αμφότερες περιλαμβάνουν ένα ανάλογο θεωρητικό και πειραματικό μέρος. Αναλυτικότερα, στα Κεφάλαια I.1 και I.2 γίνεται εισαγωγή σε κομβικές έννοιες που σχετίζονται με το επιστημονικό πεδίο των ημιαγωγών και της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας, δίνονται πληροφορίες αναφορικά με τα διμερή και μικτά χαλκογενίδια που μελετώνται στο πλαίσιο της εργασίας και περιγράφονται οι αξιοποιούμενες τεχνικές παρασκευής και χαρακτηρισμού τους. Στο Κεφάλαιο I.3 (πειραματικό μέρος Ενότητας I) περιγράφεται αναλυτικά η ηλεκτρολυτική σύνθεση λεπτών υμενίων των δυαδικών ημιαγωγών CdSe και ZnSe, καθώς και των συστημάτων υποκατάστασης $Zn_xCd_{1-x}Se$ (ZnCdSe) και $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ (ZnCdTeSe), και οροθετούνται οι ιδιότητές τους, προκειμένου να λειτουργήσουν ως σύστημα αναφοράς κατά την μελέτη των ανάλογων υβριδικών ημιαγωγών. Σημειώνεται οι ανωτέρω ημιαγωγοί μεταβλητής σύστασης (ZnCdSe, ZnCdTeSe) εξετάζονται ως εναλλακτικά συστήματα μειωμένης τοξικότητας σε σχέση με τον “συμβατικό” ημιαγωγό CdSe, τα οποία διαθέτουν το πρόσθετο πλεονέκτημα της δυνατότητας προσαρμογής των ιδιοτήτων τους (tailoring), μέσω ελέγχου της στοιχειομετρίας (x,y). Η αναφορά σε ηλεκτροαποθέματα ZnSe είναι περιορισμένη, εξαιτίας της ελαττωμένης φωτοαπόκρισης που παρουσιάζουν. Εν αντιθέσει, δίνεται βάρος στο προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών απόθεσης των μικτών ημιαγωγών και στην εξάρτηση των ιδιοτήτων και της φωτοηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς από την σύσταση.

Στο πρώτο κεφάλαιο (II.1) της δεύτερης ενότητας γίνεται γενική εισαγωγή στα υβριδικά συστήματα, αλλά και στις πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό τους στην παρούσα έρευνα. Ακολουθεί παράθεση των δεδομένων που αφορούν στη μελέτη (ανόργανων-οργανικών) υβριδικών συστημάτων με μεταλλοκένια (Κεφάλαιο II.2) και με φυσικές/ημισυνθετικές χρωστικές ενώσεις (Κεφάλαιο II.3), συμπεριλαμβανομένων των μεθόδων εξαγωγής, διαχωρισμού, καθαρισμού και ταυτοποίησης των φυσικών προϊόντων από τις πηγές απομόνωσής τους. Στην πράξη, η επιτυχής σύνθεση επαρκώς σταθερών και φωτοαγωγίμων υβριδίων περιορίζεται στην χρήση των ημιαγωγών CdSe και ZnCdSe, λόγω εγγενών προβλημάτων που εντοπίζονται κατά τη σύνθεση συστημάτων του τετραμερούς ZnCdTeSe (αναλύονται). Επίσης, η βέλτιστη τεχνική ενσωμάτωσης του οργανικού μέρους στο υβριδικό σύστημα (MLD vs. ECD), καθώς και η επίδρασή της εκάστοτε οργανικής ένωσης στην συμπεριφορά του συνόλου, εξαρτώνται από τις ιδιαίτερες ιδιότητές της, διαπιστώνονται πειραματικά και εξετάζονται κατά περίπτωση.

Η εισαγωγή φυσικών/ημισυνθετικών χρωστικών ως οργανικό μέρος σε υβριδικά συστήματα αξιολογείται ως ιδιαίτερως ελπιδοφόρα προς παραλαβή ημιαγωγών με ενισχυμένη φωτοαπόκριση. Βάσει των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων, ιδιαίτερως σημαντική κρίνεται η επιτυχής σύνθεση των δομών τριών στρωμάτων του ZnCdSe με β -καροτένιο (ZnCdSe-Crt-ZnCdSe) και χλωροφύλλη α (ZnCdSe-Chl α -ZnCdSe), για τις οποίες καταγράφεται αύξηση της απόδοσης φωτο-μετατροπής μεγαλύτερη του +200% και +460%, αντίστοιχα, σε σχέση με τα ανόργανα υμένα. Επίσης, πολύ θετικά είναι και τα δεδομένα που λαμβάνονται από την σύνθεση συναποθεμάτων του ZnCdSe με ανθοκυανίνες (ZnCdSe/ANCs) και χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου (ZnCdSe/CCN), στα οποία η απόδοση αυξάνεται κατά +225% και +185%, αντίστοιχα. Αναφορικά με τον διμερή ημιαγωγό, υψηλή απόδοση επιτυγχάνεται σε συναποθέματα CdSe/CCN (+445%) και σε συστήματα SDW της μορφής CdSe-Fc-CdSe (+235%). Είναι σημαντικό το γεγονός ότι, οι βέλτιστες επιδόσεις επιτυγχάνονται με χρήση φυσικών/ημισυνθετικών ενώσεις οι οποίες είναι απόλυτα ασφαλείς, μη τοξικές, βιοαποδομήσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον.

Στην Ενότητα III συγκεντρώνονται χρήσιμα συμπεράσματα από το σύνολο των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων (Κεφάλαιο III.1) και γίνονται προτάσεις για την αξιοποίησή

τους στο πλαίσιο περαιτέρω έρευνας (Κεφάλαιο III.2). Τέλος, η Ενότητα IV (Παραρτήματα) είναι βοηθητική και περιλαμβάνει χρήσιμα ευρετήρια, πρότυπα αναφοράς και διαγράμματα.

Abstract

Subject of the present doctoral thesis is the development, i.e., the original design, synthesis and detailed characterization, of *new hybrid (inorganic - organic) semiconductive systems*, based on metal chalcogenides and selected organic compounds. Particular emphasis is placed on the study of the photoelectrochemical behavior of the obtained products and the assessment of their photo-conversion efficiency, due to their application prospects in solar cells and optoelectronics, in general.

More specifically, the inorganic part of the synthesized hybrid semiconductors constitute polycrystalline thin films of the general $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 1$ and $0 \leq y < 1$) form, which are developed on titanium substrates via cathodic electrodeposition of the corresponding precursor electro-active species Cd(II), Zn(II), Te(IV), and Se(IV) from high temperature acidic aqueous solutions, under potentiostatic conditions. Regarding the organic part, compounds of two different classes are utilized: the metallocenes *ferrocene (Fc)*, *chromocene (Cc)* and *nickelocene (Nc)* and the natural/semi-synthetic products *chlorophyll α (Chl α)*, *chlorophyll β (Chl β)*, *β -carotene (Crt)*, *anthocyanins (ANCs)* and *sodium copper chlorophyllin (CCN)*, which are extracted from common vegetable raw materials (spinach, red cabbage) for the purposes of this study -with the exception of CCN that is of commercial origin-. For the formation of the hybrid systems, two methods are used and compared: electro-codeposition (ECD), during which the desired species are incorporated simultaneously into a single-layered (SL) film (one-step method), and multi-layer deposition (MLD) that results in double-layered (DL) or three-layered/"sandwich" type (SDW) structures through consecutive steps (multistep method) of electrochemical synthesis (inorganic part) and spin coating (organic part).

All the developed semiconductive systems, both inorganic and hybrid, are fully characterized in terms of their microstructure through *X-ray Diffraction (XRD)* analysis, so conclusions are drawn regarding the adopted crystal structure and orientation and important parameters are calculated, such as apparent average crystallite size, interplanar spacing etc. Also, observation of the samples in a suitably equipped *Scanning Electron Microscope (SEM)* provides information about their surface morphology and elemental composition via *Energy Dispersive X-ray Analysis (EDAX)*. The energy band gap (E_g) of the synthesized semiconductors is estimated according to *Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)* data by graphical processing of both the obtained spectra (*%Reflectance vs. λ*), directly, and the corresponding modified Tauc plots derived from the application of Kubelka-Munk theory ($[F(R) \cdot hv]^2$ vs. hv). Finally, all semiconductive systems are studied as static photo-active working electrodes of a photoelectrochemical cell (PEC) in contact with sodium polysulfide solution (S^{2-}/S_x^{2-} , SPS) under dark conditions, as well as under constant illumination of one "full" sun ($1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$), at which point anodic photocurrent is observed, indicating n-type conductivity. From the obtained characteristic *J-V* polarization curves, the electronic parameters of *short-circuit current density (J_{sc})*, *open-circuit voltage (V_{oc})*, *photoelectrochemical efficiency (η)* and *filling factor (FF)* are calculated and qualitative conclusions are drawn.

The dissertation is divided into four main Sections (I to IV). Sections I and II deal with the study of inorganic and hybrid semiconductors, respectively, and both include a corresponding theoretical and experimental part. In more detail, Chapters I.1 and I.2, introduce key concepts related to the scientific field of semiconductors and photovoltaic technology, provide information and data regarding the binary and mixed chalcogenides studied in the context of this work and describe the synthesis and characterization techniques utilized. In Chapter I.3 (experimental part of Section I) the electrosynthesis of thin films of the binary semiconductors CdSe and ZnSe, as well as the substitution systems $Zn_xCd_{1-x}Se$ (ZnCdSe) και $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ (ZnCdTeSe), is described in detail and their properties are defined, in order to act as a reference system during the study of their

analogous hybrid semiconductors. It is important to note that the abovementioned semiconductors of variable composition (ZnCdSe, ZnCdTeSe) are studied as reduced-toxicity alternative systems to the "conventional" semiconductor CdSe, which also provide the additional advantage of property tailoring by means of stoichiometry control (x,y). Reference to ZnSe electrodeposits is limited, due to their reduced photoresponse. Instead, emphasis is placed on the determination of the optimal deposition conditions for mixed semiconductors, as well as on the dependence of their properties and photo-electrochemical behavior on composition.

The first chapter of Section II (II.1) provides a general introduction to hybrid systems, but also to the experimental techniques used for their synthesis in the present research. It is followed by the data received during the experimental study of hybrid (inorganic-organic) systems with metallocenes (Chapter II.2) and with natural/semi-synthetic dyes (Chapter II.3), including the methods applied for the extraction, separation, purification and identification of the natural products from their chosen sources. In practice, the successful synthesis of sufficiently stable and photoconductive hybrids is limited to the use of CdSe and ZnCdSe semiconductors as inorganic parts, due to inherent problems faced during the attempts to receive quaternary ZnCdTeSe hybrid systems (reviewed). Also, the optimal technique of integrating the organic part into the hybrid system (MLD vs. ECD), as well as the effect of each organic compound on the behavior of the whole, depend on its particular properties, are determined experimentally and examined on a case-by-case basis.

The introduction of natural/semi-synthetic dyes as the organic part of hybrid systems is evaluated as particularly promising in order to obtain semiconductors with enhanced photoresponse. Based on the results received, particularly important is the successful synthesis of ZnCdSe three-layered structures with β -carotene (ZnCdSe-Crt-ZnCdSe) and chlorophyll α (ZnCdSe-Chl α -ZnCdSe), for which the increase in photo-conversion efficiency is greater than +200% and +460%, respectively, in comparison to the inorganic films. Also very positive are the data obtained from the synthesis of ZnCdSe co-deposits with anthocyanins (ZnCdSe/ANCs) and sodium copper chlorophyllin (ZnCdSe/CCN), in which an increase in efficiency up to +225% and +185%, respectively, is achieved. Regarding the binary semiconductor, high efficiency is recorded in CdSe/CCN co-deposits (+445%) and in CdSe-Fc-CdSe SDW systems (+235%). It is important that optimal performance is achieved using natural/semi-synthetic compounds which are completely safe, non-toxic, biodegradable and environmentally friendly.

In Section III, useful conclusions are summarized according to the total of the obtained results (Chapter III.1) and proposals are made for their utilization in the context of further research (Chapter III.2). Finally, Section IV (Appendices) is auxiliary and includes useful indexes, reference patterns and diagrams.

Ερευνητικοί Στόχοι & Στοιχεία Καινοτομίας

I. Υπόβαθρο

Τις τελευταίες δεκαετίες η ανθρωπότητα βρίσκεται σε ένα συνεχή, όλο και πιο πιεστικό, αγώνα δρόμου που στόχο έχει την ανάπτυξη εναλλακτικών και αποδοτικών τεχνολογιών για την κάλυψη των ραγδαία αυξανόμενων ενεργειακών της αναγκών. Τόσο από άποψη οικονομικής, όσο και περιβαλλοντολογικής βιωσιμότητας, είναι πλέον δεδομένο ότι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας πρόκειται να αποτελέσουν το θεμέλιο λίθο σε αυτήν την προσπάθεια. Εξ' αυτών, η ηλιακή ενέργεια είναι μία πολλά υποσχόμενη επιλογή και, κατ' επέκταση, η φωτοβολταϊκή τεχνολογία έχει βρεθεί στο επίκεντρο των εξελίξεων, χάρη στο χαμηλό της κόστος και την πολιτική υποστήριξη που λαμβάνει σε πάρα πολλές χώρες. Έτσι, όπως είναι αναμενόμενο, μεγάλη ερευνητική προσπάθεια καταβάλλεται παγκοσμίως για την εύρεση και την ανάπτυξη πρωτοποριακών υλικών και μεθόδων για την αποτελεσματική συλλογή ενέργειας από τον ήλιο μέσω φωτοβολταϊκών στοιχείων.

Εκ των τεχνολογιών λεπτής μεμβράνης (δεύτερη γενιά ηλιακών κυττάρων) που βασίζονται σε δομές χαλκογονιδίων, τα οποία ενδιαφέρουν ιδιαίτερα στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, αυτές που είναι σήμερα αρκετά ώριμες, ώστε να εισαχθούν στην αγορά, αξιοποιούν μόνο τρία βασικά υλικά: το τελλουρίδιο του καδμίου (CdTe), τον χαλκοπυρίτη (σουλφο)σεληνίδιο του χαλκού-ινδίου-γαλλίου Cu(In,Ga)(Se,S)_2 (CIGSSe) και τον κεστερίτη (σουλφο)σεληνίδιο του χαλκού-ψευδαργύρου-κασσίτερου $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (CZTSSe). Αναφορικά με τα τρέχοντα ρεκόρ απόδοσης φωτομετατροπής τέτοιων ηλιακών συσκευών, σε επίπεδο εργαστηριακού κελιού (1 cm^2) ανέρχονται σε 22.9% και 22.1% για τα CIGSSe και CdTe, αντίστοιχα, ενώ σε επίπεδο υπομονάδας (900 cm^2) και εμπορικής μονάδας (11.979 cm^2) έχουν φτάσει τα 19.2% και 17.5%, αντίστοιχα, στην περίπτωση του CIGSSe. Δεδομένου ότι οι βιομηχανικά παραγόμενες ηλιακές μονάδες κρυσταλλικού πυριτίου επιτυγχάνουν, επί του παρόντος, αποδόσεις που κυμαίνονται μεταξύ 18% και 22% υπό τυπικές συνθήκες δοκιμής, είναι εμφανές ότι η προσπάθεια ανάπτυξης ανταγωνιστικών κυψελών πολυκρυσταλλικών χαλκογονιδίων είναι ένα προνομιακό πεδίο έρευνας και, ταυτόχρονα, ένας ρεαλιστικός στόχος. Η χρήση μικρότερης ποσότητας υλικού, οικονομικότερων και ταχύτερων τεχνικών παρασκευής, φθηνότερων, ακόμα και εύκαμπτων, υποστρωμάτων, σε συνδυασμό με την δυνατότητα εκμετάλλευσης ενός ευρύτερου φάσματος της φωτεινής ακτινοβολίας, είναι ορισμένοι από τους βασικούς παράγοντες που υποστηρίζουν ότι τα συγκεκριμένα υλικά είναι ελπιδοφόρα για την κατασκευή ηλιακών συσκευών με ικανοποιητική σχέση κόστους/αποτελεσματικότητας και αυξημένη ευελιξία στο σχεδιασμό (μέγεθος και σχήμα), σε σχέση με συμβατικές τεχνολογίες¹⁻⁴.

Σε αυτό το γενικό πλαίσιο εντάσσεται η παρούσα εργασία, η οποία έχει ως αντικείμενο τον σχεδιασμό, σύνθεση και μελέτη νέων υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγών, στηριγμένων σε χαλκογενίδια του καδμίου και του ψευδαργύρου, με ευνοϊκές προοπτικές για χρήση, πρωτίστως, σε φωτο-ηλεκτροχημικές και φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Ταυτόχρονα, δεν αποκλείεται η δυνατότητα αξιοποίησης των παρασκευαζόμενων υλικών και σε άλλα τεχνολογικά πεδία οπτο-ηλεκτρονικής, όπου οι ημιαγωγοί διαδραματίζουν κομβικό ρόλο στην κατασκευή ηλεκτρονικών συστημάτων ανίχνευσης και ελέγχου του φωτός, ανάλογα με τις ιδιότητές τους και τις ειδικές απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής.

II. Σκοπός και καινοτομία

Οι τρεις, ενδεχομένως μεγαλύτερες, προκλήσεις κατά τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη ημιαγωγίμων συστημάτων για ενεργειακές εφαρμογές είναι i. η επίτευξη ικανοποιητικής απόδοσης μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική, ii. η διαχείριση του κόστους,

τόσο αναφορικά με τις απαιτούμενες πρώτες ύλες, όσο και με τις εφαρμοζόμενες τεχνικές, και τέλος iii. ο έλεγχος της τοξικότητας των παραγόμενων προϊόντων και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της σύνθεσης και της χρήσης τους.

Η παρούσα ερευνητική εργασία έχει ως σκοπό να συμβάλει στη βελτίωση και των τριών ανωτέρω παραμέτρων, έχοντας ως αναφορά τον δυαδικό ημιαγωγό II-VI σεληνιούχο κάδμιο (CdSe), ένα χαλκογενίδιο το οποίο μελετάται από πολλές ερευνητικές ομάδες και επί σειρά ετών αναφορικά με τις δυνατότητες αξιοποίησής του σε φωτοβολταϊκά κελιά λεπτών υμενίων, λόγω του κατάλληλου ενεργειακού διακένου του (1.7 eV, άμεσο), του υψηλού συντελεστή απορρόφησής του, της σταθερότητας και του περιορισμένου κόστους κατασκευής του.

Πιο συγκεκριμένα, ο πειραματικός σχεδιασμός, βάσει του οποίου διεξάγεται η συγκεκριμένη έρευνα, κινείται σε δύο κατευθύνσεις, προκειμένου να παραληφθούν ημιαγωγοί με διαφοροποιημένες ιδιότητες και ενισχυμένη φωτοαγωγιμότητα:

1. Τροποποίηση του προαναφερθέντος “συμβατικού” ανόργανου χαλκογενιδίου CdSe προς σχηματισμό των “συγγενών” μικτών ημιαγωγών $Zn_xCd_{1-x}Se$ και $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$, δηλαδή συστημάτων της γενικής μορφής $(Zn,Cd)(Te,Se)$. Το τριμερές σύστημα $ZnCdSe$ μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτει κατόπιν μερικής υποκατάστασης του καδμίου από ψευδάργυρο στην βάση του διμερούς ($CdSe \xrightarrow{xZn} Zn_xCd_{1-x}Se$), ενώ το τετραμερές σύστημα $ZnCdTeSe$ κατόπιν περεταίρω υποκατάστασης του σεληνίου από τελλούριο ($Zn_xCd_{1-x}Se \xrightarrow{yTe} Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$). Τα πλεονεκτήματα που απορρέουν από το σχηματισμό ημιαγωγών μεταβλητής σύστασης σχετίζονται με: i. περιορισμό της τοξικότητας, λόγω ελάττωσης της περιεκτικότητας των σχηματιζόμενων υμενίων σε Cd και Se, ii. μείωση του κόστους, μέσω χρήσης ενός οικονομικότερου και αφθονότερου μετάλλου, iii. δυνατότητα ρύθμισης των φυσικών, χημικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των προϊόντων (πχ ενεργειακό διάκενο) μέσω ελέγχου της σύστασης (x, y) και, άρα, προσαρμογής τους στις απαιτήσεις συγκεκριμένων εφαρμογών (tailoring).
2. Αξιοποίηση των ανωτέρω ανόργανων συστημάτων στην σύνθεση υβριδικών ημιαγωγών υπό την μορφή i. πολυστρωμάτων (multi-layers) ή ii. συναποθεμάτων (co-deposits), μέσω του πρωτότυπου συνδυασμού τους με κατάλληλες οργανικές ενώσεις. Ο σχηματισμός υβριδικών συστημάτων επιτρέπει την ταυτόχρονη εκμετάλλευση των θετικών χαρακτηριστικών τόσο των οργανικών, όσο και των ανόργανων υλικών, προς σχηματισμό υβριδίων βελτιστοποιημένης συμπεριφοράς. Από τη μία μεριά, οι οργανικές ενώσεις παρουσιάζουν τεράστια ποικιλομορφία, δίνουν την δυνατότητα χημικής τροποποίησης και εισαγωγής λειτουργικών ομάδων με συγκεκριμένες ιδιότητες σε ένα σύστημα, παρέχουν ένα ευρύ φάσμα απορρόφησης -διαθέτοντας μάλιστα υψηλούς συντελεστές, έως $\times 10^2$ φορές μεγαλύτερους σε σύγκριση με ανόργανους ημιαγωγούς άμεσου διακένου-, απαιτούν τη χρήση λιγότερου υλικού και, άρα, προσφέρονται για ευέλικτες κατασκευές μικρότερου βάρους και κόστους. Από την άλλη μεριά, οι ανόργανοι ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται, κατά κανόνα, από μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, διάρκεια ζωής, θερμική και χημική σταθερότητα, ενώ διαθέτουν ιδιαίτερως αυξημένη αγωγιμότητα και κινητικότητα φορέων (κατά έναν παράγοντα $\times 10^3$ - 10^4 , συγκριτικά με οργανικούς ημιαγωγούς), εξασφαλίζοντας, έτσι, αποτελεσματικό διαχωρισμό και μεταφορά φορτίου⁵. Συνεπώς, μέσω του υβριδισμού, καθίσταται δυνατή η παραλαβή προϊόντων που ενσωματώνουν, ταυτόχρονα, πολλές χρήσιμες ιδιότητες. Επίσης, κατά τον σχηματισμό υβριδικών ημιαγωγών μπορεί να εκδηλωθεί το φαινόμενο της συνέργειας, κατά το οποίο η από κοινού δράση (φωτομετατροπή) των συνδυαζόμενων χημικών ειδών είναι ισχυρότερη από αυτή που παρατηρείται, όταν οι ενώσεις εξετάζονται μεμονωμένα. Έτσι, προκύπτουν συστήματα με ιδιότητες οι οποίες απουσιάζουν ή είναι σαφώς περιορισμένες στα πρόδρομα υλικά. Τέλος, ανοίγεται ο δρόμος της πολυλειτουργικότητας, καθώς ένα μόνο υβριδικό υλικό ενδέχεται να μπορεί να

εξυπηρετήσει πολλαπλές λειτουργίες ή εφαρμογές, λόγω του συνόλου των διαφορετικών ιδιοτήτων που διαθέτει, συνδυάζοντας ηλεκτρικές, οπτικές, μηχανικές και θερμικές λειτουργίες σε ένα μόνο σύστημα.

Στην κατεύθυνση των ανωτέρω αξόνων, γίνεται προσπάθεια προσαρμογής, ως οργανικό μέρος των συντιθέμενων ημιαγωγικών συστημάτων, ορισμένων φυσικών φωτοσυλλεκτικών χρωστικών (χλωροφύλλες, ανθοκυανίνες, β-καροτένιο) και ενός, απόλυτα ασφαλούς, συγγενούς ημισυνθετικού παραγώγου (χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου). Οι ενώσεις αυτές είναι μη τοξικές, βιοαποδομήσιμες, περιβαλλοντικά φιλικές, άφθονες στη φύση και εύκολο να απομονωθούν από κοινές, οικονομικές και άμεσα διαθέσιμες πρώτες ύλες (εδώ σπανάκι και κόκκινο λάχανο), χωρίς απαίτηση εξευγενισμένου και ακριβού εργαστηριακού εξοπλισμού. Ταυτοχρόνως, διαθέτουν, εγγενώς, την ικανότητα να δεσμεύουν την φωτεινή ενέργεια και να εξυπηρετούν διεργασίες αποτελεσματικού διαχωρισμού φορτίου, ρόλους τους οποίους επιτελούν κατά τη διάρκεια της φυσικής φωτοσύνθεσης. Επομένως, η επιλογή τους γίνεται στην λογική βάση ότι, πιθανότατα, μπορούν να συμμετέχουν θετικά σε ανάλογες διαδικασίες στο πλαίσιο ενός τεχνητού συστήματος. Τα αποτελέσματα αποδεικνύονται ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, με ενίσχυση της απόδοσης φωτομετατροπής στους προκύπτοντες υβριδικούς ημιαγωγούς που προσεγγίζει ή και υπερβαίνει το +450% σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά ανόργανα υμένια, σε δομές τύπου “sandwich” του τριμερούς $Zn_xCd_{1-x}Se$ με β-καροτένιο ($ZnCdSe-Crt-ZnCdSe$), αλλά και σε μονοστρώματα του διμερούς $CdSe$ με χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου ($CdSe/CCN$). Τριπλασιασμός των αποδόσεων επιτυγχάνεται, ακόμη, για τριστρωματικά υβρίδια του τριμερούς ημιαγωγού με χλωροφύλλη α ($ZnCdSe-Crt-ZnCdSe$) και σε συναποθέματα με ανθοκυανίνες ($ZnCdSe/ANCs$).

Η ανωτέρω έρευνα αποτελεί εξέλιξη ανάλογης προσπάθειας που περιλαμβάνει την αξιοποίηση των μεταλλοκενίων φερροκένιο (Fc), χρωμοκένιο (Cc) και νικελοκένιο (Nc) ως οργανικό μέρος για το σχηματισμό υβριδικών ημιαγωγών και διεξάγεται, επίσης, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής. Είναι προφανές ότι τα μεταλλοκένια δεν διαθέτουν τα εγγενή πλεονέκτημα των φυσικών προϊόντων, αλλά αποτελούν οργανομεταλλικές ενώσεις με ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες δότη ηλεκτρονίων και, επομένως, ευνοϊκές για χρήση στα μελετώμενα συστήματα, οι οποίες είναι μάλιστα εμπορικά διαθέσιμες και εύκολα προσαρμόσιμες. Μάλιστα, στις περισσότερες περιπτώσεις, παρέχουν υβρίδια με σημαντικά ενισχυμένη ικανότητα φωτομετατροπής, που καταγράφουν τιμές απόδοσης αυξημένες έως και +235% για συστήματα τύπου “sandwich” του φερροκενίου με $CdSe$ ($CdSe-Fc-CdSe$) και +130-140% για συναποθέματα $(Zn,Cd)Se$ με χρωμοκένιο $[(Zn,Cd)Se/Cc]$. Τέλος, λεπτά υμένια με ενισχυμένο ημιαγωγικό χαρακτήρα λαμβάνονται και κατά την απόθεση των εξεταζόμενων ημιαγωγών παρουσία οξαλικού νατρίου ως πρόσθετο εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού ($\Delta\eta=+65-100\%$, αναλόγως του ημιαγωγού). Η συγκεκριμένη οργανική ένωση είναι οικονομική και εμπορικά διαθέσιμη, ενώ η χρήση της δεν θεωρείται ότι εγείρει σοβαρές περιβαλλοντολογικές ανησυχίες.

Σημειώνεται ότι, η προσπάθεια ενίσχυσης της ικανότητας φωτομετατροπής των αρχικών ανόργανων ημιαγωγών πραγματοποιείται, στην παρούσα εργασία, αποκλειστικά μέσω του υβριδισμού κατά την διάρκεια της συνθετικής διαδικασίας, με αποφυγή, δηλαδή, εισαγωγής μεταγενέστερων βημάτων θερμικής (annealing) ή χημικής (chemical etching) επεξεργασίας. Τέτοιοι μέθοδοι, αν και επιτυχημένες σε αρκετές περιπτώσεις, ενέχουν τον κίνδυνο μεγάλης αύξησης του παρασκευαστικού κόστους και χρόνου, αλλά και ενδεχόμενης αλλοίωσης των παραγόμενων προϊόντων, άρα, εδώ εξετάζεται η δυνατότητα ενίσχυσης της αποδοτικότητας χωρίς την εκτέλεσή τους. Εν αντιθέσει, δίνεται έμφαση στην αξιοποίηση απλών τεχνικών που λογίζονται ως οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον, όπως η ηλεκτροαπόθεση για την παραλαβή απλών ανόργανων αποθεμάτων και συναποθεμάτων και η επίστρωση περιστροφής (spin coating) για την δημιουργία του οργανικού υμενίου σε πολυστρωματικές δομές.

III. Προκλήσεις και ερευνητικοί στόχοι

Στο πλαίσιο της μελέτης των ανόργανων και υβριδικών ημιαγωγών της παρούσας εργασίας τίθενται οι ακόλουθοι επιμέρους στόχοι, η επίτευξη των οποίων κρίνεται ότι θα συμβάλλει θετικά στην τελική παραλαβή συστημάτων (Zn,Cd)(Te,Se) βελτιωμένης φωτοαπόκρισης και ελαττωμένης τοξικότητας:

- Διερεύνηση της επίδρασης κομβικών παραμέτρων, όπως το καθοδικό δυναμικό και η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, στη στοιχειομετρία (x, y) των μικτών ημιαγωγών $Zn_xCd_{1-x}Se$ και $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$, στην κρυστάλλωση, το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, την τάση ανάπτυξης στοιχειακών φάσεων και τη μορφολογία των αναπτυσσόμενων υμενίων.
- Διερεύνηση της εξάρτησης σημαντικών μεγεθών, όπως το ενεργειακό διάκενο, η σταθερά πλέγματος a και η φωτοβολταϊκή απόδοση η , από τη στοιχειομετρία (x, y) των μικτών ημιαγωγών $Zn_xCd_{1-x}Se$ και $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$.
- Προσδιορισμός του εύρους σύστασης που δύναται να επιτευχθεί βάσει των εφαρμοζόμενων τεχνικών (όρια τιμών x, y), καθώς και των ανώτατων ποσοστών ενσωμάτωσης Zn/Te που επιτρέπουν την παραλαβή επαρκώς συνεκτικών, σταθερών και φωτοενεργών λεπτών υμενίων $Zn_xCd_{1-x}Se$ και $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$.
- Προσδιορισμός των βέλτιστων παρασκευαστικών παραμέτρων για απλά ανόργανα λεπτά υμένα διμερών και μικτών ημιαγωγών (Zn,Cd)(Te,Se), προς εφαρμογή στην ανάπτυξη των ανάλογων υβριδικών συστημάτων και οριοθέτηση των ιδιοτήτων ενός συστήματος αναφοράς για την αξιολόγησή τους.
- Επιτυχής σύνθεση υβριδικών συστημάτων (Zn,Cd)(Te,Se) με τις επιλεγμένες οργανικές ενώσεις, είτε μέσω συναπόθεσης από το ηλεκτρολυτικό λουτρό προς παραλαβή μονοστρωμάτων (single-layers), είτε μέσω διαδοχικής εναπόθεσης δύο ή τριών στρωμάτων -με συνδυασμό των τεχνικών της ηλεκτρολυτικής σύνθεσης και της περιστροφικής επίστρωσης- προς παραλαβή πολυστρωμάτων (multi-layers).
- Προσδιορισμός της βέλτιστης μεθόδου σχηματισμού υβριδικού συστήματος για τον εκάστοτε συνδυασμό, εφόσον είναι δυνατή η παραλαβή υβριδίων και με τους δύο προαναφερθέντες τρόπους.
- Προσδιορισμός της βέλτιστης συγκέντρωσης της εκάστοτε οργανικής ένωσης εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού (στην περίπτωση συναπόθεσης) ή της βέλτιστης χρησιμοποιούμενης ποσότητας για τον σχηματισμό του οργανικού υμενίου (στην περίπτωση σχηματισμού δομής πολλαπλών στρωμάτων). Εντοπισμός πιθανών νέων ηλεκτρολυτικών δράσεων, μεταβολών και περιορισμών, οφειλόμενων στην εισαγωγή του οργανικού μέρους.
- Προσδιορισμός ορίων πάχους του τρίτου, εξωτερικού, στρώματος (χρόνου απόθεσης) σε τριστρωματικές δομές τύπου “sandwich”, όπου υπάρχει βελτιστοποίηση της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των υβριδικών συστημάτων.
- Πλήρης χαρακτηρισμός των λαμβανόμενων ανόργανων και υβριδικών συστημάτων και εντοπισμός δομικών, μορφολογικών ή/και λειτουργικών αλλαγών που επάγονται στα δεύτερα, ως συνέπεια του συνδυασμού ανόργανου και οργανικού μέρους
- Προσπάθεια ερμηνείας των εντοπιζόμενων μεταβολών σε υβριδικά συστήματα και εξαγωγής συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των οργανικών ενώσεων, όπως οι ιδιότητες δότη-δέκτη ή η ικανότητα φωτοσυλλογής, στην φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά αυτών των συστημάτων.

Στην βάση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής, έως σήμερα, έχουν προκύψει οι ακόλουθες δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά και αναρτήσεις σε εθνικό επιστημονικό συνέδριο:

1. Milonakou-Koufoudaki K, Lyros T, Mitzithra C, Hamilakis S, Kollia C, Loizos Z. Development, characterization, and study of new (Cd,Zn)Se-based hybrid semiconductive systems. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2017;47(9):1023-1033. doi:10.1007/s10800-017-1097-7
2. Milonakou-Koufoudaki K, Mitzithra C, Hamilakis S, Kollia C, Loizos Z. Natural dyes in hybrid chalcogenide multi-layer thin films. *Bulletin of Materials Science*. 2020;43(1):140. doi:10.1007/s12034-020-02123-5
3. Μυλωνάκου-Κουφουδάκη Κ, Μιτζήθρα Χ, Χαμηλάκης Σ, Κόλλια Κ, Λοΐζος Ζ. Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και μελέτη υβριδικών συστημάτων CdSe και $Zn_xCd_{1-x}Se$ με χλωροφύλλη α. 12ο ΠΕΣΧΜ, Αθήνα; 2019:MN0098.
4. Μότση Ν, Μιτζήθρα Χ, Μυλωνάκου-Κουφουδάκη Κ, Χαμηλάκης Σ, Κόλλια Κ, Λοΐζος Ζ. Ηλεκτροαπόθεση λεπτών ημιαγωγικών υμενίων παρουσία επιλεγμένων οργανικών αλάτων. 12ο ΠΕΣΧΜ, Αθήνα; 2019:MN0101.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή υποστηρίχθηκε με υποτροφία του Ειδικού Λογαριασμού Κονδυλίων Έρευνας (ΕΛΚΕ) του ΕΜΠ επί τέσσερα συναπτά έτη (Μάρτιος 2015-Φεβρουάριος 2019).

IV. Βιβλιογραφία

1. Soonmin H, Hegde SS, Ramesh K, et al. Chalcogenides-based nanomaterials for solar cells and dye sensitized solar cells. In: *Chalcogenide-Based Nanomaterials as Photocatalysts*. Elsevier; 2021:185-218. doi:10.1016/B978-0-12-820498-6.00008-1
2. Scarpulla MA, McCandless B, Phillips AB, et al. CdTe-based thin film photovoltaics: Recent advances, current challenges and future prospects. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2023;255:112289. doi:10.1016/j.solmat.2023.112289
3. Barreau N, Duche D, Ruiz CM, et al. Innovative approaches in thin-film photovoltaic cells. In: *Optical Thin Films and Coatings*. Elsevier; 2018:595-632. doi:10.1016/B978-0-08-102073-9.00016-3
4. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy - U.S. Department of Energy. Crystalline Silicon Photovoltaics Research. Published 2023. Accessed November 6, 2023. <https://www.energy.gov/eere/solar/crystalline-silicon-photovoltaics-research>
5. Forrest SR. Charge transport in organic semiconductors. In: *Organic Electronics*. Oxford University PressOxford; 2020:173. doi:10.1093/oso/9780198529729.003.0004

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	i
Περίληψη	iii
Abstract	vi
Ερευνητικοί Στόχοι & Στοιχεία Καινοτομίας	ix
Περιεχόμενα	xv

ΕΝΟΤΗΤΑ Ι

ΑΝΟΡΓΑΝΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ - ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ & ΤΕΧΝΙΚΕΣ

I.1. Από το CdSe στους ημιαγωγούς μεταβλητής σύστασης (Zn,Cd)(Se,Te)	
1. Εισαγωγή: Ημιαγωγοί και Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία	
1. Ηλιακή Ενέργεια	1
2. Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία	2
3. Ημιαγωγοί και ηλιακά κελιά	7
1. Ηλεκτρική αγωγιμότητα	7
2. Δίοδος επαφής p-n	9
3. Οπτική διέγερση και ενεργειακό διάκενο	13
2. Οι ημιαγωγοί CdSe, ZnSe, Zn _x Cd _{1-x} Se και Zn _x Cd _{1-x} Se _y Te _{1-y}	
1. Τα στοιχεία Cd, Zn, Se, Te και δυαδικές ενώσεις τους	19
2. Τα μικτά συστήματα Zn _x Cd _{1-x} Se και Zn _x Cd _{1-x} Te _y Se _{1-y}	26
3. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου	34
I.2. Τεχνικές παρασκευής και χαρακτηρισμού ημιαγωγών	
1. Ηλεκτρολυτική απόθεση ημιαγωγών	39
2. Φωτοηλεκτροχημική μελέτη ημιαγωγών - κελιά PEC	51
3. Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου - Φασματοσκοπία ανάκλασης	59
4. Κρυσταλλογραφική μελέτη – Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)	62
5. Μελέτη επιφανειακής μορφολογίας και προσδιορισμός σύστασης αποθεμάτων - Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS)	68
6. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου	72
I.3. Συστήματα αναφοράς: ανόργανα λεπτά υμένια CdSe, ZnSe, Zn_xCd_{1-x}Se και Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}	
1. Εισαγωγή: Κριτήρια επιλογής ανόργανων ημιαγωγών - Απόδοση, ευελιξία, κόστος και τοξικότητα	77

2.	Πειραματική διαδικασία	
1.	Προκατεργασία υποστρωμάτων	78
2.	Προετοιμασία πειραματικής διάταξης και ηλεκτρολυτικού λουτρού	81
3.	Καθοδική ηλεκτροαπόθεση ανόργανων λεπτών υμενίων	83
4.	Χαρακτηρισμός αποθεμάτων	90
3.	Αποτελέσματα και σχολιασμός	
1.	Ηλεκτροαπόθεση λεπτών υμενίων διμέρων ημιαγωγών	92
1.	Βολταμετρία συστημάτων Cd(II)-Se(IV) και Zn(II)-Se(IV)	92
2.	Ηλεκτροαποθέματα CdSe και ZnSe	93
2.	Ηλεκτροαπόθεση λεπτών υμενίων μικτών ημιαγωγών	104
1.	Βολταμετρία συστημάτων Zn(II)-Cd(II)-Se(IV) και Zn(II)-Cd(II)-Te(IV)-Se(IV)	104
2.	Ηλεκτροαποθέματα $Zn_xCd_{1-x}Se$	106
3.	Ηλεκτροαποθέματα $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	124
3.	Ηλεκτροαπόθεση ημιαγωγών παρουσία οργανικών προσθέτων	145
1.	Ηλεκτροαποθέματα $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ παρουσία κιτρικών ιόντων	147
2.	Ηλεκτροαποθέματα CdSe, $Zn_xCd_{1-x}Se$ και $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ παρουσία οξαλικών ιόντων	154
4.	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου	162

ΕΝΟΤΗΤΑ II

ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

II.1. Εισαγωγή στα υβριδικά (ανόργανα – οργανικά) συστήματα

1.	Βασικές έννοιες, προσεγγίσεις και κατηγοριοποιήσεις	167
2.	Υβριδικές δομές χαλκογενιδίων για ενεργειακές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές	173
3.	Πειραματικές τεχνικές σχηματισμού υβριδικών συστημάτων	175
1.	Εναπόθεση πολλαπλών στρωμάτων	175
1.	Γενικά	175
2.	Πειραματική διαδικασία	177
2.	Συναπόθεση	180
4.	Βιβλιογραφία κεφαλαίου	185

II.2. Υβριδικά συστήματα μεταλλοκενίων

1.	Μεταλλοκένια: Βασικές έννοιες, ιδιότητες και εφαρμογές	
1.	Εισαγωγή	189
2.	Ιστορική αναδρομή	190
3.	Διαμόρφωση στο χώρο και ισομέρεια	191
4.	Μοριακά τροχιακά και ηλεκτρονιακή κατανομή	193
5.	Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες	199
6.	Μέθοδοι παρασκευής, αντιδράσεις, βασικές φυσικές, χημικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες	203

7. Εφαρμογές	208
2. Πειραματικά Αποτελέσματα και σχολιασμός	
1. Χαρακτηριστικές ιδιότητες μελετώμενων μεταλλοκενίων	212
2. Υβριδικοί ημιαγωγοί (Zn,Cd)Se πολλαπλών στρωμάτων με μεταλλοκένια	216
1. Υβριδικά συστήματα της μορφής CdSe-Mc-CdSe	216
2. Υβριδικά συστήματα ZnCdSe-Mc-ZnCdSe	225
3. Υβριδικά συστήματα CdSe-Fc-ZnCdSe(/Na ₂ C ₂ O ₄)	234
3. Υβριδικά συναποθέματα (Zn,Cd)Se/Mc	245
3. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου	251

II.3. Υβριδικά συστήματα φυσικών & ημισυνθετικών προϊόντων

1. Φυσικές φωτοσυλλεκτικές χρωστικές: Βασικές έννοιες, ιδιότητες και εφαρμογές	
1. Εισαγωγή: Φωτοσύνθεση	255
2. Χλωροφύλλες και χλωροφυλλίνες	263
1. Γενικά	263
2. Φωτοδιέγερση και φάσματα απορρόφησης	266
3. Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες	270
3. Καροτενοειδή	272
1. Γενικά	272
2. Φωτοδιέγερση και φάσματα απορρόφησης	276
3. Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες	281
4. Ανθοκυανίνες	285
1. Γενικά	285
2. Φωτοδιέγερση και φάσματα απορρόφησης	288
3. Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες	291
5. Εφαρμογές: Από τη φυσική στην τεχνητή φωτοσύνθεση	294
1. Ανανεώσιμη ενέργεια, ηλιακά καύσιμα και “πράσινη” ηλεκτρονική	295
2. Επιπλέον εφαρμογές	303
2. Πηγές φυσικών χρωστικών και απομόνωση	306
3. Πειραματικά Αποτελέσματα και σχολιασμός	313
1. Παραλαβή φυσικών χρωστικών από πρώτες ύλες	313
1. Απομόνωση χλωροφύλλης α (ChIα), χλωροφύλλης β (ChIβ) και β-καροτένιου (Crt) από φύλλα σπανακιού	315
2. Απομόνωση φυσικού εκχυλίσματος ανθοκυανινών (ANCs) από κόκκινο λάχανο	320
2. Υβριδικοί ημιαγωγοί (Zn,Cd)Se πολλαπλών στρωμάτων με φυσικά προϊόντα	325
3. Συναποθέματα ημιαγωγών (Zn,Cd)Se με φυσικά και ημισυνθετικά προϊόντα	343
1. Συναποθέματα ημιαγωγών (Zn,Cd)Se με χλωροφύλλη α	343
2. Συναποθέματα ημιαγωγών (Zn,Cd)Se με χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου	349
3. Συναποθέματα ημιαγωγών (Zn,Cd)Se με ανθοκυανίνες	359
4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου	371

ΕΝΟΤΗΤΑ III

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

III.1. Συμπεράσματα

1. Συμπεράσματα αναφορικά με τη σύνθεση και μελέτη ανόργανων λεπτών υμενίων δυαδικών και μικτών χαλκογενιδίων – συστημάτων αναφοράς
 1. Γενικά 383
 2. Ιδιαιτερότητες συστημάτων μεταβλητής σύστασης 386
 3. Αξιολόγηση συστημάτων που αποτίθενται παρουσία προσθέτων 389
2. Συμπεράσματα αναφορικά με τη σύνθεση και μελέτη υβριδικών ημιαγωγών μεταλλοκενίων 390
3. Συμπεράσματα αναφορικά με τη σύνθεση και μελέτη υβριδικών ημιαγωγών φυσικών και ημισυνθετικών χρωστικών 396
4. Γενικά συμπεράσματα 402
5. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 406

III.2. Προοπτικές έρευνας

1. Προοπτικές και προτάσεις έρευνας 407
2. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 410

ΕΝΟΤΗΤΑ IV

Παράρτημα

Παράρτημα Α: Ευρετήριο Συμβόλων & Συντμήσεων

1. Ευρετήριο Συμβόλων 413
2. Ευρετήριο Συντμήσεων 415

Παράρτημα Β: Ευρετήριο Πινάκων & Εικόνων

1. Ευρετήριο Πινάκων 421
2. Ευρετήριο Εικόνων 426

Παράρτημα Γ: Πρότυπα Αναφοράς & Βοηθητικά Διαγράμματα XRD

1. Βοηθητικά Διαγράμματα XRD 437
2. Πρότυπα αναφοράς XRD 439

ΕΝΟΤΗΤΑ Ι

ΑΝΟΡΓΑΝΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ & ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Κεφάλαιο 1.1

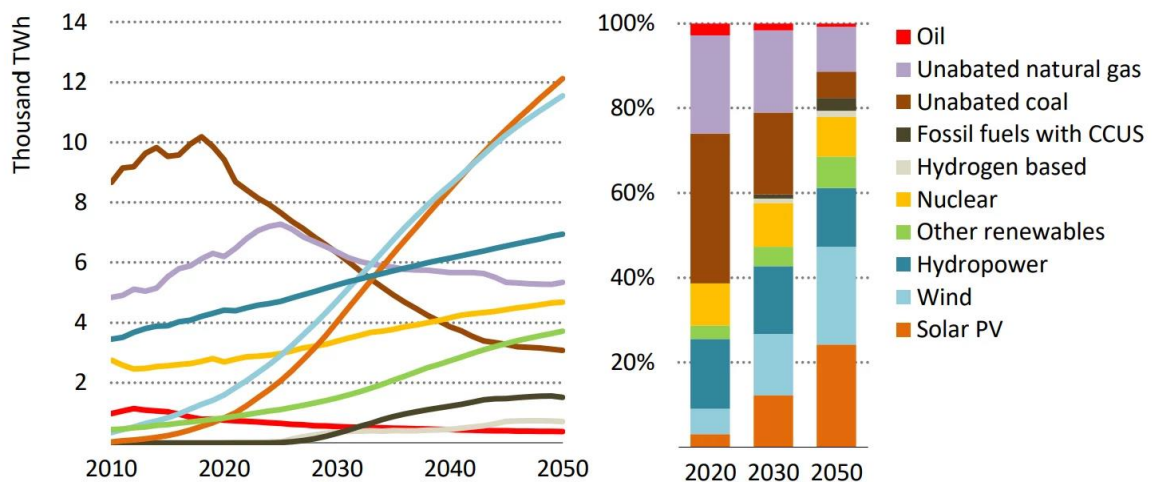
**Από το CdSe
στους ημιαγωγούς
μεταβλητής σύστασης
(Zn,Cd)(Se,Te)**

Ι.1.1. Εισαγωγή: Ημιαγωγοί και Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία

Ι.1.1.1. Ηλιακή Ενέργεια

Η αναπόφευκτη εξάντληση των ορυκτών καυσίμων σε ένα σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, σε συνδυασμό με τις σοβαρές περιβαλλοντικές και κοινωνικές ανησυχίες που επιφέρει η διευρυμένη χρήση τους, είναι οι βασικοί παράγοντες που δημιουργούν την επείγουσα ανάγκη μετάβασης σε παραγωγή ενέργειας μέσω νέων, εναλλακτικών και οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών. Λαμβάνοντας υπόψη το, ιδιαιτέρως μεγάλο, χρονοδιάγραμμα αναγέννησης για τον άνθρακα, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, καθώς και τα ποσοστά που αντιστοιχούν στην συνολική διαθέσιμη ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές στον πλανήτη (ηλιακή >99.9%, γεωθερμική 0.02% και παλιρροιακή 0.002%), οδηγούμαστε εύκολα στο συμπέρασμα ότι η ηλιακή ενέργεια είναι μία πολλά υποσχόμενη, και ενδεχομένως η μόνη, επιλογή για την κάλυψη των μακροπρόθεσμων ανθρωπίνων ενεργειακών αναγκών. Πρόκειται για μία φθηνή, καθαρή και πρακτικά άφθονη πηγή, δεδομένου ότι, επί του παρόντος, ο παγκόσμιος ρυθμός κατανάλωσης ενέργειας αντιστοιχεί μόνο στο 0.01% της ηλιακής ενέργειας που δέχεται η Γη. Περίπου 885×10^6 TWh ισχύος φτάνουν στην επιφάνεια του πλανήτη κάθε χρόνο μέσω του φωτός, ποσότητα που είναι προσεγγιστικά 3.500 φορές πολλαπλάσια εκείνης που εκτιμάται ότι θα χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο μέχρι το 2050, σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (International Energy Agency, IEA). Πρέπει, ωστόσο να λάβουμε υπόψη μας ότι, ενώ η συνολική ποσότητα ηλιακής ενέργειας που λαμβάνεται από τον Ήλιο είναι τεράστια, όταν αυτή αναχθεί σε πυκνότητα ροής φωτονίων ανά χρονική μονάδα, έχει ένα ορισμένο όριο. Συνεπώς, η ανάπτυξη πρωτοποριακών μεθόδων συσσώρευση φωτός, προς βελτιστοποίηση της συλλογής ενέργειας από τον ήλιο, είναι κομβική ^{1,2}.

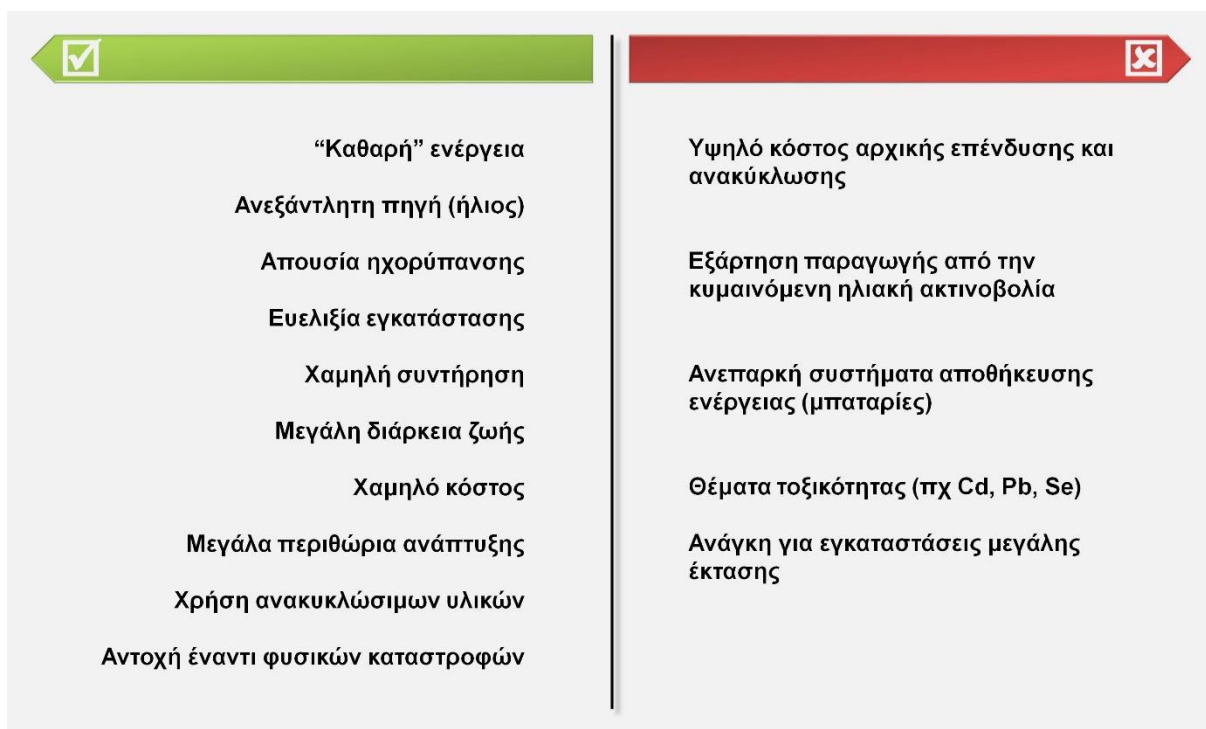
Σύμφωνα με τον IEA, τον φορέα αναφοράς σχετικά με τις παγκόσμιες ενεργειακές εξελίξεις, η ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας εκτιμάται ότι θα αυξηθεί κατά 30-40% έως το 2030 και η παραγωγή σχεδόν θα διπλασιαστεί μέσα στις επόμενες τρεις δεκαετίες (από περίπου 26.800 TWh το 2020 σε πάνω από 50.000 TWh το 2050). Το βάρος αυτής της αύξησης αναμένεται να σηκώσουν οι πηγές ενέργειας χαμηλών εκπομπών, με στόχο ο τομέας της



IEA. All rights reserved.

Εικόνα Ι.1.1. Παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ανά πηγή έως το 2050, σύμφωνα με το σενάριο στο σενάριο APC (Announced Pledges Scenario) του Διεθνούς Οργανισμού Ενέργειας (International Energy Agency, IEA). Υιοθετήθηκε από την έκθεση “Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector” ³.

ηλεκτρικής ενέργειας να φτάσει σε καθαρά μηδενικές εκπομπές, παγκοσμίως, έως το 2040. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας πρόκειται να αποτελέσουν το θεμέλιο λίθο για αυτή τη μετάβαση, καθώς, σύμφωνα με τις ανακοινωθείσες δεσμεύσεις, η επέκταση της χρήσης τους μέσα στην επόμενη δεκαετία θα είναι αρκετά γρήγορη ώστε να συμβαδίζει με την αύξηση της ζήτησης και να μειώσει την ανάγκη για ορυκτά καύσιμα. Έτσι, το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών στην παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας εκτιμάται ότι θα φτάσει σε νέα ύψη και θα ανέλθει, από σχεδόν 30% το 2020, σε περίπου 45-60% το 2030 (οπότε και υπερβαίνει αυτό των ορυκτών καυσίμων) και σε 55%-70% το 2050. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ηλιακά φωτοβολταϊκά και τα αιολικά πάρκα είναι οι τεχνολογίες που βρίσκονται στο επίκεντρο των εξελίξεων, χάρη στο χαμηλό κόστος, την ευρεία διαθεσιμότητα και την πολιτική υποστήριξη που λαμβάνουν σε περισσότερες από 130 χώρες. Σε συνδυασμό, αναμένεται ότι επαρκούν ώστε να καλύψουν σχεδόν όλη την αύξηση της ζήτησης έως το 2030, χρονικό διάστημα κατά το οποίο το ποσοστό συμμετοχής τους στην παραγωγή υπερτριπλασιάζεται, από <10% το 2020 σε σχεδόν 30% το 2030. Έτσι, μέχρι το 2050, εκτιμάται ότι θα αντιπροσωπεύουν σχεδόν το ήμισυ της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Άλλες εμπορικές τεχνολογίες (υδροηλεκτρική, γεωθερμική και βιοενέργεια) συμβάλλουν επίσης στην επέκταση των ανανεώσιμων πηγών^{3,4}. Τα προαναφερθέντα δεδομένα και εκτιμήσεις αποτυπώνονται στην **Εικόνα I.1.1**. Επίσης, στην **Εικόνα I.1.2** συγκεντρώνονται κύρια πλεονεκτήματα, αλλά και σημαντικές προκλήσεις για την σύγχρονη φωτοβολταϊκή τεχνολογία.



Εικόνα I.1.2. Πλεονεκτήματα και προκλήσεις της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας^{5,6}.

I.1.1.2. Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία

Το 1839 ένας έφηβος επιστήμονας, ο Alexandre Edmond Becquerel, ανακάλυψε ότι η έκθεση στο φως, ηλεκτροδίων που καλύπτονταν από αλογονίδια μετάλλων, όπως ο χαλκός, ο άργυρος ή ο λευκόχρυσος και ήταν βυθισμένα σε όξινο αγώγιμο διάλυμα, οδηγεί σε ενίσχυση της παρατηρούμενης διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού. Με τον τρόπο αυτό ο Γάλλος φυσικός μελέτησε για πρώτη φορά το περίφημο φωτοβολταϊκό φαινόμενο (photovoltaic effect), μέσω του οποίου καθίσταται δυνατή η απευθείας μετατροπή της

ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, και άνοιξε την πόρτα σε άλλους επιστήμονες να διερευνήσουν εις βάθος ένα νέο, εντυπωσιακό και πολυδύναμο ερευνητικό πεδίο. Σήμερα, η Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία (Photovoltaic/PV Technology), διαθέτει πλέον μία πλούσια ιστορία σχεδόν δύο αιώνων, τα βασικά σημεία της οποίας περιλαμβάνονται στην **Εικόνα I.1.3**. Στο πέρασμα αυτών των χρόνων, τα ηλιακά κελιά (αλλιώς γνωστά ως ηλιακά/φωτοβολταϊκά κύτταρα, στοιχεία ή κυψέλες, solar/photovoltaic cells, SCs/PVCs) έχουν υποστεί ταχύτερη πρόοδο και αντιπροσωπεύουν μία διαρκώς αναπτυσσόμενη και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την απευθείας, καθαρή και πράσινη μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια^{5,7}. Η εξέλιξή τους συνήθως χωρίζεται σε τρεις γενιές βάσει των υλικών και των τεχνικών που χρησιμοποιούνται για τον σχεδιασμό τους, ενώ σήμερα ερευνητές και κατασκευαστές ζητούν την εισαγωγή μίας νέας, τέταρτης γενιάς, ως περιγράφεται ακολούθως.

Τα πιο κοινά κριτήρια στην επιλογή υλικών προς χρήση σε ηλιακά κελιά είναι η υψηλή οπτική απορρόφηση και ηλεκτρική αγωγιμότητα, η αφθονία πρώτης ύλης, το χαμηλό κόστος και τοξικότητα, καθώς και ένα εύρος ενεργειακού διακένου περίπου 1-1.8 eV⁶. Η πρώτη γενιά ηλιακών κυττάρων στηρίχθηκε σε κρυσταλλικά υλικά, όπως το πυρίτιο (crystalline silicon, c-Si) και οι ημιαγωγοί III-V (GaAs), υπό την μορφή δισκίων (“γκοφρέτες”, wafers), δηλαδή μίας συμπαγούς (bulk) δομής σχετικά μεγάλου πάχους (100-500 μm, π.χ. 180-200 μm για Si wafers⁸). Τα υλικά με βάση το πυρίτιο χρησιμοποιούνται ακόμα ευρέως για εμπορικούς σκοπούς και ως σήμερα κατέχουν περίπου το 95% της βιομηχανίας φωτοβολταϊκών, λόγω πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν, όπως η αφθονία πρώτης ύλης, η μη τοξικότητα και η μεγάλη ανθεκτικότητα, καθώς και της τεχνογνωσίας που έχει με τα χρόνια κατακτηθεί. Μέχρι το 1973 χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά μονοκρυσταλλικό πυρίτιο (monocrystalline silicon, mono-Si), αλλά στη συνέχεια προτιμήθηκαν το πολυκρυσταλλικό (polycrystalline silicon, poly-Si), αλλά και το άμορφο (amorphous silicon, a-Si) πυρίτιο, καθώς οι διαδικασίες παραγωγής τους είναι λιγότερο δαπανηρές και απαιτητικές.

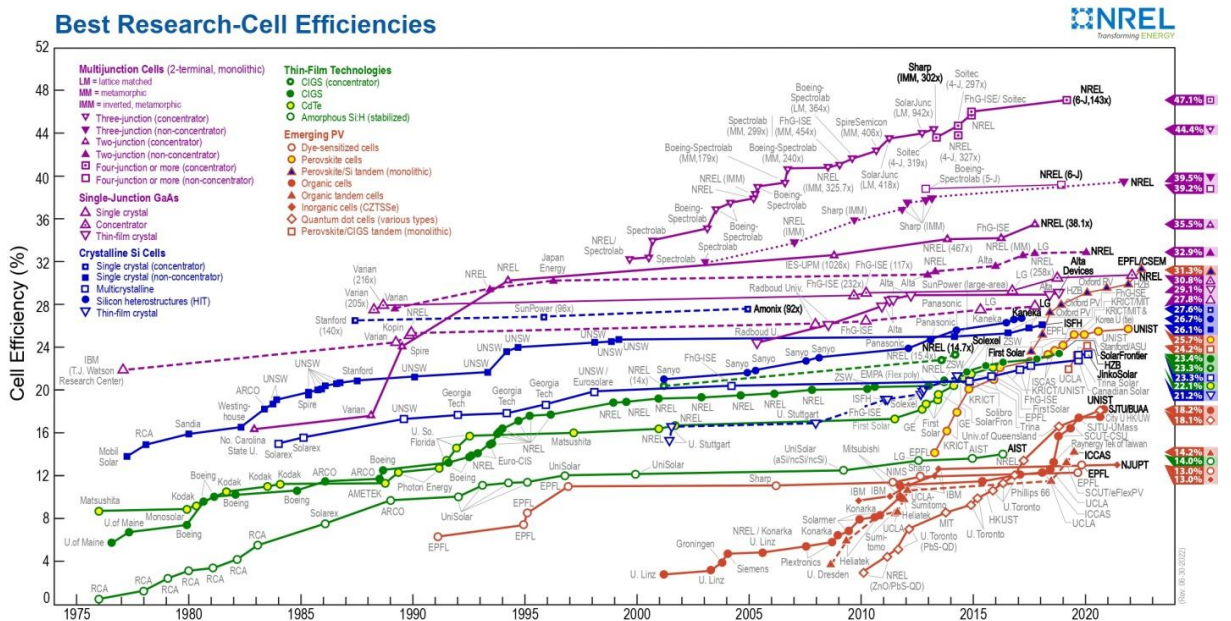
Η δεύτερη γενιά ηλιακών κελιών εισήγαγε την τεχνολογία του λεπτού υμενίου ή λεπτής μεμβράνης (thin film, TF) με πάχος από μερικά νανόμετρα (nm) έως λίγα μόνο μικρόμετρα (μm) με κυρίαρχο στόχο την ελαχιστοποίηση του κόστους, που αποτελούσε τροχοπέδη στην ανάπτυξη των στοιχείων πρώτης γενιάς. Ο σκοπός αυτός επετεύχθη, παράλληλα με την βελτίωση της ποιότητας των υλικών και άλλων παραμέτρων (μέγιστος συντελεστής απορρόφησης, μείωση βημάτων παραγωγής κτ), αλλά η απόδοση των κελιών μειώθηκε σε κάποιο βαθμό, κάτι που οδήγησε σε επέκταση του φάσματος των χρησιμοποιούμενων υλικών [a-Si, a-Si:H, c-Si, CdTe, CdS(Se), Cu(In,Ga)(Se,S)₂ ή CIGS]. Η προσπάθεια για κάλυψη του κενού που άφησαν οι τεχνολογίες δεύτερης γενιάς σχετικά με την απόδοση οδηγεί στην ανάπτυξη της τρίτης γενιάς ηλιακών κυττάρων, όπου δίνεται μεγαλύτερη έμφαση στην μελέτη και βελτιστοποίηση των μηχανισμών συλλογής και μεταφοράς φορτίου. Η εξελιγμένη αυτή τεχνολογία βασίζεται σε νέες τεχνικές και υλικά που δίνουν ένα ευρύ φάσμα επιλογών σχεδίασης σχετικά ακριβών, αλλά εξαιρετικά αποδοτικών κελιών, προκειμένου το κόστος ανά παραγόμενο watt ηλεκτρικής ισχύος να είναι μειωμένο. Εδώ εντάσσονται τα ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητης χρωστικής (DSSCs), περοβσκίτη (π.χ. MAPbI₃/MAPI, MA=[CH₃NH₃]⁺), οργανικών/πολυμερών υλικών και θερμών φορέων (hot carrier solar cells, HCSCs), συγκεντρωτικά φωτοβολταϊκά συστήματα (concentrator photovoltaics, CPV που χρησιμοποιούν κοίλα κάτοπτρα ή κυρτούς φακούς για τη συγκέντρωση του ηλιακού φωτός, σε συνδυασμό με περαιτέρω μηχανισμούς, προς αύξηση της τελικής απόδοσης, σύνθετες δομές διαδοχικών στρώσεων (tandem solar cells, TSCs) και πολλαπλών επαφών (ή πολυσυνδεδετικά ηλιακά κελιά, multi-junction solar cells, MJSCs) βασισμένες σε υλικά όπως c-Si, Ga(In)As, (Al)GaInP, Ga(In)NAs, Ge, GaSb, ημιαγώγιμα κράματα σουλφιδίων/σεληνιδίων μετάλλων π.χ. Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTS) και CIGS, διαφανή ηλιακά κελιά (Transparent solar cells, TSC) κ.ά. Πολλές από αυτές τις τεχνολογίες, ενώ βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο,

Εικόνα I.1.3. Η εξέλιξη της Φωτοβολταϊκής Τεχνολογίας^{5,7-11}.

πληρούν πλέον τα κριτήρια ώστε να είναι κατάλληλες για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Τέλος, η τέταρτη γενιά (4G solar cell technology, “inorganics-in-organics”) περιλαμβάνει ευέλικτα και ανθεκτικά υβριδικά κελιά που συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των προηγούμενων γενιών, κάνοντας χρήση καινοτόμων ανόργανων και οργανικών υλικών (π.χ. νανοσωματίδια μετάλλων και οξειδίων μετάλλων, νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο και παράγωγά τους) για την ταυτόχρονη ενίσχυση της απόδοσης και της σχέσης κόστους-οικονομικής αποδοτικότητας ^{8–10,12–20}.

Στην **Εικόνα I.1.4** δίνεται ένα διάγραμμα εξέλιξης της απόδοσης ερευνητικών κελιών για μια σειρά φωτοβολταϊκών τεχνολογιών από το 1976 έως σήμερα, που περιλαμβάνει τις υψηλότερες επιβεβαιωμένες τιμές ανά κατηγορία, σύμφωνα με τα στοιχεία του Εθνικού Εργαστηρίου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (National Renewable Energy Laboratory, NREL) του Υπουργείου Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών. Στον **Πίνακα I.1.1** καταγράφονται και αριθμητικά οι μέγιστες αποδόσεις τόσο για ηλιακά κελιά, όσο και για αντίστοιχες μονάδες πάνελ (PV module/solar panel) ²¹. Αξίζει να αναφερθεί ότι η απόδοση των φωτοβολταϊκών κυψελών c-Si έχει αυξηθεί εντυπωσιακά, από 6% κατά την ανακάλυψή τους σε 26.1%, μία τάξη μεγέθους που έχει, επίσης, προσεγγιστεί από τα ηλιακά κελιά δεύτερης γενιάς, γεγονός που ίσως οδηγήσει σε αύξηση της χρήσης τους στο άμεσο μέλλον. Οι δύο πρώτες γενιές είναι αυτές που διαθέτουν, επί του παρόντος, πρακτικές εφαρμογές στην παραγωγή ενέργειας, με τα φωτοβολταϊκά c-Si να έχουν την μερίδα του λέοντος και εμπορικά συστήματα λεπτών υμενίων, κυρίως CdTe, CIGS και υδρογονωμένου άμορφου πυριτίου (a-Si:H), να κατέχουν πολύ μικρότερο μερίδιο της αγοράς (~5%). Το 2022 τα περισσότερα εμπορικά πάνελ καταγράφουν αποδόσεις 15-20%, με τα κορυφαία εξ αυτών να φτάνουν κάτι λιγότερο από 23% ²², παρά το γεγονός ότι οι ερευνητές έχουν αναπτύξει κύτταρα με απόδοση που πλησιάζει το 50% ^{9,21,23}.

Ωστόσο, όπως είναι γνωστό, οι αποδόσεις των ερευνητικών κελιών αναδυόμενων τεχνολογιών διαφέρουν από τις επιτευξιμες τιμές πραγματικής παραγωγής, λόγω της φύσης της επεξεργασίας μεγάλης κλίμακας. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το ότι τα φωτοβολταϊκά c-Si έχουν πλέον, αποδεδειγμένα, χρόνους ζωής άνω των 25 ετών και τιμές κόστους παραγωγής ενέργειας ανά kWh που ήδη ανταγωνίζονται αυτές που διαθέτουν άλλες πηγές, όπως ο άνθρακας και το φυσικό αέριο, σε πολλές χώρες, δικαιολογεί τη



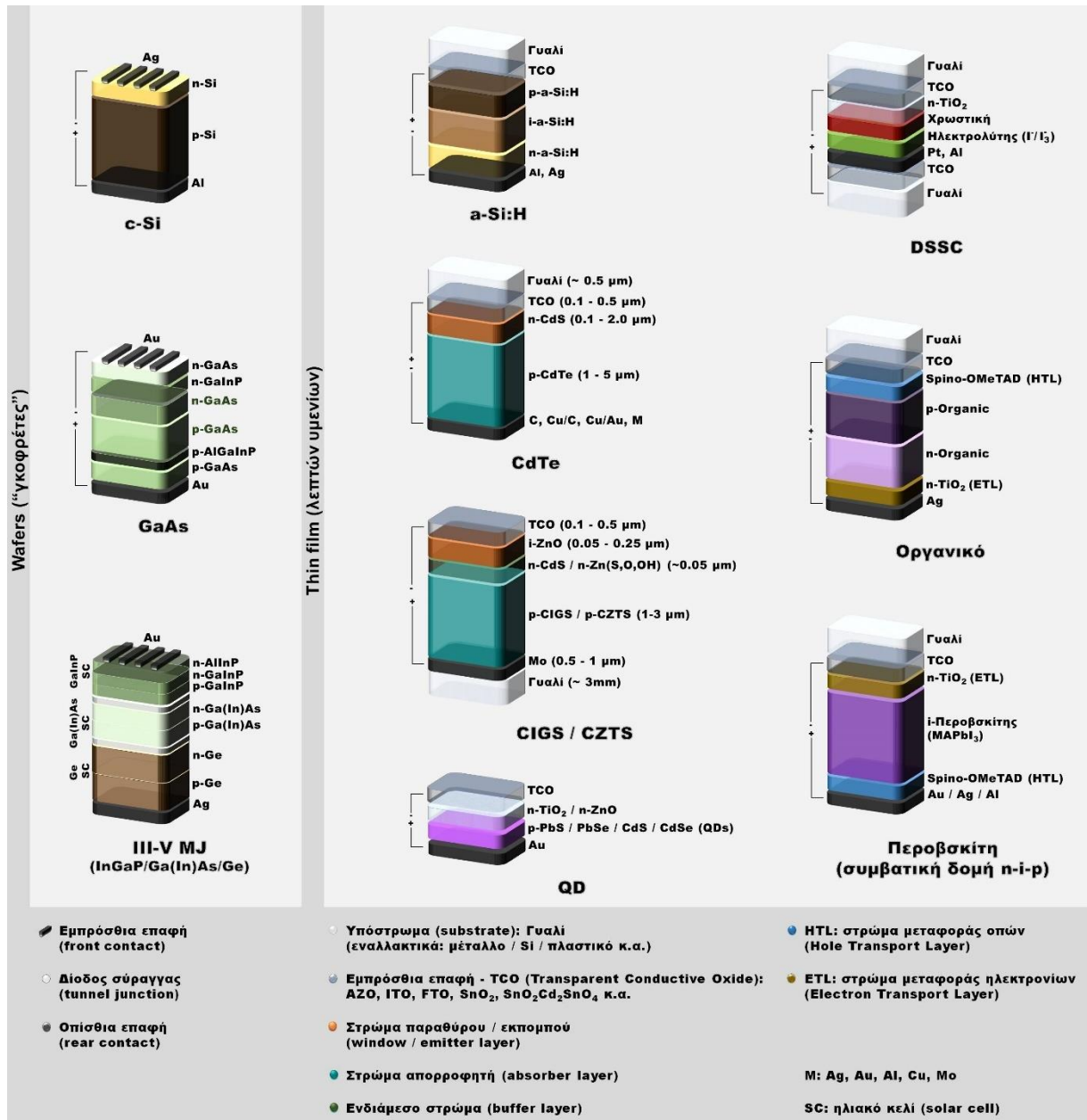
Εικόνα I.1.4. Εξέλιξη της απόδοσης ερευνητικών ηλιακών κελιών με την πάροδο του χρόνου από το 1976 έως σήμερα (τελευταία ενημέρωση 06.2022), σύμφωνα με τον οργανισμό NREL των ΗΠΑ ²¹.

Πίνακας I.1.1. Πίνακας μέγιστων επιβεβαιωμένων τιμών απόδοσης ερευνητικών ηλιακών κελιών και πάνελ ανά τεχνολογία, σύμφωνα με τον οργανισμό NREL των ΗΠΑ ^{21,23}.

	Είδος κελιού	η_{max} (%) κελί	η_{max} (%) πάνελ
MJSC	2J (CPV)	35.5	25.1
	2J	32.9	
	3J (CPV)	44.4	35.9
	3J	39.5	31.2
	$\geq 4J$ (CPV)	47.1	43.3
GaAs	CPV	30.8	21.2
c-Si	mono-Si	26.1	24.4
	mono-Si (CPV)	27.6	20.5
	poly-Si	24.4	20.4
TF	c-Si	21.2	10.4
	GaAs	29.1	25.1
	CIGS	23.4	19.6
	CdTe	22.1	19.47
	a-Si:H	14.0	
Αναδυόμενες τεχνολογίες	DSSC	13.0	10.7
	Περοβσκήτη	25.7	17.9
	Περοβσκήτη/Si (TSC)	31.3	
	Περοβσκήτη/CIGS (TSC)	24.2	
	Οργανικό	18.2	0.57
	Οργανικό (TSC)	14.2	
	CZTSSe	13.0	
QD	18.1		

διευρυμένη χρήση τους και αποτελεί πρόκληση για νέες αναδυόμενες τεχνολογίες. Σε κάθε περίπτωση, αυτές συνεχίζουν να αποτελούν σημαντικό πεδίο για το μέλλον της παραγωγής ενέργειας, καθώς έχουν τη δυνατότητα να προσφέρουν χαμηλότερες κεφαλαιουχικές δαπάνες (capex) και κόστος παραγωγής στις εταιρίες κατασκευής φωτοβολταϊκών, μέσω της απλοποίησης των διαδικασιών, της μείωσης των απαιτούμενων θερμοκρασιών και της αύξηση της αποδοτικότητας συνολικής παραγωγής. Έτσι, νέα, ευέλικτα, εύκαμπτα, ελαφρύτερα και υψηλής απόδοσης υλικά, ανθεκτικότερα στην παρουσία ακαθαρσιών και ελαττωμάτων, μπορούν να συμβάλλουν στη δημιουργία φωτοβολταϊκών συστημάτων με πλεονεκτήματα σχετικά με την ευκολία εγκατάστασης, την αντοχή, στην απόδοση, το κόστος και την αισθητική ²⁴.

Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό της εξέλιξης των φωτοβολταϊκών τεχνολογιών είναι ότι το πέρασμα των χρόνων οδηγεί από απλά υλικά δέσμησης της ηλιακής ακτινοβολίας με απαιτητικές διεργασίες παραγωγής, σε όλο και πιο σύνθετα υλικά (περοβσκήτες, QD κ.λπ.), που όμως προϋποθέτουν απλούστερη επεξεργασία. Στην **Εικόνα I.1.5** αναπαρίστανται σχηματικά βασικές δομές ηλιακών κελιών κομβικών τεχνολογιών με αναφορά σε χαρακτηριστικά υλικά που χρησιμοποιούνται ή μελετώνται σε κάθε κατηγορία. Ο κάθε τύπος ηλιακού κελιού διαθέτει τη δική του βασική αρχιτεκτονική και αρχή λειτουργίας, όμως αποτελεί κοινό παρονομαστή όλων των φωτοβολταϊκών τεχνολογιών, κλασικών και αναδυόμενων, η εκμετάλλευση των ιδιαίτερων ιδιοτήτων των ημιαγωγών, βασικές πτυχές των οποίων περιγράφονται στη συνέχεια.



Εικόνα I.1.5. Σχηματική αναπαράσταση χαρακτηριστικών δομών ηλιακών κελιών για βασικές φωτοβολταϊκές τεχνολογίες ^{13,14,17,18,20,24-35}.

I.1.1.3. Ημιαγωγοί και ηλιακά κελιά

I.1.1.3.1. Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η ερμηνεία του τρόπου με τον οποίο τα φωτοβολταϊκά συστήματα εκμεταλλεύονται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο προς μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, προϋποθέτει την κατανόηση βασικών αρχών της φυσικής των ημιαγωγών, που αποτελούν τον πυρήνα της συγκεκριμένης τεχνολογίας. Στην συγκεκριμένη παράγραφο γίνεται μία σύντομη ανασκόπηση εννοιών και ιδιοτήτων που θεωρούνται απαραίτητες στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής, ωστόσο, για μία πιο αναλυτική (και μαθηματική) περιγραφή των αντίστοιχων φαινομένων προτείνεται η εξέταση περαιτέρω πηγών, όπως τα βιβλία των Grundmann ⁷, Dugaev & Litvinov ³⁶, Köhler & Bassler (οργανικοί ημιαγωγοί) ³⁷, Kalt & Klingshirm ³⁸, Nisoli ³⁹, Balkan & Erol ⁴⁰, Ferry ⁴¹ και Bisquert ⁴².

Τα στερεά κατατάσσονται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες, σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές, ανάλογα με την (ειδική) ηλεκτρική αγωγιμότητά τους [electrical conductivity, σ σε $S \cdot m^{-1}$ ή $(\Omega \cdot m)^{-1}$], το μέγεθος που αντιπροσωπεύει την ικανότητά τους να άγουν τον ηλεκτρισμό ή, αλλιώς, να επιτρέπουν τη ροή φορέων φορτίου διαμέσου του υλικού τους. Η κατηγοριοποίηση είναι ουσιαστικά εμπειρική και οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαθέτουν μεγάλο εύρος, της τάξης των 10^{24} μονάδων για τα κρυσταλλικά στερεά, πολύ μεγαλύτερο από οποιαδήποτε άλλη φυσική ιδιότητα ⁴⁰. Ο Πίνακας I.1.2 περιλαμβάνει τιμές αγωγιμότητας χαρακτηριστικών υλικών της κάθε ομάδας, ορισμένα από τα οποία χρησιμοποιούνται και στον τομέα της ενέργειας.

Πιο συγκεκριμένα, οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών μπορούν να ρυθμιστούν μέσω εσωτερικών μετατροπών ή μεταβολών των περιβαλλοντικών συνθηκών, ώστε να επιδείξουν τόσο αγωγή όσο και μονωτική συμπεριφορά. Έτσι, αύξηση της αγωγιμότητας μπορεί να προκύψει από άνοδο της θερμοκρασίας, εξωτερική διέγερση (π.χ. οπτική ή ηλεκτρική) και εισαγωγή ελεγχόμενης ποσότητας ακαθαρσιών (dopants), δηλαδή ξένων προσμίξεων που αποτελούν δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων και κατ' επέκταση διαταράσσουν την ισορροπία της πυκνότητας φορέων του εγγενούς ημιαγωγού (αλλιώς ενδογενής, intrinsic semiconductor, τύπου i), ευνοώντας τη δημιουργία περισσεύσεως αρνητικών ή θετικών φορτίων (τύπου n και p, αντίστοιχα). Η διεργασία αυτή ονομάζεται εμπλουτισμός ή αλλιώς νόθευση του ημιαγωγού, ο οποίος αποκαλείται πλέον εξωγενής ημιαγωγός (extrinsic semiconductor) και είναι, επίσης, γνωστή με τον αγγλικό όρο doping. Το doping είναι μία κοινή πρακτική, ικανή να μεταβάλλει τις ηλεκτρικές, δομικές και οπτικές του

Πίνακας I.1.2. Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητά χαρακτηριστικών υλικών.

		σ ($S \cdot m^{-1}$)	Ref.			σ ($S \cdot m^{-1}$)	Ref.		
Αγωγοί	Ag	6.25×10^7	7,40	Αγωγοί	Pd	9.26×10^6	43		
		6.29×10^7	43		Zr	2.5×10^6	44		
	Al	6.10×10^7	44		Ορείχαλκος	1.56×10^7	43		
		3.8×10^7	40			1.61×10^7	44		
		3.77×10^7	43		Ανοξειδωτο ατσάλι	1.4×10^6	44		
	Au	3.6×10^7	7		Μπρούτζος	2.44×10^7	43		
		4.26×10^7	43		Ge	2.25	40		
		4.35×10^7	7			0.01×10^2	7		
	C (Γραφίτης)	1.10×10^5	43		Ημιαγωγοί	Si	4×10^{-4}	40	
		4.07×10^7	44				4.5×10^{-4}	7	
		Cu	5.9×10^7			40	Si:As	4×10^4	7
			5.95×10^7			45	Si:B	1.2×10^4	7
			5.62×10^7			7	GaAs	2.5×10^{-7}	40
			5.99×10^7			43		1.4×10^{-5}	7
			5.81×10^7			44	SiC	$0.05-1 \times 10^6$	43
	Fe	1.03×10^7	43		MoSi ₂	2.69×10^5	43		
		1.1×10^7	7		Γυαλί	10^{-13}	40		
	Μονωτές	Mg	2.25×10^7		44	S	10^{-14}	40	
		Mo	1.92×10^7		43	Χαλαζίας	10^{-13}	40	
		Na	2.38×10^7		44	SiO ₂	$\approx 10^{-13}$	7	
Ni		1.25×10^7	43	Al ₂ O ₃	$\approx 10^{-14}$	7			
Pb		4.84×10^6	44	H ₂ O	4×10^{-6}	7			
Pt		0.94×10^7	43	Εξάνιο	$\approx 10^{-16}$	7			
		1.02×10^7	7						

ιδιότητες των αρχικών υλικών και χρησιμοποιείται σε όλες τις εφαρμογές ημιαγωγών (κατασκευή διόδων, τρανζίστορς, θυρίστορς), συμπεριλαμβανομένων των ηλιακών κελιών. Περιπτώσεις ημιαγωγών προσμίξεων n-τύπου είναι οι Ge:As, Si:P, Si:Sb, GaP:Si, GaN:Si, GaN:Se, GaAs:Te, GaAs:Si, ZnO:Al και p-τύπου οι C:B, Si:B, Ge:Al, Si:Ga, GaP:Zn, GaN:Mg, ZnTe:Li, ZnTe:P, GaAs:C, GaAs:Be^{5,7,46}.

Ιστορικά, το πρώτο doping ημιαγωγού μπορεί να θεωρηθεί ότι πραγματοποιήθηκε το 1909, κατά την τροποποίηση CuI (p-τύπου) μέσω έκθεσής του σε οργανικά διαλύματα με διαφορετική συγκέντρωση ιωδίου, κάτι που οδηγεί σε απόκλιση από τη στοιχειομετρία της χημικά καθαρής ένωσης και επομένως σε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Πέρα από τον συμβατικό εμπλουτισμό ενός ημιαγωγού, είναι επίσης δυνατή η νόθευση με πολλαπλές (multiple) ή αμφοτερικές (amphoteric) ακαθαρσίες, οι οποίες μπορούν να λειτουργήσουν ως δέκτες ή δότες ανάλογα με τη φύση ή τη θέση τους στο κρυσταλλικό πλέγμα (πχ Au, C), η αυτο-νόθευση (autodoping) λόγω π.χ. εγγενών ελαττωμάτων ή απόκλισης από τη στοιχειομετρία και η προσθήκη ακαθαρσιών σε μεγάλη αναλογία της τάξης του 1:10.000 άτομα (high doping, τύπου n^+ ή p^+) και άλλες υποπεριπτώσεις⁷.

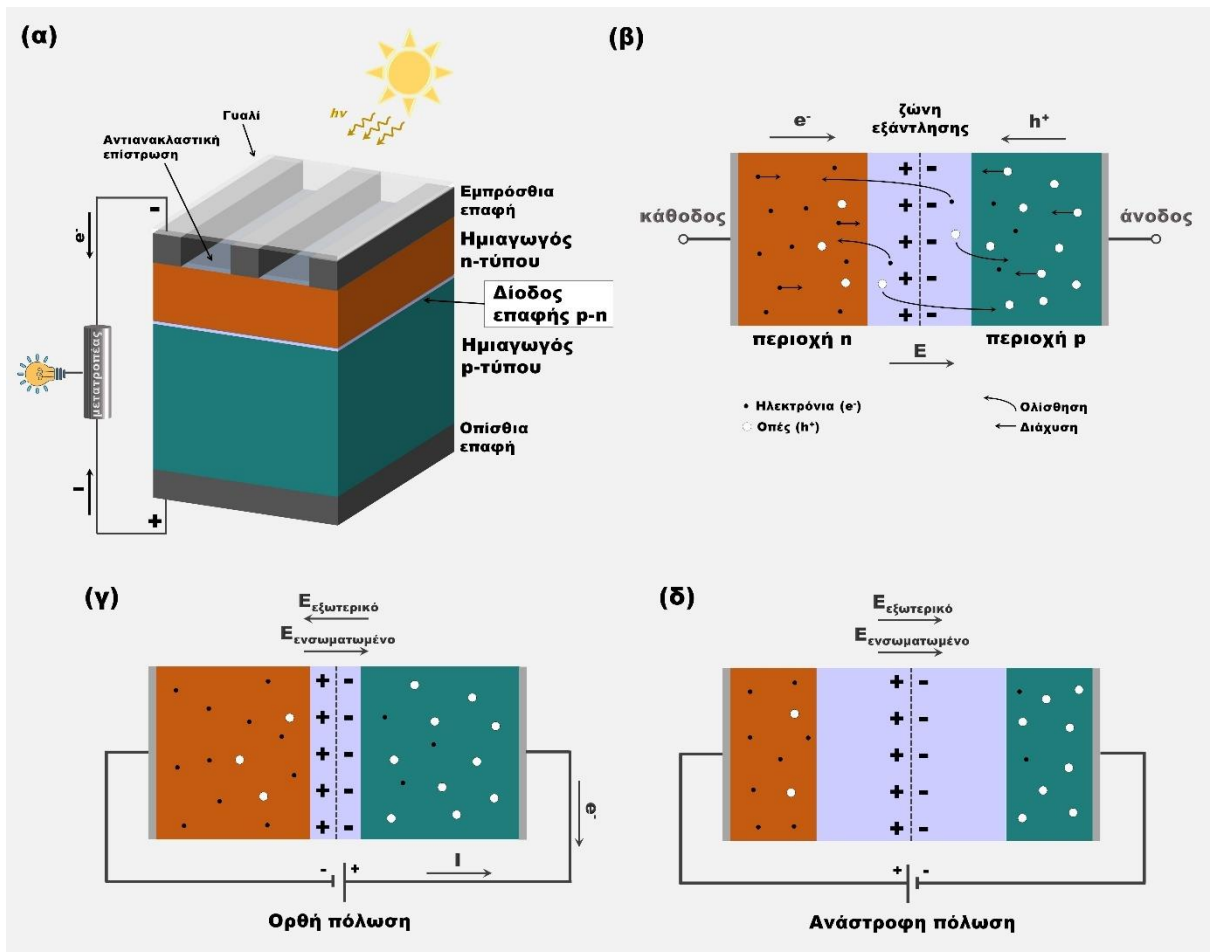
I.1.1.3.2. Δίοδος επαφής p-n

Το βασικό δομικό στοιχείο ενός ηλιακού κυττάρου είναι μία δίοδος επαφής p-n (p-n junction), δηλαδή μία τεχνητή διστρωματική δομή αποτελούμενη από δύο ηλεκτρικά ουδέτερες ημιαγωγίμες περιοχές με διαφορετική πολικότητα φορέων πλειοψηφίας (ή πλειονότητας, majority carriers), η οποία επιτρέπει την δημιουργία, κίνηση και διαχωρισμό φορτίου κατά την ακτινοβολήση⁶. Σημειώνεται ότι, ενώ, απαρχής, η φωτοβολταϊκή τεχνολογία στηρίχθηκε στις διόδους επαφής p-n, η ιδέα διατάξεων ημιαγωγών χωρίς τέτοιες διασταυρώσεις (junctionless) έχει αρχίσει να αναπτύσσεται προκειμένου να ξεπεραστούν τα θερμοδυναμικά όρια των διόδων, ωστόσο, έχουν ακόμα σοβαρά μειονεκτήματα όσον αφορά στην απόδοση φωτομετατροπής και στερούνται πρακτικών εφαρμογών⁴⁷⁻⁵².

Κατά την επαφή δύο ημιαγωγίμων υλικών τύπου n και p, τα ευκίνητα “ελεύθερα” ηλεκτρόνια (electrons, e^-) της n πλευράς που βρίσκονται σε τυχαία θερμική κίνηση, έλκονται από τους δέκτες της p πλευράς και μεταναστεύουν προς αυτήν (ρεύμα διάχυσης), αφήνοντας πίσω τους θετικά φορτισμένες οπές (holes, h^+), γεγονός το οποίο μεταφράζεται ως “κίνηση των οπών” (“ρεύμα” οπών) σε αντίθετη κατεύθυνση από αυτή των ηλεκτρονίων. Αυτή η φυσική κίνηση e^- και h^+ δημιουργεί περίσσεια θετικών φορτίων στην πλευρά τύπου n και, αντιστρόφως, περίσσεια αρνητικών φορτίων στην πλευρά τύπου p κατά μήκος της διεπαφής, τα οποία δημιουργούν ένα εσωτερικό ηλεκτροστατικό πεδίο (built-in field) που ωθεί τους φορείς σε κίνηση αντίθετη σε αυτή που προκαλείται λόγω διάχυσης (ρεύμα ολίσθησης), δηλαδή αντιστέκεται στην περαιτέρω ροή (ώθηση ευκίνητων φορέων κοντά στο πεδίο προς την περιοχή προέλευσης). Η προκύπτουσα περιοχή που στερείται ευκίνητων φορέων ονομάζεται ζώνη εξάντλησης (depletion layer/region) ή περιοχή φορτίων χώρου (space charge region) ή μεταβατική περιοχή (transition region)⁵, έχει πολύ υψηλή αντίσταση και συμπεριφέρεται σχεδόν σαν τέλειος μονωτής. Η αποκατάσταση της τελικής ισορροπίας οδηγεί σε μηδενική καθαρή ροή ηλεκτρονίων κατά μήκος της διόδου, με το αναπτυσσόμενο ηλεκτρικό δυναμικό να αποτελεί την βάση λειτουργίας διόδων, τρανζίστορς, θυρίστορς και των ηλιακών κελιών⁵³. Αυτή η διαφορά δυναμικού που παρατηρείται ακόμη και όταν η επαφή δεν είναι συνδεδεμένη σε κανένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα (μηδενικό ρεύμα), είναι γνωστή ως τάση ανοιχτού κυκλώματος, V_{oc} (open circuit voltage). Κατ’ αντιστοιχία, εάν δημιουργηθεί βραχυκύκλωμα μεταξύ των δύο ακροδεκτών των ημιαγωγών (δηλαδή υπό μηδενική τάση), τα ηλεκτρόνια θα κινηθούν μέσω του κυκλώματος από την περιοχή n προς την περιοχή p δίνοντας ρεύμα, που ονομάζεται ρεύμα βραχυκύκλωσης, I_{sc} (short circuit photocurrent)^{9,54}. Με άλλα λόγια, μία δίοδος επαφής p-n αποτελείται από δύο ακροδέκτες, μία άνοδο και μία κάθοδο, που

χωρίζονται από ένα φράγμα δυναμικού, που επιτρέπει στο ρεύμα να ρέει προς μία κατεύθυνση, ενώ εμποδίζει την αντίστροφη ροή. Στην **Εικόνα 1.1.6(β)** δίνεται σχηματική αναπαράσταση μίας διόδου επαφής p-n, όπου σημειώνεται η κίνηση των φορέων λόγω διάχυσης και επίδρασης του τοπικού ηλεκτροστατικού πεδίου.

Κατά την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου αντίθετης κατεύθυνσης ως προς το υπάρχον (ορθή πόλωση της διόδου, forward bias), δηλαδή με τον θετικό πόλο μίας πηγής στην πλευρά τύπου p και τον αρνητικό στην πλευρά τύπου n, μειώνεται η αντίσταση της περιοχής εξάντλησης και διευκολύνεται η διόδος του ρεύματος κατά μήκος αυτής. Πιο συγκεκριμένα, λόγω των απωστικών δυνάμεων που τους ασκούνται, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, δηλαδή οι φορείς πλειοψηφίας της περιοχής n, ωθούνται προς την περιοχή p και επανασυνδέονται με τις υπάρχουσες οπές, οι οποίες τους παρέχουν το απαραίτητο “μονοπάτι” κίνησης διαμέσου της περιοχής p προς τον θετικό πόλο της εξωτερικής πηγής με ταυτόχρονη πρόκληση αντίθετου “ρεύματος” οπών. Καθώς όλο και περισσότερα ηλεκτρόνια (και οπές) ρέουν στη ζώνη εξάντλησης, ο αριθμός των φορτίων της μειώνεται, προκαλώντας μείωση του εύρους της και πτώση τάσης κατά μήκος της επαφής p-n [**Εικόνα 1.1.6(γ)**]. Η σύνδεση πηγής αρνητικής τάσης στην πλευρά τύπου p και θετικής στην πλευρά τύπου n (ανάστροφη πόλωση, reverse bias) προκαλεί αντίθετη κίνηση φορέων και, δεδομένου ότι ενισχύει το υπάρχον ηλεκτρικό πεδίο, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του εύρους και της αντίστασης της ζώνης εξάντλησης, η οποία πλέον αποκτά χαρακτηριστικά μονωτή [**Εικόνα 1.1.6(δ)**]. Η αρχική ροή φορέων είναι σύντομη και διαρκεί έως ότου το αναπτυσσόμενο δυναμικό να εξισωθεί με την επιβαλλόμενη εξωτερικά τάση,



Εικόνα 1.1.6: Απλοποιημένη αναπαράσταση δομής και αρχής λειτουργίας (α) ηλιακού κελιού, (β) διόδου επαφής p-n, όπου σημειώνεται η ροή των φορέων λόγω διάχυσης και ολίσθησης, (γ) ορθή πολωμένης διόδου, (δ) ανάστροφα πολωμένης διόδου ^{5,6,12,14,53-56}.

οπότε το προκύπτον υψηλό φράγμα δυναμικού κατά μήκος της διόδου αποτρέπει την διόδο του ρεύματος διαμέσου του ημιαγωγικού υλικού και παρατηρείται μόνο ένα μικρό ανάστροφο ρεύμα που συνήθως δε λαμβάνεται υπόψη. Ωστόσο, εάν η εξωτερική τάση αυξηθεί πέρα από ένα όριο, μεγαλώνει δραστικά και προκύπτει κατάρρευση της διόδου (breakdown). Συμπερασματικά, η περιοχή εξάντλησης μπορεί να θεωρηθεί ότι λειτουργεί ως μία αντίσταση ελεγχόμενη από την εφαρμοζόμενη τάση^{53,55}.

Ειδικότερα, στην περίπτωση των ηλιακών κελιών, το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο εκδηλώνεται ως εξής: η προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία (φωτόνια) διεγείρει τα ηλεκτρόνια της διόδου, τα οποία μεταβαίνουν σε μία κατάσταση υψηλότερης ενέργειας, δημιουργώντας ζεύγη e^-h^+ . Έτσι, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια της περιοχής p διαθέτουν αρκετή ενέργεια ώστε να διασχίσουν την ζώνη εξάντλησης και να μεταβούν στην περιοχή τύπου n από την οποία έλκονται λόγω του θετικού φορτίου του τοπικού πεδίου. Κατά την σύνδεση καθόδου (ημιαγωγός n) και ανόδου (ημιαγωγός p), αυτά τα ηλεκτρόνια, καθώς και εκείνα που δημιουργούνται με απευθείας διέγερση εντός της περιοχής n , ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και επιστρέφουν από την περιοχή n πίσω στην p ($n \rightarrow p$), προκαλώντας φωτοεπαγόμενο ρεύμα αντίθετης φοράς ($p \rightarrow n$) [Εικόνα I.1.6(α)]^{5,55}.

Στην **Εικόνα I.1.7** δίνεται το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός ιδανικού ηλιακού κελιού, το οποίο διαθέτει μία πηγή που το τροφοδοτεί με ρεύμα λόγω φωτισμού, το λεγόμενο φωτόρευμα I_{ph} (photocurrent), και ελέγχεται από μία παράλληλα συνδεδεμένη διόδο, στα άκρα της οποίας εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού V . Υπό συνθήκες σκότους ($I_{ph}=0$), το ρεύμα I_d που διαρρέει την διόδο ταυτίζεται με το διερχόμενο από το κύκλωμα (κελί) ρεύμα I και συνδέεται με την τάση V , μέσω της σχέσης:

$$I = I_d = I_0 \left[e^{\frac{qV}{mkT}} - 1 \right] \quad (\text{Σχ. I.1.1})$$

όπου,

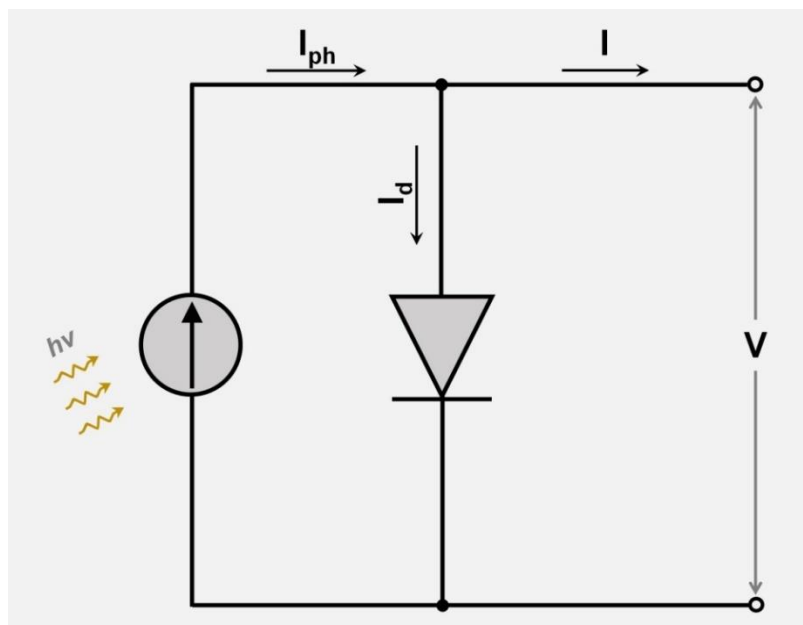
I_0 : το ανάστροφο ρεύμα της διόδου (ή ρεύμα κορεσμού ή ρεύμα σκότους)

q : το στοιχειώδες φορτίου του ηλεκτρονίου (1.6×10^{-19} C)

K : η σταθερά Boltzmann (1.38×10^{-23} J·K⁻¹)

T : η απόλυτη θερμοκρασία σε K

m : ο παράγοντας "ιδεατότητας" (ideality factor), που εκφράζει το πόσο αυστηρά μια διόδος ακολουθεί τις ιδανικές εξισώσεις (με τιμή 1 έως 5).



Εικόνα I.1.7. Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ιδανικού φωτοβολταϊκού κελιού^{5,8,25,26,54,55,57}.

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, υπό ανάστροφη πόλωση της διόδου, το παρατηρούμενο ρεύμα θα είναι πολύ μικρό, πρακτικά αμελητέο, ενώ υπό ορθή πόλωση μπορεί να λάβει μεγάλες τιμές, εφόσον ξεπεραστεί το φράγμα δυναμικού που θέτει η διόδος. Σε συνθήκες φωτισμού, από την άλλη μεριά, έχουμε παραγωγή φωτορεύματος I_{ph} και, επομένως, η συμπεριφορά του κελιού περιγράφεται πλέον από τη σχέση:

$$I = I_{ph} - I_d = I_{ph} - I_0 \left[e^{\frac{qV}{mkT}} - 1 \right] \quad (\Sigma\chi. 1.1.2)$$

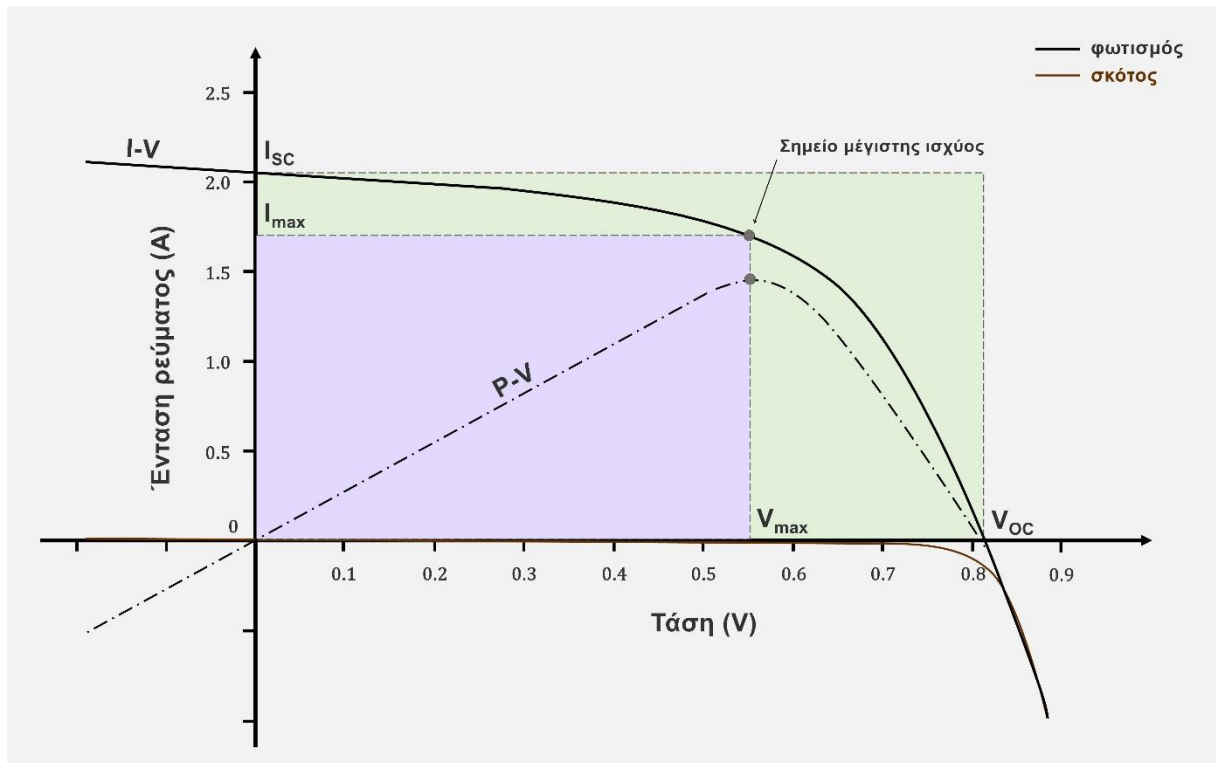
Με άλλα λόγια, η ροή “ρεύματος σκότους” (dark current) εντός της πηγής (διόδου), μειώνει το παραγόμενο φωτόρρευμα I_{ph} κατά τον παράγοντα I_d , μεταφέροντας τελικά ρεύμα I στους ακροδέκτες. Το φωτόρρευμα I_{ph} μπορεί να θεωρηθεί ως μία περίπτωση ανάστροφου ρεύματος, δεδομένου ότι τα ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο στην κάθοδο, γραμμικά αναλογικό με την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (solar irradiance, $W \cdot m^{-2}$). Σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης, επομένως, το ρεύμα παραμένει σταθερό (έως ένα όριο τάσης), ενώ, όταν δεν εφαρμόζεται εξωτερική διαφορά δυναμικού ταυτίζεται με το παραγόμενο I_{ph} , οπότε και αναφέρεται ως ρεύμα βραχυκύκλωσης, I_{sc} (short circuit photocurrent). Σταδιακή ορθή πόλωση συνεπάγεται αντιστάθμιση του φωτορεύματος από την εξωτερική πηγή, έως το σημείο όπου το ρεύμα τελικά μηδενίζεται στην χαρακτηριστική τιμή V_{oc} , το σύστημα δηλαδή ταυτίζεται με ένα ανοιχτό κύκλωμα ^{5,25,26,53,54,57,58}.

Τα παραπάνω αποτυπώνονται στις καμπύλες ρεύματος-τάσης ή καμπύλες $I-V$ ($I-V$ curves) που λαμβάνονται υπό καθορισμένες συνθήκες φωτισμού και αποτελούν βασικό χαρακτηριστικό μιας φωτοβολταϊκής συσκευής και σημαντικό εργαλείο αξιολόγησης της συμπεριφοράς και της απόδοσης των ηλιακών κελιών. Το ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} και η τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} αναγνωρίζονται ως τα χαρακτηριστικά σημεία τομής μίας καμπύλης $I-V$ με τον άξονα y και x , αντίστοιχα. Μια ιδανική διόδος θα παρείχε σταθερό ρεύμα βραχυκύκλωσης σε όλες τις τιμές τάσης έως ότου η συσκευή βρεθεί σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος, με μηδενικό ρεύμα. Η πραγματικότητα είναι διαφορετική, ωστόσο, η μορφή της καμπύλης παραμένει χαρακτηριστική, με το ρεύμα να διατηρείται σχεδόν σταθερό καθώς η τάση αυξάνεται, έως μία οριακή τιμή οπότε πέφτει απότομα, λαμβάνοντας ένα σχήμα τύπου C, όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.1.8**. Σε αυτήν φαίνεται, επίσης, πως η γραφική παράσταση της ισχύος ($P=I \cdot V$) έναντι της τάσης παρέχει την μέγιστη ισχύ P_{max} που δύναται να παράσχει το κελί, καθώς και τις αντίστοιχες τιμές I_{max} και V_{max} .

Ο λόγος της παρατηρούμενης μέγιστης ισχύος P_{max} ως προς την μέγιστη θεωρητική ισχύ, που είναι το γινόμενο του ρεύματος βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοιχτού κυκλώματος ($I_{sc} \cdot V_{oc}$) και αντιστοιχεί σε ιδανική συμπεριφορά του στοιχείου υπό τις δεδομένες συνθήκες, ονομάζεται συντελεστής πλήρωσης FF (περίπου 50-82% για τα περισσότερα ηλιακά κελιά). Χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της απόδοσης του κελιού η , που ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος εξόδου P_{max} και της συνολικής ενέργειας που λαμβάνει το κελί P_{IN} (δηλαδή το γινόμενο της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας H και του εμβαδού της επιφάνειας του στοιχείου A), σύμφωνα με τις ακόλουθες σχέσεις ^{6,25-27,54,59}:

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (\Sigma\chi. 1.1.3)$$

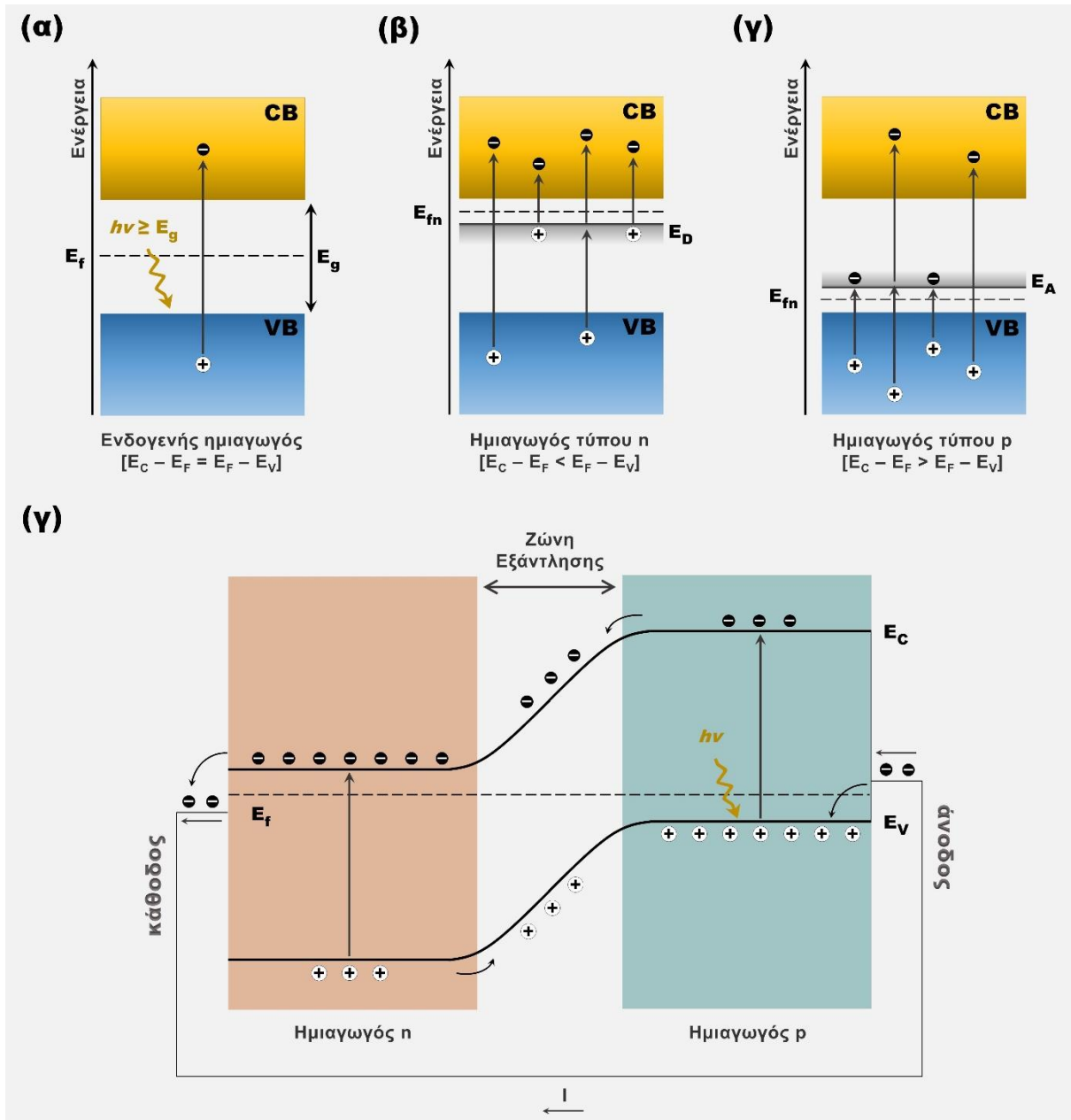
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{IN}} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{IN}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{H \cdot A} \quad (\Sigma\chi. 1.1.4).$$



Εικόνα I.1.8. Καμπύλες I-V για ηλιακή (φωτοβολταϊκή) κυψέλη υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους. Με διακεκομμένη γραμμή δίνεται η καμπύλη P-V, όπου σημειώνεται το σημείο μέγιστης ισχύος P_{max} . Τα εγγεγραμμένα παραλληλόγραμμα αντιστοιχούν στη μέγιστη παρατηρούμενη ($I_{max} \cdot V_{max}$) και θεωρητική ($I_{sc} \cdot V_{oc}$) ισχύ του στοιχείου ^{5,6,8,26,59}.

I.1.1.3.3. Οπτική διέγερση και ενεργειακό διάκενο

Στην πραγματικότητα, κατά την έκθεση ενός ηλιακού στοιχείου στο φως λαμβάνουν χώρα πολυάριθμες αλληλεπιδράσεις και μόνο ένα μικρό μέρος του ηλιακού φωτός που δέχεται το στοιχείο χρησιμοποιείται, εν τέλει, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Δεδομένου του γεγονότος ότι οι παράγοντες απωλειών είναι πολλοί (φαινόμενα ανάκλασης της ακτινοβολίας και επανασύνδεσης e^- και h^+ , απώλειες κατά την δίοδο του ρεύματος διαμέσου του κελιού, κατασκευαστικές ατέλειες κτλ) ⁶, είναι ιδιαίτερως σημαντικό να γίνεται προσπάθεια για εκμετάλλευση του μέγιστου δυνατού ποσοστού της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με χρήση υλικών που επιτρέπουν την αποτελεσματική δημιουργία φορέων φορτίου. Για την περιγραφή του φαινομένου της οπτικής διέγερσης των ημιαγωγών εισάγονται συνήθως διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών (ή ταινιών) τους, όπως αυτά που περιλαμβάνονται στην **Εικόνα I.1.9**. Σε αυτά διακρίνονται δύο κύριες, πολλαπλές, στάθμες: μία υψηλότερης ενέργειας που ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band, CB) και μία χαμηλότερης ενέργειας που ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band, VB). Οι δύο ζώνες χωρίζονται από το λεγόμενο ενεργειακό διάκενο ή χάσμα (energy bandgap, E_g), δηλαδή ένα ενεργειακό φράγμα που χαρακτηρίζεται από απουσία ενεργειακών επιπέδων και το ύψος του διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό των ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων των υλικών. Προκειμένου η ενέργεια των προσπίπτόντων φωτονίων E_γ να απορροφηθεί από τον ημιαγωγό, προκαλώντας την διέγερση των ηλεκτρονίων του από την VB (E_v) στην CB (E_c) και την δημιουργία ενός ζεύγους e^-h^+ , αυτή πρέπει να αντιστοιχεί ή να υπερβαίνει εκείνη του διακένου E_g , ικανοποιώντας την συνθήκη ⁵⁴:



Εικόνα 1.1.9: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών (α) ενδογενούς ημιαγωγού, όπου απεικονίζεται η διέγερση ενός ηλεκτρονίου (e^-) από την ζώνη σθένους (VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) με ταυτόχρονη δημιουργία θετικής οπής (h^+), (β) ημιαγωγού τύπου n και (γ) ημιαγωγού τύπου p, όπου διακρίνονται τα ενεργειακά επίπεδα της πρόσμιξης δότη (E_D) και δέκτη (E_A), αντίστοιχα, καθώς και οι μεταβολές στην ενέργεια του επιπέδου Fermi ($T=0$), (δ) διόδου επαφής p-n υπό φωτισμό, όπου παρουσιάζονται οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων στα διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα κατά την ακτινοβολή. Στην περίπτωση της επαφής, οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν το κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας και την κορυφή της ζώνης σθένους ^{8,10,20,46,54,55}.

$$E_g = E_C - E_V \leq E_\gamma = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{Σχ. 1.1.5})$$

όπου,

h : η σταθερά του Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s ή $4.136 \cdot 10^{-15}$ eV·s)

c : η ταχύτητα του φωτός ($c=2.998 \cdot 10^8$ m·s⁻¹)

ν : η συχνότητα του προσπίπτοντος φωτονίου

λ : το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτονίου

Με εισαγωγή των σταθερών στη Σχ. I.1.5 προκύπτει η ακόλουθη εύχρηστη σχέση μεταξύ του εύρους του ενεργειακού διακένου, E_g σε eV, και του μέγιστου μήκους κύματος της ακτινοβολίας που μπορεί να οδηγήσει σε διέγερση, λ_{max} σε nm, η οποία απλοποιεί τους υπολογισμούς, χρησιμοποιείται συχνά σε κβαντικά προβλήματα, αλλά και στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής ⁷:

$$E_g(eV) = \frac{1240}{\lambda_{max}(nm)} \quad (\text{Σχ. I.1.6})$$

Στην απλούστερη περίπτωση, κατά τον εμπλουτισμό ενός ημιαγωγού (doping), δημιουργείται ένα τοπικό επίπεδο ενέργειας μεταξύ VB και CB: για ημιαγωγούς τύπου n, το επίπεδο της πρόσμιξης-δότη είναι πιο κοντά στην CB, ενώ στην περίπτωση των ημιαγωγών τύπου p το επίπεδο της πρόσμιξης-δέκτη είναι πιο κοντά στην VB. Αυτή η εισαγωγή επιπλέον ενεργειακών καταστάσεων ηλεκτρονίων και οπών, αντίστοιχα, έχει ως τελικό αποτέλεσμα και στις δύο περιπτώσεις να ευνοείται η δημιουργία φορέων πλειοψηφίας, όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα I.1.9(β)&(γ)** ^{8,10}.

Αναφορικά με την περίπτωση της διόδου p-n, κατά τη δημιουργία της επαφής των δύο ημιαγωγών τα ηλεκτρόνια της VB του ημιαγωγού τύπου n κινούνται προς τις μη κατειλημμένες καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας (οπές) στη CB του ημιαγωγού τύπου p, με αποτέλεσμα τη δημιουργία της ζώνης εξάντλησης και του τοπικού ηλεκτροστατικού πεδίου που περιεγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο (**I.1.1.3.2**). Κλειδί για την ευθυγράμμιση των διαγραμμάτων των δύο τύπων ημιαγωγών είναι το επίπεδο Fermi, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα υποθετικό επίπεδο με τέτοια ενέργεια, ώστε να έχει πιθανότητα κατάληψης 50% από ένα ηλεκτρόνιο σε οποιαδήποτε δεδομένη στιγμή και υπό θερμοδυναμική ισορροπία. Αναφέρεται ως το υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο που μπορεί να καταληφθεί από τα ηλεκτρόνια ενός υλικού στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός ($T=0$ K) και βρίσκεται εντός του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού, σε ύψος σχετιζόμενο με το είδος και το επίπεδο αγωγιμότητάς του, καθώς είναι μέτρο της ενέργειας των ηλεκτρονίων που συγκρατούνται “χαλαρότερα” μέσα σε ένα στερεό ^{27,40,46,55}. Στην **Εικόνα I.1.9** παρουσιάζεται η σχετική θέση του επιπέδου Fermi ($T=0$ K) για τους διαφορετικούς τύπους ημιαγωγών (i, n, p), καθώς και η ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi των ημιαγωγών μίας επαφής p-n.

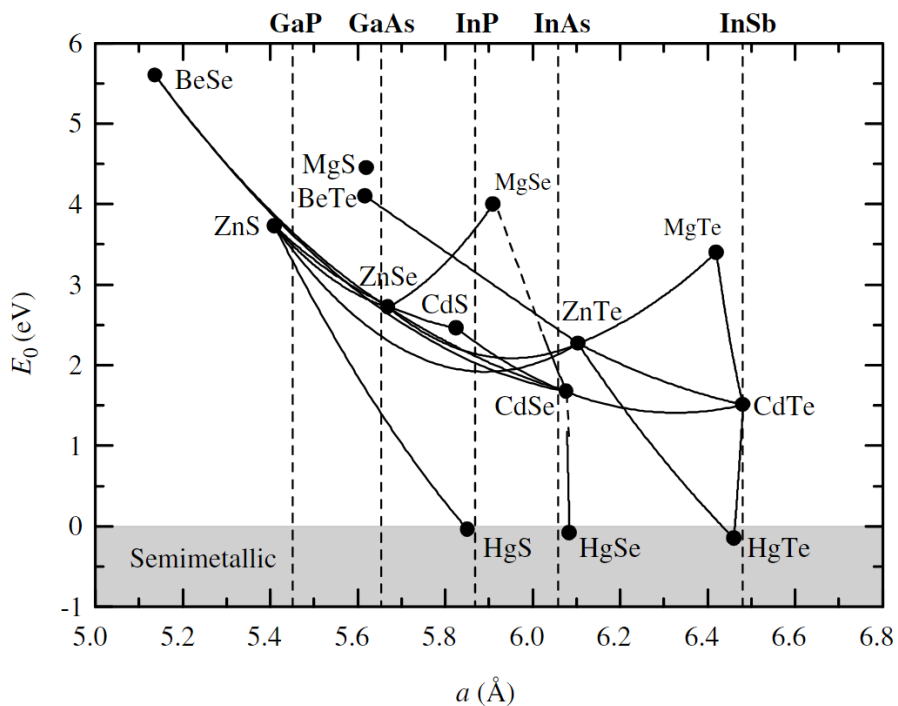
Δεδομένου ότι μία διόδος p-n μπορεί να αξιοποιήσει μόνο ένα συγκεκριμένο κλάσμα του ηλιακού φάσματος, τα προηγμένα ηλιακά κελιά ενδέχεται να αξιοποιούν πολλαπλές επαφές p-n (multi-junction cells) και διαφορετικά στρώματα απορρόφησης, παραθύρου και βοηθητικά (buffer, intermediate, antireflective layers κα) προς δημιουργία δομών ικανών να ενισχύσουν την απόδοση και να μειώνουν τις απώλειες. Τα κελιά μονής επαφής, ακόμα και στην ιδανική -μη πραγματική- περίπτωση περιορίζονται από το όριο Shockley–Queisser (SQ) σε μέγιστη θεωρητική απόδοση φωτομετατροπής 33.7% (~32% για το Si με διάκενο 1.1 eV), δηλαδή σε παραγωγή $337 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, λαμβάνοντας υπόψιν ότι η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι περίπου $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ^{5,15}.

Σημειώνεται ότι, βάση της παραπάνω Θεωρίας (των Ενεργειακών) Ζωνών (Band Theory), στην περίπτωση των αγωγών θεωρείται ότι οι VB και CB επικαλύπτονται, οπότε υπάρχουν πάντοτε ορισμένα ηλεκτρόνια με αρκετή ενέργεια ώστε να κινούνται “ελεύθερα” μέσα στο υλικό. Αντίθετα, οι μονωτές διαθέτουν μεγάλο ενεργειακό διάκενο (>10 eV), με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να είναι απίθανο να μπορέσουν να το διασχίσουν, κάτι που εκδηλώνεται ως απουσία ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η ουσία ενός ημιαγωγού έγκειται στο γεγονός ότι βρίσκεται ενδιάμεσα στις δύο αυτές ακραίες καταστάσεις: παρουσιάζει μεν ενεργειακό διάκενο μεταξύ VB και CB, επομένως δεν είναι ούτε καλός αγωγός, το ύψος του όμως είναι τέτοιο ώστε, υπό κατάλληλες συνθήκες, μερικά ηλεκτρόνια είναι πιθανό να το διασχίσουν, επομένως δεν είναι ούτε καλός μονωτής. Γενικά οι ημιαγωγοί έχουν τιμές ενεργειακού διακένου μεταξύ 0.5 και 3.5 eV, κατάλληλα για απορρόφηση φωτονίων ακτινοβολίας ~350-2500 nm, δηλαδή στην περιοχή του ορατού και εγγύς υπέρυθρου ^{46,54}.

Ενδεικτικά παραδείγματα περιλαμβάνονται στον Πίνακα 1.1.3, ενώ στην Εικόνα 1.1.10 δίνεται γραφική αναπαράσταση της σχέσης μεταξύ ενεργειακού διακένου και σταθεράς πλέγματος a για κλασικά συστήματα ημιαγωγών II-VI.

Πίνακα 1.1.3. Εύρος ενεργειακού διακένου κλασικών στοιχειακών και σύνθετων δυαδικών ημιαγωγών. Χαρακτηρισμός διακένου: I=Indirect (έμμεσο) και D=Direct (άμεσο) ⁴⁵.

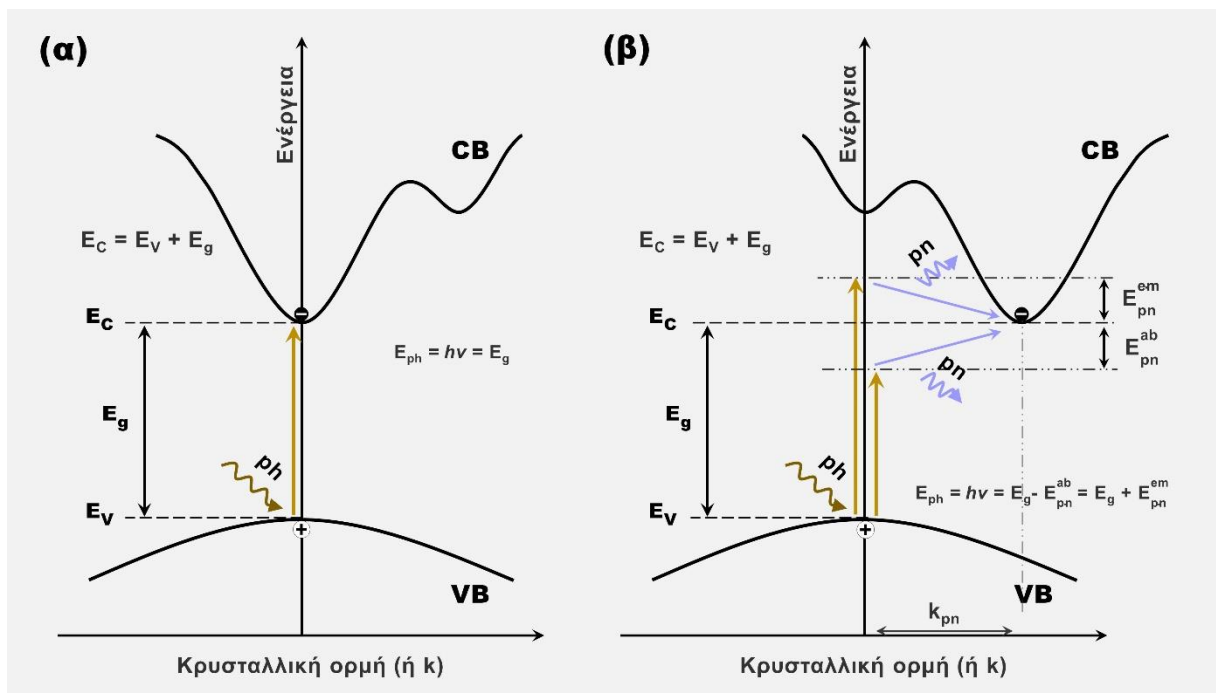
Κατάταξη	Ημιαγωγός	E_g (eV)	Κατάταξη	Ημιαγωγός	E_g (eV)
IV	C (διαμάντι)	5.47 (I)	IV-IV	SiC	2.996 (I)
	Si	1.124 (I)	IV-VI	PbS	0.41 (D)
	Ge	0.66 (I)		PbSe	0.27 (D)
	Sn	0.08 (D)		PbTe	0.31 (D)
III-V	AlN	6.2 (I)	II-VI	ZnS	3.68 (D)
	AlP	2.43 (I)		ZnSe	2.71 (D)
	AlAs	2.17 (I)		ZnTe	2.26 (D)
	AlSb	1.58 (I)		CdS	2.42 (D)
	GaN	3.36 (D)		CdSe	1.70 (D)
	GaP	2.26 (I)		CdTe	1.56 (D)
	GaAs	1.42 (D)			
	GaSb	0.72 (D)			
	InN	0.7 (D)			
	InP	1.35 (D)			
InAs	0.36 (D)				
InSb	0.17 (D)				



Εικόνα 1.1.10. Σχέση μεταξύ ενεργειακού διακένου και σταθεράς πλέγματος a για κλασικά συστήματα ημιαγωγών II-VI (υιοθετήθηκε από ⁶⁰).

Τέλος, οι ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται ως προς το είδος του ενεργειακού χάσματος, ως άμεσου (direct) ή έμμεσου (indirect) διακένου. Σε ημιαγωγούς με άμεσο διάκενο η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας δεν απαιτεί αλλαγή στην κρυσταλλική ορμή $\hbar \cdot k$ [όπου \hbar η ανηγμένη σταθερά του Planck, $\hbar \cdot (2\pi)^{-1}$ και k ο κυματαριθμός ή κυματικό άνυσμα, $2\pi \cdot \lambda^{-1}$] του συστήματος ηλεκτρονίου-οπής, σε αντίθεση με αυτό που συμβαίνει σε ημιαγωγούς με έμμεσο διάκενο, όπου η διέγερση αυτή συνεπάγεται μεταβολή στην ορμή, δηλαδή στο κυματαριθμό k . Η εξάρτηση της ενέργειας από κυματικό διάκενο είναι περίπλοκη και η περιγραφή αυτής της σχέσης (βλ. ⁷) ξεφεύγει από τον σκοπό του παρόντος υποκεφαλαίου. Σημειώνεται, ωστόσο, ότι η συνάρτηση $E(k)$ που συνηθίζεται να απεικονίζεται κατά την περιγραφή των οπτικών μεταβάσεων έχει παραβολική μορφή, όπως αναπαρίσταται στην **Εικόνα I.1.11**. Ταύτιση του πυθμένα (ελάχιστου) της CB και της κορυφής (μέγιστου) της VB - δηλαδή ίδια τιμή k - παρατηρείται στην περίπτωση των ημιαγωγών με άμεσο διάκενο, οπότε η διέγερση του ηλεκτρονίου καταγράφεται ως μία κατακόρυφη μετάβαση [**Εικόνα I.1.11(α)**]. Αντίθετα, η μη ταύτιση των δύο ακροτάτων -διαφορετική τιμή k - στην περίπτωση των ημιαγωγών με έμμεσο διάκενο, απαιτεί την μεσολάβηση ενός φωνονίου (phonon), δηλαδή μίας κβαντισμένης δόνησης πλέγματος, προκειμένου το ηλεκτρόνιο είτε να κερδίσει, είτε να χάσει, την απαιτούμενη ορμή, ώστε να εξασφαλιστεί η αρχή διατήρησής της [**Εικόνα I.1.11(β)**].

Η επανασύνδεση ενός e^- της CB με μια h^+ της VB έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενέργειας, που εκδηλώνεται είτε με εκπομπή φωτονίου (φωταύγεια, luminescence), είτε ως θερμότητα μέσω ταλαντώσεων (φωνονίων). Εάν υπάρχει εκπομπή φωτονίων, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας καθορίζεται από το εύρος του διακένου μέσω της *Σχέσης I.1.5*, γεγονός που επιτρέπει τον σχεδιασμό υλικών με επιθυμητές οπτικές ιδιότητες εκπεμπόμενου φωτός μέσω κατάλληλης διαμόρφωσης του E_g (band gap tailoring) π.χ. με προσαρμογή της σχετικής ποσότητας των διαφόρων στοιχείων σύνθετων κραματικών ημιαγωγών π.χ. AlGaInP, InGa(N,As), HgCdTe. Η εμπλοκή τριών “οντοτήτων” -ηλεκτρόνιο, φωτόνιο, φωνόνιο- στις έμμεσες διαδικασίες σχηματισμού και επανασύνδεσης e^-h^+ τις καθιστά λιγότερο πιθανές, με άλλα λόγια πιο αργές και λιγότερο



Εικόνα I.1.11. Διαζωνικές μεταβάσεις κατά την οπτική διέγερση ηλεκτρονίου σε ημιαγωγούς με (α) άμεσο και (β) έμμεσο ενεργειακό διάκενο ^{6,7}. ph: φωτόνιο, pn: φωνόνιο, ab: απορρόφηση, em: εκπομπή.

αποτελεσματικές, λόγος για τον οποίο ημιαγωγοί άμεσου διακένου προτιμώνται σε πολλές εφαρμογές (π.χ. LED, λέιζερ ημιαγωγών) ^{6,7}.

Λόγω της αναφοράς που έχει η παρούσα διατριβή στα υβριδικά συστήματα, αναφέρεται ότι η οπτική διέγερση των οργανικών ημιαγωγών, πολυμερών ή μη, παρουσιάζει ορισμένες διαφοροποιήσεις από αυτή των συμβατικών ανόργανων, όπου έχουμε σχηματισμό κρυσταλλικού πλέγματος. Ωστόσο, υπάρχει αναλογία μεταξύ των VB και CB με τα συνοριακά μοριακά τροχιακά, οπότε θεωρείται ότι κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου ένα ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό HOMO (highest occupied molecular orbital) στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), εφόσον η ενέργεια που λαμβάνει επαρκεί ώστε να ξεπεραστεί διάκενο μεταξύ των δύο επιπέδων E_g . Η πλειονότητα των οργανικών υλικών έχει $E_g > 2$ eV, γεγονός που περιορίζει σε <30% την πιθανότητα συλλογής ηλιακών φωτονίων ⁶⁰. Οι οπτικές μεταβάσεις σε οργανικούς ημιαγωγούς (απορρόφηση, φθορισμός -ακτινοβολία χαλάρωσης από τη χαμηλότερη ενεργειακή δονητική κατάσταση S_1 προς την βασική κατάσταση S_0 -, φωσφορισμός -ακτινοβολία χαλάρωσης από τη απαγορευμένη πρώτη τριπλή κατάσταση T_1 -, εσωτερική μετατροπή) αναπαρίστανται μέσω διαγραμμάτων Jablonski, όπως αυτά που περιλαμβάνονται στο **Κεφάλαιο II.3**. Σε αυτά τα υλικά η απορρόφηση φωτονίων προκαλεί τη δημιουργία εξιτονίων, δηλαδή ζευγών e^-h^+ που συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Coulomb, έναντι ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών, λόγω χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς. Σε μία δίοδο p-n, αυτά κινούνται προς τη διεπαφή των ημιαγωγών και λόγω της διαφοράς ενέργειας των επιπέδων HOMO του δότη και LUMO του δέκτη δημιουργείται ηλεκτροστατικό πεδίο που διασπά τα εξιόνια σε ελεύθερα e^- και h^+ που έλκονται περαιτέρω από τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, βάσει των αρχών που έχουν ήδη περιγραφεί ^{6,61}.

I.1.2. Οι ημιαγωγοί CdSe, ZnSe, $Zn_xCd_{1-x}Se$ και $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$

Το ανόργανο μέρος των υβριδικών συστημάτων που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής αποτελούν ηλεκτροχημικά συντεθειμένα λεπτά υμένα ημιαγωγών της γενικής μορφής $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [$0 \leq x \leq 1$ και $0 \leq y < 1$, εν συντομία (Zn,Cd)(Se,Te)-χρησιμοποιείται εφεξής προκειμένου να αποφευχθεί σύγχυση της ομάδας με τον τετραμερή ημιαγωγό που εμπεριέχει το σύνολο των στοιχείων Zn/Cd/Se/Te-]. Ημιαγωγοί αυτής της κατηγορίας (π.χ. CdSe, CdTe, ZnSe, ZnCdSe), καθώς και ετεροδομές τους (π.χ. ZnSe/CdTe, ZnCdSe/ZnSe κ.ά.) χρήζουν ιδιαίτερου ερευνητικού ενδιαφέροντος, τόσο αμιγώς από άποψη φυσικής, όσο και για τον σχεδιασμό ηλιακών στοιχείων και οπτοηλεκτρονικών συσκευών, μέσω ποικίλλων δομών -από συμπαγής (bulk) επιστρώσεις έως εξελιγμένες δομές χαμηλών διαστάσεων (κβαντικά φρεάτια, σύρματα και κουκκίδες)- και τεχνικών.

Σκοπός του παρόντος υποκεφαλαίου είναι η παρουσίαση βασικών παραμέτρων και στοιχείων της φυσικής των “ακραίων” δυαδικών ενώσεων CdSe, CdTe, ZnSe, ZnTe (διμερή) και των στερεών διαλυμάτων υποκατάστασής τους ZnCdSe και ZnCdSeTe (τριμερή και τετραμερή) που θα βοηθήσουν στην κατανόηση των παρατηρήσεων που γίνονται στη συνέχεια σχετικά με τη μορφολογία, την κρυστάλλωση, τις οπτικές και φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των παρασκευαζόμενων συστημάτων. Μεγαλύτερη έμφαση δίνεται στους ημιαγωγούς CdSe, ZnSe, ZnCdSe και ZnCdSeTe, έναντι των CdTe και ZnTe, δεδομένου ότι μόνον οι πρώτοι συντίθενται και μελετώνται στη συγκεκριμένη εργασία. Στην πραγματικότητα, η εισαγωγή του τελλουρίου (Te) γίνεται λαμβάνοντας υπόψη ως σύστημα αναφοράς το τριμερές ZnCdSe, σε μία προσπάθεια περιορισμού της τοξικότητάς του μέσω υποκατάστασης του Se, και τα αποτελέσματα είναι περιορισμένα, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια. Κατ’ επέκταση, εκτεταμένη αναφορά στις ιδιότητες των δυαδικών ενώσεων CdTe και ZnTe δεν κρίνεται σκόπιμη.

I.1.2.1. Τα στοιχεία Cd, Zn, Se, Te και δυαδικές ενώσεις τους

Τα στοιχεία της 16^{ης} ομάδας του Περιοδικού Πίνακα (VI_A) – οξυγόνο (O), θείο (S), σελήνιο (Se), τελλούριο (Te) και πολώνιο (Po)- αναφέρονται ως “χαλκογόνα” (chalcogens), όπως προτάθηκε από τον Werner Fischer, έναν όρο που προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις “χαλκός” και “γεννώ” και υποδηλώνει τα “στοιχεία που σχηματίζουν μεταλλεύματα”. Στην πράξη, χρησιμοποιείται κατά βάση για τα, χημικά και τεχνολογικά σημαντικά, στοιχεία Se και Te, με τις χημικές ενώσεις που σχηματίζουν με τουλάχιστον ένα ακόμη ηλεκτροθετικό στοιχείο να ονομάζονται, κατ’ αντιστοιχία, “χαλκογενίδια”⁶². Στην παρούσα διατριβή, επομένως, μελετώνται χαλκογενίδια του ψευδαργύρου (Zn) και του καδμίου (Cd), δηλαδή ενώσεις του Se και του Te με στοιχεία της 12^{ης} ομάδας (II_B), που κατατάσσονται στην ομάδα ημιαγωγών γνωστή ως II-VI. Βασικές παράμετροι για τα στοιχεία Zn, Cd, Se, Te περιλαμβάνονται στον **Πίνακα I.1.4**, ενώ για τις ενώσεις CdSe, CdTe, ZnSe και ZnTe στον **Πίνακα I.1.5** (για αναλυτική παράθεση φυσικών ιδιοτήτων βλ. ⁶³).

Το σελήνιο και το τελλούριο, τα οποία έχουν ταξινομηθεί ως “ενεργειακά κρίσιμα” στοιχεία από την American Physical Society (APS) και την Materials Research Society (MRS), έχουν περιορισμένη αφθονία στο στερεό φλοιό της Γης (0.130 ppm και 0.001 ppm, αντίστοιχα) και λόγω αυτής της σπανιότητάς τους δεν μπορούν να εξορυχθούν απευθείας, αλλά ανακτώνται ως υποπροϊόντα της επεξεργασίας του χαλκού. Το Se χρησιμοποιείται κυρίως για τη μεταλλουργία (30%), την κατασκευή γυαλιού (25%), τη γεωργία (10%) και στην κατασκευή χημικών (10%) και ηλεκτρονικών (10%) προϊόντων, ενώ το Te σε ηλιακά κελιά (40%), θερμοηλεκτρικά στοιχεία (30%), στην κατασκευή καουτσούκ (5%) και στη μεταλλουργία (15%). Επί του παρόντος, υπάρχει αυξανόμενη ζήτηση Te για χρήση σε ηλιακά κελιά CdTe και Se για φωτοβολταϊκά CIGS, καθώς και για εισαγωγή του σε κύτταρα CdTe, προς αύξηση της απόδοσής τους (έως και 22%). Σημειώνεται ότι έχει κατασκευαστεί

Πίνακας I.1.4. Βασικές φυσικές και ηλεκτρονικές παράμετροι για τα στοιχεία Zn, Cd, Se, Te. Z: ατομικός αριθμός, A_r : σχετική ατομική μάζα (ή ατομικό βάρος), $M.P.$: σημείο τήξης (melting point), $B.P.$: σημείο βρασμού (boiling point), T_g : θερμοκρασία υάλωσης, d : πυκνότητα (density), r_a : ατομική ακτίνα (atomic radius), $X^{(II)}$ r_{cov} και r_{ion} : ομοιοπολική και ιοντική ακτίνα δισθενούς (II) X (όπου X=Cd, Zn, Se, Te), E_{I1} : πρώτη ενέργεια ιον(τ)ισμού, χ_e : ηλεκτρονιακή συγγένεια, χ^{A-R} , χ^P , χ^M : ηλεκτραρνητικότητα κατά Allred–Rochow (\AA^{-2}), Pauling (αδιάστατο μέγεθος) και Mulliken (eV), αντίστοιχα, E_g : ενεργειακό διάκενο, μ : ανηγμένη μάζα του εξιτονίου (m_e μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου) -για τη θεμελιώδη ακμή απορρόφησης-, θ_D : θερμοκρασία Debye, θ_E : Θερμοκρασία Einstein.

	Cd	Zn	Se	Te
Z	48 ^{64,65}	30 ^{64,66}	34 ^{62,67}	52 ^{62,67}
A_r (g·mol⁻¹)	112.41 ^{64,65,68}	65.39 ^{64,68}	78.96 ^{62,67}	127.60 ^{62,67}
Ηλεκτρ. δομή	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 64,65,69	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 64,66	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ 62	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ 62
Συνήθης Ο.Κ.	+2 ^{64,69}	+2 ⁶⁴	+6, +4, -2 ⁶⁷	+6, +4, -2 ⁶⁷
$M.P.$ (°C)	320.8 ⁶⁴ , 321.07 ⁶⁵	419.5 ^{64,66}	220.5 ⁶² 221 ⁶⁷	449.8 ⁶² 450 ⁶⁷
$B.P.$ (°C)	765 ⁶⁴ 767.3 ⁶⁵	907 ^{64,66}	684.8 ⁶² 685 ⁶⁷	989.8 ⁶² 988 ⁶⁷
T_g (°C)	-	-	76.85 ⁷⁰	-
d (g·cm⁻³)	8.65 ^{64,65}	7.14 ⁶⁴ 7.134 ⁶⁶	4.82 ⁶² 4.81 ⁶⁷	6.25 ⁶² 6.24 ⁶⁷
r_a (pm)	151 ⁶⁴ , 155 ⁶⁵	134 ⁶⁴	140 ⁶² , 117 ⁷⁰ 103 ⁶⁷	137 ^{62,70} 123 ⁶⁷
$X^{(II)}$ r_{ion} ή r_{cov} (pm)	78 ⁶⁹ 95 ⁶⁴	60 ⁶⁹ 74 ^{64,66}	116 ⁶²	137 ⁶²
E_{I1} (eV)	9.084 ⁶⁴ , 8.99 ⁶⁵	9.391 ⁶⁴ 9.374 ⁶⁶	9.75 ^{62,67,70}	9.01 ^{62,67,70}
χ_e (eV)	-	-	2.02 ^{67,70}	1.97 ^{67,70}
χ	1.69 ^{P 65} , 1.7 ^{P 64}	1.6 ^{P 64}	2.48 ^{A-R 62,71} , 2.55 ^{P 62} 2.6 ^{P 67} 5.88 ^{M 70}	2.01 ^{A-R 62,71} 2.10 ^{P 62,67} 5.50 ^{M 70}
E_g	-	-	1.79 ⁷⁰	0.33 ⁷⁰
μ (m_e)	-	-	0.008 ⁷⁰	0.01775
θ_D (°C)	-	-	-123.15 ⁷⁰	-132.15 ⁷⁰
θ_E (°C)	-	-	-139.15 ⁷⁰	-190.15 ⁷⁰

ηλιακός απορροφητής ευρείας ζώνης αποκλειστικά από νανοσωματίδια Te (10-300 nm) που έχει επιτύχει περισσότερο από 85% απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας. Αξιόλογες εφαρμογές αποτελούν, επίσης, η ευρεία χρήση άμορφου Se και Te ως υλικά αλλαγής φάσης (phase-change memory materials) για αποθήκευση δεδομένων, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών υάλωσης και κρυστάλλωσής τους και η χρήση Se σε μπαταρίες λιθίου-σεληνίου λόγω των ηλεκτρικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του. Εκτός από τα πεδία της ηλεκτρονικής και οπτοηλεκτρονικής, το Se και το Te χρησιμοποιούνται και στην ιατρική ως αντιβακτηριακά, αντιμυκητιακά και αντικαρκινικά φάρμακα, υπό την μορφή κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων. Τέλος, λόγω τις εγγύτητας που παρουσιάζουν αναφορικά με την κρυσταλλική τους δομή, την ηλεκτραρνητικότητα, την ατομική ακτίνα κ.λπ., τα δύο αυτά στοιχεία δύνανται να σχηματίσουν ενδιαφέροντα στερεά διαλύματα (κράματα) $Se_{1-x}Te_x$ σε όλο το φάσμα σύστασης-θερμοκρασίας^{70,72}.

Η τριάδα των στοιχείων S, Se, Te είναι μία χαρακτηριστική υποομάδα των πιο ηλεκτραρνητικών αμετάλλων, με σχετικά υψηλές ενέργειες ιοντισμού, που αναπτύσσουν ισχυρούς δεσμούς στοιχείου-στοιχείου και έχουν σαφή τάση σχηματισμού μονο- και πολύ-

ατομικών ιόντων και μικρών μοριακών δομών. Ωστόσο, ενώ για το θείο αυτά είναι κυρίως μη φορτισμένα αλλότροπα ή αρνητικά φορτισμένα πολυσουλφίδια, στην περίπτωση του Se και ακόμη περισσότερο του Te, απαντώνται συχνά φορτισμένα πολυατομικά κατιόντα. Επιπλέον, το Te, και σε μικρότερο βαθμό το Se, βρίσκονται στο όριο μεταξύ μετάλλου και αμετάλλου, εξ ου και οι γκρι κρυσταλλικές μορφές τους, που, όπως αναλύεται στη συνέχεια, έχουν ημιαγωγικές ιδιότητες, χαρακτηρίζονται πολλές φορές ως “μεταλλικές” ή “ημιμεταλλικές”, παρά την τυπική χημική κατάταξη των στοιχείων. Για τον ίδιο λόγο, το Te διαθέτει μία πλούσια χημεία πολυμερικών δομών ⁷¹. Ο αυξανόμενος μεταλλικός χαρακτήρας στη σειρά O, S, Se, Te, Po αντανακλάται επίσης στον μειωμένο όξινο χαρακτήρα των οξειδίων τους.

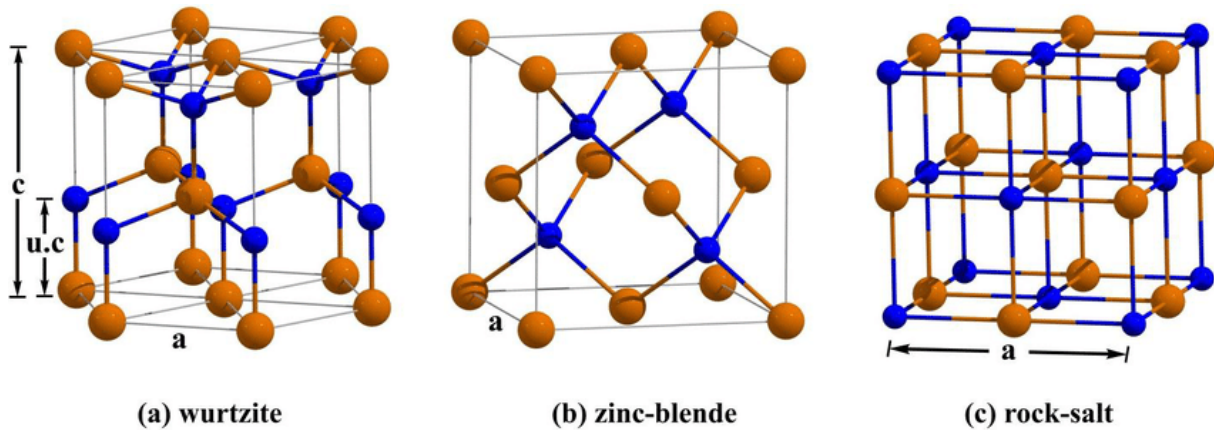
Το σελήνιο απαντάται σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές που μοιράζονται την ίδια στοιχειακή σύνθεση και διαφέρουν μόνο στην διάταξη των ατόμων τους. Υπό συνθήκες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι γνωστές έξι στερεές μορφές στοιχειακού Se: το άμορφο σελήνιο, το οποίο εμφανίζεται ερυθρό όταν έχει τη μορφή κόκκων -σκόνης- (ερυθρό άμορφο Se ή α-Se) και μαύρο σε υαλώδη μορφή (γ-Se), το κρυσταλλικό τριγωνικό σελήνιο (t-Se, γκρι “μεταλλικό” Se, Se-I) και τρία, επίσης κρυσταλλικά, μονοκλινή αλλότοπα (α-, β- και γ-Se₈, ερυθρό κρυσταλλικό Se ή β-Se). Τα τελευταία αποτελούνται από δακτυλίου Se₈ και διακρίνονται ως προς τη διαμοριακή συσσώρευση των δακτυλίων αυτών στους κρυστάλλους. Το τριγωνικό Se σχηματίζεται από “άπειρες” ελικοειδείς (σπειροειδείς) πολυμερικές αλυσίδες ομοιοπολικά συνδεδεμένων ατόμων Se (με trans διάταξη στο 4μελές θραύσμα). Οι αλυσίδες αναπτύσσονται (περιστρέφονται) παράλληλα στον άξονα c και συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω ασθενέστερων ομοιοπολικών δεσμών σε ένα εξαγωνικό πλέγμα που εκτείνεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Με άλλα λόγια, αυτή μορφή του Se, που είναι η πιο πυκνή και θερμοδυναμικά σταθερότερη, έχει τριγωνική συμμετρία -trigonal crystal system- και σχηματίζει ένα εξαγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα -hexagonal crystal lattice system- (το τριγωνικό σελήνιο αναφέρεται στη βιβλιογραφία και ως εξαγωνικό) ⁷¹. Παραμορφωμένες ελικοειδείς αλυσίδες εμφανίζονται, επίσης, στο άμορφο ερυθρό α-Se, το οποίο αποτελείται από ένα μείγμα τυχαία διατεταγμένων θραυσμάτων Se₆, t-Se και α,β,γ-Se₈. Το υαλώδες γ-Se, η συνηθισμένη εμπορική μορφή του στοιχείου, περιλαμβάνει μια εξαιρετικά πολύπλοκη δομή δακτυλίων με σχεδόν 1000 άτομα ανά δακτύλιο. Τέλος, αναφέρεται ότι τα τελευταία χρόνια έχουν συντεθεί και μελετηθεί επιπλέον αλλοτροπικές κυκλικές μορφές ερυθρού σεληνίου με διαφορετικό αριθμό ατόμων στους δακτυλίου (cyclo-Se₇, cyclo-Se₆) ⁷³⁻⁷⁵. Το Te, σε συνθήκες περιβάλλοντος, έχει μόνο μία κρυσταλλική δομή (Te-I) αποτελούμενη από ένα δίκτυο σπειροειδών αλυσίδων σε εξαγωνική διάταξη, κατ’ αντιστοιχία με το t-Se. Οι τριγωνικές μορφές Se και Te ανήκουν στην ομάδα χώρου (space group) P₃121-D₃⁴ ή P₃21-D₃⁶, ανάλογα με τη φορά περιστροφής της ελικοειδούς αλυσίδας (δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα). Μετάβαση φάσης σε άλλες αλλοτροπικές μορφές του τελουρίου είναι δυνατές υπό πίεση ⁷⁵⁻⁷⁹.

Μεγάλο μέρος του τρέχοντος ενδιαφέροντος για τις διάφορες αλλοτροπικές μορφές του Se συνδέεται με την εκτεταμένη χρήση του σε εφαρμογές ημιαγωγών σε ποικίλα νανοϋλικά, ηλιακά κελιά, φωτοκύτταρα, ανορθωτές, φωτόμετρα, στην ξηρογραφία κα ^{80,81}, δεδομένου ότι η σχετική διάταξη των ατόμων Se επηρεάζει τις φυσικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητές του (π.χ. θερμοαγωγιμότητα, πιεζοηλεκτρική απόκριση, φωτοαγωγιμότητα και φωτοβολταϊκή απόκριση). Έτσι, το γκρι κρυσταλλικό Se είναι το μόνο που παρουσιάζει αξιόλογη ηλεκτρική αγωγιμότητα και στην καθαρή του μορφή είναι ένας ενδογενής ημιαγωγός τύπου p με ενεργειακό διάκενο ~1.8 eV. Το μονοκλινές σελήνιο μπορεί να θεωρηθεί ως ημιαγωγός με πολύ υψηλή αντίσταση και το άμορφο ερυθρό σελήνιο συμπεριφέρεται ως μονωτής ^{75,82,83}. Ο σχηματισμός τους εξαρτάται από τις εφαρμοζόμενες πειραματικές τεχνικές και συνθήκες, καθώς και περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως η πίεση. Σε κάθε περίπτωση ισχύει ότι, υπό φυσιολογικές συνθήκες, οι υπόλοιπες φάσεις, πλην της τριγωνικής, είναι μετασταθείς και μετατρέπονται αργά σε

αυτήν. Επίσης, το κρυσταλλικό Se μεταπίπτει εύκολα στην υαλώδη άμορφη κατάσταση και αντιστρόφως, διατηρώντας τα μικρά θραύσματα των σπειρών ή των οκταμελών δακτυλίων του ως δομικές μονάδες ⁸¹. Οι ιδιότητες των αλλοτροπικών μορφών του Se ενδιαφέρουν εδώ, καθώς κατά την ηλεκτρολυτική παρασκευή των εξεταζόμενων ημιαγωγών είναι πιθανή η συναπόθεση ερυθρού άμορφου στοιχειακού a-Se που παθητικοποιεί την κάθοδο και μειώνει το ρεύμα απόθεσης. Ο περιορισμός του φαινομένου και ο σχηματισμός ημιμεταλλικού Se επιδιώκεται μέσω κατάλληλης ρύθμισης των πειραματικών συνθηκών με ρύθμιση του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού στην όξινη περιοχή, την επιβολή χαμηλών πυκνοτήτων ρεύματος και υψηλής θερμοκρασίας, όπως περιγράφεται στη συνέχεια ⁸⁴.

Οι σύνθετοι δυαδικοί ημιαγωγοί CdSe, CdTe, ZnSe και ZnTe και τα στερεά διαλύματά τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν -ανάλογα με το επιθυμητό διάκενο και με κατάλληλη προσαρμογή του πάχους τους- ως στρώματα απορρόφησης, παραθύρου ή ενδιάμεσα (buffer layers) σε ηλιακά κελιά λεπτής μεμβράνης. Επιπλέον πιθανές εφαρμογές περιλαμβάνουν την φωτοκατάλυση σε συνδυασμό με κατάλληλους συγκαταλύτες (π.χ. CdSe με CdS-QDs), διόδους εκπομπής φωτός (Light Emitting Diodes, LEDs), φωτοανιχνευτές (ή φωτοαισθητήρες -photodetectors, photosensors-) και ανιχνευτές αερίων, τρανζίστορ (transistors), διατάξεις λέιζερ (laser), σύζευξης φορτίου (Charge Coupled Devices, CCDs) και εκπομπής πεδίου (field-emitters), βιοαισθητήρες (biosensors), τεχνολογίες βιοϊατρικής απεικόνισης (biomedical imaging) και συσκευές μνήμης (memory devices). Οι ιδιότητες αυτών των υλικών εξαρτώνται από το μέγεθος, το σχήμα, την κρυστάλλωση και την ενδεχόμενη νόθευση των παραγόμενων δομών, που με τη σειρά τους καθορίζονται από πρώτες ύλες, τη μέθοδο και τις συνθήκες παρασκευής. Πολλές τεχνικές έχουν εφαρμοστεί για τη σύνθεσή τους υπό την μορφή μικρο- και νανοκρυσταλλικών λεπτών υμενίων ή νανοσωματιδίων, συμπεριλαμβανομένων των ακόλουθων: ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition), εναπόθεση από χημικό λουτρό (chemical bath deposition, CBD), μέθοδο φυσικής εναπόθεση ατμών (physical vapor deposition, PVD), όπως θερμική εξάχνωση (thermal evaporation), ψεκασμός (sputtering) ή εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam evaporation, EBPVD), διαδοχική ρόφησης και αντίδρασης ιοντικών στρωμάτων (successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR), πυρόλυση ψεκασμού (spray pyrolysis), υδροθερμική (hydrothermal) και διαλυτοθερμική (solvothermal) σύνθεση κ.ά. Έτσι, έχουν συντεθεί σε μία μεγάλη ποικιλία μορφολογιών και νανο-μοτίβων, όπως QDs, νανοσωματίδια τύπου πυρήνα/κελύφους (core/shell), νανο-ράβδους (nano-rods), νανο-σύρματα (nano-wires), νανο-κορδέλες (nano-ribbons), νανο-σωλήνες (nano-tubes). Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί μεγάλη έμφαση στην “κβαντοποίηση” τέτοιων ημιαγωγίμων υλικών σε μία προσπάθεια βελτίωσης παραμέτρων που σχετίζονται με την παραγωγή, μεταφορά, διαχωρισμό και επανασύνδεση φορέων φορτίου με σημαντική βελτίωση στην φωτοβολταϊκή (ή φωτοκαταλυτική) απόδοση ⁸⁵⁻⁹¹.

Οι περισσότεροι ημιαγωγοί II-VI κρυσταλλώνονται είτε στην κυβική (c) δομή του σφαλερίτη (zinc-blende, zb), είτε στην εξαγωνική (h) δομή του βουρτσίτη (wurtzite wz), οι οποίες παίρνουν το όνομα τους από τα αντίστοιχα ορυκτά. Όπως διακρίνεται και στην **Εικόνα 1.1.12**, οι δύο δομές είναι συγγενείς, αποτελούμενες από τετραεδρικά διατεταγμένα άτομα, κάτι το οποίο, στην περίπτωση των εξεταζόμενων ημιαγωγών, σημαίνει ότι κάθε μεταλλικό ιόν (Zn, Cd) περιβάλλεται από τέσσερα ιόντα (Se, Te) και αντίστροφα, και διαφέρουν μόνο στην αλληλουχία στοιβαξης των στρωμάτων χαλκογόνου. Η μορφή zb μπορεί να περιγραφεί ως ένα κυβικό πλέγμα μεγίστης πυκνότητας (cubic close-packed, ccp) ή κυβικό εδροκεντρωμένο (face-centred cubic, fcc) πλέγμα ιόντων Se/Te, όπου ιόντα Zn/Cd καταλαμβάνουν μια-παρα-μία τετραεδρική σπή (μόνο οι μισές εκ των τετραεδρικών θέσεων είναι κατειλημμένες -διακρίνονται 8 τετραεδρικά και 4 οκταεδρικά κενά-). Διαθέτει κυβική μοναδιαία κυψελίδα (unit cell) ανάλογη αυτής του διαμαντιού και ανήκει στην ομάδα χώρου $F\bar{4}3m$ (ομάδα σημείου T_d). Αντίστοιχα, η μορφή wz θεωρείται ως ένα εξαγωνικό



Εικόνα I.1.12 . Γενική δομή (α) βουρτσιτή (wurtzite), (β) σφαλερίτη (zinc-blende) και (γ) ορυκτού άλατος (rock-salt, rs) κρυσταλλικών στερεών AB (εδώ, A: Cd, Zn -πορτοκαλί χρώμα- και B: Se, Te -μπλε χρώμα-). Υιοθετήθηκε από ⁹².

πλέγμα μέγιστης πυκνότητας (hexagonal close-packed, hcp) ιόντων Se/Te με ανάλογη υποκατάσταση από τα ιόντα των μετάλλων Zn/Cd, το οποίο χαρακτηρίζεται από 12 άτομα στις γωνίες κάθε μονάδας, που δημιουργούν ένα εξαγωνικό πρίσμα. Στην ιδανική περίπτωση, η δομή wz έχει αναλογία μήκους αξόνων $c/a=1.633$ (ο λόγος που χρησιμοποιείται ως μέτρο της ανισοτροπίας του κρυσταλλικού πλέγματος hcp) και ανήκει στην ομάδα χώρου $P6_3mc$ (ομάδα σημείου C_{6v}) ^{68,89,93,94}. Οι πλεγματικές σταθερές a και β για τις εξεταζόμενες ενώσεις στις συνήθεις μορφές (για zb ισχύει $a=b=c$ και για wz ισχύει $a=b \neq c$) δίνονται στον **Πίνακα I.1.4**.

Σε συνθήκες περιβάλλοντος, για το CdSe η δομή του βουρτσιτή είναι αυτή που επικρατεί θερμοδυναμικά, ενώ για τα ZnSe, ZnTe και CdTe σταθερότερη είναι η δομή του σφαλερίτη ⁸⁵. Το συμπαγές κυβικό CdSe είναι ασταθές, γεγονός που αλλάζει στο νανοδομημένο CdSe, το οποίο παρουσιάζει επαρκή σταθερότητα ώστε ο ημιαγωγός να μπορεί να κρυσταλλωθεί είτε ως wz, είτε ως zb, είτε σε ένα μείγμα και των δύο μορφών, ανάλογα με τις παραμέτρους σύνθεσης (τεχνική, υπόστρωμα, θερμοκρασία κ.λπ.) ⁹⁵. Αυτός ο παρατηρούμενος πολυμορφισμός έγκειται στο γεγονός ότι η υπολογιζόμενη συνολική ενεργειακή διαφορά μεταξύ των μορφών wz και zb είναι αρκετά μικρή, μόνο $\sim 0,01$ eV/άτομο ^{96,97}. Το μετασταθερό zb-CdSe μετατρέπεται σε wz με σχετικά ήπια αύξηση της θερμοκρασίας (έναρξη μετάβασης ~ 95 °C, ολοκλήρωση στους 700 °C) ^{86,98}.

Δεδομένου ότι οι δομές csp (zb) είναι πιο πυκνές από τις δομές hcp (w) και ότι η πυκνότητα τείνει να μειώνεται κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, μια μετατροπή από zb σε wz συμβαίνει φυσικά με την πάροδο του χρόνου. Στην περίπτωση του ZnSe οι δύο δομές είναι, επίσης, δυνατές, αλλά, ενώ λεπτά υμένια zb έχουν μελετηθεί εκτενώς, εντοπίζεται δυσκολία στην ανάπτυξη εγγενώς σταθερών μεμβρανών τύπου wz και οι περιορισμένες αναφορές σε αυτή τη δομή επικεντρώνονται σε νανοδομές, στις οποίες η εμφάνισή της είναι, ενδεχομένως, πιο εύκολη από θερμοδυναμική σκοπιά. Σημειώνεται ότι όλοι οι ημιαγωγοί που συντίθενται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έχουν κυβική δομή, όπως προβλέπεται κατά την ηλεκτρολυτική απόθεσή τους από όξινα λουτρά, με εξαίρεση ορισμένα λεπτά υμένια CdSe που λαμβάνονται υπό συγκεκριμένες συνθήκες παρασκευής, όπως αναλύεται στη συνέχεια.

Περίθλαση ακτινών-X υψηλής θερμοκρασίας έδειξε ότι ο μετασχηματισμός φάσης zb-wz παρατηρείται σε υψηλή θερμοκρασία (1425 °C) ⁹⁸⁻¹⁰¹. Ακόμη, αλλαγές φάσης σε άλλες κρυσταλλικές δομές, όπως η κυβική δομή ορυκτού άλατος (rock-salt, rs), είναι δυνατές με αύξηση της πίεσης. Αυτές οι πιθανές μεταβάσεις φάσεων υπό πίεση δίνονται στον ακόλουθο σχήμα:

CdSe (h):	wz	→	rs	
CdSe (c):	zb	→	wz	
CdTe:	zb	→	cin	→ rs → or
ZnSe:	zb	→	rs	→ sh
ZnTe:	zb	→	cin	→ or

όπου οι κρυσταλλικές δομές αναγράφονται ως wz: βουρτσίτη, zb: σφαλερίτη, rs: ορυκτού άλατος, cin: κιννάβαρι (cinnabar), or: ορθορομβική (orthorhombic) και sh: απλή εξαγωνική (simple/primitive hexagonal) ⁶⁸.

Λόγω της ιδιαίτερης φύσης των στοιχείων Se και Te που περιεγράφηκε προηγουμένως, οι δεσμοί που αναπτύσσονται με τα μέταλλα Cd και Zn έχουν ένα ποσοστό ιοντικού, αλλά και ομοιοπολικού, χαρακτήρα και δεν περιγράφονται επαρκώς από κανέναν από αυτούς τους ακραίους τύπους, όπως συμβαίνει στους περισσότερους ημιαγωγούς III-V ή II-VI ⁸⁶. Έτσι οι ενώσεις αυτές, πολλές φορές χαρακτηρίζονται ως διαμεταλλικές (intermetallic), στη βάση μίας επέκτασης του όρου που ξεπερνά την προϋπόθεση σχηματισμού δεσμού μετάλλου-μετάλλου για να συμπεριλάβει ορισμένες ενώσεις μετάλλων-ημιμετάλλων, όπως πυριτίδια, τελλουρίδια και άλλους ημιαγωγούς. Η αναλογία των ατόμων των στοιχείων στις περιπτώσεις αυτές είναι “σχετικά” σταθερή, χωρίς να ανταποκρίνεται αναγκαστικά στο σθένος, και μπορούν να διατάσσονται σε δύο ή περισσότερα υποπλέγματα, το καθένα με τον δικό του ξεχωριστό πληθυσμό ατόμων ^{84,102}. Παραδείγματος χάριν το ZnTe περιέχει πάντα περίσσεια ανιόντων Te, κάτι που το καθιστά, εγγενώς, p τύπου, σε αντίθεση με τους περισσότερους δυαδικούς ημιαγωγούς II-VI, συμπεριλαμβανομένων των CdSe και ZnSe (το CdTe δύναται, επίσης, να παρουσιάσει τόσο p- όσο και n-τύπου αγωγιμότητα). Περίσσεια ιόντων Zn σταθεροποιεί τη μετασταθερή φάση wz και μπορεί να οδηγήσει σε αναστροφή της αγωγιμότητας σε n τύπου ^{103,104}. Η ιδιαίτερη φύση των δεσμών επιτρέπει τη δημιουργία τριμερών και τετραμερών ενώσεων υποκατάστασης (στερεών διαλυμάτων) με ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως αυτά που μελετώνται εδώ. Ενδεικτικά, στον **Πίνακα 1.1.4** δίνονται οι τιμές ιοντικότητας (ionicity) κατά Phillips f_i , Pauling f_i^P and Harrison f_i^H για τους εξεταζόμενους ημιαγωγούς, δηλαδή το κλάσμα του ιοντικού (ή ετεροπολικού) χαρακτήρα του δεσμού, f_i^α , σε σύγκριση με το κλάσμα του ομοιοπολικού χαρακτήρα, f_h^α (εξ’ ορισμού, αυτά τα κλάσματα ικανοποιούν τη σχέση $f_i^\alpha + f_h^\alpha = 1$ και, θεωρητικά, σε έναν στοιχειακό ημιαγωγό, όπως το Si, πρέπει να ισχύει: $f_h^\alpha = 1$ και $f_i^\alpha = 0$, σε αντίθεση με ενώσεις όπως ορισμένα αλκαλικά αλογονίδια - π.χ. NaCl, KCl- που είναι περισσότερο από 90% ιοντικά) ⁶⁸.

Σχετικά με το εύρος του διακένου, ιδιαίτερος χρήσιμος είναι ο **Πίνακας 1.1.5**. Σε αυτόν, πέραν των τιμών E_g στο απόλυτο μηδέν (0 K) και σε θερμοκρασία δωματίου (300 K), συμπεριλαμβάνονται και οι ρυθμοί μεταβολής του ανάλογα με την πίεση και τη θερμοκρασία, βάση της εμπειρικής εξίσωσης:

$$E_{g(T)} = E_{g(0)} - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (\text{Σχ. 1.1.7})$$

Η μελέτη των τιμών E_g σε πολλές ενώσεις II-VI αποκαλύπτει μικρές διαφορές ανάμεσα στις μορφές wz και zb, της τάξης των $E_g^{wz} - E_g^{zb} \sim 0.1$ eV (π.χ. για το ZnSe 0.05 eV), λόγω του γεγονότος ότι η ουσιαστική διαφορά μεταξύ του δυναμικού που αντιλαμβάνεται ένα ηλεκτρόνιο σε ένα ιδανικό πλέγμα wz σε σύγκριση με εκείνο σε ένα πλέγμα zb είναι η, επίσης σχετικά μικρή, διαφορά στο “κρυσταλλικό πεδίο” που οφείλεται σε άτομα που καταλαμβάνουν θέσεις πέραν των άμεσα γειτονικών ^{68,96}. Σημειώνεται πως, κατά την σύγκριση βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών E_g , πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι ενδεχόμενη απόκλιση από τη στοιχειομετρία, καθώς και ύπαρξη αναντιστοιχίας υμενίου-υποστρώματος σε επιταξιακά υλικά, μπορεί να μετατοπίζουν τη θέση των φασματικών χαρακτηριστικών που προσδιορίζονται μέσω οπτικών τεχνικών (ανάκλασης,

Πίνακας I.1.5. Βασικές φυσικές και ηλεκτρονικές παράμετροι για τις ενώσεις CdSe, CdTe, ZnSe και ZnTe. M_r : σχετική μοριακή μάζα (ή μοριακό βάρος), f : τιμές ιοντικότητας (ionicity) κατά Phillips f_i , Pauling f_i^P και Harrison f_i^H , a, c : σταθερές πλέγματος (lattice constants), g : κρυσταλλική πυκνότητα (crystal density), E_v : (θεωρητική) επιφανειακή ενέργεια (surface -cleavage- energy) η απαραίτητη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας για τον διαχωρισμό ενός κρυστάλλου κατά μήκος ενός δεδομένου επιπέδου), c_p : ειδική θερμοχωρητικότητα (specific heat), χ_e : ηλεκτρονιακή συγγένεια (σε έναν ημιαγωγό ορίζεται ως το έργο που απαιτείται για την αφαίρεση του ηλεκτρονίου από το επίπεδο ενέργειας που αντιστοιχεί στο κάτω μέρος της CB σε ένα σημείο που αντιστοιχεί στο επίπεδο του κενού και βρίσκεται ακριβώς έξω από το υλικό), ϵ_s : στατική διηλεκτρική σταθερά (static dielectric constant), G : ενέργεια δέσμευσης (binding energy) εξιτονίου, μ_e : ευκινησία ηλεκτρονίων (electron mobility) σε θερμοκρασία δωματίου (300K), μ_h : ευκινησία οπών (hole mobility) σε θερμοκρασία δωματίου (300 K).

	CdSe		CdTe		ZnSe		ZnTe		Ref.
	wz	zb	wz	zb	wz	zb	wz	zb	
M_r (g·mol ⁻¹)	191.37		240.01		144.35		192.99		68
$M.P.$ (°C)	1531		1365		1793		1568		60
f	f_i	0.699	0.717		0.630		0.609		68
	f_i^P	0.58	0.52		0.57		0.53		
	f_i^H	0.74	0.76		0.70		0.68		
a (Å)	4.2999 ⁶⁸	6.077 ^{68,105}	0.458 ¹⁰⁵	6.481 ^{68,105}	3.98 ⁸⁵	5.6692 ⁶⁸	4.31 ¹⁰⁵	6.009 ⁶⁸	
	4.30 ¹⁰⁵	6.05 ⁸⁹			4.00 ⁹⁹	5.68 ⁸⁵	6.102 ¹⁰⁵		
	4.299 ⁸⁹					3.996 ¹⁰⁵	5.65 ⁹⁹		
b (Å)	7.0109 ⁶⁸			7.50 ¹⁰⁵	6.53 ⁸⁵			7.09 ¹⁰⁵	
	7.02 ¹⁰⁵					6.52 ⁹⁹			
	7.010 ⁸⁹					6.55 ¹⁰⁵			
d (g·cm ⁻³)	5.366	5.664	5.856		5.2621		5.908		68
E_v (J·m ⁻²)	0.94 (110)		0.85(100)		0.98 (110)		0.96 (110)		68
	0.91 (111)		0.18(110)		0.885 (111)		0.808 (111)		
	0.88 ($\bar{1} \bar{1} \bar{1}$)		0.58(111)		0.75 ($\bar{1} \bar{1} \bar{1}$)		0.84 ($\bar{1} \bar{1} \bar{1}$)		
c_p [J·(g·K) ⁻¹]	0.281		0.211		0.360		0.258		68
χ_e (eV)	4.95		4.28		4.06		3.68		68
ϵ_s	9.29	9.6	10.4		8.9		9.4		68
G (meV)	15.7		10.5		18.7		12.8		68
μ (m_e)	0.106		0.085		0.119		0.078		68
μ_e [cm ² ·(V·s) ⁻¹]	900		1050		1500		600		68
μ_h [cm ² ·(V·s) ⁻¹]	50		104		355		100		68
θ_D (°C)	-138.15		-229.15		66.85		-13.15		68

απορρόφησης ή εκπομπής). Επίσης, όπως και κατά τον προσδιορισμό άλλων παραμέτρων, ανεξήγητες διαφορές για ένα δεδομένο υλικό είναι δυνατό να παρατηρηθούν από δείγμα σε δείγμα ή από εργαστήριο σε εργαστήριο. Κατ' επέκταση η ακρίβεια που παρέχεται δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από ± 5 meV¹⁰⁶. Η διασπορά στις τιμές, ειδικά σε περιπτώσεις μετασταθών κρυσταλλικών μορφών, όπου η σύνθεση παρουσιάζει δυσκολίες και τα δεδομένα είναι περιορισμένα, μπορεί να είναι μεγάλες, π.χ. σε λεπτά υμένα wz-ZnTe αποδίδονται E_g έως 0.9 eV^{103,107}.

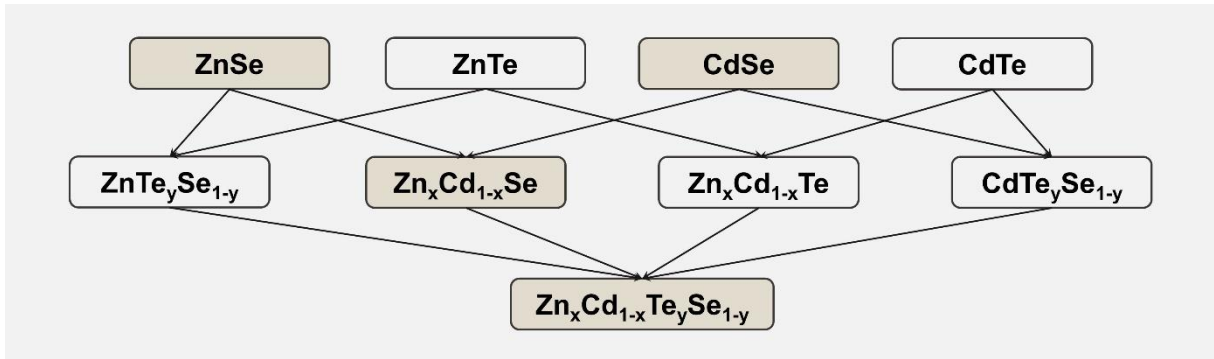
Πίνακας I.1.6. Εύρος ενεργειακού διακένου στο απόλυτο μηδέν E_g (0 K) και σε θερμοκρασία δωματίου E_g (300 K), ρυθμός μεταβολής του με την θερμοκρασία και την πίεση.

	CdSe		CdTe	ZnSe		ZnTe	Ref.
	wz	zb	zb	wz	zb	zb	
E_g (0 K)	1.8265	1.766	1.600		2.818	2.3832	68
	1.849	1.764	1.608	2.87	2.8071	2.390	106
E_g (300 K)	1.751	1.675	1.51		2.721	2.27	68
	1.757	1.664	1.531	2.83	2.698	2.295	106
α (10^{-4} eV·K ⁻¹)	17	6.96	5.0		5.58	5.49	68
β (K)	1150	281	180		187	159	68
dE_g/dT (10^{-4} eV·K ⁻¹)	-3.63	-5.3	-3.5		-4.7	-4.53	68
dE_g/dP (10^{-2} eV·GPa ⁻¹)	5.0	-1.5	7.9		7.5	10.2	68

1.1.2.2. Τα μικτά συστήματα $Zn_xCd_{1-x}Se$ και $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$

Οι ημιαγωγοί $Zn_xCd_{1-x}Se$ (συντ. ZnCdSe) και $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ (συντ. ZnCdTeSe), είναι σύνθετα συστήματα της γενικής μορφής $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ [συντ. (A,B)(C,D)], όπου όπου οι δείκτες x , $(x-1)$, y και $(y-1)$ αντιστοιχούν στο γραμμομοριακό κλάσμα, δηλαδή τον συντελεστή αναλογίας του κάθε στοιχείου επί του συνόλου. Στη βιβλιογραφία χαρακτηρίζονται ως κράματα -alloys- ή στερεά διαλύματα (υποκατάστασης) -(substitutional) solid solutions- ή απλά ως μικτοί ημιαγωγοί -mixed semiconductors- και μπορούν να θεωρηθούν ως τα “ψευδοδιμερή” (pseudobinary) που προκύπτουν από την αντικατάσταση ενός κλάσματος x των κατιόντων B (Cd) ή/και ενός κλάσματος y των ανιόντων D (Se) σε μία ένωση αναφοράς BD (CdSe) από στοιχεία A και C, αντίστοιχα (εδώ Zn και Te) που ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα. Κατ' επέκταση το ένα σύστημα $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ μπορεί να αναγραφεί και ως (Zn,Cd)(Te,Se), όπου τα (Zn+Cd) νοούνται ως το “ψευδοκατιόν” και τα (Te+Se) ως το “ψευδοανιόν”. Στην συγκεκριμένη εργασία, δεδομένου ότι μελετώνται λεπτά υμένα των διμερών (ή δυαδικών, binary) CdSe και ZnSe, του τριμερούς (ternary, αναφέρεται σπανιότερα ως τριαδικό) ZnCdSe και του τετραμερούς (quaternary, σπανιότερα τετραδικό) ZnCdTeSe, θεωρείται ότι ισχύει $0 \leq x \leq 1$ και $0 \leq y < 1$ (δηλ. δεν γίνεται ποτέ πλήρης υποκατάσταση του Se από Te και δεν συντίθενται οι ημιαγωγοί ZnTe, CdTe ή CdTe_ySe_{1-y}).

Οι κραματικοί ημιαγωγοί παρέχουν, εκ φύσεως, το μοναδικό πλεονέκτημα της δυνατότητας προσαρμογής των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του υλικού στις απαιτήσεις μίας οπτικής, ηλεκτρονικής ή φωτοβολταϊκής συσκευής, εντός των ορίων που θέτουν οι διμερείς ενώσεις, μέσω ελέγχου των σχετικών συγκεντρώσεων των επιμέρους στοιχείων. Έτσι, η σύνθεση τριμερών και τετραμερών ημιαγωγών, συμπεριλαμβανομένων χαλκογενιδίων της ομάδας II-VI, ιδιαίτερα σε νανοκρυσταλλική μορφή, είναι ένας ταχέως αναπτυσσόμενος τομέας έρευνας, λόγω των σημαντικών προοπτικών εφαρμογών τους σε ένα ευρύ φάσμα οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, όπως λέιζερ, φωτοηλεκτρόδια, δίόδους



Εικόνα I.1.13. Διάγραμμα αναπαράστασης σχηματισμού τριμερών/τετραμερών μικτών συστημάτων από τους βασικούς διμερείς ημιαγωγούς.

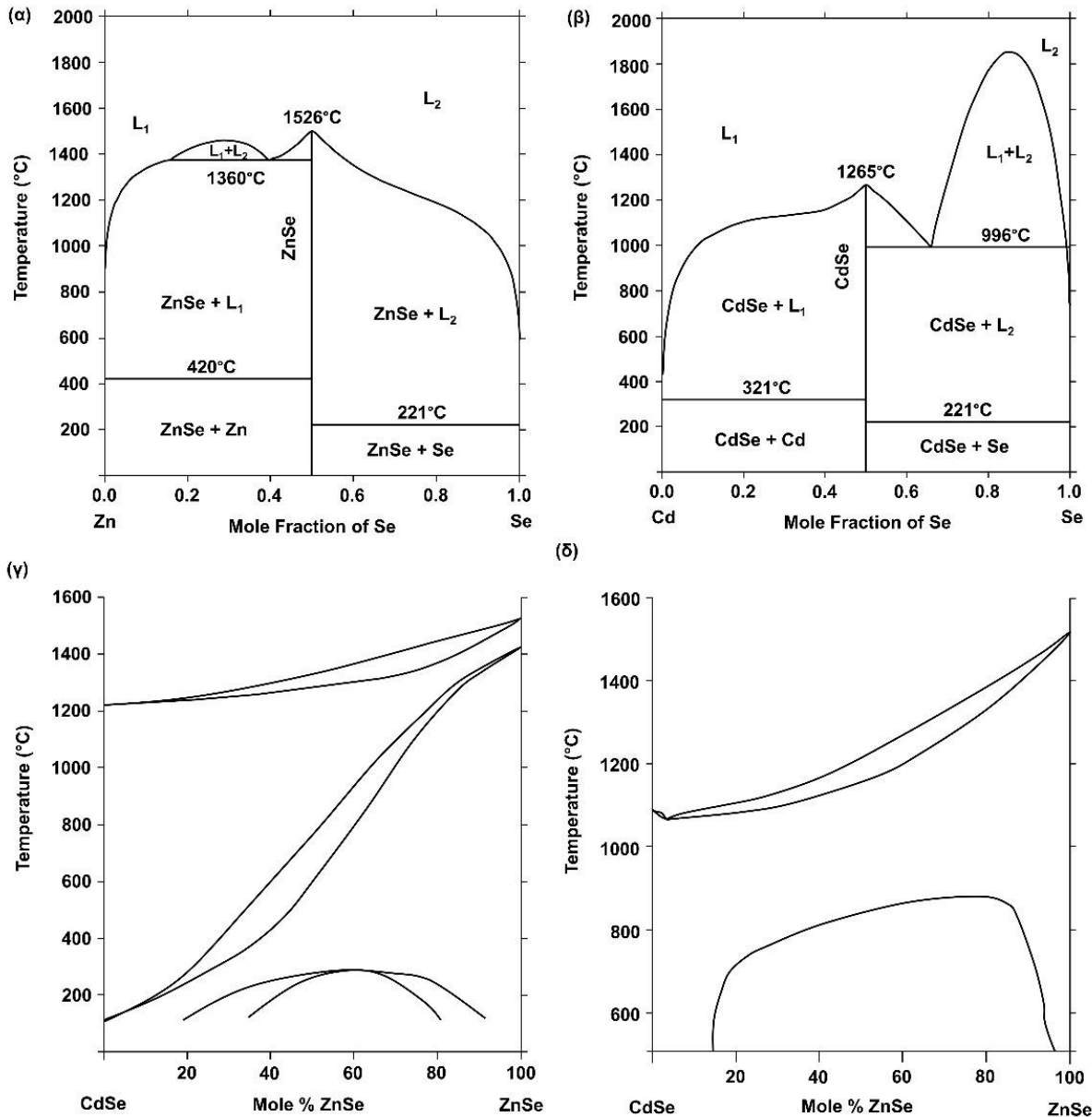
εκπομπής φωτός, αισθητήρες, τρανζίστορ, ανιχνευτές ακτινοβολίας κ.ά. Επί παραδείγματι, λεπτά υμένα ZnCdSe έχουν συντεθεί μέσω διαφορετικών τεχνικών, όπως ηλεκτροαπόθεση, θερμική εξάχνωση, εναπόθεση από χημικό λουτρό, επιταξία μοριακής δέσμης (molecular beam epitaxy, MBE), εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam evaporation, EBPVD) κ¹⁰⁸. Ένας τομέας στον οποίο εστιάζουν οι εφαρμογές του ZnSe, ως ημιαγωγού ευρέως διακένου, είναι η εκπομπή και ανίχνευση φωτός στις μπλε και πράσινες περιοχές του φάσματος με έμφαση στην κατασκευή δίοδων εκπομπής για laser ημιαγωγών. Σε αυτά, το τριμερές ZnCdSe είναι ίσως η πιο κοινή επιλογή για κβαντικό φρεάτιο (quantum well, QW) σε ετεροδομές περιορισμού όπως ZnCdSe/ZnSe/ZnSSe (πρώτη γενιά laser II-VI) ή ZnCdSe/ZnSSe/ZnMgSSe. Σημειώνεται ότι με επαρκή περιεκτικότητα καδμίου σε ενεργό στρώμα ZnCdSe, μπορεί να επιτευχθεί και κόκκινη εκπομπή, ενώ το συγκεκριμένο πεδίο είναι ευνοϊκό και για πιθανή χρήση του τετραμερούς ZnCdSeTe^{109,110}. Στην **Εικόνα I.1.13** δίνεται σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των τριμερών/τετραμερών μικτών συστημάτων από τους διμερείς ημιαγωγούς που τους αποτελούν και στην **Εικόνα I.1.14** τα διαγράμματα φάσεων τα συστήματα Cd-Se, Zn-Se, CdSe-ZnSe (ψευδοδιμερές ανάλογο για ZnCdSe) και CdTe-ZnSe.

Εν γένει, τα δομικά, φυσικοχημικά, ηλεκτρονικά, οπτικά κ.λπ. χαρακτηριστικά ενός ψευδοδιμερούς κράματος παρουσιάζουν αντιστοιχίες με εκείνα των δυαδικών κρυστάλλων που το συναποτελούν και αρκετά από αυτά μπορούν να προβλεφθούν μέσω της μεθόδου γραμμικής παρεμβολής (linear interpolation method) για πολλές περιπτώσεις μικτών ημιαγωγών. Με βάση το σχήμα αυτό, μία παράμετρος T εξαρτώμενη από τη σύσταση (x) ενός τριμερούς κράματος της μορφής $A_xB_{1-x}C$ μπορεί να προκύψει από τις αντίστοιχες παραμέτρους B_{AC} και B_{BC} για τα διμερή AC και BC , με βάση την εξίσωση:

$$T_{(x)} = xB_{AC} + (1 - x)B_{BC} \equiv a + bx \quad (\text{Σχ. I.1.8})$$

όπου $a \equiv B_{BC}$ και $b \equiv B_{AC} - B_{BC}$.

Η ανωτέρω σχέση εφαρμόζεται για παραμέτρους όπως η μοριακή μάζα, η ιοντικότητα και οι σταθερές πλέγματος, έχοντας καλή εφαρμογή στην περίπτωση του τριμερούς $Zn_xCd_{1-x}Se$ (όπου A: Zn, B: Cd και C: Se). Είναι γνωστό ότι ο ημιαγωγός αυτός στην bulk μορφή του υιοθετεί δομή zb εντός των ορίων $0.7 \leq x \leq 1.0$ και δομή wz για $0 \leq x \leq 0.3$, ενώ στις ενδιάμεσες καταστάσεις ($0.3 \leq x \leq 0.7$) απαντώνται και οι δύο φάσεις (μικτή δομή). Η προτίμηση αυτή συνάδει με τις σχετικές σταθερότητες των wz και zb δομών των CdSe και ZnSe, όπως περιεγράφηκαν προηγουμένως, που οδηγούν σε μία αναμενόμενη αλλαγή της δομής του πλέγματος, καθώς το ποσοστό του Zn αυξάνεται. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου η μορφή zb είναι κυρίαρχη σε όλο το φάσμα σύνθεσης, από ZnSe έως CdSe, όπως έχει αναφερθεί κατά την ανάπτυξη λεπτών υμενίων του κράματος με MBE⁶⁰, αλλά παρατηρείται και στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, κάτι που ενδεχομένως



Εικόνα 1.1.14. Διαγράμματα φάσεων για τα συστήματα (α) Cd-Se ^{111,112}, (β) Zn-Se ¹¹³⁻¹¹⁶, (γ) CdSe-ZnSe (ψευδοδιμερές ανάλογο για ZnCdSe) ^{98,117} και (δ) CdTe-ZnSe (ψευδοδιμερές ανάλογο για ZnCdTeSe) ^{118,119} (αναπαρήχθησαν χάριν ευκρίνειας).

συνδέεται με την αύξηση της σταθερότητας του zb-CdSe, καθώς το μέγεθος των κρυστάλλων μειώνεται ή με επιταξιακά φαινόμενα που σχετίζονται με το υπόστρωμα. Έτσι, για το κυβικό Zn_xCd_{1-x}Se ο λεγόμενος νόμος του Vegard αναγράφεται για την σταθερά πλέγματος *a*, ως:

$$a_{(x)}^{ZnCdSe} = xa_{zb}^{ZnSe} + (1 - x)a_{zb}^{CdSe} = 5.669x + 6.077(1 - x) \quad (\text{Σχ. 1.1.8α})$$

βάσει των τιμών του **Πίνακα 1.1.4**. Γενικότερα, οι παράμετροι πλέγματος, τόσο για δομή zb, όσο και για wz υπακούουν ικανοποιητικά στην **Σχέση 1.1.8**, ενώ, εάν ληφθεί υπόψη η *a_{eff}* (effective cubic lattice constant, $a_{eff} = (\sqrt{3}a^2c)^{1/3}$) έναντι των *a* ή *c*, για την δομή wz στις

περιπτώσεις όπου παρατηρείται αλλαγή φάσης, μπορεί να ληφθεί η γραμμική σχέση μεταξύ a και x σε όλο το εύρος του κράματος. Το προφίλ των διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-Χ του κράματος ZnCdSe είναι παρόμοιο με εκείνο των καθαρών ενώσεων CdSe και ZnSe, με την βασική διαφορά ότι το πλάτος των κορυφών σε αυτή την περίπτωση είναι μεγαλύτερο, λόγω της αναπόφευκτης διαταραχής που επιφέρεται στην κρυσταλλική δομή. Η Σχέση Ι.1.8α, που αναπαρίσταται γραφικά στην **Εικόνα Ι.1.15** ($Zn_xCd_{1-x}Se$, $y=0$), μπορεί να προσαρμοστεί στα πειραματικά δεδομένα με χρήση των λαμβανόμενων τιμών a_{zb}^{ZnSe} και a_{zb}^{CdSe} , σε μία υβριδική μέθοδο πρόβλεψης της παραμέτρου $a_{(x)}^{ZnCdSe}$. Σύγκριση μεταξύ θεωρητικών, αναμενόμενων και πειραματικών τιμών γίνεται στο πειραματικό μέρος (**Κεφάλαιο Ι.3**).

Τέλος, ομοίως με τους δυαδικούς ημιαγωγούς, τα κράματα υφίστανται μεταβολές στην κρυσταλλική τους δομή σε υψηλές πιέσεις: οι μελέτες είναι σχετικά λίγες για το φαινόμενο αυτό, αλλά τα έως τώρα δεδομένα για το ZnCdSe υποδεικνύουν μετάβαση από δομή zb σε rs με την πίεση που αντιστοιχεί στην έναρξη της μετάβασης να είναι συνάρτηση της σύστασης $[\rho_{(x)}(GPa)=2.55 + 10.40x]$ ⁹⁸.

Κατ' αντιστοιχία με την προηγούμενη περίπτωση, για ένα τετραμερή ημιαγωγό $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ που θεωρείται ως αποτελούμενος από τέσσερις δυαδικές ενώσεις AC, AD, BC και BD, το σχήμα της γραμμικής παρεμβολής για παράμετρο Q δίνει:

$$Q_{(x,y)} = xyB_{AC} + x(1-y)B_{AD} + y(1-x)B_{BC} + (1-x)(1-y)B_{BD} \quad (\Sigma\chi. \text{ I.1.9})$$

Εάν υπολείπεται μία εκ των τεσσάρων δυαδικών παραμέτρων, π.χ. η B_{AD} , το Q μπορεί, επίσης, να εκτιμηθεί από τη σχέση:

$$Q_{(x,y)} = xB_{AC} + (y-x)B_{BC} + (1-y)B_{BD} \quad (\Sigma\chi. \text{ I.1.10})$$

Τέλος, αν υπάρχουν διαθέσιμες σχέσεις για τις παραμέτρους T των τριμερών $A_xB_{1-x}C$, $A_xB_{1-x}D$, AC_yD_{1-y} και BC_yD_{1-y} , η παράμετρος του τετραμερούς υλικού Q μπορεί να εκφραστεί και ως:

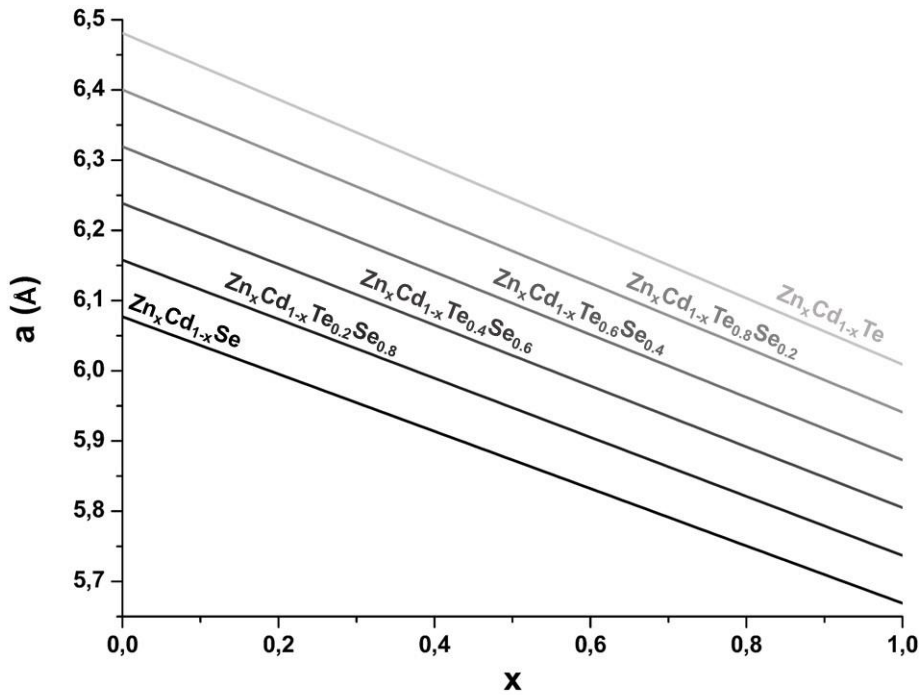
$$Q_{(x,y)} = \frac{x(1-x)[yT_{ABC}(x)+(1-y)T_{ABD}(x)]+y(1-y)[xT_{ACD}(y)+(1-x)T_{BCD}(y)]}{x(1-x)+y(1-y)} \quad (\Sigma\chi. \text{ I.1.11})$$

Έτσι, για το τετραμερές $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$, από τη Σχέση Ι.1.9 προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} a_{(x,y)}^{ZnCdTeSe} &= xy a_{zb}^{ZnTe} + x(1-y) a_{zb}^{ZnSe} + y(1-x) a_{zb}^{CdTe} + (1-x)(1-y) a_{zb}^{CdSe} \\ &= 6.009xy + 5.669x(1-y) + 6.481y(1-x) + 6.077(1-x)(1-y) \quad (\Sigma\chi. \text{ I.1.9}\alpha) \end{aligned}$$

βάση των τιμών του **Πίνακα Ι.1.4**. Η δομή αναγνωρίζεται ως κυβική zb σε όλο το εύρος x , y , γεγονός αναμενόμενο, καθώς αυτή είναι η αποκλειστικά απαντώμενη και για τα περισσότερα ανάλογα τριμερή συστήματα ($Zn_xCd_{1-x}Te$, $ZnTe_xSe_{1-x}$, $CdTe_xSe_{1-x}$)⁶⁰. Η Σχέση Ι.1.9α είτε αναπαρίσταται γραφικά μέσω ισογραμμών (γραμμών περιγράμματος, contour lines) σταθεράς πλέγματος έναντι των κλασμάτων x και y , είτε ανάγεται σε παραστάσεις $E_{g(y)}^{ZnCdTeSe}$ ή/και $E_{g(x)}^{ZnCdTeSe}$ για δεδομένες τιμές x και y , αντίστοιχα, όπως στην **Εικόνα Ι.1.15**.

Ωστόσο, ορισμένες παράμετροι υλικού αποκλίνουν σημαντικά από τις παραπάνω γραμμικές σχέσεις, όπως το ενεργειακό διάκενο, το οποίο εμφανίζει μια σχεδόν τετραγωνική εξάρτηση από το x . Σε μια τέτοια περίπτωση η επιθυμητή παράμετρος ενός τριμερούς κράματος της μορφής $A_xB_{1-x}C$ υλικού προσεγγίζεται αποτελεσματικότερα από τη σχέση:



Εικόνα 1.1.15. Πρόβλεψη μεταβολής της σταθεράς πλέγματος του ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ σε σχέση με το γραμμομοριακό κλάσμα x για δεδομένες τιμές y [$y=0$ ($Zn_xCd_{1-x}Se$), 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 και 1].

$$T_{(x)} = xB_{AC} + (1-x)B_{BC} + x(1-x)C_{ABC} = B_{BC} + (B_{AC} - B_{BC} + C_{ABC})x - C_{ABC}x^2 \equiv a + bx + cx^2 \quad (\text{Σχ. 1.1.12})$$

όπου $a \equiv B_{BC}$, $b \equiv B_{AC} - B_{BC} + C_{ABC}$, $c \equiv -C_{ABC}$ και C_{ABC} μία παράμετρος που ονομάζεται παράμετρος απόκλισης (bowing parameter). Έτσι, για το $Zn_xCd_{1-x}Se$ το ενεργειακό διάκενο E_g (σε θερμοκρασία δωματίου, βάσει δεδομένων για δομές zb) προβλέπεται από τη σχέση:

$$E_{g(x)}^{ZnCdSe} = E_g^{CdSe} + (E_g^{ZnSe} - E_g^{CdSe} + C_{ZnCdSe})x - C_{ZnCdSe}x^2 = 1.675 + 0.659x + 0.387x^2 \quad (\text{Σχ. 1.1.12a})$$

βάση των τιμών E_g του Πίνακα 1.1.5 και της τιμής για την παράμετρο (οπτικής) απόκλισης που συμπεριλαμβάνεται στον Πίνακα 1.1.6. Η Σχέση 1.1.12a αναπαρίσταται γραφικά στην Εικόνα 1.1.16 ($Zn_xCd_{1-x}Se$, $y=0$). Στην συγκεκριμένη περίπτωση γίνεται η υπόθεση ότι η παράμετρος απόκλισης είναι αποτέλεσμα της μη γραμμικής εξάρτησης του κρυσταλλικού δυναμικού από τις ιδιότητες των ιόντων που αποτελούν το πλέγμα και δεν επηρεάζεται από το τυχαίο δυναμικό που προκαλείται λόγω διαταραχής του κρυστάλλου, το οποίο θεωρείται αδύναμο και αγνοείται (προσέγγιση εικονικών κρυστάλλων -virtual crystal approximation-), όπως γίνεται σε πολλές περιπτώσεις κραμάτων II-VI που σχηματίζονται με ισοηλεκτρονική υποκατάσταση. Τέλος, αναφέρεται ότι υπάρχουν αρκετές αναφορές που διαπιστώνουν μικρές αποκλίσεις της σχέσης ενεργειακού διακένου-σύστασης από τη γραμμικότητα στην περίπτωση του $ZnCdSe$, αλλά και ορισμένες που τη χαρακτηρίζουν πρακτικά γραμμική, αναγνωρίζοντας απουσία χαρακτηριστικής απόκλισης σε τριμερή κράματα II-VI κοινού ανιόντος, είναι όμως πιο περιορισμένες¹²⁰.

Αντίστοιχα, εάν ένας όρος απόκλισης $d = -D_{ABCD}$ ληφθεί υπόψη στην περίπτωση ενός τετραμερούς μία παράμετρος Q προβλέπεται ως εξής:

$$Q_{(x,y)} = \{x(1-x)[yT_{(x)}^{ABC} + (1-y)T_{(x)}^{ABD} + y(1-y)D_{ABCD}] + y(1-y) \times [xT_{(y)}^{ACD} + (1-x)T_{(y)}^{BCD} + x(1-x)D_{ABCD}] \} \times [x(1-x) + y(1-y)] \quad (\Sigma\chi. 1.1.13)$$

Η σταθμισμένη μορφή της εξίσωσης μπορεί να γραφεί ως:

$$Q_{(x,y)} = y(1-x)B_{BC} + xyB_{AC} + (1-y)xB_{AD} + (1-x)(1-y)B_{BD} + x(1-x)(1-y)C_{ABD} + x(1-x)yC_{ABC} + (1-x)y(1-y)C_{BCD} + xy(1-y)C_{ACD} + x(1-x)y(1-y)D_{ABCD} \quad (\Sigma\chi. 1.1.13\alpha)$$

όπου C_{ABC} είναι η παράμετρος απόκλισης για ένα τριμερές κράμα $A_xB_{1-x}C$, C_{ACD} η παράμετρος για ένα κράμα AC_yD_{1-y} κ.ο.κ. Το τελευταίο ανάπτυγμα μπορεί, επίσης, να αναπαρασταθεί μέσω του ακόλουθου πίνακα επίλυσης του γραμμικού συστήματος:

$$Q_{(x,y)} = [y \ y(1-y) \ 1-y] \begin{bmatrix} y \\ y(1-y) \\ 1-y \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_{BC} & C_{ABC} & B_{AC} \\ C_{BCD} & D_{ABCD} & C_{ACD} \\ B_{BD} & C_{ABD} & B_{AD} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1-x \\ x(1-x) \\ x \end{bmatrix} \quad (\Sigma\chi. 1.1.14)$$

Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι, αν οι παράμετροι απόκλισης C και D στην εξίσωση 1.1.14 είναι μηδέν, ανακτάται ο νόμος του Vegard στη απλή διατύπωσή του. Άρα, η εξάρτηση του ενεργειακού διακένου (θερμοκρασία δωματίου, δομή zb) για το τετραμερές $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$, περιγράφεται από τη σχέση:

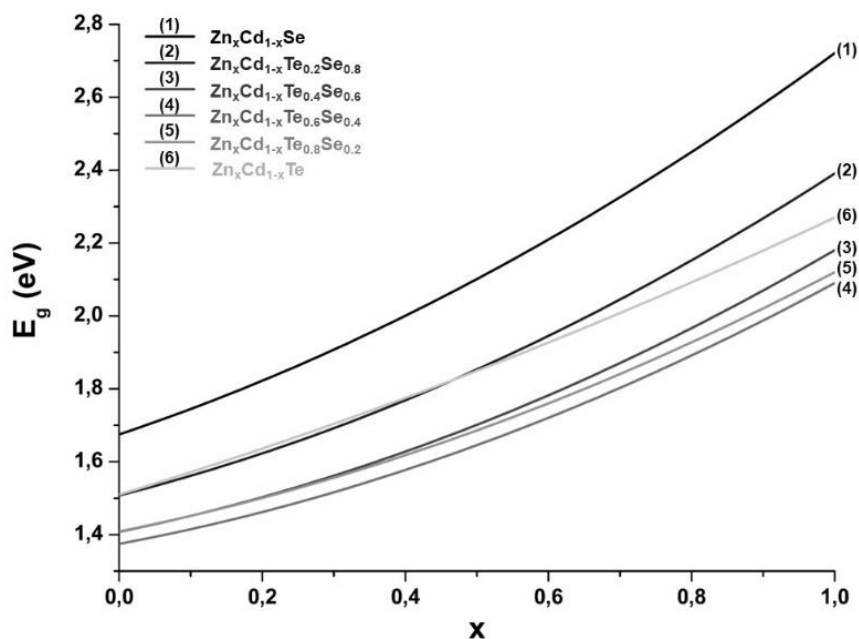
$$\begin{aligned} E_{g(x,y)}^{ZnCdTeSe} &= y(1-x)E_g^{CdTe} + xyE_g^{ZnTe} + (1-y)xE_g^{ZnSe} + (1-x)(1-y)E_g^{CdSe} \\ &+ x(1-x)(1-y)C_{ZnCdSe} + x(1-x)yC_{ZnCdTe} + (1-x)y(1-y)C_{CdTeSe} \\ &+ xy(1-y)C_{ZnTeSe} + x(1-x)y(1-y)D_{ZnCdTeSe} \\ &= 1.51y(1-x) + 2.27xy + 2.721x(1-y) + 1.675(1-x)(1-y) \\ &- 0.387x(1-x)(1-y) - 0.27xy(1-x) - 0.838y(1-x)(1-y) \\ &- 1.500xy(1-y) - 0.1310xy(1-x)(1-y) \end{aligned} \quad (\Sigma\chi. 1.1.13\beta)$$

βάσει των τιμών των παραμέτρων που λαμβάνονται από τους Πίνακες 1.1.4 και 1.1.6.

Πίνακας 1.1.6. Τιμές παραμέτρων απόκλισης, c ή d, για τριμερή ή τετραμερή συστήματα, αντίστοιχα.

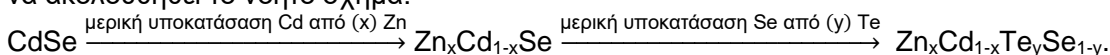
	Παράμετρος απόκλισης (eV)	Ref.
zb-ZnCdSe	0.387	60
	0.35	121
	0.597	122
zb-ZnCdTe	0.27, 0.31	60
	0.25	121
	0.215	122
zb-ZnTeSe	1.500	60
	1.507	121
	1.51	122
zb-CdTeSe	0.838	60
	0.94	121
	0.756	122
zb-ZnCdTeSe	0.1310	123

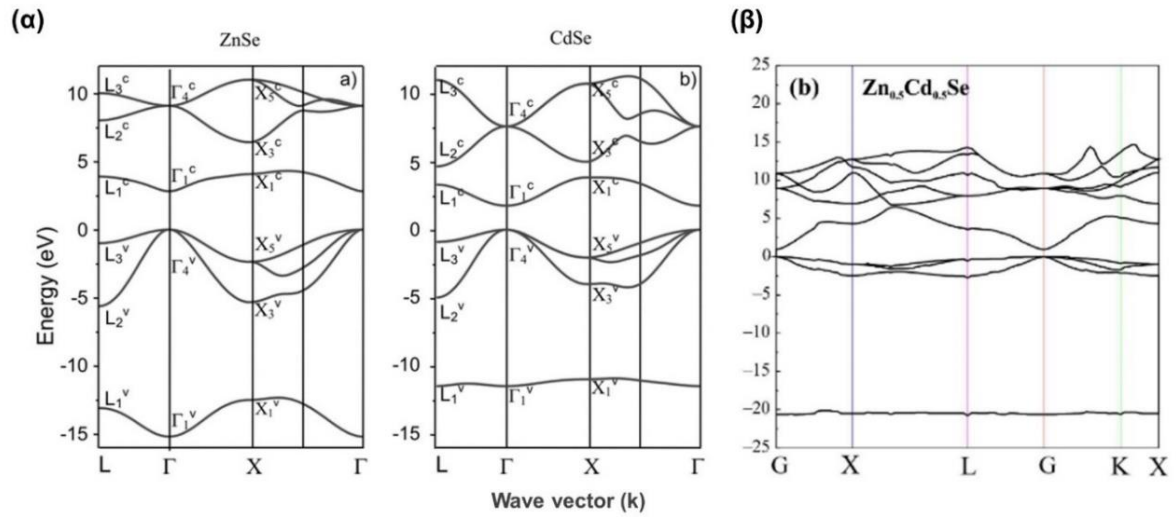
Το αν η παράμετρος $D_{ZnCdTeSe}$ οφείλει να συμπεριληφθεί αποτελεί θέμα συζήτησης, δεδομένου ότι οδηγεί σε περίπλοκες εκφράσεις τετάρτου βαθμού, ενώ η συμβολή των όρων που εισάγει είναι μικρή (λόγω της μικρής τιμής της) με αποτέλεσμα, ενδεχομένως, να μην υπάρχει πραγματικό πλεονέκτημα στην ακρίβεια υπολογισμού του $E_{g(x,y)}^{ZnCdTeSe}$. Εναλλακτικά, για την περιγραφή της εξάρτησης του διακένου από τη σύσταση χρησιμοποιούνται πειραματικά ή θεωρητικά προσδιοριζόμενες τετραγωνικές σχέσεις ανάλογες τις 1.1.12 που υπολογίζονται για δεδομένες τιμές x ή y , δηλαδή της μορφής $E_{g(y)}^{ZnCdTeSe}$ και $E_{g(x)}^{ZnCdTeSe}$, αντίστοιχα. Η Σχέση 1.1.13β αναπαρίσταται γραφικά στην **Εικόνα 1.1.16** για ορισμένες τιμές y . Σημαντική είναι η παρατήρηση ότι, η ταυτόχρονη μεταβολή x και y δημιουργεί ένα σύνθετο τοπίο στην διαμόρφωση του εύρους του ενεργειακού διακένου του $ZnCdTeSe$, το οποίο μάλιστα σε πολλές περιπτώσεις λαμβάνει τιμές χαμηλότερες από το όριο που θέτει ο διμερής ημιαγωγός με το ελάχιστο E_g (CdTe). Στην πραγματικότητα, το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί από ερευνητές και για το τριμερές $ZnCdSe$ και εξαρτάται από το ύψος της πειραματικά παρατηρούμενης παραμέτρου απόκλισης (Σχ. 1.1.12α), αλλά είναι πιο εμφανές στην περίπτωση του τετραμερούς, δεδομένου ότι η c λαμβάνει, εν γένει, μεγαλύτερες τιμές στα τριμερή μικτού ανιόντος (βλ. **Πίνακα 1.1.6**). Τέλος, εντοπίζονται και ιδιότητες, όπως η θερμική αγωγιμότητα που δεν περιγράφονται επαρκώς από ένα σύστημα γραμμικής παρεμβολής, αλλά απαιτούν εφαρμογή πολυπλοκότερων μοντέλων^{60,109,122-126}. Στην **Εικόνα 1.1.17** δίνεται η δομή των ενεργειακών ζωνών για τους ημιαγωγούς CdSe και ZnSe το τριμερές μεσαίας σύστασης (zb).



Εικόνα 1.1.16. (α) Πρόβλεψη μεταβολής του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ σε σχέση με το γραμμομοριακό κλάσμα x για δεδομένες τιμές y [$y=0$ ($Zn_xCd_{1-x}Se$), 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 και 1].

Σημείωση: σε όλες τις παραπάνω σχέσεις x και y νοούνται οι περιεκτικότητες σε Zn και Te, αντίστοιχα. Η απόδοση των συντελεστών x , $(1-x)$, y και $(1-y)$ είναι σχετική και εξίσου εύκολα οι μικτοί ημιαγωγοί θα μπορούσαν να αναγραφούν ως $Cd_xZn_{1-x}Se$ και $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ (όπως εύκολα συμπεραίνει κανείς από τη βιβλιογραφία) με ανάλογη προσαρμογή του τρόπου γραφής των ανωτέρω εξισώσεων. Η επιλογή στην παρούσα εργασία έγινε ώστε η συμβολική αναπαράσταση να ακολουθηθεί το νοητό σχήμα:





Εικόνα Ι.1.17. Δομή ενεργειακών ζωνών για τους zb ημιαγωγούς (α) CdSe και ZnSe (υιοθετήθηκε από ¹²⁷) και (β) $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$ -τριμερές μεσαίας σύστασης- (υιοθετήθηκε από ¹²⁴).

1.1.3. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. Rozhkova EA, Ariga K, eds. *From Molecules to Materials*. Springer International Publishing; 2015. doi:10.1007/978-3-319-13800-8
2. Zhang T, Tremblay PL. Hybrid photosynthesis-powering biocatalysts with solar energy captured by inorganic devices. *Biotechnol Biofuels*. 2017;10(1):249. doi:10.1186/s13068-017-0943-5
3. International Energy Agency. *Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector.*; 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/4719e321-6d3d-41a2-bd6b-461ad2f850a8/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector.pdf>
4. International Energy Agency. *World Energy Outlook 2021.*; 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/4ed140c1-c3f3-4fd9-acae-789a4e14a23c/WorldEnergyOutlook2021.pdf>
5. Abou Jieb Y, Hossain E. *Photovoltaic Systems: Fundamentals and Applications*. Springer International Publishing; 2022. doi:10.1007/978-3-030-89780-2
6. Hossain E, Petrovic S. Solar Photovoltaics. In: *Renewable Energy Crash Course*. Springer International Publishing; 2021:69-82. doi:10.1007/978-3-030-70049-2
7. Grundmann M. *The Physics of Semiconductors. An Introduction Including Nanophysics and Applications*. Springer International Publishing; 2021. doi:10.1007/978-3-030-51569-0
8. Rathore N, Panwar NL, Yettou F, Gama A. A comprehensive review of different types of solar photovoltaic cells and their applications. *Int J Ambient Energy*. 2021;42(10):1200-1217. doi:10.1080/01430750.2019.1592774
9. Marques Lameirinhas RA, Torres JPN, de Melo Cunha JP. A Photovoltaic Technology Review: History, Fundamentals and Applications. *Energies (Basel)*. 2022;15(5):1823. doi:10.3390/en15051823
10. Sharma D, Mehra R, Raj B. Comparative analysis of photovoltaic technologies for high efficiency solar cell design. *Superlattices Microstruct*. 2021;153:106861. doi:10.1016/j.spmi.2021.106861
11. Timeline of solar cells. Accessed September 23, 2022. https://en.wikipedia.org/wiki/Timeline_of_solar_cells
12. Aamir Iqbal M, Malik M, Shahid W, et al. Materials for Photovoltaics: Overview, Generations, Recent Advancements and Future Prospects. In: *Thin Films Photovoltaics*. IntechOpen; 2022:1-12. doi:10.5772/intechopen.101449
13. Sahu A, Garg A, Dixit A. A review on quantum dot sensitized solar cells: Past, present and future towards carrier multiplication with a possibility for higher efficiency. *Solar Energy*. 2020;203:210-239. doi:10.1016/j.solener.2020.04.044
14. Mohd Imran A, Naushad A. Applications of Solar Cells. In: *Fundamentals of Solar Cell Design*. Wiley; 2021:345-369. doi:10.1002/9781119725022.ch12
15. Vidal R, Alberola-Borràs J, Sánchez-Pantoja N, Mora-Seró I. Comparison of Perovskite Solar Cells with other Photovoltaics Technologies from the Point of View of Life Cycle Assessment. *Advanced Energy and Sustainability Research*. 2021;2(5):2000088. doi:10.1002/aesr.202000088
16. Gundogdu K, Meryem Tugce O, Sena Meryem A. Investigation of basic principles and technologies of solar cells. *SUJES*. 2021;20(2):50-55.
17. Jiang Y, Qi Y. Metal halide perovskite-based flexible tandem solar cells: next-generation flexible photovoltaic technology. *Mater Chem Front*. 2021;5(13):4833-4850. doi:10.1039/D1QM00279A
18. Bosio A, Pasini S, Romeo N. The History of Photovoltaics with Emphasis on CdTe Solar Cells and Modules. *Coatings*. 2020;10(4):344. doi:10.3390/coatings10040344
19. Krebs-Moberg M, Pitz M, Dorsette TL, Gheewala SH. Third generation of photovoltaic panels: A life cycle assessment. *Renew Energy*. 2021;164:556-565. doi:10.1016/j.renene.2020.09.054
20. Murr LE. *Solar Cells*. (Sharma SK, Ali K, eds.). Springer International Publishing; 2020. doi:10.1007/978-3-030-36354-3
21. National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart. Accessed September 19, 2022. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
22. Svarc J. Most Efficient Solar Panels 2022. Clean Energy Reviews, CER. Published 2022. Accessed September 19, 2022. <https://www.cleanenergyreviews.info/blog/most-efficient-solar-panels>
23. National Renewable Energy Laboratory. Champion Photovoltaic Module Efficiency Chart. Accessed September 19, 2022. <https://www.nrel.gov/pv/module-efficiency.html>
24. Jean J, Brown PR. The case for emerging PV technologies. In: *Emerging Photovoltaic Technologies*. IOP Publishing; 2020:3.7-11. doi:10.1088/978-0-7503-2152-5
25. Kodati RB, Rao PN. A Review of Solar Cell Fundamentals and Technologies. *Adv Sci Lett*. 2020;26(6):260-271.
26. Qian X. Advances and Promises of Photovoltaic Solar Cells. *J Phys Conf Ser*. 2021;2044(1):012042. doi:10.1088/1742-6596/2044/1/012042
27. Ahamed IMI, Boddula R, Rezakazemi M, eds. *Fundamentals of Solar Cell Design*. John Wiley & Sons, Inc.; 2021.
28. Özen Y. The enhancement in cell performance of CdTe-based solar cell with Si/SiO₂ distributed Bragg reflectors. *Applied Physics A*. 2020;126(8):632. doi:10.1007/s00339-020-03808-8

29. Powalla M, Paetel S, Ahlswede E, Wuerz R, Wessendorf CD, Magorian Friedlmeier T. Thin-film solar cells exceeding 22% solar cell efficiency: An overview on CdTe-, Cu(In,Ga)Se₂-, and perovskite-based materials. *Appl Phys Rev*. 2018;5(4):041602. doi:10.1063/1.5061809
30. Mohammad Bagher A. Types of Solar Cells and Application. *AJOP*. 2015;3(5):94. doi:10.11648/j.ajop.20150305.17
31. Efaz ET, Rhaman MM, Imam S al, et al. A review of primary technologies of thin-film solar cells. *Mater Res Express*. 2021;3(3):032001. doi:10.1088/2631-8695/ac2353
32. Supekar A, Kapadnis R, Bansode S, et al. Cadmium Telluride/Cadmium Sulfide Thin Films Solar Cells: A Review. *ES Energy & Environment*. Published online 2020:3-12. doi:10.30919/ese8c706
33. Hall RS, Lamb D, Irvine SJC. Back contacts materials used in thin film CdTe solar cells—A review. *Energy Sci Eng*. 2021;9(5):606-632. doi:10.1002/ese3.843
34. Jain N, Hudait MK. III-V Multijunction Solar Cell Integration with Silicon: Present Status, Challenges and Future Outlook. *Energy Harvesting and Systems*. 2014;1(3):121-145. doi:10.1515/ehs-2014-0012
35. Chang TW, Tseng CC, Chen DW, Wu G, Yang CL, Chen LC. Preparation and Characterization of Thin-Film Solar Cells with Ag/C60/MAPbI₃/CZTSe/Mo/FTO Multilayered Structures. *Molecules*. 2021;26(12):3516. doi:10.3390/molecules26123516
36. Dugaev VK, Litvinov VI. *Modern Semiconductor Physics and Device Applications*. CRC Press; 2022. doi:10.1201/9780429285929
37. Köhler A, Bassler H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. Wiley-VCH Verlag GmBH & Co. KGaA; 2015. doi:10.1002/9783527685172
38. Kalt H, Klingshirn CF. *Semiconductor Optics 1: Linear Optical Properties of Semiconductors*. Springer International Publishing; 2019. doi:10.1007/978-3-030-24152-0
39. Nisoli M. *Semiconductor Photonics. Principles and Applications*. Società Editrice Esculapio; 2016. doi:10.15651/978-88-938-5002-5
40. Balkan N, Erol A. *Semiconductors for Optoelectronics*. Springer International Publishing; 2021. doi:10.1007/978-3-319-44936-4
41. Ferry DK. *Semiconductors: Bonds and Bands*. IOP Publishing; 2020. doi:10.1088/978-0-7503-2480-9
42. Bisquert J. *The Physics of Solar Energy Conversion*. CRC Press; 2020. doi:10.1201/9780429505874
43. Furrer DU, Semiati SL, eds. Electrical Conductivity of Metals and Alloys. In: *Fundamentals of Modeling for Metals Processing*. ASM International; 2009:606-607. doi:10.31399/asm.hb.v22a.9781627081962
44. Rifai D, Abdalla A, Ali K, Razali R. Giant Magnetoresistance Sensors: A Review on Structures and Non-Destructive Eddy Current Testing Applications. *Sensors*. 2016;16(3):298. doi:10.3390/s16030298
45. Whidden S, Whidden TK, eds. Compound Semiconductor Wafer Production. In: *MKS Instruments Handbook: Semiconductor Devices and Process Technology*. MKS Instruments, Inc.; 2017:24. <http://lampx.tugraz.at/~hadley/semi/books/MKSHandBook.pdf>
46. Winrich C. Band theory and impurities in semiconductors. In: *Semiconductors and Modern Electronics*. Morgan & Claypool Publishers; 2019:4.1-14. doi:10.1088/2053-2571/ab2cc8ch4_4-1
47. Dadesh KM, Alarabi WS. Simulation of a Novel Junction-less Solar Cell Structure Using PC-1D Software. *Solar Energy and Sustainable Development Journal*. 2021;10(2):1-10. doi:10.51646/jsesd.v10i2.113
48. Tamersit K, Madan J, Kouzou A, Pandey R, Kennel R, Abdelrahem M. Role of Junctionless Mode in Improving the Photosensitivity of Sub-10 nm Carbon Nanotube/Nanoribbon Field-Effect Phototransistors: Quantum Simulation, Performance Assessment, and Comparison. *Nanomaterials*. 2022;12(10):1639. doi:10.3390/nano12101639
49. Kim N, Um HD, Choi I, Kim KH, Seo K. 18.4%-Efficient Heterojunction Si Solar Cells Using Optimized ITO/Top Electrode. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(18):11412-11417. doi:10.1021/acsami.6b00981
50. Islam R, Saraswat KC. Metal/insulator/semiconductor carrier selective contacts for photovoltaic cells. In: *2014 IEEE 40th PVSC*. ; 2014:0285-0289. doi:10.1109/PVSC.2014.6924915
51. Chaffee D. The Next-generation Solar Cell: Exploring the Role of Rear Junctions in Efficiency Enhancement. *JPUR*. 2015;5(1):18-29. doi:10.5703/jpur.05.1.03
52. Cao R, Huang G, Di Z, Zhu G, Mei Y. Junctionless ferroelectric field effect transistors based on ultrathin silicon nanomembranes. *Nanoscale Res Lett*. 2014;9(1):695. doi:10.1186/1556-276X-9-695
53. Sproul A. Understanding the p-n Junction. The Key Centre for Photovoltaic Engineering, UNSW. Accessed September 28, 2022. http://www2.pv.unsw.edu.au/nsite-files/pdfs/UNSW_Understanding_the_p-n_Junction.pdf
54. Brooks AE. Solar Energy: Photovoltaics. In: *Future Energy*. Elsevier; 2014:383-404. doi:10.1016/B978-0-08-099424-6.00018-1
55. Winrich C. Diodes and solar cells. In: *Semiconductors and Modern Electronics*. Morgan & Claypool Publishers; 2019:5.1-8. doi:10.1088/2053-2571/ab2cc8ch5
56. Khanam Z, Gogoi N, Srivastava DN, eds. Solar Cells. In: *2D Nanomaterials for Energy and Environmental Sustainability. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*. Springer Nature Singapore; 2022:32-34. doi:10.1007/978-981-16-8538-5
57. Duarte F, Torres JPN, Baptista A, Marques Lameirinhas RA. Optical Nanoantennas for Photovoltaic Applications. *Nanomaterials*. 2021;11(2):422. doi:10.3390/nano11020422

58. Izadian A, Pourtaherian A, Motahari S. Basic model and governing equation of solar cells used in power and control applications. In: *2012 IEEE ECCE*. ; 2012:1483-1488. doi:10.1109/ECCE.2012.6342639
59. Zhang X, You H, Gao T. Recent Developments in Fabrication and Performance of Solar Cell. *J Phys Conf Ser*. 2021;2044(1):012150. doi:10.1088/1742-6596/2044/1/012150
60. Adachi S. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. John Wiley & Sons, Ltd; 2009. doi:10.1002/9780470744383
61. Piegari A, Flory F, eds. *Organic Thin-Film Solar Cells*. In: *Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications*. Woodhead Publishing; 2018:604-611.
62. Bouroushian M. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Vol 11. Springer Berlin Heidelberg; 2010. doi:10.1007/978-3-642-03967-6
63. Adachi S. *Handbook on Physical Properties of Semiconductors*. Kluwer Academic Publishers; 2004.
64. Zinc, Cadmium and Mercury. In: *Chemistry of the Elements*. Elsevier; 1997:1201-1226. doi:10.1016/B978-0-7506-3365-9.50035-3
65. Genchi G, Sinicropi MS, Lauria G, Carocci A, Catalano A. The Effects of Cadmium Toxicity. *Int J Environ Res Public Health*. 2020;17(11):3782. doi:10.3390/ijerph17113782
66. Hussain S, Khan M, Sheikh TMM, et al. Zinc Essentiality, Toxicity, and Its Bacterial Bioremediation: A Comprehensive Insight. *Front Microbiol*. 2022;13. doi:10.3389/fmicb.2022.900740
67. Peter Papoh N. Introductory Chapter: Chalcogen Chemistry - The Footprint into New Materials Development. In: *Chalcogen Chemistry*. IntechOpen; 2019. doi:10.5772/intechopen.82542
68. Adachi S. *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. John Wiley & Sons Ltd; 2005.
69. Horn JD. Cadmium, Physical and Chemical Properties. In: Kretsinger RH, Uversky VN, Permyakov EA, eds. *Encyclopedia of Metalloproteins*. Springer New York; 2013:383-384. doi:10.1007/978-1-4614-1533-6_32
70. Geoffrion LD, Guisbiers G. Physico-chemical properties of selenium-tellurium alloys across the scales. *Nanoscale Adv*. 2021;3(14):4254-4270. doi:10.1039/D1NA00087J
71. Ingo Krossing. Structure and Bonding of the Neutral Chalcogens and their Polyatomic Cations. In: Francesco A. Devillanova, ed. *Handbook of Chalcogen Chemistry New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*. RSC Publishing; 2007:381-416.
72. Chaudhary S, Umar A, Mehta SK. Selenium nanomaterials: An overview of recent developments in synthesis, properties and potential applications. *Prog Mater Sci*. 2016;83:270-329. doi:10.1016/j.pmatsci.2016.07.001
73. Cernosek Z, Ruzicka A, Holubová J, Cernosková E. An X-ray Crystallographic Study of New Monoclinic Selenium Allotrope δ-Se8. *Main Group Met Chem*. 2007;30(5). doi:10.1515/MGMC.2007.30.5.231
74. Zhang T, Schwedtmann K, Weigand JJ, Doert T, Ruck M. Dissolution behaviour and activation of selenium in phosphonium based ionic liquids. *Chem Comm*. 2017;53(54):7588-7591. doi:10.1039/C7CC03564K
75. Greenwood N, Eaenshaw A, eds. Selenium, Tellurium and Polonium. In: *Chemistry of the Elements*. Elsevier; 1997:747-788. doi:10.1016/B978-0-7506-3365-9.50022-5
76. Brown PJ, Forsyth JB. The Crystal Structure and Optical Activity of Tellurium. *Acta Cryst*. 1996;52:408-412.
77. Li J, Ciani A, Gayles J, et al. Non-orthogonal tight-binding model for tellurium and selenium. *Philosophical Magazine*. 2013;93(23):3216-3230. doi:10.1080/14786435.2013.801569
78. Şahin C, Rou J, Ma J, Pesin DA. Pancharatnam-Berry phase and kinetic magnetoelectric effect in trigonal tellurium. *Phys Rev B*. 2018;97(20). doi:10.1103/PhysRevB.97.205206
79. Liu Y, Hu S, Caputo R, et al. Allotropes of tellurium from first-principles crystal structure prediction calculations under pressure. *RSC Adv*. 2018;8(69):39650-39656. doi:10.1039/c8ra07843b
80. Atwood DA. Selenium: Inorganic Chemistry. In: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd; 2011:1-24. doi:10.1002/9781119951438.eibc0197
81. Golosovsky I v., Smirnov OP, Delaplane RG, et al. Atomic motion in Se nanoparticles embedded into a porous glass matrix. *Eur Phys J B*. 2006;54(2):211-216. doi:10.1140/epjb/e2006-00446-8
82. Gilleo MA. Optical Absorption and Photoconductivity of Amorphous and Hexagonal Selenium. *J Chem Phys*. 1951;19(10):1291-1297. doi:10.1063/1.1748016
83. Solieman A, Abu-Sehly AA. Modelling of optical properties of amorphous selenium thin films. *Physica B Condens Matter*. 2010;405(4):1101-1107. doi:10.1016/j.physb.2009.11.014
84. Μπουρουσιάν Μ. *Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Ημιαγωγών Καδμίου-Σεληνίου-Τελλουρίου*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 1998.
85. Muslih EY, Munir B, Khan MM. Advances in chalcogenides and chalcogenides-based nanomaterials such as sulfides, selenides, and tellurides. In: *Chalcogenide-Based Nanomaterials as Photocatalysts*. Elsevier; 2021:7-31. doi:10.1016/B978-0-12-820498-6.00002-0
86. Khan MM. Chalcogenides for visible light-induced photocatalysis. In: *Nanostructured Materials for Visible Light Photocatalysis*. Elsevier; 2022:185-195. doi:10.1016/B978-0-12-823018-3.00019-1
87. Chopade P, Jagtap S, Gosavi S. Material properties and potential applications of CdSe semiconductor nanocrystals. In: *Nanoscale Compound Semiconductors and Their Optoelectronics Applications*. Elsevier; 2022:105-153. doi:10.1016/B978-0-12-824062-5.00013-0

88. Abraham J, Arunima R, Nimitha KC, George SC, Thomas S. One-dimensional (1D) nanomaterials: Nanorods and nanowires; nanoscale processing. In: *Nanoscale Processing*. Elsevier; 2021:71-101. doi:10.1016/B978-0-12-820569-3.00003-7
89. Abbassi A, Zarhri Z, Azahaf C, Ez-Zahraouy H, Benyoussef A. Boltzmann equations and ab initio calculations: comparative study of cubic and wurtzite CdSe. *Springerplus*. 2015;4(1). doi:10.1186/s40064-015-1321-z
90. Wagenaar DJ. CdTe and CdZnTe Semiconductor Detectors for Nuclear Medicine Imaging. In: *Emission Tomography*. Elsevier; 2004:269-291. doi:10.1016/B978-012744482-6.50018-1
91. Soonmin H, Paulraj I, Kumar M, K. Sonker R, Nandi P. Recent Developments on the Properties of Chalcogenide Thin Films. In: *Chalcogenides - Preparation and Applications*. IntechOpen; 2022. doi:10.5772/intechopen.102429
92. Wonglakhon T, Zahn D. Interaction potentials for modelling GaN precipitation and solid state polymorphism. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2020;32(20):205401. doi:10.1088/1361-648X/ab6cbe
93. Balachandran P v., Theiler J, Rondinelli JM, Lookman T. Materials Prediction via Classification Learning. *Sci Rep*. 2015;5(1):13285. doi:10.1038/srep13285
94. Sun L, Shi L, Wang C. Investigations of Phonons in Zinc Blende and Wurtzite by Raman Spectroscopy. In: *Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences*. IntechOpen; 2016:23-40. doi:10.5772/64194
95. Rivera-Marquez JA, Contreras-Rascón JI, Lozada-Morales R, et al. Raman spectroscopy study of the wurtzite-zinc blende phase transition of bare CdSe nanoparticles. *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*. 2020;260. doi:10.1016/j.mseb.2020.114621
96. Yeh CY, Wei SH, Zunger A. Relationships between the band gaps of the zinc-blende and wurtzite modifications of semiconductors. *Phys Rev B*. 1994;50(4):2715-2718. doi:10.1103/PhysRevB.50.2715
97. Li J, Zheng H, Zheng Z, Rong H, Zeng Z, Zeng H. Synthesis of CdSe and CdSe/ZnS Quantum Dots with Tunable Crystal Structure and Photoluminescent Properties. *Nanomaterials*. 2022;12(17). doi:10.3390/nano12172969
98. Tomashyk V, Feychuk P, Shcherbak L. Zinc-Cadmium-Selenium. In: *Ternary Alloys Based on II-VI Semiconductor Compounds*. CRC Press; 2013:69-70. doi:10.1201/b15302
99. Zhang X, Wang D, Beres M, et al. Zincblende-wurtzite phase transformation of ZnSe films by pulsed laser deposition with nitrogen doping. *Appl Phys Lett*. 2013;103(8). doi:10.1063/1.4819271
100. Huang F, Ning J, Duan Z, et al. Induction of Wurtzite to Zinc-Blende Phase Transformation in ZnSe Nanorods during Cu(I) Cation Exchange. *Chemistry of Materials*. 2021;33(7):2398-2407. doi:10.1021/acs.chemmater.0c04588
101. Avilés MA, Córdoba JM, Sayagués MJ, Gotor FJ. Tailoring the band gap in the ZnS-ZnSe system: Solid solutions by mechanically induced self-sustaining reaction. *Inorg Chem*. 2019;58:2565-2575.
102. Grin Y. Crystal Structure and Bonding in Intermetallic Compounds. In: *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*. Vol 2. Elsevier Ltd; 2013:359-373. doi:10.1016/B978-0-08-097774-4.00215-1
103. Kshirsagar SD, Krishna MG, Tewari SP. Morphological and optical properties of wurtzite ZnTe thin films. In: *AIP Conference Proceedings*. Vol 1349. ; 2011:1285-1286. doi:10.1063/1.3606337
104. Dharmadasa IM, Ojo AA. Unravelling complex nature of CdS/CdTe based thin film solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28(22):16598-16617. doi:10.1007/s10854-017-7615-x
105. Chang SJ, Hsiao CH, Hung SC, et al. ZnSe/ZnCdSeTe superlattice nanotips. *IEEE Trans Nanotechnol*. 2011;10(4):682-687. doi:10.1109/TNANO.2010.2066572
106. Bhargara R. Properties of Wide Bandgap II—VI Semiconductors. *Cryst Res Technol*. 1998;33(5):706-706. doi:10.1002/(SICI)1521-4079(1998)33:5<706::AID-CRAT706>3.0.CO;2-X
107. Kshirsagar SD, Ghanashyam Krishna M, Tewari SP. Optical characteristics of wurtzite ZnTe thin films. *Mater Sci Semicond Process*. 2013;16(3):1002-1007. doi:10.1016/j.mssp.2013.02.015
108. Santhosh TCM, Banger KV, Shivakumar GK. Band gap engineering of mixed Cd(1-x)Zn(x) Se thin films. *J Alloys Compd*. 2017;703:40-44. doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.307
109. Tamagro MC, ed. *II-VI Semiconductor Materials and Their Applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group; 2002.
110. Gunshor RL, Nurmikko AV, eds. *II-VI Diode Lasers: A Current View of Device Performance and Issues*. In: *11-VI Blue/Green Light Emitters: Device Physics and Epitaxial Growth*. Academic Press; 1997:227-268.
111. Okamoto H. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Cd-Se, Cu-Hg, Cu-Ho, Eu-Mg, H-Sr, Hf-Si, La-Mn, Mn-Nd, Nb-Y, Ni-Y, Pb-Se, and Sc-Sr. *J Phase Equilibria Diffus*. 2013;34(5):430-436. doi:10.1007/s11669-013-0250-1
112. Massalski TB. Cd-Se Phase Diagram. In: *Binary Alloy Phase Diagrams*. V.1. American Society for Metals; 1986:685.
113. Chen Y, Liu Y, Chu M, Wang L. Phase diagrams and thermodynamic descriptions for the Bi-Se and Zn-Se binary systems. *J Alloys Compd*. 2014;617:423-428. doi:10.1016/j.jallcom.2014.08.001
114. Tang Y, Ma J, Han D, Wang J, Qi H, Jin L. Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the Cu-Zn, Cu-Se and Zn-Se Binary Systems. *Metals (Basel)*. 2022;12(9):1401. doi:10.3390/met12091401
115. Sharma RC, Chang YA. Phase Diagram Evaluations: Section II. The Se-Zn (Selenium-Zinc) System Equilibrium Diagram. *J Ph Equilibria*. 1996;17(2):155-160.
116. Isshiki M, Wang J. Wide-Bandgap II-VI Semiconductors: Growth and Properties. In: *Springer Handbooks*. Springer; 2017:365-383. doi:10.1007/978-3-319-48933-9_16

117. Fedorov VA, Ganshin VA, Korkishko YuN. Solid-state phase diagram of the zinc selenide - cadmium selenide system. *Mater Res Bull.* 1992;27(7):877-884. doi:10.1016/0025-5408(92)90183-Z
118. Tomashyk V. Zinc-Cadmium-Tellurium-Selenium. In: *Quaternary Alloys Based on II - VI Semiconductors*. CRC Press; 2014:117-120. doi:10.1201/b17523
119. Ohtani H, Kojima K, Ishida K, Nishizawa T. Miscibility gap in II-VI alloy semiconductor systems. *J Alloys Compd.* 1992;182:103-114.
120. Tit N, Obaidat IM, Alawadhi H. Absence of the bowing character in the common-anion II-VI ternary alloys. *J Alloys Compd.* 2009;481(1-2):340-344. doi:10.1016/j.jallcom.2009.02.150
121. Poon HC, Feng ZC, Feng YP, Li MF. Relativistic band structure of ternary II-VI semiconductor alloys containing Cd, Zn, Se and Te. *J Phys Condens Matter.* 1995;7(14):2783-2799. doi:10.1088/0953-8984/7/14/017
122. Olguin D, Baquero Parra R, de Coss R. The band gap of II-VI ternary alloys in a tight-binding description. *Rev Mex de Fis.* 2001;47(1):43-49.
123. Kada B, Benchehima M, Abid H, Chaouche C. Prediction of electronic and optical properties for Zn_{1-x}Cd_xSe_yTe_{1-y} quaternary alloys: First-principles study. *Rev Mex de Fis.* 2021;67(4):1-11. doi:10.31349/RevMexFis.67.041001
124. Benchikh K, Abid H, Benchehima M. Electronic and optical properties of ternary alloys Zn_xCd_{1-x}S, Zn_xCd_{1-x}Se, Zn_{Sx}Se_{1-x}, Mg_xZn_{1-x}Se. *Mater Sci-Pol.* 2017;35(1):32-39. doi:10.1515/msp-2017-0005
125. Ameri M, Fodil M, Aoumeur-Benkabou FZ, Mahdjoub Z, Boufadi F, Bentouaf A. Physical Properties of the Zn_xCd_{1-x}Se Alloys: Ab-Initio Method. *Materials Sciences and Applications.* 2012;03(11):768-778. doi:10.4236/msa.2012.311112
126. Chanda S, Ghosh D, Debnath B, Debbarma M, Bhattacharjee R, Chattopadhyaya S. Calculations of the structural and optoelectronic properties of cubic CdxZn1-xSeyTe1-y semiconductor quaternary alloys using the DFT-based FP-LAPW approach. *J Comput Electron.* 2020;19(1):1-25. doi:10.1007/s10825-019-01409-0
127. Salcedo-Reyes J. Electronic band structure of the ordered Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se alloy calculated by the semi-empirical tight-binding method considering second-nearest neighbor. *Univ Sci (Bogota).* 2008;13(2):298-207. <https://www.researchgate.net/publication/262459732>

Κεφάλαιο 1.2

**Τεχνικές παρασκευής
& χαρακτηρισμού
ημιαγωγών**

I.2.1. Ηλεκτρολυτική απόθεση ημιαγωγών

Όπως προαναφέρθηκε, ημιαγωγίμα λεπτά υμένια σεληνιδίων και τελλουριδίων μετάλλων, καθώς και στερεών διαλυμάτων τους, παρασκευάζονται μέσω μίας μεγάλης ποικιλίας τεχνικών^{1,2}. Εξ αυτών, η ηλεκτροχημική απόθεση ή, αλλιώς, ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition, ED) συγκεντρώνει αρκετά πλεονεκτήματα και κατ' επέκταση την προσοχή των ερευνητών, καθώς θεωρείται μια εύκολη, χαμηλού κόστους και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος για σύνθεση ημιαγωγών, που λαμβάνει χώρα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (ακόμα και περιβάλλοντος) με χρήση απλού εξοπλισμού. Ταυτόχρονα, εξασφαλίζει καλή επαφή αποθέματος και υποστρώματος, ενώ είναι συμβατή με εύκαμπτα υποστρώματα, γεγονός που την κάνει ελκυστική για κατασκευή ηλεκτρονικών, αλλά και ηλιακών κελιών. Έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή λεπτών μεμβρανών καλής ποιότητας (σε κλίμακα πάχους μικρομέτρου) για χρήση σε πραγματικές εφαρμογές ακόμα και σε μεγάλες επιφάνειες, αν και ακόμα επιδέχεται βελτίωσης ώστε η απόδοση των προϊόντων σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές να συγκριθεί με αυτήν άλλων τεχνικών (π.χ. CBD, PVD). Επίσης, παρέχει τη δυνατότητα εύκολου ελέγχου της σύνθεσης μέσω της προσαρμογής της σύστασης του ηλεκτρολύτη και των λοιπών παραμέτρων απόθεσης. Αυτή η ευελιξία εξυπηρετεί ιδιαίτερος στην παρασκευή υμενίων που περιέχουν πολλαπλά στοιχεία, όπως τριμερή ή τετραμερή χαλκογενίδια.

Η ηλεκτροαπόθεση ημιαγωγών II–VI έχει την απαρχή της στη δεκαετία του 1980 και έκτοτε γνωρίζει συνεχή ανάπτυξη, ιδιαίτερος αναφορικά με τους ημιαγωγούς CdTe, CdSe και Cl(G)S, όπου έχει εφαρμοστεί με επιτυχία και σε παραγωγή ηλιακών κελιών λεπτής μεμβράνης μεγάλης κλίμακας. Έτσι, η ηλεκτροχημική σύνθεση, κατά βάση σε συνδυασμό με επακόλουθη ήπια θερμική επεξεργασία (ανόπτηση -annealing- στους ~450 °C στον αέρα για 15–30 min), είναι σε θέση να ανταγωνιστεί διαδεδομένες μεθόδους, π.χ. εναπόθεσης ατμών, στην παραγωγή αποδοτικών φωτοβολταϊκών συστημάτων. Σημαντικό σημείο που ενισχύει τις δυνατότητες εφαρμογών είναι το γεγονός ότι τα

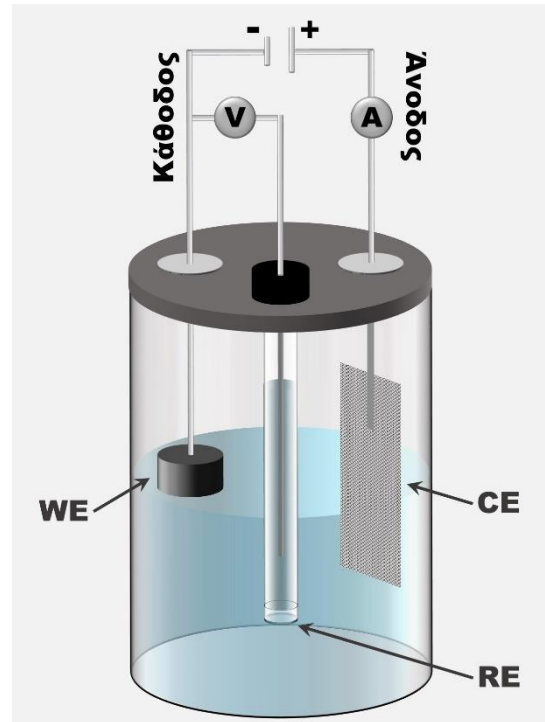


Εικόνα I.2.1. Βασικές τεχνικές απόθεσης λεπτών υμενίων και κομβικές υποκατηγορίες της ηλεκτροαπόθεσης^{2,3}.

χαλκογενίδια φαίνεται να μπορούν να “ανεχτούν” συγκριτικά μεγάλες αποκλίσεις από τη στοιχειομετρία που μπορεί να προκύψουν κατά την ED χωρίς αλλοίωση των ιδιοτήτων τους, εμφανίζουν, δηλαδή, φαινόμενα αυτό-αντιστάθμισης (self-compensation effects) ⁴.

Η ηλεκτρολυτική σύνθεση μπορεί να είναι είτε ανοδική, είτε καθοδική, και στην περίπτωση της τελευταίας (που είναι και η συνηθέστερη) η παρασκευαστική διαδικασία για ημιαγωγούς (αλλά και μεταλλικές επικαλύψεις ή κράματα) συνοψίζεται στα ακόλουθα βήματα: i. εμβάπτιση κατάλληλου υποστρώματος σε επιλεγμένο ηλεκτρολύτη (ηλεκτρολυτικό λουτρό) που περιέχει τα επιθυμητά πρόδρομα ιόντα, ii. σύνδεση του υποστρώματος/καθόδου με τον απαραίτητο ηλεκτρικό εξοπλισμό (πηγή και ηλεκτρόδια) που επιτρέπει την εφαρμογή ελεγχόμενης διαφοράς δυναμικού (ποτενσιοστατική οδός) ή την διαβίβαση ρεύματος (γαλβανοστατική οδός) διαμέσου του κελιού, προκειμένου τα κατιόντα του ηλεκτρολύτη να μετακινηθούν προς την κάθοδο υπό την επίδραση του δημιουργούμενου ηλεκτρικού πεδίου, iii. μεταφορά ηλεκτρονίων (electron transfer) στα αντιδρώντα, δηλαδή ηλεκτροχημική αναγωγή των κατιόντων σε άτομα, τα οποία διαχέονται και προσκολλώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος σε ενεργειακά ευνοϊκές θέσεις, οπότε, εν τέλει, iv. συσσωματώνονται και/ή αντιδρούν μεταξύ τους να σχηματίσουν τους πυρήνες ενός στοιχείου, ένωσης ή κράματος. Οι πυρήνες μεγαλώνουν σχηματίζοντας κόκκους και με ενσωμάτωση περαιτέρω ατόμων στο αναπτυσσόμενο πλέγμα τελικά καταλήγουν στην δημιουργία ενός υμενίου στην επιφάνεια της καθόδου.

Στην **Εικόνα 1.2.2** δίνεται μία τυπική διάταξη ηλεκτροαπόθεσης με σύστημα τριών ηλεκτροδίων, που περιλαμβάνει μία κάθοδο (cathode) -αρνητικό ηλεκτρόδιο- που αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE) για την πραγματοποίηση των επιθυμητών αντιδράσεων, μία άνοδο (anode) -θετικό ηλεκτρόδιο- που είναι απαραίτητη για την ολοκλήρωση του κυκλώματος και την εξισορρόπηση του φορτίου στη δυναμική διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης και ονομάζεται αντίθετο ή βοηθητικό ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter/auxiliary electrode, CE), καθώς και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, RE) για σταθεροποίηση και τον ακριβή έλεγχο της εφαρμοζόμενης τάσης (ή ρεύματος) ^{5,6}. Η άνοδος και η κάθοδος μπορούν να είναι κατασκευασμένα από μέταλλο ή άλλο αγώγιμο υλικό, διαφορετικό από τα αντιδρώντα και αδρανές στην περιοχή των εφαρμοζόμενων δυναμικών (εκτός κι αν πρόκειται για “ενεργά” ηλεκτρόδια, τα οποία συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση, κάτι το οποίο όμως δεν εφαρμόζεται εδώ). Το CE σε αυτές τις συνθέσεις κατασκευάζεται συνηθέστερα από λευκόχρυσο Pt, Au ή γραφίτη, ενώ το WE από Pt, Au, Ni, Ti ή επικαλυμμένο αγώγιμο γυαλί οξειδίου (TCO). Το υπόστρωμα οφείλει να είναι καθαρό, χωρίς οξειδία που παθητικοποιούν την κάθοδο, να διατηρείται σε συνθήκες ανόπτησης -αν εφαρμοστεί- και, κυρίως, να είναι ιδιαίτερος αγώγιμο με πρακτικά αμελητέα πτώση τάσης. Τα τέσσερα πιο κοινά ηλεκτρόδια αναφοράς (και οι υποπεριπτώσεις τους) παρατίθενται στον **Πίνακα 1.2.1**.



Εικόνα 1.2.2. Βασική διάταξη καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης με σύστημα τριών ηλεκτροδίων (three-electrode setup).

Πίνακας I.2.1. Παράμετροι κοινών ηλεκτροδίων αναφοράς. a είναι η ενεργότητα σε m ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) και C η συγκέντρωση σε M ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). *Το SHE λειτουργεί ως η κύρια αναφορά στην ηλεκτροχημεία για τον ορισμό των πρότυπων δυναμικών όλων των άλλων RE. Αποτελεί μια ιδανική συσκευή που δεν μπορεί να υλοποιηθεί αυστηρά πειραματικά και θεωρείται ότι η συμβολή του στο δυναμικό ενός κελιού είναι κατά σύμβαση μηδέν σε όλες τις θερμοκρασίες. Ορισμός κατά IUPAC (2008): “Το SHE αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο Pt σε επαφή με ένα διάλυμα H^+ μοναδιαίας ενεργότητας, κορεσμένο σε αέριο H_2 με τάση διαφυγής (fugacity) που αναφέρεται στην κανονική πίεση των 101.325 Pa ”. Υποτίθεται ότι τα H^+ δεν έχουν αλληλεπιδράσεις με άλλα ιόντα. Κατά την πρακτική υλοποίηση, το SHE δεν μετρίεται σε τυπικές συνθήκες, αλλά υπολογίζεται εκ νέου για μοναδιαία ενεργότητα H^+ και πίεση 10^5 Pa . Το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο ονομάζεται Αντιστρεπτό Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου (Reversible Hydrogen Electrodes, RHE). Στην βιβλιογραφία, η έκφραση Κανονικό Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου (Normal Hydrogen Electrode, NHE), χρησιμοποιείται συχνά ως συνώνυμο του SHE, υιοθετώντας τον όρο για το ιστορικό πρότυπο που προτάθηκε από τον Nernst το 1889, οπότε η έννοια της δραστηριότητας δεν είχε ακόμη αναπτυχθεί και ο ορισμός του σχετίστηκε με τη συγκέντρωση των H^+ . Η ταύτιση αυτή γίνεται και στο παρόν κείμενο, χάριν διευκόλυνσης. ** 25°C . ***Δυναμικό χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου στην παρούσα εργασία σύμφωνα με τον κατασκευαστή.

Ηλεκτρόδιο αναφοράς	Ημιαντίδραση αναγωγής	a (m) ή C (M) ηλεκτρ.	E^0 (V vs. SHE)**	Ref.
Πρότυπο Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου (Standard Hydrogen Electrode, SHE)* $\text{Pt} \text{H}_2(\text{g}) \text{HCl}(\text{aq})$	$2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	1m H^+ (SHE) 1M H^+ (NHE)*	0	7-9
Ηλεκτρόδιο Υδραργύρου/ Χλωριούχου υφιδραργύρου -ή Καλομέλινα- [Mercury/Mercury(I) (mercurous) Chloride Electrode -Calomel Electrode, CE-] $\text{Hg}(\text{l}) \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \text{KCl}(\text{aq})$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	Κορεσμένο KCl (~4 M) (SCE)	0.2412 0.241 0.2444	7,8 9 10
		Κορεσμένο NaCl -S(S)CE, Saturated (Salt) Calomel Electrode-	0.236	9
		1 M KCl (Normal Calomel Electrode NCE)	0.2801 0.280	7,10 9
		0.1 M KCl	0.3337	7
Ηλεκτρόδιο Αργύρου/Χλωριούχου αργύρου (Silver/Silver Chloride Electrode, SCE) $\text{Ag}(\text{s}) \text{AgCl}(\text{s}) \text{KCl}(\text{aq})$	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	Κορεσμένο KCl/NaCl	0.197	9,10
Ηλεκτρόδιο Υδραργύρου/ Θεικού υφιδραργύρου [Mercury/Mercury(I) (mercurous) Sulfate Electrode, MSE] $\text{Hg}(\text{l}) \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	1 M KCl/NaCl	0.209	9
		1 m SO_4^{2-}	0.6156 0.615	7,8 9,10
		Κορεσμένο K_2SO_4 (Saturated Sulfate Electrode, SSE)	0.640 0.651 0.654***	9 10 11

Σημειώνεται ότι απόθεση υπό γαλβανοστατικές συνθήκες μπορεί να είναι χρήσιμη σε εφαρμογές όπου δεν απαιτείται έλεγχος της μορφολογίας των προϊόντων, εν τούτοις, σε ποτενσιοστατικές συνθήκες η απόθεση είναι αυτή που κυρίως υιοθετείται στη σύνθεση υμενίων χαλκογενιδίων για εφαρμογές φωτοβολταϊκών. Η ποτενσιοστατική οδός εξυπηρετεί, ταυτόχρονα, τη διερεύνηση των μηχανισμών σχηματισμού των ημιαγωγών και την συναπτόθεση πολλαπλών στοιχείων.

Έτσι, κατά την διαβίβαση ρεύματος, τα κατιόντα που εμπεριέχονται στον ηλεκτρολύτη (M^{n+}) συμμετέχουν σε ηλεκτροδιακές αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων της γενικής μορφής:



εντός μία περιοχής εκφόρτισης (discharge region) που εκτείνεται σε απόσταση περίπου 1–1000 Å από την επιφάνεια της καθόδου και σε δυναμικό ισορροπίας που (στην απλούστερη περίπτωση ενός μόνο αναγόμενου είδους) εκτιμάται από την εξίσωση Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{M^{n+}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (\text{Σχ. 1.2.1})$$

όπου E είναι το δυναμικό αναγωγής (απόθεσης) σε V, E^0 το πρότυπο δυναμικό αναγωγής σε V για την ημιαντίδραση 1.2.1 έναντι του SHE, R η σταθερά των ιδανικών αερίων [$8.3143 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], T η απόλυτη θερμοκρασία σε K, n η μεταβολή του σθένους (ή ο αριθμός των λαμβανόμενων ηλεκτρονίων), F η σταθερά Faraday ($96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) και Q το πηλίκο της αντίδρασης (15). Το τελευταίο συχνά λαμβάνεται ως ίσο με την ενεργότητα α του κατιόντος M^{n+} στο διάλυμα (δεδομένου ότι για τα στερεά προϊόντα αναγωγής έχουν ενεργότητα ίση με τη μονάδα) και εν τέλει θεωρείται ίσο με την αντίστοιχη συγκέντρωση (οπότε και η έκφραση των πρότυπων δυναμικών έναντι NHE θεωρείται ταυτόσημη με εκείνη έναντι SHE)^{5,6}. Η Σχέση 1.2.1 εκφράζεται συχνά και ως $E = E^0 - 0.05916 \cdot n^{-1} \cdot \log Q$ (σε θερμοκρασία δωματίου), έπειτα από μαθηματική μετατροπή $\ln \rightarrow \log$. Τέλος, σημειώνεται ότι, στην περίπτωση συμμετοχής ειδών όπως H^+ και OH^- στην αντίδραση 1.2.1, η συγκέντρωσή τους λαμβάνεται υπόψιν στην Σχ. 1.2.1 και το δυναμικό απόθεσης αποτελεί συνάρτηση του pH του ηλεκτρολύτη.

Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η ποσότητα του αποτιθέμενου υλικού είναι ευθέως ανάλογη με του ηλεκτρικού φορτίου (ηλεκτρονίων) που διέρχεται από το κύκλωμα. Κατ' επέκταση, στην ιδανική περίπτωση εφαρμογής σταθερού ρεύματος (DC) το πάχος h του αποτιθέμενου υμενίου μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με τους νόμους του Faraday ως ακολούθως:

$$h = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot d \cdot A \cdot F} = \frac{Q \cdot M}{n \cdot d \cdot A \cdot F} \quad (\text{Σχ. 1.2.2})$$

όπου I η ένταση του ρεύματος (A), M η μοριακή μάζα ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) του υλικού, t ο χρόνος απόθεσης, Q το συνολικό διερχόμενο φορτίο (C), d η πυκνότητα του υλικού, A το εμβαδόν του υμενίου (υποστρώματος) και F η σταθερά Faraday ($96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$). Η ανωτέρω σχέση χρησιμοποιείται για τον κατά προσέγγιση κουλομετρικό υπολογισμό του πάχους των παρασκευαζόμενων υμενίων (**Κεφάλαιο 1.3**)^{3,8,12}.

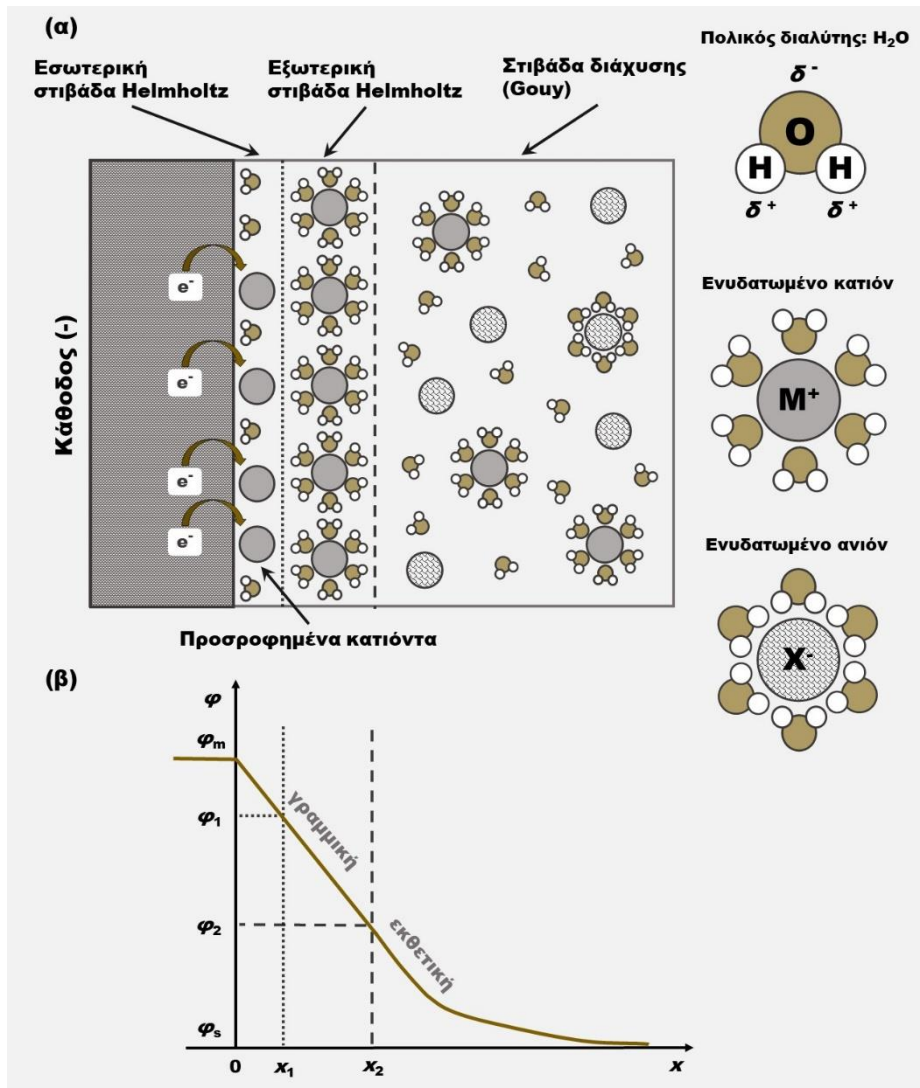
Προκειμένου να ληφθεί απόθεμα, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας (έναντι του ηλεκτροδίου αναφοράς) απαιτείται, κατά κανόνα, να γίνει πιο αρνητικό από το θεωρητικό δυναμικό αναγωγής κατά έναν παράγοντα που ονομάζεται υπέρταση (overpotential, E_{over}). Η ηλεκτροαπόθεση είναι μία περίπλοκη διαδικασία και το απαιτούμενο δυναμικό σχετίζεται με περισσότερους παράγοντες από αυτούς που περιλαμβάνονται στην εξίσωση 1.2.1 που περιγράφονται στη συνέχεια, ακόμα και με ιδιαιτερότητες της χρησιμοποιούμενης πειραματικής διάταξης (π.χ. κατάσταση

ηλεκτροδίων και απόσταση μεταξύ τους). Έτσι, αν και θεωρητικά το δυναμικό εναπόθεσης μπορεί να εκτιμηθεί μέσω του δυναμικού αναγωγής, στην πράξη η διερεύνηση των διαδικασιών ηλεκτροχημικής οξειδοαναγωγής σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα πραγματοποιείται μέσω βολταμετρίας. Πρόκειται για μία κοινή ηλεκτροαναλυτική τεχνική, κατά την οποία γίνεται καταγραφή της πυκνότητας του ρεύματος που διέρχεται από ένα ηλεκτροχημικό κελί ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού, τυπικά, μέσω μίας διάταξης τριών ηλεκτροδίων. Τόσο η κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry, CV), όπου το δυναμικό του WE μεταβάλλεται σταθερά σε σχέση με το χρόνο και με τρόπο κυκλικό από ένα αρχικό (ανοδικό) δυναμικό V_a έως ένα τελικό (καθοδικό) δυναμικό V_c και στη συνέχεια επιστρέφει στο V_a ($V_a \rightarrow V_c \rightarrow V_a$), όσο και η γραμμική βολταμετρία σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry, LSV), όπου το δυναμικό του μεταβάλλεται με τρόπο γραμμικό μεταξύ δύο ακραίων τιμών ($V_a \rightarrow V_c$), αποτελούν πολύτιμα και πολυδύναμα αναλυτικά εργαλεία, με τα οποία γίνεται η μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των προς διερεύνηση συστημάτων. Στην περίπτωση των ημιαγωγίμων λεπτών υμενίων εφαρμόζεται, αφενός, στον προσδιορισμό της περιοχής δυναμικών συναπόθεσης (“πλατό”, potential plateau) των ιόντων του ηλεκτρολυτικού λουτρού σε δεδομένες συνθήκες, και αφετέρου, στον χαρακτηρισμό τους π.χ. κατά τον προσδιορισμό της απόδοσης φωτομετατροπής εντός φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC). Μέσω βολταμετρίας είναι δυνατή η θερμοδυναμική και κινητική μελέτη των διεργασιών οξειδοαναγωγής και η άντληση δεδομένων σχετικά με τον μηχανισμό και την αναστρεψιμότητα των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων, την ενδεχόμενη παρουσία ενδιάμεσων και την σταθερότητα των προϊόντων. Ως τεχνική, η βολταμετρία πλεονεκτεί διότι βασίζεται σε βασικό εξοπλισμό, είναι γρήγορη και σχετικά απλή, ενώ εφαρμόζεται εύκολα σε επίπεδο εργαστηρίου και βιομηχανίας¹².

Σύμφωνα με το μοντέλο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (electrical double layer, EDL), που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.2.3(α)**, κατά στην εφαρμογή τάσης μέσω των ηλεκτροδίων, η αρνητική φόρτιση της καθόδου συνεπάγεται ηλεκτροστατική έλξη των κατιόντων του ηλεκτρολύτη και δημιουργία ενός διπλού στρώματος -διπλοστιβάδα- στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Είναι γνωστό ότι, εντός μίας συγκεκριμένης περιοχής που ονομάζεται ζώνη Helmholtz, το ηλεκτρικό δυναμικό στην πλευρά του ηλεκτρολύτη μειώνεται γραμμικά με την απόσταση από την επιφάνεια της καθόδου, ενώ περαιτέρω αύξηση καθιστά τη σχέση εκθετική, καθώς μεταβαίνουμε στη ζώνη Gouy-Chapman ή ζώνη διάχυσης [**Εικόνα 1.2.3(β)**].

Η απόθεση πραγματοποιείται κατά βάση στη ζώνη Helmholtz, όπου τα κατιόντα έλκονται έντονα και προσροφώνται στην κάθοδο. Η διπλοστιβάδα στην ηλεκτρολυτική πλευρά της διεπιφάνειας είναι στο σύνολό της ηλεκτρικά ουδέτερη, αλλά δεν έχει ομοιόμορφη κατανομή φορτίων και διπόλων: διαθέτει ένα πρώτο, εσωτερικό, στρώμα (εσωτερική στιβάδα Helmholtz) που καταλαμβάνεται κατά βάση από προσανατολισμένα δίπολα νερού, ανάμεσα στα οποία παρεμβάλλονται ορισμένα (προσροφημένα) ιόντα που έχουν αποβάλει την στιβάδα αφυδάτωσης, και ένα δεύτερο, εξωτερικό, στρώμα (εξωτερική στιβάδα Helmholtz) που αποτελεί ένα περίβλημα εφυδατωμένων ιόντων με φορτίο αντίθετο από αυτό του ηλεκτροδίου (αλλά όχι ίσο, δεδομένου ότι μερικά από τα ιόντα κατανέμονται μέσα στο διάλυμα στη στιβάδα διάχυσης). Κατά την διάρκεια της απόθεσης, πραγματοποιείται σταδιακή και συνεχής εξάντληση των κατιόντων αυτής της διπλής στιβάδας και “φρέσκα” ιόντα παρέχονται από τον ηλεκτρολύτη. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτό πραγματοποιείται μέσω τριών βασικών μηχανισμών που λειτουργούν μεμονωμένα ή σε συνδυασμό: της διάχυσης (diffusion) λόγω ύπαρξης μιας βαθμίδας χημικού δυναμικού (βαθμίδα συγκέντρωσης), της μετανάστευσης (migration) υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου (βαθμίδα ηλεκτρικού δυναμικού) και της μεταγωγής (convection) λόγω ανάδευσης ή διαφοράς θερμοκρασίας (βαθμίδα πυκνότητας).

Στην απλούστερη περίπτωση, ο ρυθμός της αντίδρασης 1.2.1 διέπεται μόνο από τη μεταφορά μάζας προς την κάθοδο, η οποία με τη σειρά της καθορίζεται από τη κίνηση των



Εικόνα 1.2.3. (α) Απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση δομής ηλεκτρικής διπλοστιβάδας και κατανομής χημικών ειδών κατά τη διάρκεια καθοδικής ED κατιόντων M⁺ από υδατικό διάλυμα πρόδρομου άλατος MX, (β) Μεταβολή ηλεκτρικού δυναμικού $\phi(x)$ σε συνάρτηση με την απόσταση x από την επιφάνεια της καθόδου ^{5,6,8}.

κατιόντων υπό την επίδραση αυτών των τριών παραγόντων. Έτσι, η μεταφορά μάζας σε ένα ηλεκτρόδιο μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση Nernst-Planck σε μία διάσταση κατά μήκος του άξονα x ως:

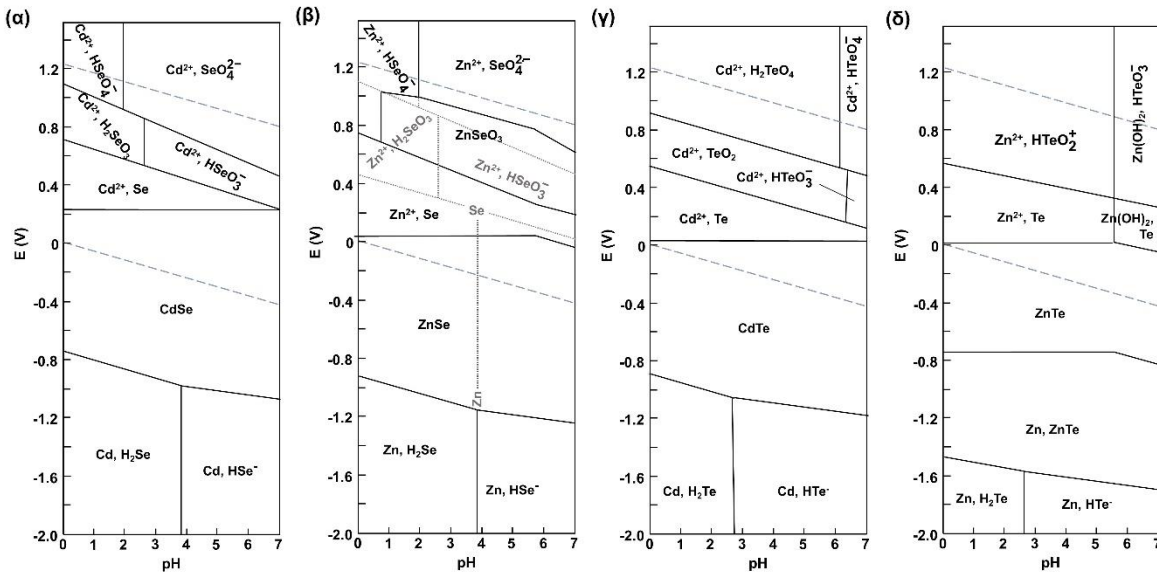
$$J_{i(x)} = -D_i \frac{\partial C_{i(x)}}{\partial x} + \frac{-z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \tag{Σχ. 1.2.3}$$

όπου $J_{i(x)}$ η ροή των ειδών i σε απόσταση x από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου [$\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$], D_i ο συντελεστής διάχυσης ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), $\partial C_{i(x)} / \partial x$ η βαθμίδα συγκέντρωσης και $\partial \phi(x) / \partial x$ η βαθμίδα δυναμικού σε απόσταση x από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, z_i το φορτίο (χωρίς διάσταση), C_i η συγκέντρωση ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) των ειδών i και $v(x)$ η ταχύτητα ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) με την οποία κινείται ένα στοιχείο i στο διάλυμα. Επομένως, σε ηλεκτροαποθέσεις με την ίδια εφαρμοζόμενη τάση (ή ρεύμα) και τον ίδιο ρυθμό ανάδευσης, ο ρυθμός των αντιδράσεων ηλεκτροδίων καθορίζεται από τη συγκέντρωση των κατιόντων στο διάλυμα και αντίστροφα ^{5,6,8}.

Ως συνέπεια της διαδικασίας μεταφοράς-προσρόφησης-πυρήνωσης, τα χαρακτηριστικά των προϊόντων μίας ηλεκτρόλυσης, δηλαδή η μικροδομή, η κρυστάλλωση, η στοιχειομετρία και, ευρύτερα, η “ποιότητα” των υμενίων (π.χ. πυκνότητα, ομοιογένεια, πρόσφυση), επηρεάζονται καθοριστικά τόσο από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού όσο και από λειτουργικούς παράγοντες. Έτσι, οι συγκεντρώσεις κύριων αλλά και δευτερευόντων συστατικών που μπορεί να περιλαμβάνονται στο λουτρό (π.χ. πρόσθετα ή συμπλοκοποιητές, υποστηρικτικός ηλεκτρολύτης), το είδος και το ιξώδες του ηλεκτρολύτη, η τιμή του pH, η θερμοκρασία, ο ρυθμός ανάδευσης του διαλύματος ή περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας -εάν πραγματοποιούνται-, η φύση και η κατάσταση του υποστρώματος (π.χ. επιφανειακή τραχύτητα) και φυσικά το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης (ή η πυκνότητα του ρεύματος) μπορούν να επιδράσουν στη μεταφορά μάζας των κατιόντων προς την κάθοδο και την κινητική της αντίδρασης, μεμονωμένα ή από κοινού, διαμορφώνοντας το τελικό απόθεμα. Επομένως, η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την απόδοση της διεργασίας και να βελτιώσει την ποιότητα των αποθεμάτων.

Η επιλογή του βέλτιστου pH είναι πολύ σημαντική σε μία ηλεκτροαπόθεση, δεδομένου ότι πολλές φορές πρωτόνια συμμετέχουν άμεσα στις ηλεκτροδιακές αντιδράσεις και η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα επηρεάζει άμεσα τα δυναμικά αναγωγής. Ταυτόχρονα, το pH ελέγχει (ενισχύει) τη διαλυτότητα των μεταλλικών ιόντων, αλλά και τη συνολική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, κάτι που, ωστόσο, μπορεί να ρυθμιστεί και με προσθήκη υποστηρικτικού ηλεκτρολύτη (τυπικά άλατος). Σημειώνεται, επίσης, ότι επηρεάσει την επιλεκτική προσρόφηση των ιόντων, με ενδεχόμενο αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφορετικών, κινητικά ελεγχόμενων, κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών και μορφολογιών, ενώ μία πολύ υψηλή τιμή pH μπορεί να προκαλέσει τη συμπερίληψη της ομάδας $-OH$ στα αποθέματα. Στην περίπτωση υδατικών ηλεκτρολυτών και ιδιαιτέρως όταν χρησιμοποιούνται όξινα διαλύματα, όπου η συγκέντρωση των πρωτονίων είναι μεγάλη, η ταυτόχρονη ανταγωνιστική αντίδραση αναγωγής H^+ και έκλυσης H_2 στην κάθοδο είναι ένα κοινό πρόβλημα που μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό οπών στην επιφάνεια του αποτιθέμενου υμενίου, υποβάθμιση της ποιότητας και της μορφολογίας του, ακόμα και διάρρηξη της λεπτής μεμβράνης. Προκειμένου να αποτραπεί η συσσώρευση H_2 , είναι δυνατή η χρήση κατάλληλων επιφανειοδραστικών μορίων (παράγοντες διαβροχής, wetting agents) ή η περιστροφή της καθόδου (μηχανική απομάκρυνση του αερίου). Με επιλογή ιοντικού υγρού ή μη υδατικού ηλεκτρολύτη η έκλυση H_2 μπορεί να αποφευχθεί πλήρως. Η χρήση ηλεκτρολυτών με βάση ιοντικά υγρά, τηγμένα άλατα ή οργανικούς διαλύτες μπορεί, επίσης, να επιτρέψει την εφαρμογή σημαντικά υψηλότερων θερμοκρασιών, οι οποίες, κατά κανόνα, μειώνουν την πόλωση (υπέρταση) των ηλεκτροδίων, αυξάνουν τους ρυθμούς διάχυσης των κατιόντων και οδηγούν σε σχηματισμό υμενίων υψηλότερης ποιότητας και καλύτερης κρυσταλλικότητας. Ενδεικτικά, υμένα $ZnSe$ που σχηματίζονται στους $25\text{ }^\circ C$ είναι σχεδόν άμορφα, ενώ θερμοκρασίες υψηλότερες των $75\text{ }^\circ C$ έχουν ως αποτέλεσμα καλύτερη κρυσταλλικότητα. Ωστόσο, σε σύγκριση με τους υδατικούς, αυτοί οι ηλεκτρολύτες είναι συνήθως λιγότερο αποτελεσματικοί στη διάλυση ανόργανων αλάτων, κάτι που περιορίζει την ευελιξία στην επιλογή αντιδραστηρίων^{5,13}. Τα διαγράμματα Pourbaix (δυναμικού-pH) αποτελούν εξαιρετικό οδηγό σχετικά με την εικόνα ηλεκτρολυτικής ανάπτυξης ενός συστήματος και τις δυνατές αντιδράσεις υπό διαφορετικές συνθήκες pH, διαφοράς δυναμικού. Στην **Εικόνα I.2.4** δίνονται τα διαγράμματα Pourbaix για τα συστήματα $Cd-Se-H_2O$, $Zn-Se-H_2O$, $Cd-Te-H_2O$, $Zn-Te-H_2O$.

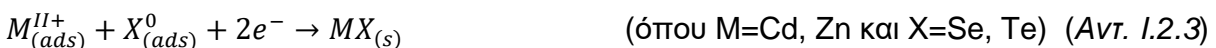
Αναφορικά με άλλους παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική διαδικασία, κατά κανόνα, η ανάδευση, πέρα από βελτίωση της ομοιομορφίας του εναποτιθέμενου υμενίου, αυξάνει και τον ρυθμό απόθεσης, λόγω ενίσχυσης της μεταφοράς μάζας προς το ηλεκτρόδιο. Σε σχέση με τα πρόσθετα, αυτά μπορούν να επιτελέσουν διάφορες λειτουργίες



Εικόνα 1.2.4. Διαγράμματα Pourbaix για τα συστήματα (α) Cd-Se-H₂O¹⁴, (β) Zn-Se-H₂O^{15,16}, Cd-Te-H₂O¹⁴, Zn-Te-H₂O¹⁷.

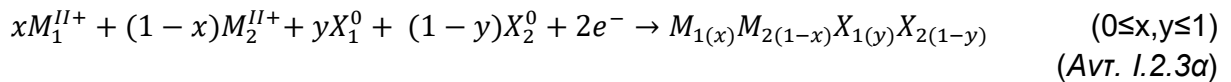
όπως σταθεροποίηση του ηλεκτρολύτη, εξομάλυνση της διαφοράς μεταξύ των δυναμικών αναγωγής των συστατικών του, βελτίωση της ομοιογένειας ή της κρυσταλλικότητας των αποθεμάτων, ενίσχυση επιθυμητής ιδιότητας (π.χ. φωτοβολταϊκή απόδοση, σκληρότητα) κ.ά.⁵ Η κατάλληλη προετοιμασία και κατεργασία της επιφάνειας του υποστρώματος, ώστε να είναι, κατά το δυνατόν, επίπεδη, παίζει, επίσης, σημαντικό ρόλο: μία επιφάνεια με ατέλειες οδηγεί σε διακύμανση της πυκνότητας ρεύματος και ενδεχόμενο ανομοιόμορφο απόθεμα, ενώ ενδεχόμενες ακαθαρσίες ενσωματώνονται στο τελικό προϊόν με απρόβλεπτες συνέπειες στις ιδιότητες των ημιαγωγών. Στην περίπτωση της καθοδικής απόθεσης, όπου ο αριθμός ιόντων OH⁻ και γενικότερα των ανιόντων στην περιοχή της ανόδου, η παράμετρος της επιφάνειας του αντίθετου ηλεκτροδίου καθίσταται σημαντική και, συνήθως, επιλέγεται να είναι περίπου τετραπλάσια εκείνης του ενεργού ηλεκτροδίου⁶. Τέλος, μια μετα-θερμική επεξεργασία θα μπορούσε να βελτιώσει περαιτέρω την κρυσταλλικότητα των μεμβρανών και να αυξήσει τον προσανατολισμό των κρυσταλλινών.

Η ηλεκτρολυτική απόθεση λεπτών υμενίων πολυκρυσταλλικού CdSe από όξινα υδατικά λουτρά σε υπόστρωμα τιτανίου αναφέρθηκε πρώτη φορά από τον Hodes και τους συνεργάτες του το 1976. Έκτοτε, έχουν δημοσιευτεί πολλές εργασίες αναφορικά με τον συγκεκριμένο ημιαγωγό, αλλά και άλλα χαλκογενίδια του Zn και του Cd. Οι θερμοδυναμικές πτυχές της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης ημιαγωγών II-VI από όξινα υδατικά διαλύματα ακολουθούν τις αρχές που έχουν περιγραφεί από τον Kröger και, στην περίπτωση όπου στο λουτρό εμπεριέχονται δισθενή (II) μεταλλικά ιόντα (όπως τα Zn²⁺ και Cd²⁺) και τετρασθενή (IV) οξείδια (όπως τα SeO₂ και TeO₂), μπορεί να θεωρηθεί ότι ακολουθούν το απλοποιημένο σχήμα αναγωγής:



[(aq): μορφή οξειδίου στο υδατικό διάλυμα, (ads): είδη προσροφημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου -adsorbed-]

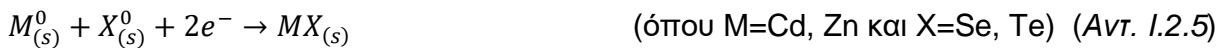
ή, στην περίπτωση ύπαρξης πολλαπλών ειδών M_i ή/και X_i προς σχηματισμό τριμερούς/τετραμερούς κράματος M_{1(x)M_{2(1-x)X_{1(y)X_{2(1-y)}}} (όπως Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}):}



Τυπικά, το δυναμικό του ηλεκτροδίου για την πραγματοποίηση συναπόθεσης των Μ και Χ θα έπρεπε να καθορίζεται αποκλειστικά από το είδος με το αρνητικότερο δυναμικό ισορροπίας, δηλαδή, εδώ, από τα μεταλλικά ιόντα M^{II+} (Zn^{2+} ή Cd^{2+}), τα οποία ανάγονται σύμφωνα με την ημιαντίδραση:



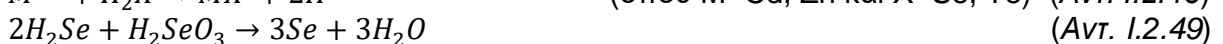
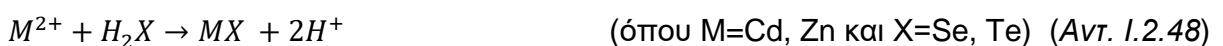
ακολουθούμενη από το σχηματισμό του χαλκογενιδίου:



Ωστόσο, σε ένα μικτό σύστημα ιόντων, η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού της ένωσης ΜΧ παρέχει την απαραίτητη ώθηση, ώστε η εναπόθεση του μετάλλου να λαμβάνει χώρα σε ανοδικότερες τιμές δυναμικού από αυτές που προβλέπονται από την αντίδραση Ι.2.4, μετατοπισμένες κατά έναν παράγοντα $-\Delta G_f^0/2F$ (σε V) (βλ. **Πίνακα Ι.2.2**). Με άλλα λόγια, η εναπόθεση ενός ατόμου Χ οδηγεί στη συναπόθεση ενός ατόμου Μ σε μία -θεωρητική- αναλογία 1:1 με ταυτόχρονο σχηματισμό της ένωσης ΜΧ, σύμφωνα με το σχήμα (Ι.2.2)-(Ι.2.3), ώστε το προκύπτον υμένιο να είναι πρακτικά στοιχειομετρικό και απαλλαγμένο από στοιχειακές φάσεις του μετάλλου, το οποίο δεν μπορεί να αποτεθεί μέσω της (Αντ. Ι.2.4) λόγω εφαρμογής ανεπαρκώς αρνητικού δυναμικού, ή του χαλκογόνου, το οποίο -στην ιδανική περίπτωση- θεωρείται ότι αντιδρά εξολοκλήρου με το μέταλλο, εφόσον η ροή μάζας προς το ηλεκτρόδιο είναι επαρκώς χαμηλή, ώστε να επιτρέπει μία ποσοτική αντίδραση^{4,8,18}.

Σημειώνεται ότι η αντίδραση Ι.1.2 δεν είναι ακριβής, αλλά χρησιμοποιείται χάριν σχηματισμού για τη γενική περίπτωση χαλκογόνου Χ. Ακριβέστερα, και δεδομένου ότι τα πρόδρομα οξείδια SeO_2 και TeO_2 βρίσκονται διαλυμένα στον ηλεκτρολύτη στις αντίστοιχες όξινες/πρωτονιωμένες τους μορφές, λαμβάνονται υπόψιν οι αντιδράσεις Ι.2.8 και Ι.2.9 του **Πίνακα Ι.2.3** για τις κυρίαρχες μορφές Se^{IV} και Te^{IV} σε υδατικό διάλυμα. Προφανώς, στο λουτρό ενυπάρχουν επιπλέον είδη σε ισορροπία, τα οποία μπορούν, επίσης, να αναχθούν προς στοιχειακό χαλκογόνο Χ και όχι μόνο. Στον **Πίνακα Ι.2.3** δίνονται οι ημιαντιδράσεις και τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής (E^0 vs. NHE στους 25°C) των βασικότερων χημικών ειδών που σχετίζονται με την ηλεκτροχημική σύνθεση σεληνιδίων και τελλουριδίων του καδμίου και του ψευδαργύρου σε όξινα υδατικά διαλύματα. Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι οι αντιδράσεις αναγωγής Se^{IV}/Te^{IV} στο σύνολό τους απαιτούν την κατανάλωση πολλών πρωτονίων, επομένως παρεμποδίζονται σε μεγάλο βαθμό σε αυξημένες τιμές pH, καθιστώντας το ρυθμό απόθεσης εξαιρετικά αργό και τα προκύπτοντα υμένια πολύ λεπτά και υπερβολικά φτωχά σε Se, λόγος για τον οποίο οι περισσότερες σχετικές μελέτες πραγματοποιούνται υπό όξινες συνθήκες¹⁹. Στον **Πίνακα Ι.2.2** δίνονται, επίσης, ορισμένες θερμοδυναμικές παράμετροι που αφορούν στη σύνθεση των διμερών ημιαγωγών CdSe, ZnSe, CdTe και ZnTe σε όξινα υδατικά διαλύματα.

Τα υδρίδια του σεληνίου και του τελλουρίου που παράγονται κατά τις αντιδράσεις του **Πίνακα Ι.2.3**, αλλά και κατά αντιδράσεις της μορφής $MX + 2H^+ + 2e^- \rightarrow M + H_2X$ (όπου $M=Cd, Zn$ και $X=Se, Te$) (Αντ. Ι.1.47), μπορούν να καταναλωθούν ως ακολούθως¹⁹:



Στην πράξη, η σύνθεση των παραπάνω ημιαγωγών δεν είναι μια απλή διαδικασία και οι δυσκολίες που αντιμετωπίζονται σχετίζονται τόσο με όλους τους γενικούς προαναφερθέντες παράγοντες και την ανάγκη για κατάλληλη ρύθμισή τους, όσο και με ορισμένους επιπρόσθετους, σχετιζόμενους με τη φύση των συγκεκριμένων ενώσεων και την ηλεκτροχημική συμπεριφοράς των συστημάτων τους (έλεγχος παράπλευρων, ανεπιθύμητων και ανταγωνιστικών αντιδράσεων). Η επιλογή της περιοχής δυναμικών που επιτρέπει την αποτελεσματική συναπόθεση των επιλεγμένων στοιχείων διερευνάται βολταμετρικά και είναι αυστηρή, περιοριζόμενη ταυτόχρονα από το ανοδικό όριο σταθερότητας του σχηματιζόμενου ημιαγωγού και από το καθοδικό όριο έναρξης ταχείας απόθεσης στοιχειακού Cd ή/και Zn (ανάλογα με τη σύσταση του λουτρού).

Η μεγάλη διαφορά στα πρότυπα δυναμικά οξειδοαναγωγής των ιόντων οδηγεί σε αναγκαστική χρήση μεγάλης περίσσειας (10^2 - 10^3 : 1) του λιγότερο οξειδωτικού είδους, δεδομένου ότι σε αντίθετη περίπτωση η συναπόθεση θα ήταν αδύνατη. Η συγκέντρωση αυτού του μεταλλικού ιόντος στον ηλεκτρολύτη μπορεί, επομένως, να θεωρηθεί ότι παραμένει αμετάβλητη κατά τη διάρκεια της απόθεσης, ενώ ταυτόχρονα, ότι η συγκέντρωση των υπολοίπων ενεργών ειδών στο διάλυμα μηδενίζεται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Ως άμεση συνέπεια, ο ρυθμός ηλεκτροαπόθεσης ελέγχεται από τη διάχυση αυτών από την κυρίως μάζα του λουτρού προς την διεπιφάνεια. Ως εκ τούτου, το εύρος δυναμικών, όπου παρατηρείται σχετική σταθεροποίηση της πυκνότητας του διερχόμενου ρεύματος, συνηθίζεται να ονομάζεται πλατό οριακού ρεύματος διάχυσης ή, απλούστερα, πλατό απόθεσης, δεδομένου ότι αναλογεί στην περιοχή απόθεσης του ημιαγωγού.

Λόγω των ανωτέρω, ιδιαίτερως καθοριστική είναι η σχετική αναλογία $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$ κατά τη σύνθεση μικτών συστημάτων όπως οι ZnCdSe και ZnCdTeSe που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό της ιδιότητες των προϊόντων και τη δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων επαρκούς περιεκτικότητας στο χημικό είδος που είναι πιο δύσκολο να αναχθεί (Zn^{2+}) με διατήρηση ικανοποιητικού ρυθμού απόθεσης, απουσία στοιχειακής φάσης των πιο ευγενών χημικών ειδών (Cd, Se) κ.λπ. Η ύπαρξη στοιχειακού ερυθρού άμορφου Se στα αποθέματα, αποτελεί σοβαρό περιοριστικό παράγοντα στη σύνθεση σεληνιδίων, λόγω της σχετικής ευκολίας αναγωγής του συγκεκριμένου ιόντος. Εναλλακτικά, η εξάλειψη (ή μείωση) της διαφοράς σε τέτοιες περιπτώσεις επιτυγχάνεται μέσω συμπλοκοποίησης π.χ. χρήση EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) ή NTA (nitrilotriacetate), έχει αναφερθεί ως αποτελεσματική για την απομάκρυνση του στοιχειακού Se. Ο σκοπός αυτός επιτυγχάνεται και μέσω ανόπτησης (~ 400 - 600°C), τεχνική η οποία βελτιώνει, ταυτόχρονα, την στοιχειομετρία, την κρυσταλλικότητα και τον προσανατολισμό των αποθεμάτων. Οι συγκεντρώσεις του συνόλου των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών ρυθμίζονται προσεκτικά,

Πίνακας 1.2.2. Θερμοδυναμικές παράμετροι στη σύνθεση των διμερών ημιαγωγών CdSe, ZnSe, CdTe και ZnTe σε όξινα υδατικά διαλύματα: ΔG_f^0 : ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού της ένωσης MX από τα στοιχεία της, $-\Delta G_f^0/2F$: παράγοντας μετατόπισης του δυναμικού αναγωγής της αντίδρασης 1.2.4, $E^0 (X^0/MX^{II})$: κανονικό δυναμικό σχηματισμού (απόθεσης) ένωσης MX vs. NHE (Αντ. 1.2.5), F : σταθερά Faraday ($96.485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁴.

Ημιαγωγός	ΔG_f^0 kJ·mol ⁻¹	$-\Delta G_f^0/2F$ V	$E^0 (X^0/MX^{II})$ V vs. NHE
CdSe	-100.4	0.52	0.12
ZnSe	-137	0.71	-0.05
CdTe	-98.4	0.5	0.1
ZnTe	-117.7	0.61	-0.15

Πίνακας Ι.2.3 . Ημιαντιδράσεις και πρότυπα δυναμικά αναγωγής (E^0 vs. NHE στους 25°C) χημικών ειδών σχετιζόμενων με την ηλεκτροχημική σύνθεση σεληνιδίων και τελλουριδίων του καδμίου και του ψευδαργύρου σε όξινα υδατικά διαλύματα.

	Ημιαντίδραση αναγωγής	E^0 vs. NHE	Ref.
Αντ. Ι.2.6	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.763	8
		-0.762	4
		-0.76	6
Αντ. Ι.2.7	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.4029	8
		-0.4	4
		-0.4025	6
		-0.403 V	18
Αντ. Ι.2.8	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Se + 3H_2O$	+0.74	8, 4,8
Αντ. Ι.2.9	$HTeO_2^+ + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Te + 2H_2O$	+0.56	8
		+0.559	6
		+0.55	4
		+0.551	8,18,20
Αντ. Ι.2.10	$HSeO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightarrow Se + 3H_2O$	+0.778	20
Αντ. Ι.2.11	$SeO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \rightarrow Se + 3H_2O$	+0.875	20
Αντ. Ι.2.12	$Se^{4+} + 4e^- \rightarrow Se$	+0.846	20
Αντ. Ι.2.13	$SeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow SeO_3^{2-} + H_2O$	+0.880	20
Αντ. Ι.2.14	$SeO_4^{2-} + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HSeO_3^- + H_2O$	+1.075	20
Αντ. Ι.2.15	$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SeO_3 + H_2O$	+1.15	20
Αντ. Ι.2.16	$HSeO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SeO_3 + H_2O$	+1.090	20
Αντ. Ι.2.17	$H_2SeO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow H_2Se + 3H_2O$	+0.360	20
Αντ. Ι.2.18	$HSeO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow HSe^- + 3H_2O$	+0.349	20
Αντ. Ι.2.19	$HSeO_3^- + 7H^+ + 6e^- \rightarrow H_2Se + 3H_2O$	+0.386	20
Αντ. Ι.2.20	$Se + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2Se$	-0.399	8
Αντ. Ι.2.21	$SeO_3^{2-} + 7H^+ + 5e^- \rightarrow HSe^- + 3H_2O$	+0.414	20
Αντ. Ι.2.22	$Se + H^+ + 2e^- \rightarrow HSe^-$	-0.510	20
Αντ. Ι.2.23	$Se + 2e^- \rightarrow Se^{2-}$	-0.77	8
Αντ. Ι.2.24	$SeO_4^{2-} + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Se^{2-} + 3H_2O$	+0.276	20
Αντ. Ι.2.25	$H_2TeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Te + 2H_2O$	+0.589	20
Αντ. Ι.2.26	$HTeO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightarrow Te + 2H_2O$	+0.713	20
Αντ. Ι.2.27	$TeO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \rightarrow Te + 3H_2O$	+0.827	20
Αντ. Ι.2.28	$TeO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Te + 2H_2O$	+0.529	8
Αντ. Ι.2.29	$Te^{4+} + 4e^- \rightarrow Te$	+0.568	20
Αντ. Ι.2.30	$Te^{2+} + 2e^- \rightarrow Te$	+0.40	8,20
Αντ. Ι.2.31	$H_2TeO_4 + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HTeO_2^+ + 2H_2O$	+0.953	20
Αντ. Ι.2.32	$H_2TeO_4 + H^+ + 2e^- \rightarrow HTeO_3^- + H_2O$	+0.631	20
Αντ. Ι.2.33	$HTeO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HTeO_3^- + H_2O$	+0.813	20
Αντ. Ι.2.34	$HTeO_4^- + H^+ + 2e^- \rightarrow TeO_3^{2-} + H_2O$	+0.584	20
Αντ. Ι.2.35	$TeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow TeO_3^{2-} + H_2O$	+0.892	20
Αντ. Ι.2.36	$H_2TeO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow TeO_2 + 2H_2O$	+0.854	20
Αντ. Ι.2.37	$HTeO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow TeO_2 + 2H_2O$	+1.036	20
Αντ. Ι.2.38	$TeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow TeO_2 + 2H_2O$	+1.343	20
Αντ. Ι.2.39	$Te + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2Te$	-0.718	8
		-0.739	20
Αντ. Ι.2.40	$HTeO_2^+ + 5H^+ + 6e^- \rightarrow H_2Te + 2H_2O$	+0.121	20

(Πίνακας 1.1.9 συνέχεια)

Αντ. 1.2.41	$\text{Te} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Te}^{2-}$	-1.14	8
Αντ. 1.2.42	$\text{Te} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Te}^{2-}$	-0.836	8
Αντ. 1.2.43	$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Te}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.6	8
Αντ. 1.2.44	$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Te}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.920	20
Αντ. 1.2.45	$2\text{Te} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Te}_2^{2-}$	-0.84	8
Αντ. 1.2.46	$\text{Te} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Te}^{2-}$	-0.913	20

καθώς, εκτός από από τα παραπάνω, σημαντική είναι η επίτευξη της εξής ισορροπίας: αύξηση της συγκέντρωσης σε ορισμένες περιπτώσεις (π.χ. του σεληνιώδους οξέος) επιταχύνει την απόθεση και προωθεί το σχηματισμό κρυσταλλικών υμενίων, αλλά η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και η ταχεία μεταφορά μάζας πέρα από ένα όριο ενδέχεται να επηρεάσει αρνητικά τη μορφολογία, το μέγεθος των κόκκων και την πρόσφυση του αποθέματος. Κατ' επέκταση, πρέπει να χρησιμοποιούνται επαρκώς χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων που εξασφαλίζουν ομαλό ρυθμό απόθεσης, ομοιογένεια και καλή κρυσταλλικότητα^{3-6,8,13,18}.

Τέλος, σημειώνεται ότι οι παράμετροι ηλεκτροχημικής παρασκευής ενός ημιαγωγού ενδέχεται να έχουν επίδραση στον ημιαγωγικό χαρακτήρα του και στην περίπτωση της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης υμένα τύπου n είναι πιο πιθανό να αναπτυχθούν, χωρίς να αποκλείεται αγωγιμότητα p (υποβοηθάται υπό φωτισμό): π.χ. μεμβράνες CdTe ενδέχεται να είναι n-τύπου όταν εναποτίθενται κοντά στο δυναμικό απόθεσης του Cd και p-τύπου όταν το δυναμικό είναι θετικότερο, κάτι που μπορεί να σχετίζεται με πιθανές αποκλίσεις στη στοιχειομετρία (doping). Τέλος, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η ωμική αγωγιμότητα της επαφής μεταξύ υποστρώματος και εναποτιθέμενου υμενίου, η οποία, όταν είναι ανεπαρκής, μπορεί να οδηγήσει σε ελαττωματική ανάπτυξη, καθώς και σε χαμηλή φαρανταϊκή απόδοση της διεργασίας, ιδιαιτέρως στις περιπτώσεις ενώσεων το Zn. Στις τελευταίες, η ηλεκτροαπόθεση από τυπικά όξινα υδατικά διαλύματα αποδεικνύεται εν γένει πιο δύσκολη, με λήψη αποθεμάτων που συχνά περιέχουν περίσσεια Se ή Te, υποδεικνύοντας ότι ο μηχανισμός αυτορρυθμισμού που προβλέπεται από τη θεωρία του Kröger είναι λιγότερο αποτελεσματικός. Αυτό ενδεχομένως αφείλεται στο αρνητικότερο δυναμικό απόθεσης του Zn σε σχέση με το Cd (~0.36 V) και κάνει την απόθεση κοντά στο δυναμικό αναγωγής του μετάλλου ευνοϊκότερη, οδηγώντας όμως σε νέα προβλήματα (λόγω έκλυσης υδρογόνου H₂, εμφάνιση παράλληλων αντιδράσεων αναγωγής κ.λπ.)^{4,18,21}.

Το Εργαστήριο Γενικής Χημείας του ΕΜΠ έχει μεγάλη και πολύχρονη εμπειρία στη μελέτη της ηλεκτρολυτικής ανάπτυξης και των ιδιοτήτων λεπτών υμενίων ανόργανων χαλκογενιδίων, καταγεγραμμένη σε ένα πλήθος αξιολογών διατριβών και δημοσιευμένων ερευνητικών εργασιών. Κατ' επέκταση, στην παρούσα διατριβή δεν γίνεται εμβάθυνση στο θεωρητικό υπόβαθρο και στη διερεύνηση παραμέτρων που έχουν που έχουν ήδη διερευνηθεί (π.χ. pH ηλεκτρολύτη, ρυθμός περιστροφής ηλεκτροδίου εργασίας). Ωστόσο, στα **Κεφάλαια 1.3&1.4** γίνεται εκτενής περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και αναφορά στη συμφωνία (ή μη) των λαμβανόμενων δεδομένων με προηγούμενα αποτελέσματα.

I.2.2. Φωτοηλεκτροχημική μελέτη ημιαγωγών - κελιά PEC

Είναι αδιαμφισβήτητο γεγονός ότι, επί του παρόντος, η επιστήμη των ηλιακών κελιών κυριαρχείται από διατάξεις που αξιοποιούν ανόργανες διόδους επαφής στερεάς κατάστασης. Ωστόσο, είναι πλέον δυνατή όχι μόνο η εισαγωγή νέων υλικών (πολυμερών, οργανικών, υβριδικών κ.λπ.), αλλά και η πλήρης απομάκρυνση από την κλασική δομή, με αντικατάσταση της φάσης που βρίσκεται σε επαφή με τον ημιαγωγό από έναν ηλεκτρολύτη (υγρό, γέλη ή οργανικό στερεό) προς σχηματισμό μίας φωτοηλεκτροχημικής διάταξης. Κάθε τέτοιο στοιχείο αποτελείται από ένα ή δύο ημιαγωγίμα οπτικά ενεργά ηλεκτρόδια, καθώς και τα απαιτούμενα CE και RE βυθισμένα στον ηλεκτρολύτη, με τις έρευνες να επικεντρώνονται σε δύο τύπους κελιών: τα φωτοσυνθετικά (photosynthetic) και τα αναγεννητικά (regenerative). Στα φωτοσυνθετικά κελιά, επιτελούνται δύο οξειδοαναγωγικές διεργασίες: μία λόγω αντίδρασης κατάλληλων ειδών με τους φορείς φορτίου που δημιουργούνται στην επιφάνεια ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου κατά την ακτινοβολήση (οπές για ημιαγωγό τύπου n -φωτοάνοδος- ή ηλεκτρόνια για ημιαγωγό τύπου p -φωτοκάθοδος-) και μία δεύτερη, λόγω αντίδρασης με τους αντίθετους φορείς που ταυτόχρονα ωθούνται και γίνονται διαθέσιμα στο CE (e^- ή h^+ , αντίστοιχα). Μία τέτοια διεργασία μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή χημικού καυσίμου, π.χ. H_2 μέσω της φωτοδιάσπασης (ηλεκτρόλυσης) του νερού. Στα αναγεννητικά κελιά, από την άλλη πλευρά, η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική, χωρίς πρόκληση καθαρής χημικής αλλαγής^{22,23}. Αυτή η κατηγορία ενδιαφέρει περισσότερο εδώ, καθώς τέτοια φωτοηλεκτροχημικά κελιά (Photoelectrochemical Cells, PECs) αξιοποιούνται για την αξιολόγηση των παρασκευαζόμενων ημιαγωγών.

Αναλυτικότερα, κατά την επαφή ενός ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη, ρεύμα ρέει αρχικά κατά μήκος της διεπαφής τους, έως ότου επιτευχθεί ηλεκτρική ισορροπία, οπότε η ενέργεια Fermi (E_F) των ηλεκτρονίων στο στερεό γίνεται ίση με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη (E_{redox}). Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μίας ζώνης (στιβάδας) φορτίων χώρου που εκτείνεται και στις δύο πλευρές της επαφής. Μάλιστα, από την πλευρά του ηλεκτρολύτη, το φαινόμενο αντιστοιχεί στην δημιουργία μίας ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (Υποκεφάλαιο I.2.1), δηλαδή μίας στιβάδας Helmholtz ακολουθούμενη από μία στιβάδα διάχυσης (Gouy–Chapman).

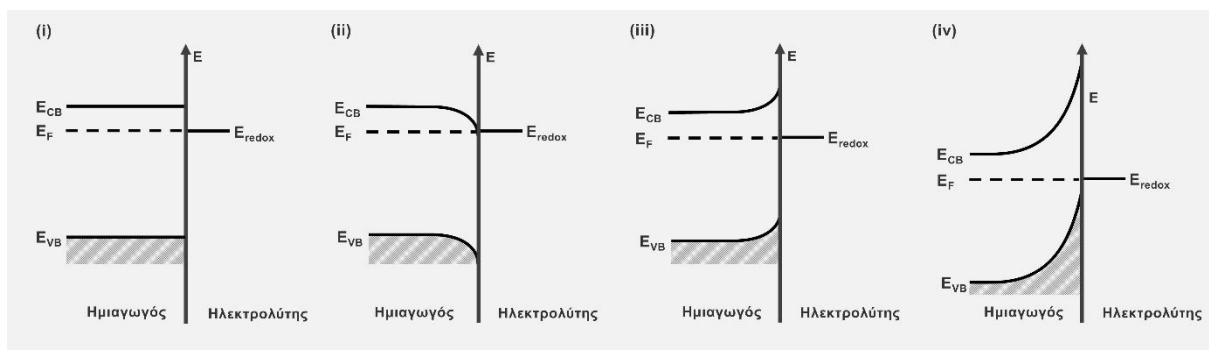
Στην ημιαγωγική πλευρά της επαφής, προς επίτευξη της εξισορρόπησης, προκύπτει κάμψη των ενεργειακών ζωνών CB και VB που εξαρτάται από τη θέση του επιπέδου Fermi του ημιαγωγού. Πιο συγκεκριμένα: (i) Εάν αυτό ισούται με το δυναμικό που συνεπάγεται απουσία ζώνης εξάντλησης (άρα και ηλεκτρικού πεδίου) στη διεπαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη, το οποίο ορίζεται ως το δυναμικό επίπεδης (ή οριζόντιας) ζώνης (flat band potential), οι ζώνες είναι επίπεδες και δεν υπάρχει πλεονάζον φορτίο στις δύο πλευρές της επαφής. Το δυναμικό επίπεδης ζώνης είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος, που όμως εξαρτάται τόσο από το ημιαγωγίμο υλικό όσο και από τη φύση/σύσταση του ηλεκτρολύτη (σε υδατικά διαλύματα είναι συνάρτηση του pH), και έχει προσδιοριστεί (ηλεκτροχημικά) για μεγάλο αριθμό υλικών. Υποδηλώνει την πραγματική θέση του επιπέδου Fermi σε σχέση με το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο αναφοράς και, επομένως, σε συνδυασμό με τη μετρούμενη πυκνότητα φορέων φορτίου, μπορεί να παρέχει μια αξιόπιστη εκτίμηση των θέσεων των ορίων των ενεργειακών ζωνών CB ή VB. (ii) Εάν ηλεκτρόνια συσσωρευτούν στην πλευρά του ημιαγωγού (δημιουργία ζώνης συσσώρευσης -accumulation layer-) προκύπτει καθοδική κάμψη (downward bending) των CB και VB προς τη διεπιφάνεια. (iii) Αντίθετα, εάν ηλεκτρόνια κινηθούν από τον ημιαγωγό προς τον ηλεκτρολύτη (δημιουργία ζώνης εξάντλησης -depletion layer-) προκύπτει ανοδική κάμψη (upward bending) των CB και VB και στην επιφάνεια του ημιαγωγού εμφανίζεται θετικό πλεόνασμα φορτίου, αποτελούμενο από στατικές ιοντισμένες καταστάσεις δότη. (iv) Τέλος, είναι δυνατόν η εξάντληση των ηλεκτρονίων να προχωρήσει σε βαθμό που η συγκέντρωσή τους να γίνει χαμηλότερη του εγγενούς επιπέδου, οπότε η ανοδική κάμψη

των ζωνών ενισχύεται περαιτέρω και ο ημιαγωγός καθίσταται p τύπου στην επιφάνεια και n τύπου στο μεγαλύτερο μέρος του (δημιουργία ζώνης αναστροφής -inversion layer-). Η παραπάνω περιγραφή αναφέρεται σε υλικά τύπου n, όπου τα ηλεκτρόνια είναι οι κινητοί φορείς φορτίου και αναπαρίστανται γραφικά στην **Εικόνα 1.2.5**. Για ημιαγωγούς τύπου p ισχύουν ανάλογες παρατηρήσεις, με την διαφορά ότι οι θετικές οπές θεωρούνται ως “κινητοί” φορείς και οι αρνητικά φορτισμένες στατικές καταστάσεις του δέκτη σχηματίζουν το πλεονάζον φορτίο εντός του στρώματος εξάντλησης κ.λπ.^{22,24-26}

Οι ημιαγωγοί που έχουν χρησιμοποιηθεί σε PECs συμπεριλαμβάνουν οξειδία μετάλλων, π.χ. TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , KTaO_3 , συνηθέστερα σε συνδυασμό με φωτοευαίσθητοποιητές (DSSCs, SSSCs), υλικά II-VI και III-V όπως GaAs , CdSe , CdS , ZnS , ZnSe , ZnTe , CdTe , PbSe , PbS , In_2S_3 , Ag_2S , GaP , Ta_2S , AlGaAs , GaInP_2 , CuIn(S,Se)_2 , InP , WSe_2 κ.ά. και σε μικρότερο βαθμό Si, με την καλύτερη απόδοση να επιτυγχάνεται σε συστήματα πολλαπλών επαφών (στρωμάτων). Το μεγαλύτερο μέρος των ερευνητικών εργασιών για αναγεννητικά κελιά επικεντρώνεται σε n-τύπου ημιαγωγούς σε συνδυασμό με ηλεκτρολύτες βασισμένους κυρίως σε οξειδοαναγωγικά ζεύγη σιδηροκυανιούχων $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, πολυσουλφιδίων $\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$, πολυιωδιδίων I^-/I_3^- και $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$.^{23,27-30}

Στην παρούσα διατριβή υιοθετείται η χρήση αλκαλικού υδατικού διαλύματος πολυσουλφιδίων (ή πολυθειοανιόντων) προερχόμενο από τη διάλυση σουλφιδίου του νατρίου (θειούχου νατρίου), στοιχειακού θείου και υδροξειδίου του νατρίου σε νερό σε ισομοριακές ποσότητες (1M Na_2S , 1M S, 1M NaOH, Sodium PolySulfide - SPS). Ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης θεωρείται ότι παρέχει υψηλά φωτορεύματα/ φωτοδυναμικά και σχετικά ελεγχόμενη φωτοδιάβρωση. Η ακριβής σύστασή του δεν είναι γνωστή, καθώς περιέχει ένα πλήθος οξειδοαναγωγικά ενεργών χημικών ειδών σε ισορροπία, κατά βάση ανιόντα θείου σε διάφορες καταστάσεις πρωτονίωσης και ολιγοατομικές ανιοντικές αλυσίδες αυτού: HS^- , H_2S και S_x^{2-} , όπου $x=1-5$. Κατά συνέπεια, βιβλιογραφικά αναπαρίστανται ως $\text{S}^0/\text{S}_x^{2-}-2$ ή $\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ και συνήθως εκφράζεται από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$, παρότι δεν μπορεί να είναι επακριβώς γνωστό το ποια είναι η κύρια οξειδοαναγωγική αντίδραση που πραγματοποιείται, εντέλει, κατά την διεξαγωγή πειραματικών μετρήσεων σε φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα. Τα πρότυπα δυναμικά του μεγαλύτερου μέρους των πιθανών αντιδράσεων οξειδοαναγωγής κυμαίνονται μεταξύ -0.52 V και +0.3 V vs. SHE και στο συγκεκριμένο διάλυμα SPS που χρησιμοποιείται στην εργασία θεωρείται ότι αναλογεί το πειραματικά προσδιορισμένο δυναμικό $E_{\text{redox}} = -0.48$ vs. SHE (-0.68V vs. Ag/AgCl)³¹⁻³³.

Κατά συνέπεια, όταν ένα υμένιο n αγωγιμότητας έρχεται σε επαφή με διάλυμα οξειδοαναγωγικού ζεύγους που διαθέτει E_{redox} μικρότερο από το επίπεδο Fermi (δηλαδή πιο απομακρυσμένο από την ενέργεια ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου στο κενό σε σχέση με



Εικόνα 1.2.5. Σχηματική αναπαράσταση κάμψης ζωνών στην διεπαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη αναλόγως με την πόλωση: (i) κατάσταση επίπεδης ζώνης, (ii) δημιουργία ζώνης συσσώρευσης, (iii) ζώνης εξάντλησης και (iv) ζώνης αναστροφής²²⁻²⁴.

το E_F), όπως συμβαίνει εδώ, ηλεκτρόνια ρέουν από τον ημιαγωγό προς τον ηλεκτρολύτη, προκαλώντας την αναγωγή της οξειδωμένης μορφής. Επομένως, στην παρούσα περίπτωση θεωρείται ότι διεξάγεται η ακόλουθη αντίδραση:

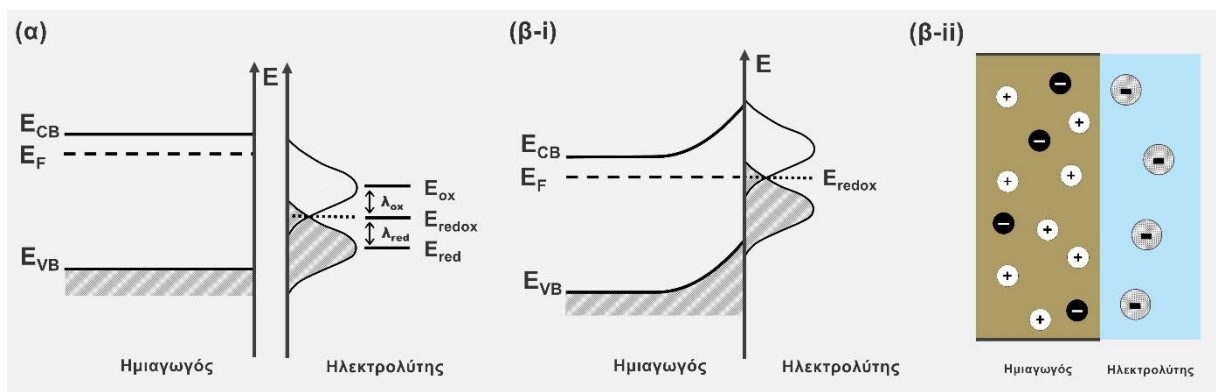


Έτσι, η μεταφορά φορτίου για την αποκατάσταση ισορροπίας σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ζώνης εξάντλησης στην επιφάνεια του ημιαγωγού πάχους 5-200 nm και συγκέντρωση θετικού φορτίου -οπών- στην πλευρά του ηλεκτροδίου, το οποίο αντισταθμίζεται από την παρουσία αρνητικών ιόντων στην μεριά του ηλεκτρολύτη, με ταυτόχρονη ανοδική κάμψη των ζωνών του ημιαγωγού, όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.2.6** (για την γενική περίπτωση). Αντίστροφα, για έναν ημιαγωγό τύπου p με επίπεδο Fermi χαμηλότερο από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη, η εξισορρόπηση του φορτίου θα προκαλούσε μία αρνητικά φορτισμένη περιοχή φορτίων χώρου εντός του ημιαγωγού και καθοδική κάμψη των ζωνών. Αυτή η κάμψη των ζωνών οδηγεί στη δημιουργία ενός φράγματος δυναμικού που αντιστέκεται στην περαιτέρω μεταφορά ηλεκτρονίων στον ηλεκτρολύτη (ή, αντίστοιχα, οπών σε p ημιαγωγούς).

Πρόσπτωση ακτινοβολίας στη διεπιφάνεια συνεπάγεται απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια που υπερβαίνει εκείνη του διακένου του ημιαγωγού και δημιουργία ζευγών e^-h^+ , τα οποία στη συνέχεια διαχωρίζονται από το ανωτέρω περιγραφόμενο ηλεκτρικό πεδίο που έχει δημιουργηθεί εντός της περιοχής φορτίων χώρου. Κατ' επέκταση, τα ηλεκτρόνια δύνανται να κινηθούν μέσω της μάζας του ημιαγωγού (φωτοάνοδος) προς ένα εξωτερικό κύκλωμα. Ταυτόχρονα, οι θετικές οπές της επιφάνειας αλληλοεπιδρούν με την ανηγμένη μορφή του ζεύγους (εδώ S^{2-}), προκαλώντας την οξειδωσή του:



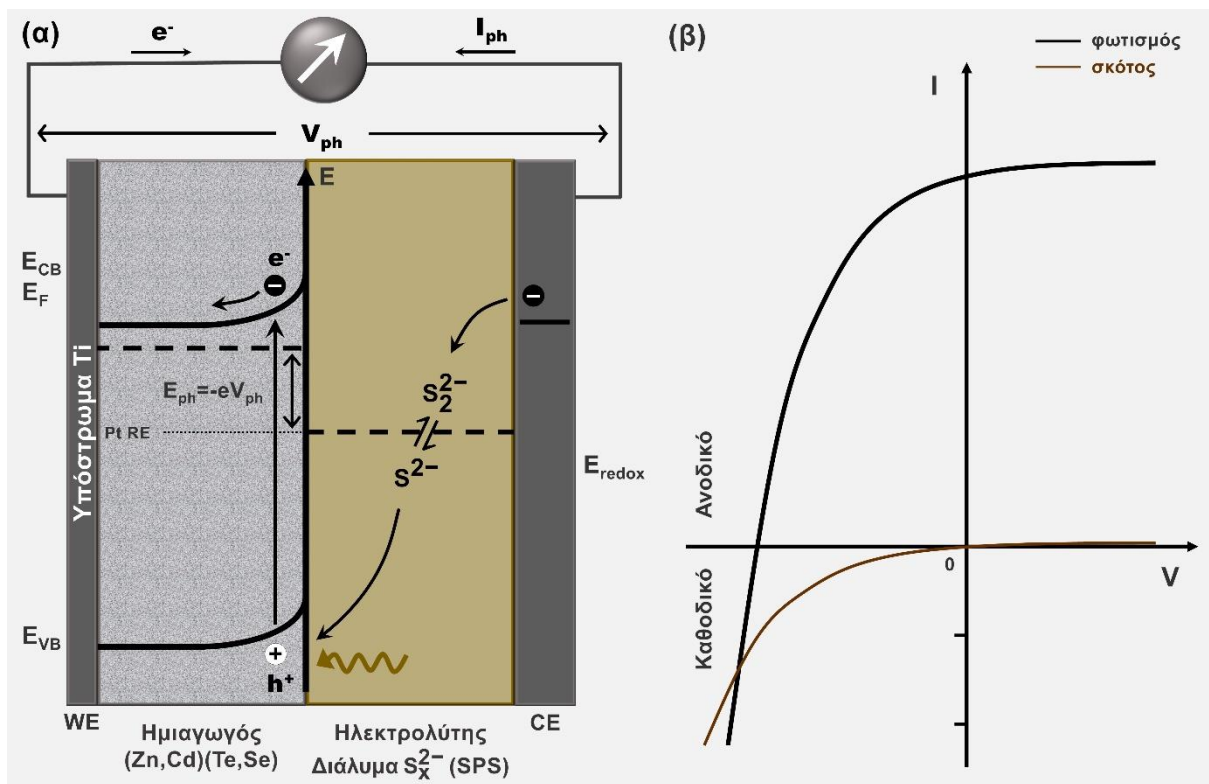
Η υποκύπτουσα οξειδωμένη μορφή ανάγεται πάλι (Αντ. 1.2.51) στο αντίθετο ηλεκτρόδιο (κάθοδος) από τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται ξανά στο κελί μέσω του εξωτερικού κυκλώματος σε μία ροή φορτίου προς εξισορρόπηση του επιπέδου Fermi του μετάλλου με αυτό του ηλεκτρολύτη ^{22,26,34-36}.



Εικόνα 1.2.6. Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού τύπου n και αναστρέψιμου ζεύγους οξειδοαναγωγής (ενός ηλεκτρονίου) σε διάλυμα (α) πριν και (β-i) μετά την επαφή, οπότε υποδεικνύεται η συγκέντρωση θετικού επιφανειακού φορτίου στο ηλεκτρόδιο (β-ii). Σε αυτό το απλό μοντέλο η πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων για την οξειδωμένη και ανηγμένη μορφή του ζεύγους αντιπροσωπεύεται από θερμικά διευρυμένες κατανομές Gauss με πιθανότερες τιμές ενέργειας E_{ox} και E_{red} για την κατειλημμένη (Ox) και κενή (Red) κατάσταση που εμπλέκεται στη μεταφορά φορτίου, αντίστοιχα ^{22,24,37}.

Λόγω φωτισμού, η κάμψη των ενεργειακών ζωνών μειώνεται και το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού μετατοπίζεται, οδηγώντας σε μεταβολή του δυναμικού του φωτοαγωγίμου ηλεκτροδίου σε σχέση με τη συνθήκη σκότους, κατά τον παράγοντα του φωτοδυναμικού (photopotential, V_{ph}), για το οποίο ισχύει $V_{ph} = -E_{ph} \cdot e^{-1} = -(E_F^{photo} - E_F^{dark}) \cdot e^{-1}$, όπου e το στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου. Στην **Εικόνα 1.2.7(α)** δίνεται η αρχή λειτουργίας για αναγεννητικό φωτοηλεκτροχημικό κελί που αξιοποιεί ημιαγωγό τύπου n της γενικής μορφής $(Zn,Cd)(Te,Se)$, ηλεκτρολυτικό διάλυμα SPS και CE/RE από Pt για την παραγωγή φωτορεύματος. Πόλωση του κελιού μέσω εφαρμογής εξωτερικής τάσης οδηγεί σε φαινόμενα που παρουσιάζουν αναλογία με αυτά που περιγράφονται στο **Υποκεφάλαιο 1.1.1.3.2** για δίοδο επαφής p - n , οπότε είναι δυνατή η καταγραφή καμπυλών I - V για τα μελετώμενα συστήματα, προκειμένου να γίνει εξαγωγή των χαρακτηριστικών παραμέτρων I_{sc} (J_{sc}), V_{oc} , I_{max} (J_{max}), V_{max} και υπολογισμός των η και FF βάσει των Σχέσεων 1.1.3 & 1.1.4. Η μορφή αυτής της καμπύλης υποδεικνύεται στην **Εικόνα 1.2.7(β)**, όπου διακρίνεται η ανοδική ενίσχυση της τιμής του ρεύματος κατά τον φωτισμό. Το φωτοδυναμικό ταυτίζεται με το V_{OC} όταν το επιβαλλόμενο ρεύμα είναι μηδενικό, ενώ το φωτόρευμα με το J_{SC} όταν το επιβαλλόμενο δυναμικό είναι, αντίστοιχα, μηδενικό. Το δυναμικό E_{redox} δεν μεταβάλλεται υπό φωτισμό, αλλά ταυτίζεται με το V_{OC} σε συνθήκες σκότους. Το V_{FB} βρίσκεται αρνητικότερα του δυναμικού έναρξης φωτορεύματος V_{ON} (onset potential), το οποίο αντιστοιχεί στο σημείο όπου οι καμπύλες φωτός και σκότους τέμνονται (ή εκκινούν να διαχωρίζονται). Το V_{FB} για υμένια CdSe έχει εκτιμηθεί στα -0.75 V vs. Pt (ή -1.23 vs. NHE, υπό την υπόθεση ότι το δυναμικό του ψευδοηλεκτροδίου αναφοράς Pt που χρησιμοποιείται προσεγγίζει ικανοποιητικά το δυναμικό E_{redox} του οξειδοαναγωγικού ζεύγους), ενώ το V_{ON} στα -0.65 V vs. Pt για ηλεκτρολυτικό διάλυμα SPS ^{31,32}.

Οι φωτοηλεκτροχημικοί χαρακτηρισμοί διεξάγονται συνήθως (αλλά όχι αποκλειστικά) σε κελιά μονού διαμερίσματος (single compartment) που διαθέτουν τον



Εικόνα 1.2.7. (α) Αρχή λειτουργίας PEC που διαθέτει ημιαγωγίμη φωτοάνοδο τύπου n $(Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y})$ σε επαφή με ηλεκτρολύτη SPS υπό φωτισμό ^{22,26,34}. (β) Μορφή καμπύλης I - V κατά την πόλωση του κελιού ²⁴.

κατάλληλο ηλεκτρολύτη και ένα σύστημα δύο ή τριών ηλεκτροδίων, όπου τα συντεθειμένα υμένια επί του υποστρώματος αποτελούν το WE. Στις περισσότερες περιπτώσεις γίνεται χρήση ενός ευρέως γνωστού RE (π.χ. Ag/AgCl) ή ενός ψευδοηλεκτροδίου αναφοράς (pseudo-reference electrode, ps-RE) για τον έλεγχο του εφαρμοζόμενου δυναμικού μέσω του ποτενσιοστάτη κατά την διεξαγωγή γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης (LSV) ή κυκλικής βολταμετρίας (CV) υπό φωτισμό και σκότος. Ένα παράθυρο από χαλαζία (quartz) μεσολαβεί συνήθως ανάμεσα στο κελί και στη φωτιστική πηγή ρυθμιζόμενης έντασης που χρησιμοποιείται για την ακτινοβολήση των δειγμάτων. Ψευδοηλεκτρόδια που κατασκευάζονται από μεταλλικά σύρματα, συχνά Pt ή Ag, εμβαπτισμένα στο ίδιο διάλυμα με το WE θεωρούνται ικανοποιητικά ως RE για πολλά ηλεκτροχημικά συστήματα, υδατικά και μη, όπου επιδιώκεται η διευκόλυνση των υπολογισμών ή η χρήση συμβατικών ηλεκτροδίων είναι απαγορευτική (π.χ. λόγω πιθανότητας επιμόλυνσης). Το δυναμικό τέτοιων ps-RE, αν και επαρκώς σταθερό υπό δεδομένες συνθήκες, δεν έχει μία γνωστή και αμετάβλητη τιμή, αλλά εξαρτάται από τη σύσταση του διαλύματος (εδώ -0.46 V vs. NHE υπό σκοτάδι). Κατά συνέπεια, τα δυναμικά που καταγράφονται σε σχέση με ψευδοηλεκτρόδια αναφέρονται ως προς το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ενεργού ζεύγους του ηλεκτρολύτη (E_{redox}). Στην παρούσα εργασία, η χρήση ψευδοηλεκτροδίου Pt, όμοιου με το CE, απλοποιεί την επεξεργασία των καμπυλών I-V και καθιστά δυνατή την απευθείας εξαγωγή των ηλεκτρικών παραμέτρων (V_{oc} , I_{sc} , V_{max} , I_{max}) για τις σχηματιζόμενες επαφές από αυτές, χωρίς να απαιτείται προσαρμογή των δεδομένων προκειμένου η αρχή των αξόνων να ταυτίζεται με το σημείο μηδενικής διαφοράς δυναμικού μεταξύ WE και CE ($V=E_{redox}$) -όπως θα γίνονταν στην περίπτωση εφαρμογής ενός τυπικού RE- δεδομένου ότι βρίσκεται εξ ορισμού στην κατάλληλη θέση. Ως επί των πλείστον, το μετρούμενο φωτορεύμα κανονικοποιείται για την επιφάνεια του δείγματος (οπότε λαμβάνεται οι καμπύλες J-V), προς διευκόλυνση της σύγκρισης και εξαγωγής συμπερασμάτων^{31,38-40}.

Η εφαρμογή εξωτερικής τάσης, επιδρά στην κάμψη (ή τη θέση) των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα, ανάλογα με την πολικότητα και το ύψος της. Περιληπτικά, στις περιπτώσεις ημιαγωγών τύπου n, η επιβολή έντονα καθοδικών -αρνητικών- δυναμικών ($V < V_{FB}$) οδηγεί στη δημιουργία μίας ζώνης συσσώρευσης με συγκέντρωση ηλεκτρονίων (δηλαδή φορέων πλειονότητας) στην επιφάνεια του φωτοενεργού ηλεκτροδίου και ταυτόχρονη μετακίνηση οπών (φορείς μειονότητας) προς το εσωτερικό του ημιαγωγού υπό την επίδραση του εξωτερικού πεδίου. Έτσι, η κάμψη ζωνών είναι καθοδική και το παρατηρούμενο ρεύμα, επίσης, καθοδικό. Η εφαρμογή σταδιακά ανοδικότερης πόλωσης, κατά την μετακίνηση από αρνητικά προς θετικά δυναμικά, έχει ως αποτέλεσμα τη μετάβαση σε μία στιβάδα εξάντλησης ($V > V_{FB}$), καθώς το εξωτερικό πεδίο ωθεί πλέον τα e^- μακριά από τη διεπιφάνεια, όπου παρατηρείται πλεονάζον θετικό φορτίο (θετικά φορτισμένες καταστάσεις δότη), δηλαδή αύξηση της συγκέντρωσης h^+ . Η κάμψη ζωνών γίνεται ανοδική, ενώ με επιβολή δυναμικού θετικότερου από ένα όριο παρατηρείται το φαινόμενο της αναστροφής, οπότε η αγωγιμότητα του ημιαγωγού αντιστρέφεται τοπικά και η επιφάνειά του αποκτά χαρακτήρα p (δημιουργία στιβάδας αναστροφής και εν συνεχεία βαθιάς εξάντλησης κατά την περαιτέρω αύξηση της τάσης και, επακόλουθα, της έντασης της ανοδικής κάμψης των ζωνών).

Η διεπαφή n-ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη χαρακτηρίζεται ως ανορθωτική και η κίνηση των e^- διαμέσου της στιβάδας φορτίων χώρου ευνοείται κατά την ορθή πόλωση ($V < E_{redox}$), οπότε το αρνητικό ηλεκτρόδιο της πηγής συνδέεται με την φωτοάνοδο και το φράγμα δυναμικού κατά μήκος της επαφής μειώνεται λόγω της εφαρμογής εξωτερικού πεδίου αντίθετης πολικότητας. Έτσι, για ολοένα αυξανόμενη αρνητική τάση, η επαγόμενη λόγω εξωτερικού πεδίου ροή e^- αντισταθμίζει το (ανάστροφο) φωτόρευμα και το καθοδικό ρεύμα ηλεκτρονίων από τη CB προς τον ηλεκτρολύτη αυξάνεται εκθετικά. Αντιθέτως, υπό ανάστροφη πόλωση ($V > E_{redox}$) με το θετικό ηλεκτρόδιο της πηγής συνδεδεμένο με το WE, το φράγμα δυναμικού κατά μήκος της διεπαφής ενισχύεται και ευνοείται η ολίσθηση h^+ από τον ημιαγωγό προς το διάλυμα. Σε αυτές τις συνθήκες, το ανοδικό ρεύμα e^- από τον

ηλεκτρολύτη προς την CB είναι προσεγγιστικά σταθερό, λαμβάνοντας μία τιμή κορεσμού που εξαρτάται από τη φωτεινή ροή ⁴¹ (για αναλυτικότερη περιγραφή των ανωτέρω φαινομένων βλ. ^{24,31,41}).

Μια συχνή περιπλοκή της παραπάνω απλοποιημένης εικόνας προέρχεται από παρουσία επιφανειακών σταθμών (surface states, SS) διαφορετικής ενέργειας στον ημιαγωγό που εμφανίζονται λόγω ανοιχτών -αιωρούμενων- δεσμών (dangling bonds) που αναπτύσσονται τα άτομα της επιφάνειας, όπου τα ατομικά τροχιακά δεν μπορούν να αλληλεπιδράσουν/επικαλυφθούν αποτελεσματικά με τους γείτονές τους εξαιτίας της περικοπής του πλέγματος, δομικών ατελειών, κενών ή και ρόφησης ξένων μορίων (φυσικής ή χημικής). Τέτοιοι παράγοντες μπορούν να προκαλέσουν μετατόπιση των άκρων της ζώνης των ημιαγωγών σε σύγκριση με την ενέργεια αναφοράς του ζεύγους οξειδοαναγωγής στο διάλυμα και αλλοίωση της μορφής των καμπυλών *I-V* ^{24,26,31}.

Ταυτόχρονα, μεγάλες αποκλίσεις από την αναμενόμενη συμπεριφορά μπορούν να προκαλέσουν φαινόμενα χημικής και ηλεκτροχημικής (φωτο)διάβρωσης, η προσπάθεια για περιορισμό των οποίων είναι σημαντική, δεδομένου ότι στην ακραία περίπτωση μπορούν να οδηγήσουν έως και στην πλήρη αποσύνθεση του ημιαγωγικού υμενίου. Η αναλυτική περιγραφή τέτοιων διεργασιών, που ξεφεύγει από το σκοπό του παρόντος υποκεφαλαίου, περιλαμβάνει ένα πλήθος πιθανών αντιδράσεων, σταδίων και προϊόντων: αντιδράσεις άμεσης φωτοοξειδωτικής και φωτοηλεκτροχημικής οξειδωτικής του ημιαγωγού (MX) με υποκατάσταση του χαλκογόνου (X) από θείο σε διαλύματα SPS προς παραγωγή σουλφιδίων του αντίστοιχου μετάλλου (MS) και στοιχειακού χαλκογόνου (Se⁰, Te⁰) ή ανιόντων αυτού (π.χ. S_nX²⁻, SeO₃²⁻, SeO₄²⁻ κ.α), αντιδράσεις οξειδωτικής φωτοδιάβρωσης με συμμετοχή H₂O ή OH⁻ και ειδών S_x²⁻ προς σχηματισμό προϊόντων όπως M(OH)⁺, M(OH)₂, MO, X⁰, S_xX²⁻ SeO₃²⁻ κ.λπ., άλλες χημικές αντιδράσεις διάλυσης των MX και X⁰ και ανταλλαγής ανιόντος -χωρίς διέλευση ρεύματος- με πολλά πιθανά προϊόντα (MS, Se²⁻, HX· S_nX²⁻ κ.λπ.) κ.ά. Η συνολική αντίδραση διάβρωσης μπορεί να θεωρηθεί ότι εκφράζεται στη γενική περίπτωση από την ακόλουθη: $MX + 2S^{2-} + 2h^+ \rightarrow MS + SX^{2-}$ (Αντ. 1.2.53). Σημειώνεται, ότι η φωτοχημεία των ημιαγωγών επηρεάζεται ιδιαίτερα από την κινητικά ευνοούμενη αντίδραση ηλεκτροχημικής οξειδωτικής των ημιαγωγών με τη μεσολάβηση οπών της επιφάνειας που αποτελεί το πρώτο στάδιο της βασικής αντίδρασης διάβρωσης σε SPS [$MX + S^{2-} + 2h^+ \rightarrow MS + X^0$ (Αντ. 1.2.54)] και η οποία έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός επικαλυπτικού διηλεκτρικού στρώματος στοιχειακού άμορφου a-Se, το οποίο παθητικοποιεί την φωτοάνοδο και μετατοπίζει θετικότερα τις ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού και το V_{FB} ^{31,32,42}. Στο σημείο αυτό είναι σκόπιμο να γίνει η παρατήρηση ότι, πολλές φορές η κατάσταση στα πραγματικά συστήματα είναι πιο ευνοϊκή από αυτή που αντιστοιχεί στην θεωρητική περιγραφή, επειδή οι αντιδράσεις αποσύνθεσης είναι κατά κανόνα διεργασίες πολλαπλών σταδίων και το πρώτο, κρίσιμο, βήμα συχνά έχει ένα μεγάλο φράγμα ενεργοποίησης που καθιστά τα υλικά πολύ πιο ανθεκτικά στην πράξη από ό,τι προβλέπει η θερμοδυναμική των συστημάτων τους ²³.

Τα κελιά υγρής επαφής εξακολουθούν να είναι, επί του παρόντος, κυρίως εργαστηριακά πρωτότυπα με πολύ μικρότερο προσδόκιμο ζωής από τα κλασικά φωτοβολταϊκά κελιά και παράγονται σε μικρή κλίμακα εντός ερευνητικών εργαστηρίων. Έχουν, ωστόσο, την προοπτική να παρέχουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών συστημάτων, δεδομένου ότι μπορούν να κατασκευαστούν ευκολότερα από τις συσκευές στερεάς κατάστασης με απλή εμβάπτιση του ημιαγωγού στον ηλεκτρολύτη, η οποία εξασφαλίζει καλή επαφή μεταξύ τους, χωρίς την εκδήλωση φαινομένων αναντιστοιχίας πλέγματος (lattice mismatch), θερμικής διακύμανσης ή δυσκολίας ελέγχου του ύψους του φράγματος δυναμικού μεταξύ των δύο περιοχών, προβλήματα που σχετίζονται με επαφές στερεού-στερεού. Επιπρόσθετα, η κάμψη ζωνών του ημιαγωγού στην διεπιφάνεια μπορεί να μεταβληθεί εύκολα με κατάλληλη επιλογή ηλεκτρολύτη και προσαρμογή των μεταβλητών του κελιού. Επιπλέον, το φως απορροφάται απευθείας στο σημείο της διεπαφής, έτσι οι φωτοπαραγόμενοι φορείς απαιτείται να διασχίσουν μικρή

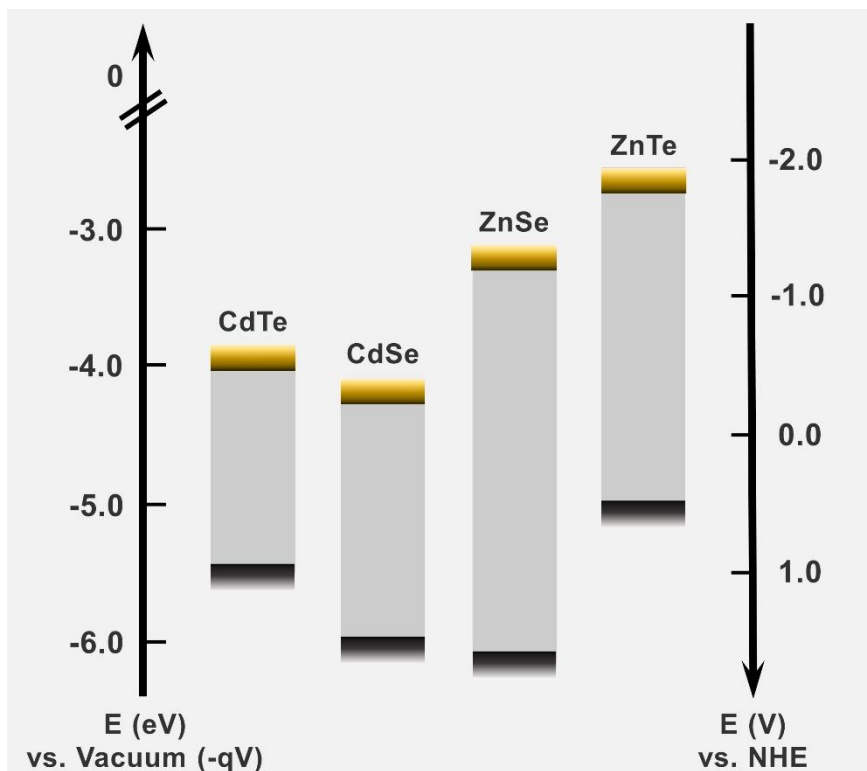
μόνο απόσταση πριν αντιδράσουν, κάτι που μειώνει την πιθανότητα επανασύνδεσης και αυξάνει την απόδοση. Κατά κανόνα, ο σχεδιασμός μιας αποτελεσματικής επαφής ημιαγωγού-υγρού (semiconductor-liquid junction, SCLJ) ευνοεί την χρήση νανοδομημένων ή μεσοσκοπικών υλικών (mesoscopic materials, υλικά μεσαίου μεγέθους, που κατατάσσονται μεταξύ της νανο- και μικρο-κλίμακας, στην περιοχή 100 nm - 1 μm), τα οποία αναμένεται να ενισχύσουν το διαχωρισμό φορτίου, μέσω μείωσης των αποστάσεων μεταφοράς των φορέων μειοψηφίας. Μάλιστα, μεσοσκοπικά ηλεκτρόδια έχουν, ενδεχομένως, μειωμένο κόστος κατασκευής, καθώς μπορούν να συντεθούν με οικονομικές τεχνικές (όπως η ED)^{22,26}. Επιπρόσθετα, τα PECs δίνουν τη δυνατότητα κατασκευής υβριδικών συστημάτων με εκδήλωση φωτοβολταϊκών και φωτοθερμικών επιδόσεων, καθώς και διατάξεων που επιτρέπουν τόσο την μετατροπή όσο και αποθήκευση ενέργειας⁴³⁻⁴⁵. Στον αντίποδα, η απόδοση και λειτουργικότητα ενός ηλεκτροχημικού κελιού εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την παρασκευή του φωτοηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, οι καλά προσαρμοσμένες διεργασίες οξειδοαναγωγής του οποίου και στα δύο ηλεκτρόδια είναι κομβικής σημασίας. Προς βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας οφείλουν να ληφθούν υπόψιν πολλοί παράγοντες, όπως η ελαχιστοποίηση των ωμικών και μη ωμικών απωλειών στον ηλεκτρολύτη, η διαλυτότητα του ζεύγους οξειδοαναγωγής, η περιορισμένη σταθερότητα του φωτοηλεκτροδίου, η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος κατά την ακτινοβόληση, ακόμα και κατασκευαστικοί παράγοντες (διαστάσεις κελιού, αποστάσεις μεταξύ των ηλεκτροδίων κ.λπ.).

Ο σημαντικότερος περιοριστικός παράγοντας στην εφαρμογή των PECs είναι το γεγονός ότι οι ημιαγωγοί με ενεργειακά διάκενα κατάλληλα (δηλαδή επαρκώς “στενά”) για αποτελεσματική απορρόφηση ορατού φωτός και σχεδιασμό ανταγωνιστικών αποδοτικών φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι ασταθείς έναντι της φωτοδιάβρωσης, καθώς το εύρος του διακένου είναι, επίσης, μέτρο της αντοχής του χημικού δεσμού. Αυτός είναι και ο λόγος που, ενώ εξαιρετικά αγώγιμα, διαφανή, θερμά και συμπυκνωμένα υδατικά διαλύματα θα ήταν η φυσική επιλογή για τον ηλεκτρολύτη, ώστε να διατηρηθούν οι απώλειες στο χαμηλότερο επίπεδο, πολλές φορές τα κατάλληλα ζεύγη οξειδοαναγωγής επιλέγονται μη συστηματικά, κυρίως με κριτήριο την καλή σταθεροποίηση ενός συγκεκριμένου φωτοηλεκτροδίου. Ενδεχόμενη επίλυση αυτού του ζητήματος παρέχεται με εφαρμογή διαφορετικών υλικών σε μία διάταξη που επιτρέπει το διαχωρισμό των διαδικασιών οπτικής απορρόφησης και διαχωρισμού φορτίου (π.χ. χρήση φωτοευαίσθητοποιητών ή διατάξεων πολλαπλών στρωμάτων), αλλά και με σύνθεση μικτών συστημάτων ημιαγωγών (κραμάτων) που συνδυάζουν (τουλάχιστον) δύο υλικά, ένα με χαμηλό ενεργειακό διάκενο και ένα με υψηλό, ώστε να επιτευχθεί, ταυτόχρονα, υψηλή απόδοση και φωτοηλεκτροχημική σταθερότητα^{22,23,26,34,46}.

Ειδικότερα, αναφορικά με τα προς διερεύνηση συστήματα, έχει παρατηρηθεί ότι τα χαλκογενίδια του ψευδαργύρου (ZnSe, ZnTe), είναι σταθερότερα ως φωτοηλεκτρόδια σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ενώσεις του καδμίου (CdSe, CdTe), οι οποίες όμως παρουσιάζουν υψηλότερη απόδοση σε PEC, συμπεριφορές που συνάδουν με το σχετικό εύρος των ενεργειακών διακένων τους. Είναι λογική επομένως η υπόθεση ότι στερεά διαλύματά τους (ZnCdSe, ZnCdTeSe) με κατάλληλες στοιχειακές αναλογίες μπορούν να οδηγήσουν σε ημιαγωγούς με συνολικά βελτιωμένη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά. Στον τριμερή ημιαγωγό ZnCdSe για παράδειγμα, η κάμψη ζωνών εντός PEC είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με το CdSe³⁵ και το επίπεδο Fermi μετατοπισμένο προς μία κατεύθυνση ενίσχυσης του ύψους του φράγματος δυναμικού της επαφής. Το γεγονός αυτό, οδηγεί σε επίτευξη μεγαλύτερων φωτοδυναμικών, άρα και βελτιωμένων τιμών τάσης ανοιχτού κυκλώματος. Κάτι τέτοιο μπορεί να οδηγήσει σε ενίσχυση της απόδοσης έως ένα όριο περιεκτικότητας σε Zn, οπότε περαιτέρω αύξηση μειώνει την δυνατότητα φωτομετατροπής των PECs, κυρίως λόγω ελάττωσης της δυνατότητας απορρόφησης φωτονίων (υπερβολική αύξηση ενεργειακού διακένου) και αύξησης της αντίστασης των

μεμβρανών, με αποτέλεσμα αρκετά μειωμένες τιμές J_{SC} και, επακόλουθα, η . Ωστόσο, θεωρείται πως, με κατάλληλη ρύθμιση της στοιχειομετρίας, η ενσωμάτωση Zn σε μεμβράνες CdSe μπορεί να αποτελέσει εμπόδιο στην ηλεκτροχημική διάβρωση του υμενίου σταθεροποιώντας το έναντι της διάλυσης με ταυτόχρονη ενίσχυση ή έστω να διατήρηση της απόδοσης, μέσω της θετικής επιρροής του Zn στην τάση ανοιχτού κυκλώματος, παρά την αναπόφευκτη ελάττωση του ρεύματος βραχυκύκλωσης που προβλέπεται ότι θα παρατηρηθεί. Επιπρόσθετα, μεταβολές στην επιφανειακή μορφολογία που αποτελούν συνέπεια της αλλαγής στη σύσταση έχουν αναφερθεί από ερευνητές ως θετικές αναφορικά με την φωτοηλεκτροχημική απόδοση εντός συγκεκριμένων αναλογιών Zn/Cd, διότι παρέχουν μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια για απορρόφηση φωτός και αυξημένες διεπιφανειακές θέσεις αντίδρασης, βελτιώνουν το μηχανισμό μεταφοράς φορέων κ.ά.^{36,46}

Στην **Εικόνα 1.2.8** δίνεται η σχετική θέση των ορίων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για τους διμερείς ημιαγωγούς CdSe, ZnSe, CdTe και ZnTe -συμπαγή υλικά- ως οδηγός για την πρόβλεψη της σχετικής έντασης της κάμψης ζωνών για τους μικτούς ημιαγωγούς σε αντίστοιχες συνθήκες. Σημειώνεται ότι οι απόλυτες τιμές ενεργειών για λεπτά υμένια και άλλες νανοδομές ενδέχεται να διαφέρουν⁴⁷⁻⁴⁹ και ότι τα πειραματικά προσδιορισμένα όρια ζωνών για ηλεκτρόδια λεπτών υμενίων CdSe σε επαφή με διάλυμα SPS από μετρήσεις βολταμμετρίας φωτορεύματος αντιστοιχούν σε δυναμικά -1.33 V και 0.37 V vs. NHE για τις CB και VB, αντίστοιχα³¹. Ενδεικτικά, οι Etchebery *et al.* σε συγκριτική μελέτη μονοκρυστάλλων τύπου η υπολογίζουν το V_{FB} σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα KCl 1M ($pH = 6.4$) στα -2.7 V για το ZnSe, -1.45 V για το CdSe και -1.0 V για το CdTe vs. SSE και την μέγιστη κάμψη ζωνών στα 6.7 V για το ZnSe (σε δυναμικό +4 V vs. SSE), 3.45 V για το CdSe (+2 V vs. SSE) και 2.5 V vs. SSE για το CdTe (+1.5 V vs. SSE)⁵⁰.



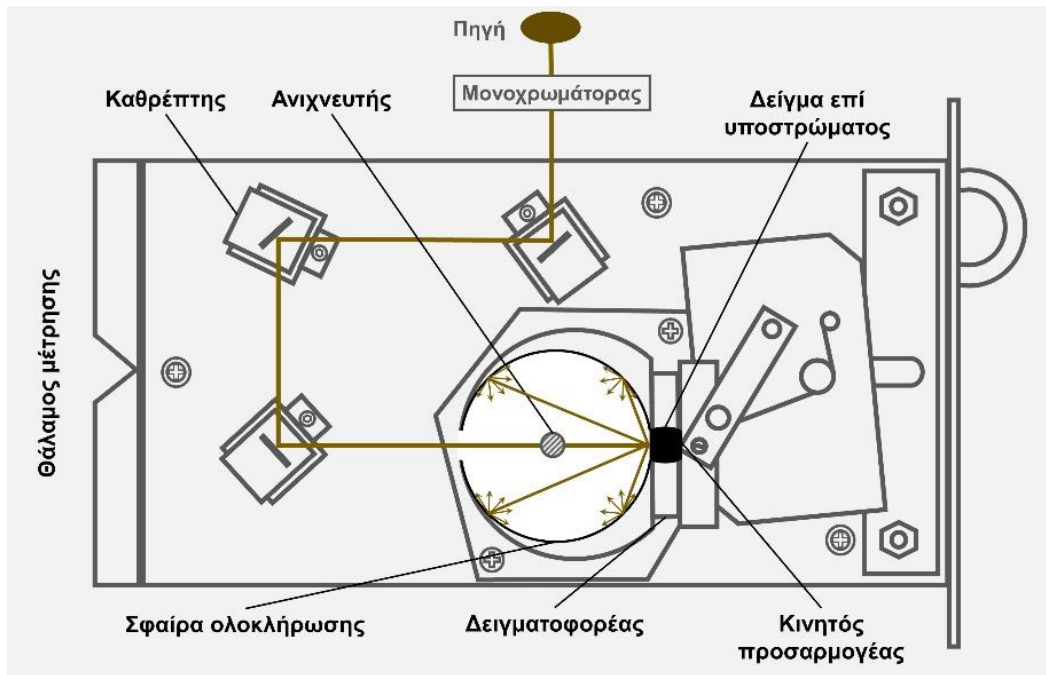
Εικόνα 1.2.8. Σχετική θέση ορίων ενεργειακών ζωνών διμερών ημιαγωγών CdSe, ZnSe, CdTe και ZnTe, για συμπαγή (bulk) υλικά^{47,49}.

1.2.3. Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου – Φασματοσκοπία ανάκλασης

Από τις διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται, μεμονωμένα ή σε συνδυασμό, για τον προσδιορισμό του εύρους του ενεργειακού διακένου ανόργανων και οργανικών ημιαγωγών (οπτικές μέθοδοι στην περιοχή του UV-Vis-NIR, ηλεκτροχημικές μέθοδοι π.χ. κυκλική και γραμμική βολταμετρία σάρωσης, βολτοκυκλομετρία κα, φασματοσκοπίες φωτο-ηλεκτρονίων ακτίνων-Χ και υπεριώδους, ελλειψομετρία, φωτοακουστική φασματοσκοπία, μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας κα), οι πιο διαδεδομένες είναι εκείνες που βασίζονται στη γραφική επεξεργασία δεδομένων φασματοσκοπίας απορρόφησης (absorption), φωτοφωταύγειας (photoluminescence) και ανάκλασης (reflectance)⁵¹⁻⁵⁴. Οι τελευταίες είναι απλές, οικονομικές και εύκολα εφαρμόσιμες πρακτικές, η κάθε μία έχει τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Οι μέθοδοι που αναφέρονται στην φασματοσκοπία ανάκλασης είναι ιδιαίτερες χρήσιμες σε περιπτώσεις όπου εξετάζονται ημιαγωγά υλικά που εμφανίζουν, τα ίδια ή/και το υπόστρωμα στο οποίο αναπτύσσονται, έντονη απορροφητικότητα και, κατ' επέκταση, είναι αδύνατη η εξαγωγή συμπερασμάτων από φάσματα απορρόφησης ή διαπερατότητας⁵⁵. Σε κάθε περίπτωση, ωστόσο, αυτές οι φασματοσκοπικές τεχνικές εκμεταλλεύονται την ίδια βασική αρχή: την σημαντική αύξηση της απορρόφησης όταν τα φωτόνια που προσπίπτουν στην επιφάνεια του δείγματος αποκτούν ενέργεια πλησίον εκείνης του ενεργειακού διακένου, φαινόμενο που εκδηλώνεται με την εμφάνιση ακμής απορρόφησης (absorption edge) ή με την απότομη μείωση του ποσοστού της ανακλώμενης ακτινοβολίας στα αντίστοιχα φάσματα.

Πιο συγκεκριμένα, για τη μελέτη αδιαφανών στερεών δειγμάτων, όπως τα λεπτά υμένα επί μεταλλικού υποστρώματος που παρασκευάζονται στη συγκεκριμένη εργασία, εφαρμόζεται Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS). Η DRS είναι μία καθιερωμένη τεχνική, κατά την οποία λαμβάνεται υπόψη το γεγονός ότι η δέσμη ακτινοβολίας που προσπίπτει στον ημιαγωγό ανακλάται σε πολλαπλές διευθύνσεις, τόσο από την σχετικά “τραχιά” επιφάνεια του υμενίου, η οποία αποτελείται από μικρά σωματίδια, όσο και από τα εσωτερικά συνοριακά στρώματα που συναντά καθώς διέρχεται διαμέσου αυτού. Πέρα από την αλληλεπίδραση του φωτός με παράγοντες εντός του όγκου του ημιαγωγού, επίσης πιθανό είναι μέρος αυτού να διασχίσει το υμένιο και να απορροφηθεί/ανακλαστεί από το υπόστρωμα Ti. Με άλλα λόγια, η ανάκλαση που προκύπτει σε τέτοια πραγματικά δείγματα είναι διάχυτη και όχι κατοπτρική (specular reflection), όπως θα συνέβαινε σε μία εντελώς επίπεδη και λεία επιφάνεια, όπου η γωνία πρόσπτωσης ισούται με τη γωνία ανάκλασης. Λόγω αυτού του γεγονότος, δημιουργείται η ανάγκη για συλλογή και συγκέντρωση της διάχυτης ακτινοβολίας, πρόβλημα που επιλύεται με τη σύνδεση του φασματοφωτόμετρου με μία σφαίρα ολοκλήρωσης (integrating sphere) για τη λήψη των φασμάτων (εδώ φασματοφωτόμετρο UV/Vis/NIR V-770 της Jasco με σφαίρα ολοκλήρωσης ISV-922/ISN-901i 60 mm).

Η σφαίρα ολοκλήρωσης είναι μια οπτική διάταξη αποτελούμενη από μία κυρτή δομή σφαιρικής γεωμετρίας, η εσωτερική κοιλότητα της οποίας είναι ομοιόμορφα επικαλυμμένη με υλικό υψηλής ανακλαστικότητας, όπως BaSO₄. Η φωτεινή δέσμη από την πηγή κατευθύνεται προς μία μικρή οπή (θύρα εισόδου) μέσω της οποίας εισέρχεται στη σφαίρα αντιδιαμετρικά του δείγματος (συνηθέστερα κονιορτοποιημένα, αδιαφανή στερεά υλικά ή υμένα τοποθετημένα σε κατάλληλο δειγματοφορέα) και αφού προσπέσει σε αυτό, η ανακλώμενη ακτινοβολία συγκεντρώνεται και συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Πιο συγκεκριμένα, οι ακτίνες φωτός που προσπίπτουν σε τυχαία σημεία του εσωτερικού τοιχώματος της σφαίρας καθώς εξέρχονται από το δείγμα υφίστανται πολλαπλές σκεδαζόμενες ανακλάσεις και διαχέονται ομοιόμορφα στα υπόλοιπα σημεία της. Η διάχυση της ακτινοβολίας εντός της κοιλότητας θεωρείται πλήρης και συμμετρική, λόγω του γεωμετρικού σχήματος και της φύσης της επιφάνειας της σφαίρας που καλύπτει



Εικόνα 1.2.9. Απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση δομής φασματοσκοπικής διάταξης με σφαίρα ολοκλήρωσης⁵⁶⁻⁵⁸.

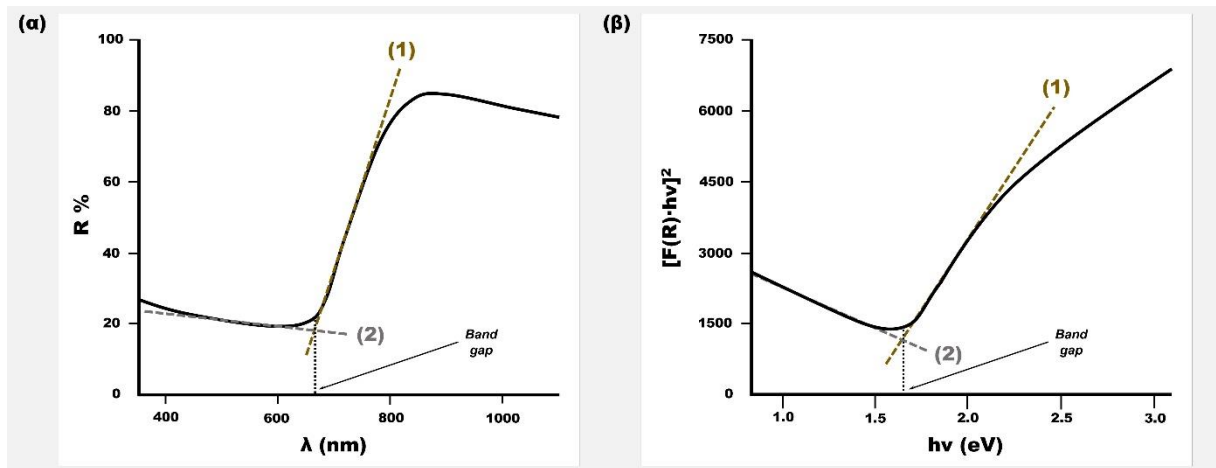
πλήρως το εσωτερικό της, οπότε στον ανιχνευτή φτάνει ένα ολοκληρωμένο σήμα. Σημειώνεται ότι, αντί πλήρως ανακλαστικού προτύπου (100% Reflective Standard), για τη λήψη της γραμμής βάσης (baseline) χρησιμοποιήθηκε το δοκίμιο Ti πάνω στο οποίο αναπτύσσονται τα υμένια, προκειμένου να αφαιρεθεί η συμβολή του υποστρώματος στο λαμβανόμενο σήμα, η οποία ενδεχομένως επικαλύπτει απορροφήσεις που οφείλονται στον ημιαγωγό και υποβαθμίζει την ποιότητα του λαμβανόμενου φάσματος και την ένταση των καταγραφόμενων μεταπτώσεων⁵⁹. Στην **Εικόνα 1.2.9** δίνεται απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση της δομής της χρησιμοποιούμενης διάταξης.

Για την εξαγωγή των τιμών ενεργειακού διακένου των ημιαγωγών από τα δεδομένα DRS στην παρούσα ακολουθούνται και συγκρίνονται δυο μεθοδολογίες:

(i) Η άμεση γραφική επεξεργασία των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης (δηλαδή της γραφικής παράστασης της % έντασης της διάχυτα ανακλώμενης ακτινοβολίας του δείγματος ως προς το υπόστρωμα συναρτήσεως του μήκους κύματος λ σε nm) για τον προσδιορισμό της ακμής απορρόφησης του εκάστοτε δείγματος, μέσω υπολογισμού του σημείου ελαχιστοποίησης της ανάκλασης ως την τομή δύο ευθειών, όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.2.10(α)**. Η πρώτη ευθεία (1) που χαράζεται αποτελεί προέκταση του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης στην περιοχή της μετάπτωσης, όπου η κλίση μεγιστοποιείται, ενώ η δεύτερη (2) εφάπτεται στη γραμμή βάσης σε μήκη κύματος κοντά στην περιοχή μετάβασης. Με τον τρόπο αυτό προσεγγίζεται το μέγιστο μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λ_{max} (σε nm) που μπορεί να οδηγήσει σε διέγερση του ημιαγωγού, το οποίο αντιστοιχίζεται στο ενεργειακό διάκενο (σε eV) μέσω της Σχέσης 1.1.6 [ακριβέστερα, $E_g(\text{eV}) = 1239.84/\lambda_{max}(\text{nm})$].

(ii) Ο υπολογισμός του ενεργειακού διακένου ακολουθώντας τη διαδεδομένη προσέγγιση των P. Kubelka και F. Munk [Kubelka-Munk (K-M) theory], σύμφωνα με την οποία τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μπορούν να μετατραπούν στα αντίστοιχα δεδομένα απορρόφησης εφαρμόζοντας τη συνάρτηση Kubelka-Munk:

$$F(R_{\infty}) \equiv \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (\text{Σχ. 1.2.4})$$



Εικόνα 1.2.10. Γραφικές μέθοδοι υπολογισμού του ενεργειακού διακένου ημιαγωγικών υμενίων μέσω (α) φάσματος ανάκλασης και (β) τροποποιημένου διαγράμματος Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk.

όπου $R_{\infty} = \frac{R_{sample}}{R_{standard}}$ είναι η ανάκλαση ενός δείγματος “άπειρου” πάχους, ενώ K και S είναι οι συντελεστές (διάχυτης) απορρόφησης και σκέδασης K-M, αντίστοιχα (ποσότητες που δεν έχουν από μόνες τους άμεση φυσική σημασία εκτός της θεωρίας K-M, ακόμη και αν φαίνεται ότι αντιπροσωπεύουν τμήματα του φωτός που απορροφώνται και σκεδάζονται, αντίστοιχα, ανά μονάδα κατακόρυφου μήκους)^{60,61}. Έτσι, ο παράγοντας $F(R_{\infty})$ μπορεί να αντικαταστήσει τον εξαρτώμενο από την ενέργεια συντελεστή γραμμικής απορρόφησης α στην ακόλουθη σχέση, η οποία αποτελεί τη βασική υπόθεση της μεθόδου Tauc για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου:

$$[\alpha \cdot hv]^{1/n} = A \cdot (hv - E_g) \quad (\text{Σχ. 1.2.5})$$

όπου hn είναι η ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων, n ένας συντελεστής που σχετίζεται με τη φύση της ηλεκτρονικής μετάβασης και είναι ίσος με 1/2 στην περίπτωση άμεσων επιτρεπόμενων μεταβάσεων και A μια σταθερά αναλογίας. Οπότε προκύπτει:

$$[F(R_{\infty}) \cdot hv]^2 = A \cdot (hv - E_g) \quad (\text{Σχ. 1.2.5α})$$

Με αυτόν τον τρόπο καθίσταται δυνατός ο σχεδιασμός των ανάλογων διαγραμμάτων Tauc (δηλαδή της τροποποιημένης συνάρτησης K-M $[F(R) \cdot hv]^2$ ως προς την ενέργεια της εισερχόμενης ακτινοβολίας hn σε eV) για τους συντιθέμενους ημιαγωγούς και η εξαγωγή του ενεργειακού διακένου, πάλι ως τομή δύο κατάλληλων ευθειών **[Εικόνα 1.2.10(β)]**. Η μέθοδος αυτή προτιμάται έναντι της “κλασικής οδού”, όπου η τιμή του E_g απλά ταυτίζεται με την τομή της ευθείας (1), η οποία αποτελεί γραμμική προσαρμογή της περιοχής της καμπύλης που σχετίζεται με την ακμή οπτικής απορρόφησης, και του άξονα x (hn), καθώς η παράληψη εισαγωγής της γραμμής βάσης (2) μπορεί να οδηγήσει σε συστηματική υποεκτίμηση των τιμών του διακένου, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις ημιαγωγών με ευρύ διάκενο ή πολλαπλές οπτικές μεταβάσεις. Είναι ενδεικτικό ότι η χάραξη γραμμής βάσης αποτελεί απαραίτητο στάδιο στα σύγχρονα αυτοματοποιημένα υπολογιστικά προγράμματα ενεργειακού διακένου, είτε εκμεταλλεύονται δεδομένα απορρόφησης, είτε ανάκλασης⁶²⁻⁶⁶.

1.2.4. Κρυσταλλογραφική μελέτη – Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-Χ (X-ray Diffraction, XRD) είναι μια βασική και καθιερωμένη, μη καταστροφική, γρήγορη και ακριβής τεχνική χαρακτηρισμού, μέσω της οποίας λαμβάνονται πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή των υπό μελέτη ημιαγωγών. Τα παρασκευαζόμενα λεπτά υμένια εξετάζονται απευθείας, επί του μεταλλικού υποστρώματος, με χρήση κατάλληλου δειγματοφορέα για την εισαγωγή τους στον θάλαμο μέτρησης. Από τα λαμβανόμενα φάσματα (διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ ή διαγράμματα XRD ή ακτινοδιαγράμματα ή μοτίβα περίθλασης) εξάγονται άμεσα πληροφορίες σχετικά με την φύση του αποθέματος (δομή πλέγματος ημιαγωγών -κυβική, εξαγωνική ή μίγμα αυτών-, κύριοι και δευτερεύοντες ενυπάρχοντες προσανατολισμοί κρυσταλλικών κόκκων -κρυσταλλιτών-, παρουσία στοιχειακών φάσεων μετάλλου και χαλκογόνου ή προσμίξεων), καθώς και έμμεσα, ποιοτικά, συμπεράσματα σχετικά με τον βαθμό κρυσταλλικότητας, την ποιότητα και τη σύσταση των υμενίων (ύψος, διεύρυνση και μετατόπιση κορυφών). Επίσης, από τα δεδομένα που λαμβάνονται είναι δυνατός ο υπολογισμός παραμέτρων, όπως η πλεγματική απόσταση d_{hkl} (interplanar spacing), η σταθερά πλέγματος a (δεδομένου ότι τα δείγματα είναι κατά κανόνα κυβικά), το φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών D_{hkl} (average crystallite size), η πυκνότητα διαταραχών δ (dislocation density) και ο παράγοντας των μικρο-τάσεων ϵ (micro-strain).

Οι ακτίνες-Χ αντιπροσωπεύουν το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με εύρος μήκους κύματος 0.01-10 nm και αξιοποιούνται σε μία σειρά από εφαρμογές χαρακτηρισμού, ανίχνευσης και απεικόνισης για περισσότερα από 100 χρόνια. Το γεγονός αυτό έγκειται αφενός στην ικανότητά τους να διεισδύουν αποτελεσματικά εντός των περισσότερων υλικών, χαρτογραφώντας τις ιδιότητες ενός δείγματος σε μακροσκοπική κλίμακα, και, αφετέρου, στην τάξη μεγέθους του μήκους κύματός τους, η οποία είναι συγκρίσιμη με τις διατομικές (και/ή διαμοριακές) αποστάσεις στους κρυστάλλους (0.15-0.5 nm), κάτι που καθιστά δυνατή τη χρήση τους για τον προσδιορισμό της μικροσκοπικής δομής. Πιο συγκεκριμένα, οι ακτίνες-Χ που αξιοποιούνται στην ανάλυση υλικών ανήκουν στις λεγόμενες “σκληρές” ακτίνες-Χ που διαθέτουν μήκη κύματος κάτω από 0.1-0.2 nm (σε αντίθεση με τις “μαλακές” ακτίνες-Χ που έχουν μεγαλύτερο μήκος κύματος) ^{67,68}.

Η περίθλαση αναφέρεται σε διάφορα φαινόμενα που συμβαίνουν όταν ένα κύμα (μηχανικό, ηχητικό, ηλεκτρομαγνητικό) συναντά ένα εμπόδιο ή μια σχισμή και περιγράφεται ως η εκτροπή των κυμάτων από την πορεία διάδοσής τους και η εξάπλωσή τους (διάχυση) προς όλες τις κατευθύνσεις. Έτσι, όταν ένα φωτεινό κύμα έρχεται αντιμέτωπο με κρυσταλλική ύλη αποτελούμενη από πολλά ατομικά επίπεδα διαφορετικού προσανατολισμού και απόστασης, καθένα από αυτά μπορεί να λειτουργήσει ως αποτελεσματικό πλέγμα περίθλασης της εισερχόμενης δέσμης. Οι ακτίνες-Χ μπορούν να αλληλεπιδράσουν με την ύλη με διάφορους θεμελιώδεις τρόπους που συμβάλλουν στην εξασθένηση των προσπίπτων φωτονίων (π.χ. φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, φαινόμενο Compton κτ). Ωστόσο, το φαινόμενο που βρίσκεται στη βάση του μηχανισμού της περίθλασης των ακτίνων-Χ και καθιστά δυνατή τη δομική ανάλυση των κρυσταλλικών δειγμάτων είναι αυτό της ελαστικής σκέδασης (coherent/elastic scattering), το οποίο παρατηρείται όταν το προσπίπτον επίπεδο ηλεκτρομαγνητικό κύμα διεγείρει τα ηλεκτρόνια των ατόμων ενός υλικού (σκεδαστές), οπότε αυτά επανεκπέμπουν φωτόνια χωρίς απώλειες ενέργειας με την μορφή δευτεροταγών σφαιρικών κυμάτων ίδιου μήκους κύματος με την εισερχόμενη ακτινοβολία ^{67,68}.

Η θεώρηση αυτή αντιμετωπίζει την περίθλαση των ακτίνων-Χ ως ένα φαινόμενο σκέδασης στο οποίο εμπλέκεται μεγάλος αριθμός ατόμων. Τα άτομα σε έναν κρύσταλλο σκεδάζουν τις προσπίπτουσες ακτίνες-Χ προς όλες τις κατευθύνσεις, αλλά το πλάτος του σκεδαζόμενου κύματος εξαρτάται από την κατεύθυνση σκέδασης και διαφοροποιείται ανάλογα με την οπτική διαδρομή που διανύει εντός του πλέγματος. Το κύμα που σκεδάζεται από ένα μόνο άτομο έχει ένα εξαιρετικά ασθενές ηλεκτρομαγνητικό πεδίο σε

σύγκριση με αυτό της εισερχόμενης δέσμης, ωστόσο, όταν τα σκεδαζόμενα κύματα από έναν αριθμό ατόμων βρίσκονται σε φάση (δηλαδή έχουν το ίδιο πλάτος) και άρα συμβάλλουν εποικοδομητικά, η ένταση της σκέδασης γίνεται σημαντικά υψηλή. Εποικοδομητική (ενισχυτική) και καταστροφική (αποσβεστική) συμβολή είναι δυνατή σε ένα κρύσταλλο όπου τα άτομα είναι περιοδικά διατεταγμένα, σε αντίθεση με άμορφα υλικά, όπου οι σκεδαζόμενες ακτίνες έχουν τυχαία σχέση φάσης μεταξύ τους^{67,68}.

Η συνθήκη εποικοδομητικής συμβολής που καθιστά δυνατή την παρατήρηση του φαινομένου της περίθλασης, εκφράστηκε ποσοτικά σε απλή μαθηματική μορφή από τους W. L. και W. H. Bragg (Νόμπελ Φυσικής το 1915), πατέρα και υιό. Οι δύο φυσικοί μοντελοποίησαν τον κρύσταλλο ως ένα σύνολο διακριτών παράλληλων επιπέδων που απέχουν κατά τη σταθερή παράμετρο d , στον οποίο προσπίπτει επίπεδη δέσμη ακτίνων-Χ μήκους κύματος λ υπό γωνία θ , όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.2.11(α)**. Ο θεμελιώδης νόμος του Bragg ορίζει ότι ενισχυτική συμβολή των σκεδαζόμενων κυμάτων είναι δυνατή αποκλειστικά σε κατευθύνσεις όπου διασφαλίζεται ότι η διαφορά μήκους της οπτικής διαδρομής τους ανάμεσα σε δυο παράλληλα επίπεδα ($2d \cdot \sin\theta$) ισούται με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\Sigma\chi. 1.2.6)$$

όπου n είναι ακέραιος αριθμός, ο οποίος αντιστοιχεί στην τάξη της ανάκλασης. Σε αυτήν την περίπτωση, τμήμα της εισερχόμενης ακτινοβολίας εκτρέπεται κατά γωνία 2θ , η οποία ονομάζεται γωνία περίθλασης (diffraction angle) παράγοντας μία κορυφή στο μοτίβο περίθλασης (diffraction pattern).

Αναλυτικότερα, θεωρούνται οι ακτίνες (1) και (2) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (παράλληλες και σε συμφωνία φάσης), οι οποίες σκεδάζονται από τα άτομα των παράλληλων επιπέδων (I) και (II) στα σημεία A και B, αντίστοιχα. Προκειμένου οι εξερχόμενες ακτίνες (1)' και (2)' να συνεχίσουν να είναι παράλληλες και σε συμφωνία φάσης, η δεύτερη ακτίνα -(2)-(2)' οφείλει να διανύσει επιπλέον απόσταση ίση με το άθροισμα των ευθύγραμμων τμημάτων ΓB και ΒΔ που να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του λ :

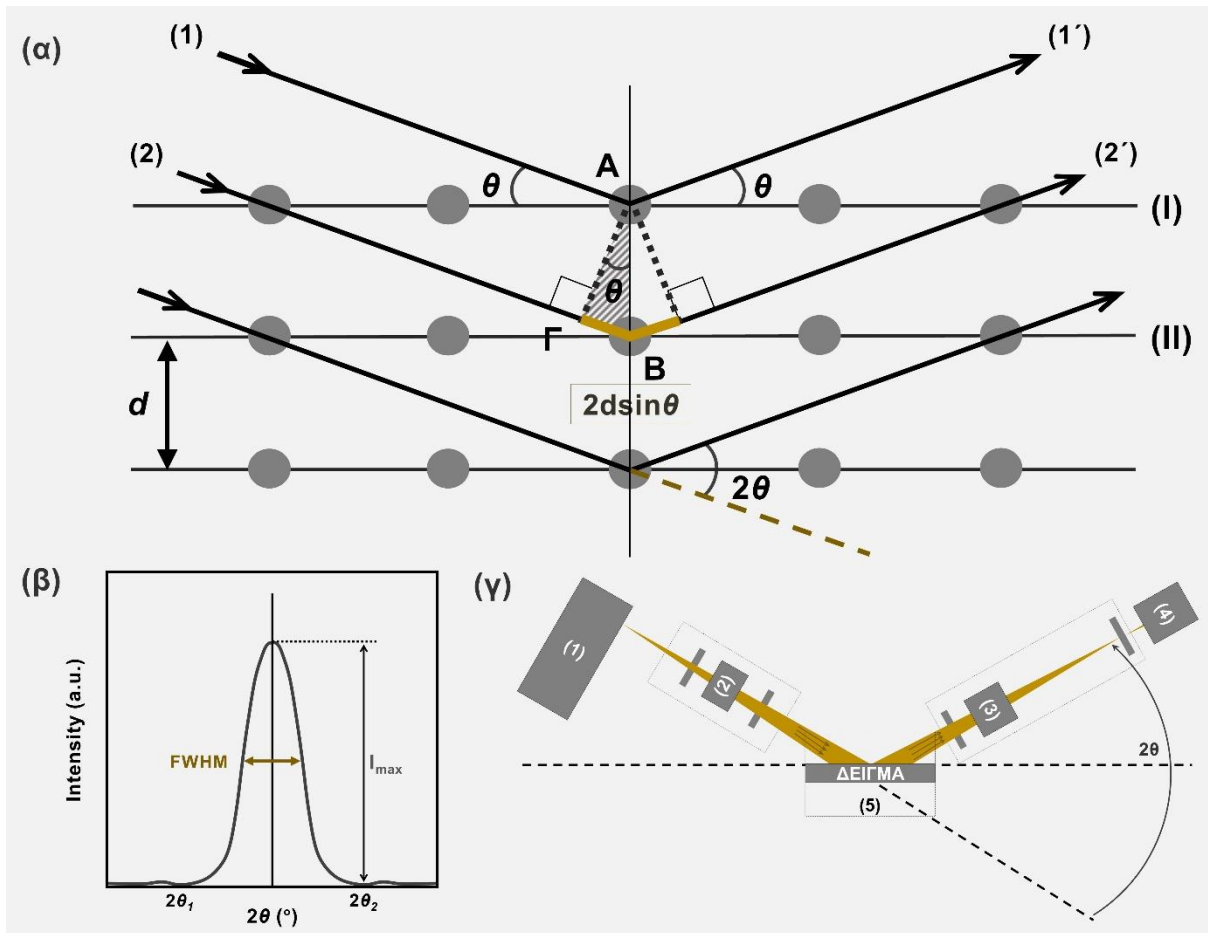
$$n\lambda = \Gamma B + B\Delta \quad (\Sigma\chi. 1.2.7)$$

Οι γεωμετρικοί κανόνες υποδεικνύουν ότι το ΓB συνδέεται με την απόσταση των πλεγματικών επιπέδων d (υποτείνουσα ορθογώνιου γραμμοσκιασμένου τριγώνου) και το ημίτονο της γωνίας θ μέσω της σχέσης:

$$\Gamma B = d \cdot \sin \theta \quad (\Sigma\chi. 1.2.8)$$

και δεδομένου ότι ισχύει $\Gamma B = B\Delta$ εξάγεται η σχέση ($\Sigma\chi. 1.2.6$). Κατ' αναλογία, όταν η διαφορά της διαδρομής είναι $\lambda/2$, τα δύο κύματα αλληλοακυρώνονται. Καταστάσεις μεταξύ αυτών των δύο ακραίων περιπτώσεων συναντώνται επίσης, ανάλογα με τη διαφορά της απόστασης. Ο νόμος Bragg δηλώνει ότι οι προσπίπτουσες και οι σκεδαζόμενες δέσμες είναι ομοεπίπεδες ως προς το κάθετο στο πλέγμα επίπεδο και έχουν ίδια κλίση ($90^\circ - \theta$) ως προς αυτό, με την γωνία θ (γωνία Bragg) να σχετίζεται με το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ και το διάστημα d .

Σε ένα εναλλακτικό τρόπο αντίληψης της εξίσωσης Bragg, η σκεδαζόμενη δέσμη μπορεί να θεωρηθεί ως ανάκλαση της προσπίπτουσας από ένα σύνολο πλεγματικών επιπέδων. Έτσι, η προϋπόθεση ότι η γωνία πρόσπτωσης να είναι ίση με τη γωνία ανάκλασης, διασφαλίζει ότι τα κύματα που διασκορπίζονται από όλα τα σημεία βρίσκονται σε φάση μεταξύ τους. Ωστόσο, αν και, τόσο στην οπτική ανάκλαση, όσο και στην ανάκλαση Bragg, η γωνία πρόσπτωσης είναι ίση με τη γωνία ανάκλασης, τα δύο φαινόμενα είναι



Εικόνα 1.2.11. (α) Σχηματική απεικόνιση του νόμου του Bragg. (β) Μορφή (διευρυμένης) κορυφής σε μοτίβο περίθλασης. (γ) βασικά μέρη τυπικού περιθλασίμετρου ακτίνων X: (1) πηγή (σωλήνας) ακτίνων X, (2) οπτική διάταξη εισερχόμενης και (3) εξερχόμενης δέσμης, (4) ανιχνευτής και (5) γωνιόμετρο (με δείγμα) ⁶⁸⁻⁷⁰.

θεμελιωδώς διαφορετικά: η οπτική ανάκλαση εμφανίζεται σε ένα πολύ λεπτό επιφανειακό στρώμα, ενώ, αντίθετα, η περίθλαση οφείλεται στα άτομα του συνόλου του όγκου ενός υλικού που δέχεται ακτινοβολία X. Ταυτόχρονα, ενώ η ανάκλαση του ορατού φωτός μπορεί να λάβει χώρα σε οποιαδήποτε γωνία πρόσπτωσης, η περίθλαση μονοχρωματικών ακτίνων-X είναι δυνατή μόνο σε συγκεκριμένες γωνίες που ικανοποιούν τον νόμο Bragg.

Η παρακολούθηση της κατεύθυνσης και της έντασης σκέδασης μέσω των χαρακτηριστικών κορυφών (ανακλάσεων) που καταγράφονται στο μοτίβο περίθλασης ενός δείγματος αποκαλύπτει την εσωτερική δομή μίας κρυσταλλικής ουσίας σε ατομικό επίπεδο, άρα και την ταυτότητά της, μέσω σύγκρισης με πρότυπα περίθλασης που αποτελούν το δακτυλικό αποτύπωμα γνωστών ενώσεων και περιλαμβάνονται σε βάσεις δεδομένων. Τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα υποδεικνύονται βάση του συστήματος Miller, σύμφωνα με το οποίο, όταν ένα επίπεδο τέμνει με τους κρυσταλλογραφικούς άξονες στα σημεία a/h , b/k και c/l , συμβολίζεται ως (hkl) , όπου οι δείκτες Miller h , k και l περικλείονται σε παρενθέσεις. Όταν ένα επίπεδο είναι παράλληλο σε έναν κρυσταλλογραφικό άξονα, η τομή του με αυτόν θεωρείται στο άπειρο και ο αντίστοιχος δείκτης Miller είναι μηδέν ⁶⁸.

Είναι λογικό ότι, για δεδομένες τιμές λ και d , η συνθήκη Bragg μπορεί να ικανοποιηθεί από πολλές γωνίες πρόσπτωσης θ_1 , θ_2 , θ_3 , ..., οι οποίες αντιστοιχούν σε $n = 1, 2, 3, \dots$, δηλαδή σε διαφορά οπτικής διαδρομής για τις σκεδαζόμενες ακτίνες ίση με λ , 2λ , 3λ κ.ο.κ. Τυπικά, στην περίθλαση ακτίνων-X ενός μήκους κύματος, η ανάκλαση

n -στης τάξης από επίπεδα (hkl) με διαπλεγματική απόσταση d θεωρείται ως ανάκλαση πρώτης τάξης από τα παράλληλα επίπεδα ($nh nk nl$) που απέχουν κατά $d'=d/n$. Δηλαδή, παρότι π.χ. οι ανακλάσεις (002), (003) και (004) αντιστοιχούν στις ανακλάσεις δεύτερης, τρίτης και τέταρτης τάξης από τα επίπεδα (001), εν γένει αντιμετωπίζονται ως ανακλάσεις πρώτης τάξης από τα επίπεδα (002), (003) και (004). Κάτι τέτοιο επιτρέπει την αναγραφή του νόμου του Bragg ως:

$$\lambda = 2d' \cdot \sin \theta \quad (\text{Σχ. 1.2.6α})$$

μία απλούστερη μορφή που είναι και αυτή που συνήθως χρησιμοποιείται ^{68,70,71}.

Στην υποθετική περίπτωση όπου τέλειοι κρύσταλλοι θα εξετάζονταν με τη χρήση τέλειων οργάνων, οι κορυφές περίθλασης θα εμφανίζονταν ως συναρτήσεις δέλτα - δηλαδή μία ευθεία κάθετη γραμμή- στο γράφημα της έντασης της περίθλασης I , ως προς την γωνία περίθλασης 2θ [Εικόνα 1.2.11(β)]. Στην πράξη, μια τυπική κορυφή παρουσιάζει διεύρυνση, ως αποτέλεσμα πολλών παραγόντων, όπως οι κρυσταλλικές ατέλειες, το πεπερασμένο μέγεθος των κόκκων, η εμφάνιση δομής μωσαϊκού, οι περιβαλλοντικές συνθήκες, η συνεισφορά του οργάνου μέτρησης κ.ά. Οι ίδιοι παράγοντες προκαλούν συνήθως ταυτόχρονη μείωση της μέγιστης παρατηρούμενης έντασης κορυφής, I_{max} . Το πλάτος της κορυφής συχνά εκτιμάται και αξιολογείται μέσω υπολογισμού του πλήρους εύρους της στο ήμισυ της μέγιστης έντασης -ύψους- (Full Width at Half maximum, $FWHM$). Το $FWHM$ είναι, κατά προσέγγιση, το ήμισυ της απόστασης μεταξύ των γωνιών $2\theta_2$ και $2\theta_1$ που αντιστοιχούν στο τέλος και την έναρξη της κορυφής, αντίστοιχα, όπως υποδεικνύεται στην Εικόνα 1.2.11(β)].

Μια βασική αιτία διεύρυνσης των κορυφών σχετίζεται με το μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων (ή των σωματιδίων), όταν αυτό είναι μικρότερο από περίπου 100 nm. Το $FWHM$, σε μονάδες rad, και το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, D_{hkl} , για δεδομένη ανάκλαση (hkl) που αντιστοιχεί σε γωνία Bragg θ_{hkl} , συνδέονται μέσω της εξίσωσης Debye-Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{Σχ. 1.2.9})$$

όπου K η γεωμετρική σταθερά Scherrer (τυπικά 0.9-1.0), η οποία για σφαιρικούς κρυστάλλους κυβικής συμμετρίας συνηθίζεται να λαμβάνεται ίση με 0.94 (εδώ, η διεύρυνση λόγω παραγόντων του οργάνου δεν λαμβάνονται υπόψη). Η συγκεκριμένη σχέση δηλώνει ότι το πλάτος μίας κορυφής είναι αντιστρόφως ανάλογο της διαμέτρου των κρυσταλλιτών, η οποία μετράται κάθετα στο συγκεκριμένο ανακλαστικό επίπεδο. Η σταθερά πλέγματος a υπολογίζεται βάσει της κύριας κορυφής (όπως και το D_{hkl}) από την σχέση που την συνδέει με την πλεγματική απόσταση d_{hkl} (δίνεται από το νόμο του Bragg), η οποία, στην περίπτωση κυβικού πλέγματος, είναι:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{Σχ. 1.2.10}).$$

Από τις προσδιοριζόμενες τιμές D_{hkl} εξάγεται, επίσης, η πυκνότητα διαταραχών, δ , μέσω της σχέσης Williamson-Smallman:

$$\delta = \frac{1}{D_{hkl}^2} \quad (\text{Σχ. 1.2.11}).$$

Σε λεπτά υμένα υφίστανται συχνά επιπλέον πηγές διεύρυνσης των κορυφών, καθώς τέτοια υλικά είναι επιρρεπή σε παραμορφώσεις του πλέγματος λόγω διαφόρων παραγόντων, όπως τοπική ανομοιογένεια στη σύσταση, ελαττώματα δομής, εκτοπίσεις

κ.λπ. Επομένως, συνηθίζεται να υπολογίζεται ο παράγοντας των μικρο-τάσεων, ε , που μπορεί να δοθεί από την εξίσωση Wilson^{36,64,68,69,71,72}:

$$\varepsilon = \frac{FWHM}{4 \tan \theta_{hkl}} \quad (\text{Σχ. 1.2.12}).$$

Όταν απαιτούνται ακριβείς υπολογισμοί συνιστάται η αντικατάσταση του $FWHM$ στις Σχέσεις 1.2.9 και 1.2.12 από τους παράγοντες $\beta_\tau (=FWHM-b)$ και $\beta_\varepsilon [= (FWHM^2 - b^2)^{1/2}]$ που συμπεριλαμβάνουν στους υπολογισμούς το $FWHM$ ανάλογης κορυφής για τέλειο κρύσταλλο (b) μέσω μέτρησης κατάλληλου προτύπου, οπότε λαμβάνεται υπόψη η διεύρυνση των κορυφών λόγω συνεισφοράς του οργάνου (instrumental broadening). Δυστυχώς, οι δύο προαναφερθέντες παράγοντες επηρεάζουν το σχήμα της κορυφής με διαφορετικό τρόπο: η διεύρυνση λόγω του μεγέθους των κρυσταλλιτών οδηγεί σε ένα προφίλ Lorentz, ενώ και η μικρο-παραμόρφωση σε προφίλ Gauss. Επομένως, τα β_τ και β_ε ορισμένες φορές υπολογίζονται κατόπιν προσαρμογής (fitting) των κορυφών με μια συνάρτηση που αποτελεί γραμμικό συνδυασμό των συνιστωσών Lorentz και Gauss ή με χρήση εναλλακτικών γραφικών μεθόδων, όπως η Williamson-Hall -όταν είναι δυνατό να εξαχθούν δεδομένα από έναν μεγάλο αριθμό ανακλάσεων-. Στην δεδομένη περίπτωση, οι ανωτέρω, ευρέως χρησιμοποιούμενες, σχέσεις που περιλαμβάνουν το $FWHM$ θεωρούνται επαρκείς για την εξαγωγή συμπερασμάτων και τη σύγκριση των προσδιοριζόμενων τιμών με βιβλιογραφικά δεδομένα.

Συμπερασματικά, το μοτίβο περίθλασης από τους κρυστάλλους, δηλαδή η κατανομή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας έναντι του παράγοντα 2θ , αντικατοπτρίζει την κατανομή των ατομικών αποστάσεων και, συνήθως, παρουσιάζει οξείες κορυφές που αντιστοιχούν σε διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα με βάση το νόμο του Bragg. Σημειώνεται ότι οι περισσότερες εφαρμογές περίθλασης ακτίνων-Χ σχετίζονται με την πειραματική μέτρηση της γωνίας περίθλασης, 2θ , και όχι της γωνίας Bragg, θ . Οι κορυφές σε χαμηλές γωνίες 2θ προέρχονται από κρυσταλλικά επίπεδα μεγάλου διαστήματος d και αντίστροφα. Άμορφα στερεά εμφανίζουν διάχυτη περίθλαση με κανένα, ένα ή δύο μέγιστα με πολύ ευρεία κατανομή. Μικτά υλικά χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση υποβάθρου από την άμορφη φάση και αιχμηρών κορυφών από την κρυσταλλική φάση.

Τα βασικά στοιχεία ενός τυπικού περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ -πηγή ή “σωλήνας” ακτίνων-Χ (X Ray source/tube), ανιχνευτής (detector), οπτική διάταξη εισερχόμενης πρωτεύουσας δέσμης (incident primary beam optics) και εξερχόμενης δευτερεύουσας δέσμης (receiving secondary beam optics), γωνιόμετρο (goniometer)- αναπαρίστανται στην **Εικόνα 1.2.11(γ)**. Οι ακτίνες-Χ παράγονται εντός κενού κατά το βομβαρδισμό μεταλλικού στόχου (άνοδος Cu, Mo, Fe, Co, Cr) από ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια, τα οποία εκπέμπονται από πυρακτώμενο νήμα (κάθοδος W) και επιταχύνονται με ανάπτυση υψηλής τάσης (20–60 kV). Οι προκύπτουσες φασματικές γραμμές K_α και K_β είναι χαρακτηριστικές του υλικού της ανόδου και η πιο συνηθισμένη μονοχρωματική ακτινοβολία που χρησιμοποιείται σε κοινά περιθλασίμετρα (Cu K_α) έχει μήκος κύματος 1.5418 Å. Στα περισσότερα όργανα υπάρχει η δυνατότητα το δείγμα να στερεώνεται, είτε οριζόντια είτε κατακόρυφα, και να περιστρέφονται η πηγή και ο ανιχνευτής σε αντίθετες κατευθύνσεις (γωνιόμετρα θ - θ), ενώ σε άλλα, η πηγή να διατηρείται σταθερή και να περιστρέφεται το δείγμα και ο ανιχνευτής με διπλάσια ταχύτητα (γωνιόμετρα $\theta/2\theta$). Τα σύγχρονα εργαστηριακά περιθλασίμετρα επιτρέπουν την εύκολη εναλλαγή μεταξύ διαφορετικών οπτικών γεωμετριών για την εισερχόμενη και ανακλώμενη δέσμη, οι πιο κλασικές από τις οποίες είναι οι Bragg–Brentano και παράλληλης δέσμης (για περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τις πηγές ακτίνων-Χ και την οργανολογία βλ. ^{68,69}).

Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιείται περιθλασίμετρο Bruker AXS D8 Advance με πηγή ακτίνων-Χ Cu K_α μήκους κύματος 1.5418 Å και φίλτρο Ni για

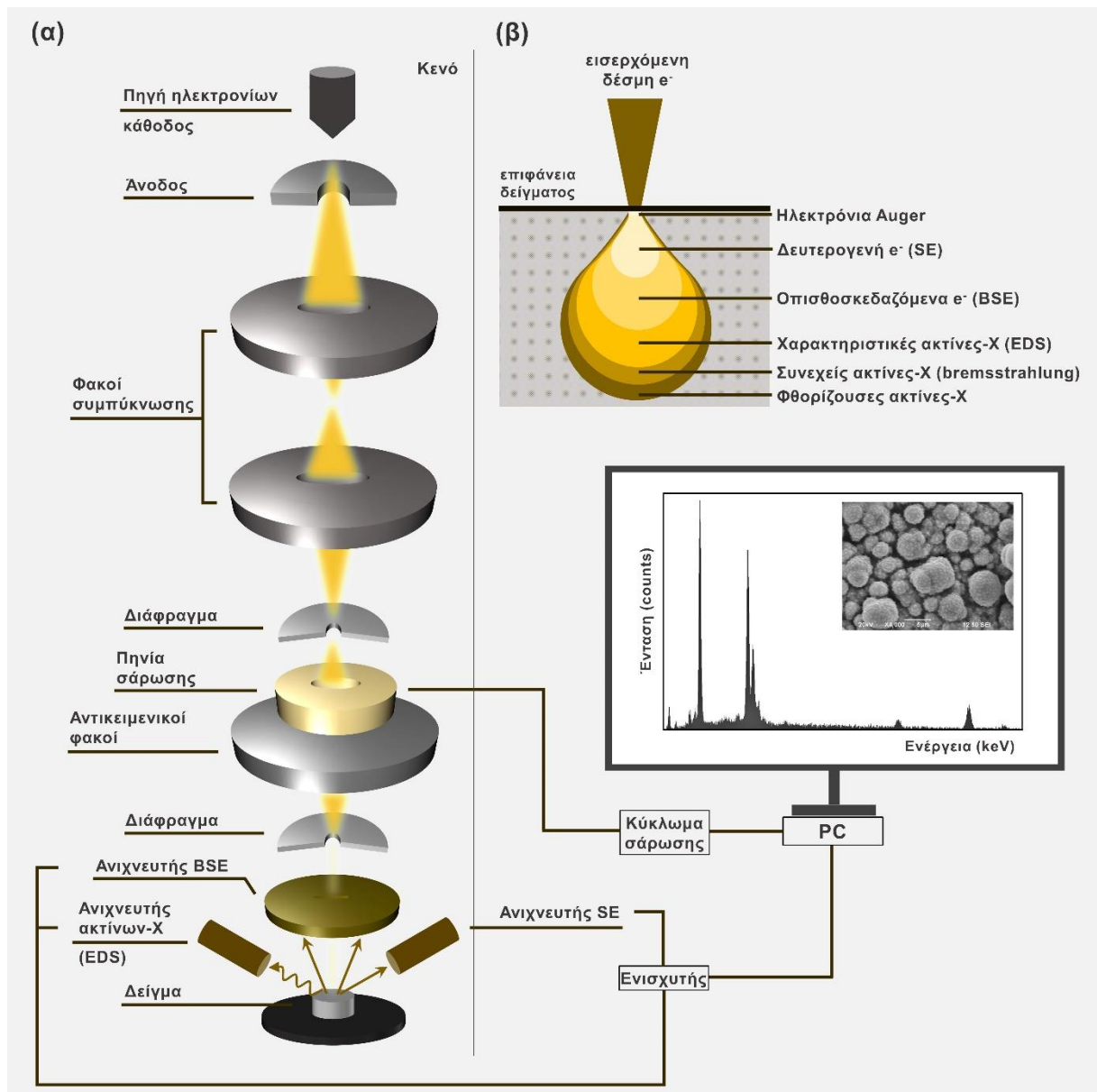
απομάκρυνση της ακτινοβολίας $\text{Cu } K_{\beta}$ σε συνθήκες λειτουργίας 40 kV/40 mA, διαδρομή οπτικής δέσμης (Twin/Twin Optics) σε γεωμετρία Bragg-Brentano και ανιχνευτής LYNXEYE (2.951171215°).

1.2.5. Μελέτη επιφανειακής μορφολογίας και προσδιορισμός σύστασης αποθεμάτων – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ (EDS)

Ακριβώς όπως σε κάθε μικροσκόπιο, η κύρια λειτουργία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) είναι η μεγέθυνση αντικειμένων ή μικρών επιφανειακών χαρακτηριστικών που, υπό φυσιολογικές συνθήκες, είναι αόρατα στο ανθρώπινο μάτι. Ωστόσο, για το σκοπό αυτό ένα τέτοιο μικροσκόπιο αξιοποιεί μία δέσμη ηλεκτρονίων, έναντι του φωτός, μέσω του οποίου γίνεται η απεικόνιση στα κλασικά οπτικά μικροσκόπια. Σε ένα κατάλληλα εξοπλισμένο SEM, ταυτόχρονα με την μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας, συνήθως πραγματοποιείται και χημική μικροανάλυση των δειγμάτων μέσω φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS, EDX ή EDXS). Πρόκειται για μία πολύτιμη τεχνική ρουτίνας που επιτρέπει τη στοιχειακή ανάλυση και, επομένως, τον προσδιορισμό της χημικής σύνθεσης των υπό εξέταση υλικών, εξ ου και είναι γνωστή με τον εναλλακτικό όρο (μικρο)ανάλυση ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ [Energy Dispersive X-ray (Micro)Analysis, ED(M)XA ή EDAX]. Η ανάλυση EDS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης του συνόλου (map analysis) ή μέρους (reduced area analysis) της απεικονιζόμενης περιοχής, καθώς και μεμονωμένων σημείων αυτής (spot analysis). Δυνατή είναι και η χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων σε επιλεγμένη περιοχή (mapping), οπότε προκύπτουν απεικονίσεις που αναπαριστούν την χωρική διακύμανση στοιχείων στο δείγμα⁷³⁻⁷⁵.

Όπως υποδηλώνει και το όνομά του, στο SEM, οι μικρογραφίες λαμβάνονται κατά τη σάρωση της επιφάνειας του δείγματος από μία επακριβώς εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας σε μοτίβο τύπου raster, οπότε παράγονται δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ακτίνες-Χ, ηλεκτρόνια Auger και φωτόνια διαφόρων ενεργειών, όπως εξηγείται στη συνέχεια. Τα σήματα ενδιαφέροντος (για σκοπούς απεικόνισης αυτά των δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) επιλέγονται, ανιχνεύονται και ενισχύονται, ώστε η καταγραφή της έντασής τους ως προς την θέση της δέσμης να μετατραπεί σε μία ψηφιακή δισδιάστατη (2D) εικόνα υψηλής ανάλυσης σε αποχρώσεις του γκρι που αποκαλύπτει την τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος. Λόγω του μικρότερου μήκους κύματός τους, τα e^- αποδίδουν λεπτομερέστερα τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υλικών σε σχέση με τα φωτόνια του ορατού φωτός. Έτσι, ένα σύγχρονο SEM είναι ένα ισχυρό και ευέλικτο εργαλείο, το οποίο μπορεί να μεγεθύνει αντικείμενα έως και 10^6 φορές το αρχικό τους μέγεθος (πρακτικά χρήσιμη μεγέθυνση έως $\sim 2 \times 10^5$ φορές), επιτρέποντας την εξέταση επιφανειών σε μικρο- και νανο- κλίμακα^{74,76-78}.

Τα ηλεκτρόνια της κύριας δέσμης ηλεκτρονίων (primary electron beam) σε μία τυπική διάταξη SEM παράγονται μέσω θερμιονικής εκπομπής από ένα νήμα καθόδου που διαρρέεται από υψηλό ρεύμα (thermionic electron gun) και επιταχύνονται προς μία άνοδο, λαμβάνοντας ενέργεια που κυμαίνεται από λίγα keV έως 50 keV. Στη συνέχεια, διέρχονται, υπό συνθήκες κενού, διαμέσου ηλεκτρομαγνητικών φακών (συμπύκνωσης και αντικειμενικών), ανοιγμάτων και πηνίων σάρωσης που περιλαμβάνονται στην στήλη του μικροσκοπίου, προκειμένου να εστιαστούν, εν τέλει, στην επιφάνεια του δείγματος, το οποίο βρίσκεται εντός του θαλάμου μέτρησης^{74,75}. Σημειώνεται ότι πλέον διατίθενται περιβαλλοντικά SEM (environmental SEM, ESEM) για μετρήσεις σε συνήθεις συνθήκες (υπό χαμηλό κενό ή μεταβλητή πίεση, ατμόσφαιρα αέρα, N_2 , Ar, O_2 ή υδρατμών), καθώς και εξειδικευμένα όργανα για ένα ευρύ φάσμα κρυογονικών ή υψηλών θερμοκρασιών. Σχηματική αναπαράσταση των βασικών τμημάτων ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δίνεται στην **Εικόνα 1.2.12(α)**.



Εικόνα I.2.12. (α) Απλοποιημένη απεικόνιση βασικών τμημάτων ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. (β) Διαφορετικοί τύποι σημάτων που λαμβάνονται από ένα εξεταζόμενο δείγμα στο SEM, οφειλόμενα σε διαφορετικές αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων-ύλης. Σημειώνεται η διεύρυνση της δέσμης καθώς αυτή διεισδύει στο δείγμα, λόγος για τον οποίο το σήμα από τα SE έχει κατά κανόνα υψηλότερη ανάλυση από ό,τι αυτό από τα BSE ^{76,77,79,80}.

Όταν η δέσμη προσπίπτει και διεισδύει στο δείγμα, σε βάθος που εξαρτάται από την φύση του υλικού, τη διάμετρο και την ένταση -τάση επιτάχυνσης- της δέσμης (~1-5 μm), παρατηρείται ένας αριθμός διαφορετικών φαινομένων [Εικόνα I.2.12(β)]:

(i) Τα πρωτεύοντα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ανελαστικά από τα άτομα της επιφάνειας, οπότε η κύρια δέσμη διευρύνεται και εκπέμπονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons, SE) χαμηλής κινητικής ενέργειας. Τα SE προέρχονται από το υλικό-στόχο και αποτελούν χαλαρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια εξωτερικών στιβάδων (ενέργεια δέσμμευσης ~1–15 eV) των ατόμων που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος (σε ένα εύρος βάθους ~1 nm), τα οποία εκτοξεύονται κατά την πρόσκρουση των εισερχόμενων ηλεκτρονίων. Από τα SE παρέχονται, τυπικά, εικόνες υψηλής ανάλυσης, ιδανικές για την μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας. Η φωτεινότητα του σήματος εξαρτάται από την εκτιθέμενη στη δέσμη επιφάνεια: οι αιχμές και οι περιοχές απότομης κλίσης τείνουν να

είναι πιο φωτεινές από τις επίπεδες επιφάνειες με αποτέλεσμα μικρογραφίες με καλή 3D αντίθεση και δυνατότητα αναλύσεων της τάξης μεγέθους του 1 nm. Ο πιο κοινός ανιχνευτής SE είναι ο Everhart-Thornley (ETD) (τύπου σπινθηριστή-φωτοπολλαπλασιαστή).

(ii) Τα εισερχόμενα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά, δηλαδή χωρίς απώλειες ενέργειας, οπότε ανιχνεύονται τα λεγόμενα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons, BSE). Αναλυτικότερα, όταν τα ηλεκτρόνια της κύριας δέσμης βρεθούν πλησίον του πυρήνα ενός ατόμου του δείγματος, η τροχιά τους αποκλίνει, λόγω των αναπτυσσόμενων απωστικών δυνάμεων. Η τάξη μεγέθους αυτών των δυνάμεων, άρα και ο αριθμός των οπισθοσκεδασμένων ηλεκτρονίων, εξαρτάται από το μέγεθος των πυρήνων του ατόμου και, ως αποτέλεσμα αυτού, ο αριθμός των BSE που φτάνουν στον ανιχνευτή είναι ανάλογος του ατομικού βάρους. Τα βαριά στοιχεία εμφανίζονται πιο φωτεινά, επειδή είναι πιο πιθανό να προκαλέσουν την εκπομπή BSE, γεγονός που οδηγεί σε χρωματική αντίθεση κατά την απεικόνιση στο SEM. Τα BSE προέρχονται από έναν ευρύ όγκο αλληλεπίδρασης με το δείγμα και, σε σχέση με τα SE, παράγονται βαθύτερα μέσα σε αυτό και έχουν υψηλότερη ενέργεια (πρακτικά ίδια με την κύρια δέσμη). Οι εικόνες που λαμβάνονται παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το μέσο ατομικό βάρος μιας περιοχής, την κρυσταλλογραφία, την τοπογραφία και το μαγνητικό πεδίο του δείγματος, υπογραμμίζουν τη μικροδομή και δείχνουν την διάταξη των διαφορετικών φάσεων. Ο ETD δύναται να ανιχνεύσει BSE και να τα συλλέξει εκλεκτικά υπό μικρή αρνητική τάση (~-50 eV), αλλά για το σκοπό αυτό κατά βάση χρησιμοποιείται ένας ανιχνευτής στερεάς κατάστασης (Solid-State Electron Detector, SSED), που, στην πιο κοινή περίπτωση, βασίζεται σε δίοδο p(Si/Ge:B/Ga)-n(Si/Ge:As/P/Sb).

(iii) Εκπέμπονται ακτίνες-X που ανιχνεύονται και αξιοποιούνται μέσω της τεχνικής EDS, ώστε να ληφθούν (ημι)ποσοτικά δεδομένα σύστασης, ακόμη και από ένα πολύ μικρό δείγμα υλικού (μερικά κυβικά μικρόμετρα). Πιο συγκεκριμένα, είναι γνωστό ότι ένα άτομο του δείγματος σε ηρεμία περιέχει ηλεκτρόνια θεμελιώδους κατάστασης σε διάφορα διακριτά ενεργειακά επίπεδα. Η προσπίπτουσα δέσμη μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε μία εσωτερική στιβάδα πλησίον του πυρήνα (με ενέργεια δέσμησης εκατοντάδων έως χιλιάδων eV), εκτοπίζοντάς το, με ταυτόχρονη δημιουργία μίας ηλεκτρονιακής οπής στη θέση του. Στη συνέχεια, ένα ηλεκτρόνιο από μία υψηλότερη στιβάδα πληρώνει την οπή και η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων απελευθερώνεται με την μορφή ακτίνων-X (βασικός μηχανισμός εκπομπής ακτίνων-X). Το μήκος κύματος των εκπεμπόμενων φωτονίων είναι χαρακτηριστικό και μοναδικό για κάθε στοιχείο. Επομένως, η ανίχνευση αυτής της ακτινοβολίας αποδιέγερσης, η οποία εμπεριέχει την “ενεργειακή υπογραφή” του κάθε ενυπάρχοντος στοιχείου, επιτρέπει τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης του δείγματος (ακριβέστερα, των ανώτερων στρωμάτων αυτού), κατόπιν σύγκρισης με φάσματα αναφοράς. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες-X υποδεικνύονται με βάση τη στιβάδα της αρχικής κενής ηλεκτρονιακής θέσης, δηλαδή ως K, L, M ή/και N σύμφωνα με το απλό μοντέλο του Bohr (σημειογραφία Siegbahn). Η στιβάδα προέλευσης του ηλεκτρονίου που πληρώνει την οπή σημειώνεται ως γραμματικός δείκτης π.χ. η ακτινοβολία K_{α} προκύπτει από μετάβαση $L \rightarrow K$, η ακτινοβολία K_{β} από μετάβαση $M \rightarrow K$ κοκ, ενώ οι υποστιβάδες από δεύτερο αριθμητικό δείκτη π.χ. $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ κ.λπ. Η καταγραφή της έντασης εκπομπής σε σχέση με την ενέργεια εξυπηρετεί την ποιοτική ανάλυση του δείγματος, ενώ ο ρυθμός ανίχνευσης των χαρακτηριστικών ακτίνων-X την ποσοτική ανάλυση (όριο ανίχνευσης 0.2–0.5 wt%, ανάλογα με το ατομικό βάρος και την σχετική περιεκτικότητα του κάθε στοιχείου). Για το σκοπό αυτό αξιοποιείται ένας ανιχνευτής διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS), δηλαδή μια συσκευή στερεάς κατάστασης που κάνει διάκριση μεταξύ των ενεργειών των ακτίνων X. Σήμερα, οι ανιχνευτές ολίσθησης πυριτίου (Silicon Drift Detectors, SDD) τείνουν να υποκαταστήσουν τους παραδοσιακούς ανιχνευτές μονοκρυστάλλου πυριτίου-λιθίου λιθίου Si(Li). Σημειώνεται ότι από το δείγμα εκπέμπονται

και συνεχείς ακτίνες-Χ κατά την αλληλεπίδραση (επιτάχυνση, επιβράδυνση) των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τον πυρήνα των ατόμων του δείγματος (ακτινοβολία bremsstrahlung), οι οποίες καταγράφονται ως ένα σταδιακά μεταβαλλόμενο υποβάθρο στο λαμβανόμενο φάσμα. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ έχουν τη μορφή αιχμηρών κορυφών επί αυτού του φόντου, δηλαδή το τελικό αποτέλεσμα αποτελεί ένα συνεχές φάσμα λευκής ακτινοβολίας με ένα υπερτιθέμενο φάσμα γραμμής ακτινοβολίας. Το σύστημα EDS παρέχει πληροφορίες μόνο για τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα και δεν προσδιορίζει τη μοριακή δομή.

(iv) Σε σπάνιες περιπτώσεις, η πλήρωση ηλεκτρονιακών οπών εσωτερικών στιβάδων από ηλεκτρόνια υψηλότερων στιβάδων συνεπάγεται την εκπομπή ηλεκτρονίων Auger, στα οποία μεταφέρεται η περίσσεια ενέργειας (αν και, κατά κανόνα, το εκπεμπόμενο κβάντο έχει την μορφή φωτονίου, όπως προαναφέρεται). Συνήθως τα ηλεκτρόνια Auger δεν ανιχνεύονται στο SEM ^{74,75,77,78,80,81}.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία, σε συνδυασμό με μικροανάλυση μέσω EDS και άλλες συνδυαζόμενες τεχνικές, εμφανίζει μία σειρά πλεονεκτημάτων που καθιστούν το SEM ένα από τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα όργανα σε μία σειρά από τομείς έρευνας και βιομηχανίας, όπως η επιστήμη υλικών, η μεταλλουργία, η ηλεκτρονική, η ορυκτολογία, η νανοτεχνολογία, η κατάλυση, η ανάπτυξη ημιαγωγών και ημιαγωγίμων συστημάτων, οι βιοεπιστήμες, η παραγωγή ενέργειας (πετρέλαιο και φυσικό αέριο), η αυτοκινητοβιομηχανία, η εγκληματολογία, η αεροδιαστημική κ.ά. Τα σημαντικότερα εξ αυτών είναι:

- Δυνατότητα εξέτασης μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων (μετάλλων, κραμάτων, ημιαγωγών, πολυμερών, ποικίλων επιστρώσεων, μεμβρανών και προϊόντων διάβρωσης, πετρωμάτων, νανοϋλικών, φυσικών δειγμάτων κ.λπ.)
- Δυνατότητα πολλαπλών λειτουργιών (απεικόνιση, φασματοσκοπίας, περίθλασης) με χρήση του κατάλληλου εξοπλισμού.
- Ταυτόχρονη εξαγωγή πλήθους πληροφοριών (γενική μορφολογία και υφή επιφανειών, μέγεθος και σχήμα κόκκων, κατανομή φάσεων, παρουσία ελαττωμάτων, ρωγμών, κενών κ.).
- Υψηλή ανάλυση (1 nm) και σχετικά απλή ερμηνεία εικόνας.
- Εύκολη και γρήγορη προετοιμασία δειγμάτων, αυτοματοποίηση και χρονικά αποδοτική απεικόνιση και λήψη αναλυτικών αποτελεσμάτων.
- Μεγάλο βάθος πεδίου (εστίαση σε μεγάλα βάθη δειγμάτων και δημιουργία τρισδιάστατων εικόνων).
- Δυνατότητα μικροανάλυσης από το Be έως το U.
- Μη καταστροφικό και σχετικά οικονομικά προσιτό.

Στον αντίποδα βέβαια σημειώνονται το περιορισμένο μέγεθος (1-150 mm, τυπικά 10–20 mm) και φύση του δείγματος (στερεό), η αδυναμία ανίχνευσης H, He ή Li και το υψηλό όριο ανίχνευσης σε σύγκριση με άλλες αναλυτικές τεχνικές, η ανάγκη εφαρμογής κενού και αγωγίμης επικάλυψης στις περισσότερες περιπτώσεις, καθώς και ο μεγάλος χώρος εγκατάστασης ⁷⁴.

Στην παρούσα διατριβή έγινε χρήση δύο ηλεκτρονικών μικροσκοπίων, του FEI-Quanta 200 της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και του Jeol JSM-6390 της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ, τα οποία παρουσίασαν απόλυτη συμφωνία αναφορικά με μετρήσεις δειγμάτων αναφοράς (κατ' επέκταση τα δεδομένα που ελήφθησαν και από τα δύο όργανα θεωρούνται άμεσα συγκρίσιμα στο σύνολό τους). Σημειώνεται ότι, στην περίπτωση των δειγμάτων της συγκεκριμένης εργασίας δεν πραγματοποιείται προκατεργασία (όπως επικάλυψη με αγωγίμο υλικό π.χ. Au), δεδομένου ότι εμφανίζουν την απαιτούμενη αγωγιμότητα ώστε να καθίσταται δυνατή η καταγραφή επαρκούς σήματος. Κάτι τέτοιο, άλλωστε, θα ήταν καταστροφικό για τα ημιαγώγιμα υμένια και δεν θα επέτρεπε τον, εν συνεχεία, φωτοηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό τους.

1.2.6. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. Soonmin H, Joseph T, Anand S. A Review of Chalcogenide Thin Films for Solar Cell Applications. *Indian J Sci Technol*. 2015;8(12):974-6846.
2. Soonmin H, Paulraj I, Kumar M, K. Sonker R, Nandi P. Recent Developments on the Properties of Chalcogenide Thin Films. In: *Chalcogenides - Preparation and Applications*. IntechOpen; 2022. doi:10.5772/intechopen.102429
3. Ojo AA, Dharmadasa IM. Electroplating of Semiconductor Materials for Applications in Large Area Electronics: A Review. *Coatings*. 2018;8(8):262. doi:10.3390/coatings8080262
4. Lincot D. Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films*. 2005;487(1-2):40-48. doi:10.1016/j.tsf.2005.01.032
5. Saha S, Johnson M, Altayaran F, Wang Y, Wang D, Zhang Q. Electrodeposition Fabrication of Chalcogenide Thin Films for Photovoltaic Applications. *Electrochem*. 2020;1(3):286-321. doi:10.3390/electrochem1030019
6. Ray A. Electrodeposition of Thin Films for Low-cost Solar Cells. In: *Electroplating of Nanostructures*. IntechOpen; 2015. doi:10.5772/61456
7. Spitzer P, Wunderli S, Maksymiuk K, et al. Reference Electrodes for Aqueous Solutions. In: *Handbook of Reference Electrodes*. Springer Berlin Heidelberg; 2013:77-143. doi:10.1007/978-3-642-36188-3_5
8. Pandey RK, Sahu SN, Chandra S. *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*. Marcel Dekker, Inc.; 1996.
9. Smith TJ, Stevenson KJ. Reference Electrodes. In: *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier; 2007:73-110. doi:10.1016/B978-0-44451958-0.50005-7
10. Kahlert H. Reference Electrodes. In: *Electroanalytical Methods*. Springer Berlin Heidelberg; 2010:291-308. doi:10.1007/978-3-642-02915-8_15
11. Mercury Sulfate Reference Electrodes (5100 P). Accessed December 7, 2022. <https://koslow.com/pages/mercury-sulfate-reference-electrodes>
12. Soonmin H. A Review of Recent Results on Cyclic Voltammetry Studies of Metal Chalcogenide Thin Films. *J Eng Appl Sci*. 2018;13(9):2773-2779.
13. Kui H, Rong-Jiao H, Su-Qin L, Zhen H. Electrodeposition of Functional Epitaxial Films for Electronics. *Journal of Electrochemistry*. 2022;28(7):1-24. doi:10.13208/j.electrochem.2213006
14. Zeng C, Ramos-Ruiz A, Field JA, Sierra-Alvarez R. Cadmium telluride (CdTe) and cadmium selenide (CdSe) leaching behavior and surface chemistry in response to pH and O₂. *J Environ Manage*. 2015;154:78-85. doi:10.1016/j.jenvman.2015.02.033
15. Kowalik R, Żabiński P, Fitzner K. Electrodeposition of ZnSe. *Electrochim Acta*. 2008;53(21):6184-6190. doi:10.1016/j.electacta.2007.12.009
16. Gawęda S, Kowalik R, Kwolek P, et al. Hybrid Semiconducting Materials: New Perspectives for Molecular-Scale Information Processing. In: *Molecular and Supramolecular Information Processing*. Wiley; 2012:121-173. doi:10.1002/9783527645442.ch7
17. Königstein C, Neumann-Spallart M. Mechanistic Studies on the Electrodeposition of ZnTe. *J Electrochem Soc*. 1998;145(1):337-343. doi:10.1149/1.1838256
18. Manivannan R, Victoria SN. Preparation of chalcogenide thin films using electrodeposition method for solar cell applications – A review. *Solar Energy*. 2018;173:1144-1157. doi:10.1016/j.solener.2018.08.057
19. Lai Y, Han C, Yan C, Liu F, Li J, Liu Y. Thermodynamic analysis on metal selenides electrodeposition. *J Alloys Compd*. 2013;557:40-46. doi:10.1016/j.jallcom.2012.12.150
20. Bouroushian M. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Vol 11. Springer Berlin Heidelberg; 2010. doi:10.1007/978-3-642-03967-6
21. Chassaing E, Guillemoles JF, Lincot D. From Metals to Semiconductors: Challenges in Electrodeposition for Photovoltaic Applications. *ECS Trans*. 2009;19(24):1-10. doi:10.1149/1.3246594
22. Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature*. 2001;414(6861):338-344. doi:10.1038/35104607
23. Decker F, Cattarin S. Photoelectrochemical Cells | Overview. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier; 2009:1-9. doi:10.1016/B978-0-44452745-5.00035-6
24. Cattarin S, Decker F. Semiconductor Electrodes. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier; 2009:121-133. doi:10.1016/B978-0-44452745-5.00031-9
25. Kumar S, Ojha K, Ganguli AK. Interfacial Charge Transfer in Photoelectrochemical Processes. *Adv Mater Interfaces*. 2017;4(7):1600981. doi:10.1002/admi.201600981
26. Guijarro N, Prévot MS, Sivula K. Surface modification of semiconductor photoelectrodes. *Phys Chem Chem Phys*. 2015;17(24):15655-15674. doi:10.1039/C5CP01992C
27. Kozytskiy A, Stroyuk O, Raevskaya A, Kuchmy Sy. Photoelectrochemical Solar Cells with Semiconductor Nanoparticles and Liquid Electrolytes: a Review. *Theor Exp Chem*. 2017;53(3):145-179. doi:10.1007/s11237-017-9512-z

28. Mahapatra PK, Panda BB, Ghosh MK. Studies on photoelectrochemical cells-a brief review. *Int J Chem Res.* 2011;2(2):1-3.
29. Ho SM. Metal Chalcogenide Thin Films for Photoelectrochemical Cell Applications: A Review. *Middle East J Sci Res.* 2016;24(4):1232-1235. doi:10.5829/idosi.mejsr.2016.24.04.23197
30. Koutsikou R, Bouroushian M, Angelopoulos A, Fildis T. Photoelectrochemical Characterization of Polycrystalline CdSe, CdTe and CuInSe₂ Semiconductor Films. In: *AIP Conf Proc.* Vol 1203. ; 2010:961-966. doi:10.1063/1.3322591
31. Καρούσος Δ. Φωτοηλεκτροχημεία Ηλεκτροαποθεμάτων Cd(Zn)Se. Παρασκευή Και Χαρακτηρισμός Φωτο-Ηλεκτροδίων TiO₂/CdSe. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 2012.
32. Bouroushian M, Karoussos D, Kosanovic T. Photoelectrochemical properties of electrodeposited CdSe and CdSe/ZnSe thin films in sulphide-polysulphide and ferro-ferricyanide redox systems. *Solid State Ion.* 2006;177(19-25):1855-1859. doi:10.1016/j.ssi.2006.06.002
33. Licht S, Hodes G, Manassen J. Numerical analysis of aqueous polysulfide solutions and its application to cadmium chalcogenide/polysulfide photoelectrochemical solar cells. *Inorg Chem.* 1986;25(15):2486-2489. doi:10.1021/ic00235a003
34. Ramrakhiani M. Zinc doped polycrystalline CdSe films for solar energy conversion. *Mater Sci Eng B.* 1995;35(1-3):493-496. doi:10.1016/0921-5107(95)01435-7
35. Murali KR, Balasubramanian M. Characteristics of pulse plated Cd_xZn_{1-x}Se films. *Curr Appl Phys.* 2010;10(3):734-739. doi:10.1016/j.cap.2009.08.018
36. Bagade CS, Mali SS, Ghanwat VB, et al. A facile and low cost strategy to synthesize Cd_{1-x}Zn_xSe thin films for photoelectrochemical performance: Effect of zinc content. *RSC Adv.* 2015;5(69):55658-55668. doi:10.1039/C5RA08791K
37. Mayer T, Schwanitz K, Kaiser B, Hajduk A, Lebedev M v., Jaegermann W. Semiconductor/electrolyte interfaces for solar energy conversion: Interface studies by synchrotron induced photoelectron spectroscopy. *J Electron Spectros Relat Phenomena.* 2017;221:116-133. doi:10.1016/j.elspec.2017.04.004
38. Ghosh S, Basu RN. Nanoscale Characterization. In: *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles.* Elsevier; 2019:65-93. doi:10.1016/B978-0-12-814134-2.00004-8
39. Kasem BKK, Jones S. Platinum as a Reference Electrode in Electrochemical Measurements. *Platin Met Rev.* 2008;52(2):100-106. doi:10.1595/147106708X297855
40. AJ Torriero A. Understanding the Differences between a Quasi-Reference Electrode and a Reference Electrode. *MACIJ.* 2019;3(3). doi:10.23880/MACIJ-16000144
41. Cendula P. Theory of Charge Transport in the Illuminated Semiconductor/Liquid Junctions. In: *New Advances in Semiconductors.* IntechOpen; 2022. doi:10.5772/intechopen.103049
42. Bozzini, B, Maffi, S, D'Urzo, L, Peraldo Bicelli, L. Thermodynamics of the Photocorrosion of n-ZnSe and p-ZnTe. *Corros Rev.* 2009;27(1-2):83-115. doi:10.1515/CORRREV.2009.27.1-2.83
43. Dimitriev O, Yoshida T, Sun H. Principles of solar energy storage. *Energy Storage.* 2020;2(1). doi:10.1002/est.96
44. Sharon M, Veluchamy P, Natarajan C, Kumar D. Solar rechargeable battery—principle and materials. *Electrochim Acta.* 1991;36(7):1107-1126. doi:10.1016/0013-4686(91)85097-Q
45. Yu M, McCulloch WD, Huang Z, et al. Solar-powered electrochemical energy storage: an alternative to solar fuels. *J Mater Chem A Mater.* 2016;4(8):2766-2782. doi:10.1039/C5TA06950E
46. Suthan Kissinger SK. Structural and Photo electrochemical (PEC) cell properties of Cd(1-x)Zn_xSe Films. *J Environ Nanotechnol.* 2020;9(1):05-10. doi:10.13074/jent.2020.03.201392
47. Reiss P. ZnSe based colloidal nanocrystals: synthesis, shape control, core/shell, alloy and doped systems. *New J Chem.* 2007;31(11):1843. doi:10.1039/b712086a
48. Banthi-Barcenas JC, Sutara F, Hernández-Calderón I. Design of a quantum well based on a ZnCdSe/ZnTe type II heterostructure confined type I within ZnSe barriers. In: *AIP Conf Proc.* Vol 1934. American Institute of Physics Inc.; 2018:030001. doi:10.1063/1.5024488
49. Chen CY, Cheng CT, Lai CW, et al. Type-II CdSe/CdTe/ZnTe (Core-Shell-Shell) Quantum Dots with Cascade Band Edges: The Separation of Electron (at CdSe) and Hole (at ZnTe) by the CdTe Layer. *Small.* 2005;1(12):1215-1220. doi:10.1002/smll.200500227
50. Etchebery A, Etman M, Fotouhi B, Gautron J, Sculfort J, Lemasson P. Diffusion length of minority carrier in n-type semiconductors: A photoelectrochemical determination in aqueous solvents. *J Appl Phys.* 1982;53(12):8867-8873. doi:10.1063/1.330441
51. Aderne RE, Borges BGAL, Ávila HC, et al. On the energy gap determination of organic optoelectronic materials: the case of porphyrin derivatives. *Mater Adv.* 2022;3(3):1791-1803. doi:10.1039/D1MA00652E

52. Gmucová K, Nádaždy V, Schauer F, Kaiser M, Majková E. Electrochemical Spectroscopic Methods for the Fine Band Gap Electronic Structure Mapping in Organic Semiconductors. *J Phys Chem C*. 2015;119(28):15926-15934. doi:10.1021/acs.jpcc.5b04378
53. Ingole PP. A consolidated account of electrochemical determination of band structure parameters in II–VI semiconductor quantum dots: a tutorial review. *Phys Chem Chem Phys*. 2019;21(9):4695-4716. doi:10.1039/C8CP06847J
54. Zhang P, Li Y, Zhang Y, et al. Photogenerated Electron Transfer Process in Heterojunctions: In Situ Irradiation XPS. *Small Methods*. 2020;4(9):2000214. doi:10.1002/smtd.202000214
55. Tamagro MC, ed. *II-VI Semiconductor Materials and Their Applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group; 2002.
56. Ophir Optronics Solutions Ltd. Integrating Sphere Fundamentals an Applications. Accessed January 10, 2023. <https://www.ophiropt.com/laser--measurement/knowledge-center/article/10145>
57. Cook PD, Bixler JN, Thomas RJ, Early EA. Prediction of tissue optical properties using the Monte Carlo modeling of photon transport in turbid media and integrating spheres. *OSA Contin*. 2020;3(6):1456. doi:10.1364/OSAC.377805
58. JASCO Corporation. *60 Mm Integrating Sphere Hardware/Function Manual.*; 2015.
59. Μυλωνάκου Κουφουδάκη Κ, Χαμηλάκης Σ, Κόλλια Κ. Παρασκευή και χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγών. Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης. *Οδηγός εργαστηριακής άσκησης ΔΠΜΣ "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών."* Published online 2016:9-11.
60. Morales AE, Mora ES, Pal U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista mexicana de física* . 2007;53(5):18-22.
61. Molenaar R, ten Bosch JJ, Zijp JR. Determination of Kubelka–Munk scattering and absorption coefficients by diffuse illumination. *Appl Opt*. 1999;38(10):2068. doi:10.1364/AO.38.002068
62. Escobedo-Morales A, Ruiz-Lopez II, Ruiz-Peralta M, Tepech-Carrillo L, Sanchez-Cant MS, Moreno-Orea JE. Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. *Heliyon*. 2019;5(4):E01505. doi:10.1016/j.heliyon.2019. e01505
63. Makula P, Pacia M, Macyk W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J Phys Chem Lett*. 2018;9(23):6814-6817. doi:10.1021/acs.jpcclett.8b02892
64. Milonakou-Koufoudaki K, Mitzithra C, Hamilakis S, Kollia C, Loizos Z. Natural dyes in hybrid chalcogenide multi-layer thin films. *Bull Mater Sci*. 2020;43(1):140. doi:10.1007/s12034-020-02123-5
65. Lee HK, Talib ZA, Mamat Mat Nazira MS, et al. Effect of Sodium Hydroxide Concentration in Synthesizing Zinc Selenide/Graphene Oxide Composite via Microwave-Assisted Hydrothermal Method. *Materials*. 2019;12(14):2295. doi:10.3390/ma12142295
66. JASCO Corporation. *Band Gap Program Software Manual JASCO Spectra Manager TM for V-600 Series.*; 2012.
67. Wolter SD. Materials Science of X-Ray Diffraction. In: Greenberg J, Iniewski K, eds. *X-Ray Diffraction Imaging: Technology and Application*. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC; 2018:141-164.
68. Lee M. *X-Ray Diffraction for Materials Research*. Apple Academic Press; 2017. doi:10.1201/b19936
69. Harrington GF, Santiso J. Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. *J Electroceram*. 2021;47(4):141-163. doi:10.1007/s10832-021-00263-6
70. Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K. *X-Ray Diffraction Crystallography*. Springer Berlin Heidelberg; 2011. doi:10.1007/978-3-642-16635-8
71. He BB. *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*. John Wiley & Sons, Inc.; 2018. doi:10.1002/9781119356080
72. Santhosh TCM, Bangera KV, Shivakumar GK. Band gap engineering of mixed Cd(1-x)Zn(x) Se thin films. *J Alloys Compd*. 2017;703:40-44. doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.307
73. Ismail AF, Khulbe KC, Matsuura T. RO Membrane Characterization. In: *Reverse Osmosis*. Elsevier; 2019:57-90. doi:10.1016/b978-0-12-811468-1.00003-7
74. Ul-Hamid A. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer International Publishing; 2018. doi:10.1007/978-3-319-98482-7
75. Bergström J. Experimental Characterization Techniques. In: *Mechanics of Solid Polymers*. Elsevier; 2015:19-114. doi:10.1016/B978-0-323-31150-2.00002-9
76. Roane TM, Pepper IL. Microscopic Techniques. In: *Environmental Microbiology*. Elsevier; 2015:177-193. doi:10.1016/B978-0-12-394626-3.00009-0
77. Colpan CO, Nalbant Y, Ercelik M. Fundamentals of Fuel Cell Technologies. In: *Comprehensive Energy Systems*. Vol 4-5. Elsevier Inc.; 2018:1114-1115. doi:10.1016/B978-0-12-809597-3.00446-6
78. Ebnesajjad S. Surface and Material Characterization Techniques. In: *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*. Elsevier; 2014:39-75. doi:10.1016/B978-0-323-26435-8.00004-6
79. Backscattered vs secondary electrons. Accessed January 20, 2023. <https://www.thermofisher.com/gr/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem->

electrons.html#:~:text=Backscattered%20electrons%20are%20reflected%20back,electron%20beam%20and%20the%20sample.https://www.thermofisher.com/gr/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem-electrons.html#:~:text=Backscattered%20electrons%20are%20reflected%20back,electron%20beam%20and%20the%20sample.

80. Garratt-Reed A, Bell D. *Energy Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*. BIOS Scientific Publishers Limited; 2003. doi:10.4324/9780203483428
81. Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC. *Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer Science+Business Media LLC; 2018. doi:10.1007/978-1-4939-6676-9

Κεφάλαιο 1.3

**Συστήματα αναφοράς:
ανόργανα λεπτά υμένια
CdSe, ZnSe, $Zn_xCd_{1-x}Se$ και
 $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$**

I.3.1. Εισαγωγή: Κριτήρια επιλογής ανόργανων ημιαγωγών - Απόδοση, ευελιξία, κόστος και τοξικότητα

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται αναλυτική παράθεση της πειραματικής διαδικασίας σύνθεσης και χαρακτηρισμού των ανόργανων λεπτών υμενίων της γενικής μορφής (Zn,Cd)(Te,Se) [συγκεκριμένα: CdSe (συντ. CS), ZnSe (συντ. ZS), $Zn_xCd_{1-x}Se$ (συντ. ZnCdSe/ZCS) και $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ (συντ. ZnCdTeSe/ZCTS)] που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, προκειμένου να λειτουργήσουν ως συστήματα αναφοράς κατά τη μελέτη των υβριδικών ημιαγωγών, οι οποίοι παρουσιάζονται στην Ενότητα II.

Αναφορικά με το ανόργανο μέρος, ως αφετηρία της μελέτης επιλέγεται ο συμβατικός διμερής ημιαγωγός CdSe, δεδομένου ότι οι ιδιότητες των λεπτών υμενίων του είναι σε μεγάλο βαθμό γνωστές και έχει ήδη μελετηθεί σε συνδυασμό με οργανικές ενώσεις σε υβριδικά συστήματα, επιδεικνύοντας αξιόλογη συμπεριφορά και απόδοση¹⁻³. Επίσης, αξιοποιώντας την τεχνογνωσία που έχει αποκτηθεί από ερευνητικές ομάδες των Εργαστηρίων Γενικής Χημείας και Οργανικής Χημείας του ΕΜΠ σε σχέση με την ηλεκτροχημική απόθεση χαλκογενιδίων επί μεταλλικών υποστρωμάτων από όξινα υδατικά λουτρά, ορισμένες παράμετροι σύνθεσης (όπως η τιμή του pH και η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού, ο ρυθμός περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας κα) μπορούν να ληφθούν ως δεδομένες, δίνοντας την δυνατότητα επικέντρωσης στην ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων και στις μεταβολές που επάγονται σε αυτά, λόγω της παρουσίας των οργανικών ενώσεων (αντικείμενο Ενότητας II)⁴⁻¹⁴.

Στη συνέχεια, δίνεται έμφαση στη μερική υποκατάσταση του καδμίου από ψευδάργυρο, προς σχηματισμό του “συγγενούς” τριμερούς ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Se$, με στόχο τον περιορισμό της τοξικότητας που συνεπάγεται η ελάττωση της περιεκτικότητας των υμενίων στο συγκεκριμένο βαρύ μέταλλο¹⁵⁻²⁶. Σημειώνεται ότι, ταυτόχρονα με αυτό τον πρωταρχικό στόχο, επιτυγχάνεται μείωση του κόστους σύνθεσης, μέσω της χρήσης ενός οικονομικότερου μετάλλου που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αφθονία στον στερεό φλοιό της Γης. Επίσης, δίνεται η δυνατότητα εκμετάλλευσης της ευελιξίας και των πλεονεκτημάτων που, εκ φύσεως, παρουσιάζουν τα στερεά διαλύματα υποκατάστασης (πχ ρύθμιση της σχέσης απόδοσης-σταθερότητας εντός PEC, προσαρμογή των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων στις απαιτήσεις φωτοβολταϊκών και άλλων εφαρμογών -tailoring-), όπως αναλύεται στις **§1.1.2.2** και **§1.2.2**. Προς εξυπηρέτηση σκοπών σύγκρισης, γίνεται περιορισμένη αναφορά και σε αποθέματα ZnSe, τα οποία όμως δεν διερευνώνται σε βάθος, λόγω των συνθετικών προβλημάτων και της πρακτικά μηδενικής φωτοαπόκρισης που παρουσιάζουν, υπό τις εφαρμοζόμενες συνθήκες μέτρησης.

Στη συνέχεια, επιδιώκεται να διερευνηθεί η δυνατότητα ανάπτυξης επαρκώς σταθερών και φωτοενεργών λεπτών υμενίων $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$, στην κατεύθυνση της σύνθεσης συστημάτων ακόμη πιο φιλικών προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον, με περαιτέρω υποκατάσταση του σεληνίου από τελλούριο²⁷⁻³⁰. Στη βάση μίας κοινής λογικής, ο σχηματισμός ZnCdSe μπορεί να θεωρηθεί ως εισαγωγή Zn σε “μήτρα” CdSe, ενώ ο σχηματισμός ZnCdTeSe μπορεί να θεωρηθεί ως εισαγωγή Te σε “μήτρα” ZnCdSe. Η διερεύνηση της ηλεκτροχημικής σύνθεσης του συγκεκριμένου τετραμερούς ημιαγωγού συμβάλλει στην ολοκλήρωση της μελέτης σχετικά με ανόργανα λεπτά υμένα χαλκογενιδίων του Cd και του Zn που εξελίσσεται στα Εργαστήρια Γενικής και Οργανικής Χημείας του ΕΜΠ επί σειρά πολλών ετών. Τα προαναφερθέντα διμερή και μικτά συστήματα εξετάζονται αναφορικά με την εξάρτηση των ιδιοτήτων τους από συγκεκριμένες παραμέτρους σύνθεσης (δυναμικό απόθεσης V_{dep} , σύσταση ηλεκτροχημικού λουτρού). Στην περίπτωση των ημιαγωγών μεταβλητής σύστασης, δίνεται έμφαση στη συσχέτιση αυτών των ιδιοτήτων με τη στοιχειομετρία (γραμμομοριακά κλάσματα x, y).

1.3.2. Πειραματική διαδικασία

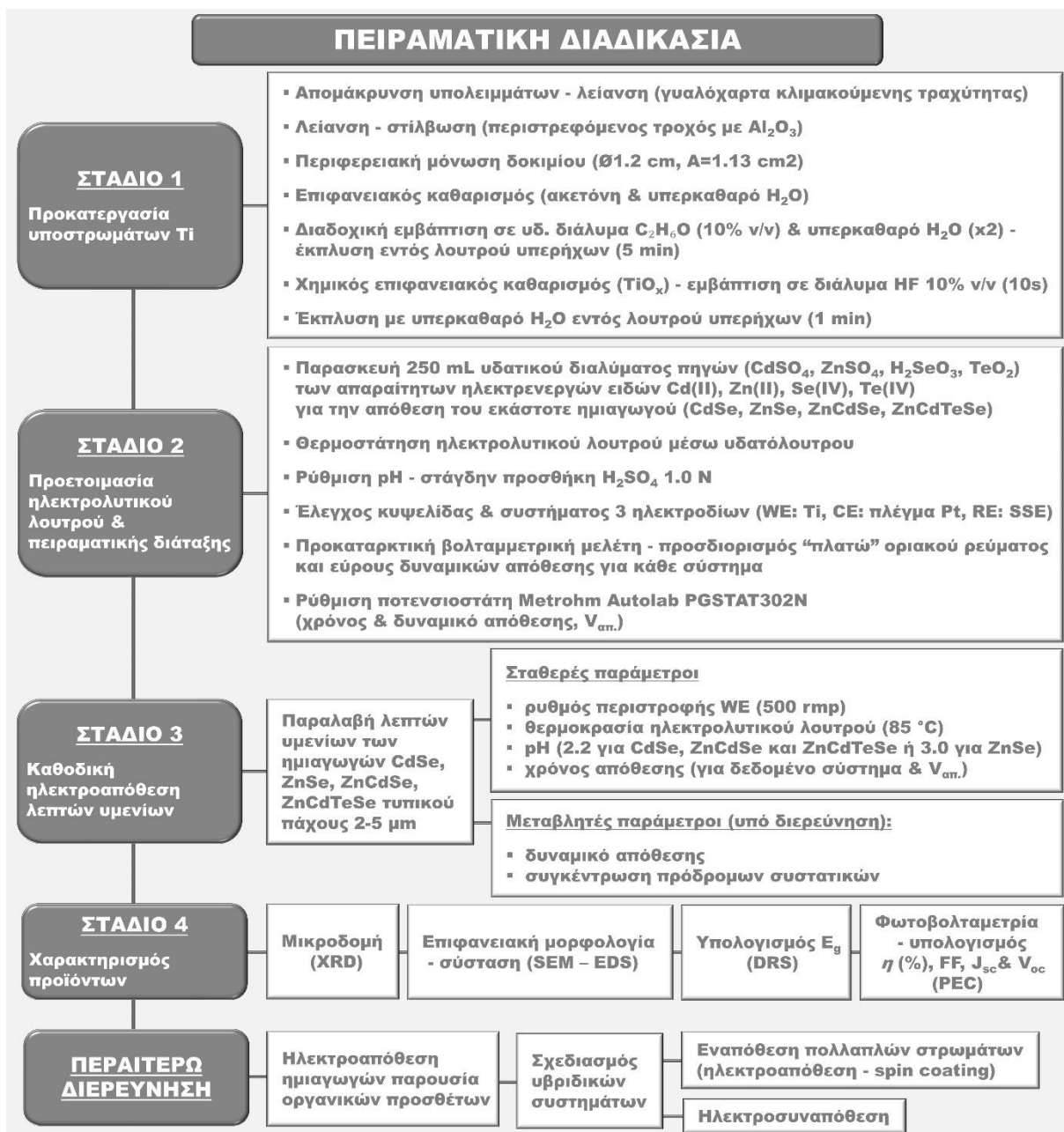
Το σύνολο της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθείται κατά την παρασκευή και μελέτη των ημιαγωγών (Zn,Cd)(Te,Se) που εξετάζονται στο πλαίσιο της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας δίνεται επιγραμματικά στο διάγραμμα ροής της **Εικόνας 1.3.1**. Αναλυτικότερα, αυτή μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα βασικά στάδια (προκατεργασία υποστρωμάτων, προετοιμασία πειραματικής διάταξης και ηλεκτρολυτικού λουτρού, καθοδική ηλεκτροαπόθεση λεπτών υμενίων και χαρακτηρισμός αποθεμάτων) τα οποία περιγράφονται διεξοδικά στις ακόλουθες παραγράφους και στο **Κεφάλαιο 1.2** (βασικές αρχές και θεωρητικό πλαίσιο).

1.3.2.1. Προκατεργασία υποστρωμάτων

Τα υποστρώματα επί των οποίων πραγματοποιείται η ανάπτυξη των ημιαγωγίμων λεπτών υμενίων αποτελούν μεταλλικά τεμάχια κυλινδρικής γεωμετρίας με διάμετρο 1.2 cm και ύψος ~1 cm, προερχόμενα από την κοπή ράβδου εμπορικά καθαρού τιτανίου 99.6% (commercially pure titanium, CP-Ti -συνηθέστερες προσμίξεις O, H, Fe, C, N-) ^{31,32}. Τα δοκίμια προσαρτώνται, μέσω σπειρώματος που διαθέτουν στην οπίσθια πλευρά τους, στο άκρο του μεταλλικού αγωγίμου άξονα ενός εργαστηριακού αναδευτήρα (BOECO overhead stirrer OSD-20, speed range 240-2000 rpm), ο οποίος συνδέεται με τον ποτενσιοστάτη με χρήση κατάλληλης επαφής υδραργύρου (CELCO PROFIL Mercotac 110/-T rotating manifolds). Με τον τρόπο αυτό, δύνανται να λειτουργήσουν ως υδροδυναμικά περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια εργασίας (rotating disk electrode, RDE) -κάθοδοι-, στα πλαίσια μίας κλασικής τεχνικής που χρησιμοποιείται για τον περιορισμό του πάχους του στρώματος διάχυσης, εξασφαλίζοντας σταθερή και ελεγχόμενη ροή αντιδρώντων προς το ηλεκτρόδιο και ταχεία απομάκρυνση τυχόν παραγόμενων φυσαλίδων αερίου (H_2) από την επιφάνειά του ^{33,34}.

Προκειμένου τα δοκίμια να καταστούν κατάλληλα για την απόθεση των ημιαγωγών (καθώς και οποιαδήποτε άλλη επιθυμητή ηλεκτροχημική διεργασία πχ CV), υποβάλλονται σε μία σειρά βημάτων προκατεργασίας, που περιλαμβάνουν:

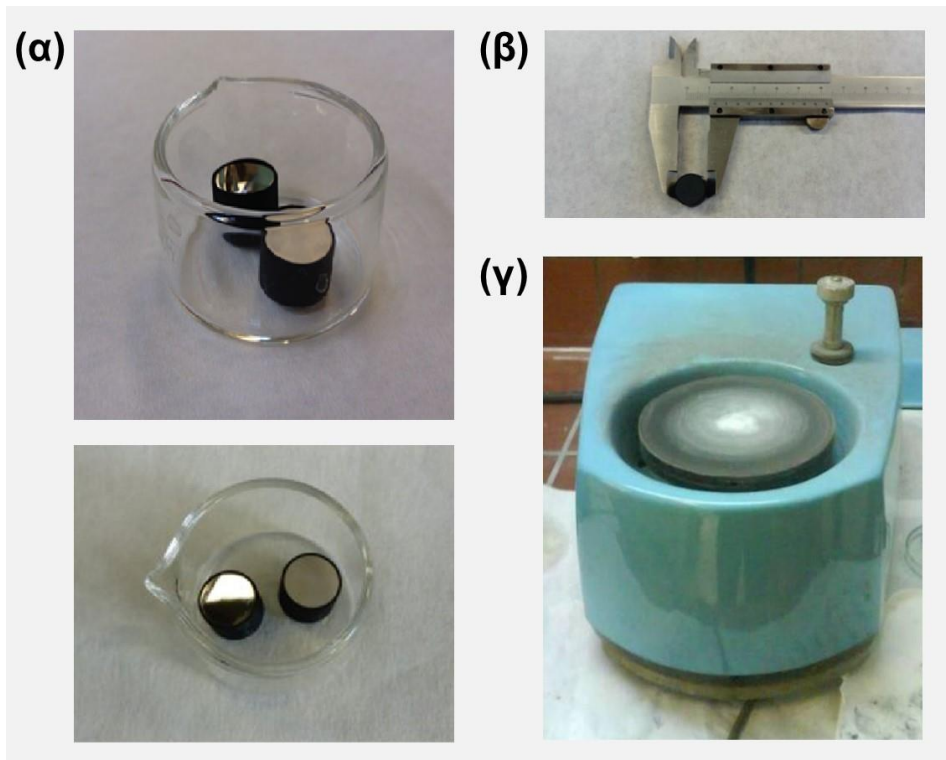
- Πλήρη απομάκρυνση υπολειμμάτων προηγούμενων κατεργασιών και λείανση με σμυριδόχαρτα σταδιακά μειούμενης τραχύτητας (650, 1200, 2000, 4000 grit).
- Περαιτέρω λείανση και στίλβωση σε περιστρεφόμενο τροχό με επιφάνεια “βελούδου” (polishing cloth Struers DP-Nap, 200 mm dia) με χρήση οξειδίου του αλουμινίου Al_2O_3 -σκόνη αλούμινας- (Alfa Aesar, Aluminum oxide, alpha-phase, 99.95% min -metals basis- 0.25-0.45 Micron APS Powder, S.A. 7.2-8.8 $m^2 \cdot g^{-1}$, CAS: 1344-28-1) ως λειαντικό μέσο, έως ότου εωσότου αποκτήσουν όψη “καθρέπτη”.
- Περιφερειακή μόνωση του υποστρώματος με κάλυψη της παράπλευρης (κυρτής) επιφάνειας του κυλίνδρου με θερμοσυστελλόμενο πλαστικό πολυολεφίνης. Ως άμεση συνέπεια, ηλεκτρικά αγωγή και ενεργή επιφάνεια για την πραγματοποίηση της απόθεσης παραμένει μόνο η εγκάρσια διατομή του δοκιμίου που υπολογίζεται ως ίση με 1.13 cm^2 ($A = \pi \cdot r^2 = 3.14 \cdot (0.6 \text{ cm})^2 = 1.13 \text{ cm}^2$), τιμή που θα χρησιμοποιηθεί για τον κυκλομετρικό υπολογισμό του πάχους των υμενίων βάσει της *Σχέσης 1.2.2*.
- Ενδεδειχτή καθαρισμό προς απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων πιθανών επιμολύνσεων μέσω (i) επιφανειακού καθαρισμού με ακετόνη και υπερκαθαρό νερό ($\geq 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) σε βαμβάκι, (ii) διαδοχικής εμβάπτισης σε α) διάλυμα αιθανόλης 10% v/v και β) υπερκαθαρό H_2O (κατά το ελάχιστο εις διπλούν) και έκπλυσης εντός λουτρού υπερήχων επί χρονικού διαστήματος 5 min.
- Χημικό επιφανειακό καθαρισμό προς απομάκρυνση του παθητικού στρώματος οξειδίων του τιτανίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του υποστρώματος, με εμβάπτιση του σε διάλυμα HF 10% v/v (Acros Organics, Hydrofluoric acid 48-51% HF,



Εικόνα Ι.3.1. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας παρασκευής και χαρακτηρισμού λεπτών ημιαγωγίμων υμενίων.

CAS: 7664-39-3) για χρονικό διάστημα 10s. Ακολουθεί έκπλυση με υπερκαθαρό H_2O εντός υπερήχων για 1 min προς καθαρισμό των υπολειμμάτων του οξέος.

Η επέκταση της χρήσης του τιτανίου σε διάφορους τομείς (βιομηχανία τροφίμων και (πετρο)χημικών, ηλεκτροπαραγωγή, ιατρική, αεροδιαστημική, αυτοκινητοβιομηχανία, υδρομεταλλουργία κ) έγκειται σε μεγάλο βαθμό στην εξαιρετική αντοχή του στη διάβρωση, η οποία προκύπτει από τον εύκολο και αυθόρμητο σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος διοξειδίου του τιτανίου στην επιφάνειά του, ακόμα και κατά την απλή έκθεσή του στον αέρα, που το καθιστά χημικά σταθερό σε διάφορα περιβάλλοντα (παθητική κατάσταση του τιτανίου, passive condition of titanium). Ωστόσο, το γεγονός αυτό αποτελεί περιοριστικό παράγοντα κατά τη χρήση του ως υπόστρωμα ανάπτυξης υλικών σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές³⁵, όπως η ηλεκτροαπόθεση ημιαγωγών, καθώς οδηγεί σε



Εικόνα 1.3.2. (α) Δοκίμια τιτανίου πριν από τον χημικό καθαρισμό με διάλυμα HF 10% v/v (λεία, ανακλαστική επιφάνεια, όψη “καθρέπτη”) και μετά από αυτόν (ματ ασημί-γκρι επιφάνεια). (β) Διαστάσεις δοκιμίου τιτανίου (επικαλυμμένο με λεπτό υμένιο ZnCdSe). (γ) Περιστρεφόμενος τροχός λείανσης/ στίλβωσης.

παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου και, άρα, εμποδίζει την διέλευση του ρεύματος και την ομαλή εξέλιξη της συνθετικής πορείας. Έτσι, το δυναμικό ισορροπίας αποκλίνει θετικά, σε βαθμό που εξαρτάται από το πάχος (~1.5-10 nm) και την ακριβή σύσταση/κρυστάλλωση του σχηματιζόμενου στρώματος TiO_x που με τη σειρά της σχετίζεται με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία, υγρασία). Στην γενική περίπτωση, το στρώμα TiO_x θεωρείται ότι αποτελείται από τρία υπόστρώματα: ένα εσωτερικό από TiO (επί του μεταλλικού Ti), ένα ενδιάμεσο από Ti_2O_3 και ένα εξωτερικό από TiO_2 (σε επαφή με το περιβάλλον)³⁶. Σε σχέση με το τελευταίο, οι κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 , αυτή του ανατάση που κατά κανόνα κυριαρχεί σε θερμοκρασία δωματίου και του ρουτιλίου που σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι περισσότερο αγωγίμες από το άμορφο, μη-στοιχειομετρικό TiO_2 .

Το καθαρό τιτάνιο είναι ιδιαίτερος δραστικό, οπότε η αντίδραση οξειδωσης είναι πολύ γρήγορη και η προκύπτουσα μεμβράνη TiO_x είναι ανθεκτική, καλά προσκολλημένη στο υπόστρωμα και τόσο προστατευτική ώστε να εμποδίζει την περαιτέρω οξειδωση του μετάλλου σε διάφορες περιστάσεις και μέσα. Ωστόσο, προσβάλλεται από ισχυρά, αναγωγικά οξέα, ιδιαίτερος όταν αυτά είναι πυκνά και θερμά. Τα ιόντα φθορίου φαίνεται να είναι τα μόνα που μπορούν να καταστρέψουν γρήγορα το στρώμα του παθητικού οξειδίου σε σχετικά αραιά υδατικά διαλύματα (>0.002 M) και χωρίς θέρμανση. Άλλα μέσα, όπως HCl, HBr, HNO_3 , H_2SO_4 ή οργανικά οξέα, απαιτούν κατά βάση εντονότερες συνθήκες, οι οποίες εγκυμονούν κινδύνους και, σε ορισμένες περιπτώσεις, ενδέχεται να προάγουν την παθητικοποίηση του τιτανίου, έναντι του επιθυμητού αποτελέσματος. Έτσι, διαλύματα φθορίου, όπως το υδατικό διάλυμα HF που χρησιμοποιείται εδώ, είναι ευρέως γνωστά ως διαβρωτικά μέσα του TiO_2 . Λειτουργούν μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό αρκετών ειδών όπως TiF_4 , TiF_2^- , TiF_3^- , Ti^{3+} , Ti^{4+} , TiF_6^{3-} , τα οποία φαίνεται να προκύπτουν τόσο από την απευθείας διάλυση του οξειδίου (πχ

$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{F}^- \rightarrow \text{Ti}_6^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$), όσο και από την προσβολή του εκτεθειμένου υποστρώματος τιτανίου, καθώς το HF διεισδύει κάτω από το πορώδες TiO_2 , προκαλώντας την περαιτέρω απόξεση του στρώματος. Τέλος, απουσία διαλυμένου οξυγόνου, ενδέχεται να παρατηρηθεί η εμφάνιση μίας ματ ασημί-γκρι επιφάνειας, λόγω του σχηματισμού υδριδίων του τιτανίου³⁷⁻³⁹.

Όλα τα στάδια της προετοιμασίας των υποστρωμάτων απαιτούν σε κάποιο βαθμό την εμπειρική εκτίμηση του ερευνητή, προκειμένου να διασφαλιστεί ότι η επιφάνειά τους είναι επαρκώς λεία και απαλλαγμένη από ανομοιομορφίες, εκδορές, ατέλειες και επιμολύνσεις που θα επηρεάσουν την ποιότητα, την κρυστάλλωση, την ομοιογένεια και την σύσταση (προώθηση επιλεκτικής απόθεσης Se^0) των λαμβανομένων αποθεμάτων.

I.3.2.2. Προετοιμασία πειραματικής διάταξης και ηλεκτρολυτικού λουτρού

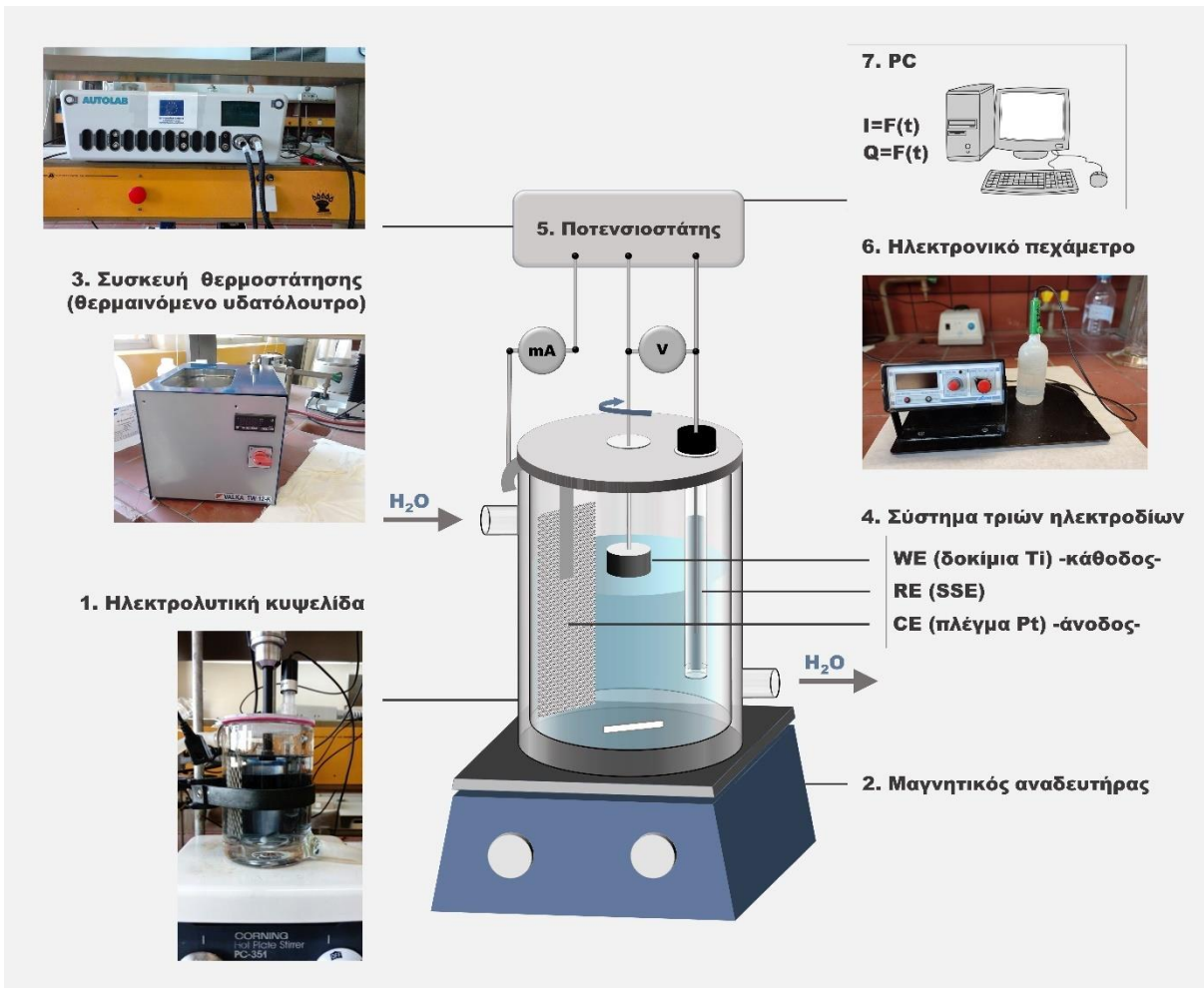
Η πειραματική διάταξη που αξιοποιείται για την ηλεκτρολυτική σύνθεση των ημιαγωγών δίνεται στην **Εικόνα I.3.3**, όπου σημειώνονται τα ακόλουθα βασικά μέρη της χρησιμοποιούμενης οργανολογίας:

1. Ηλεκτρολυτική κυψελίδα: πρόκειται για ένα κυλινδρικό, ανοιχτού τύπου ηλεκτροχημικό κελί μονού διαμερίσματος, κατασκευασμένο από γυαλί. Διαθέτει συνολική χωρητικότητα 300 mL και διπλά τοιχώματα με παροχές εισόδου-εξόδου για την διαβίβαση υγρού μέσου, ώστε να εξασφαλιστεί ο έλεγχος της θερμοκρασίας του λουτρού. Η κυψελίδα πωματίζεται, κατά το δυνατόν ερμητικά, προς αποφυγή/ περιορισμό της εξάτμισης του διαλύματος με καπάκι από Plexiglas, το οποίο διαθέτει κατάλληλες οπές για την προσαρμογή των ηλεκτροδίων (WE, CE, RE) κατά την διάρκεια της απόθεσης. Στην εξέλιξη της διατριβής υπήρξε η ανάγκη αντικατάστασής του, λόγω φθοράς, με καπάκι από σιλικόνη (προτιμήθηκε λόγω ευκολίας κατασκευής, πλαστικότητας και αντίστασης στην προσβολή από οξέα και άλλα διαβρωτικά αντιδραστήρια).

2. Μαγνητικός αναδευτήρας: διασφαλίζει την ομογενοποίηση του διαλύματος (σύσταση και θερμοκρασία) κατά τις περιόδους αναμονής, καθώς και στις (ελάχιστες) περιπτώσεις όπου στο λουτρό ενυπάρχουν αδιάλυτα/ αιωρούμενα σωματίδια. Στην τελευταία, ειδική, περίπτωση λαμβάνεται ιδιαίτερη μνεία προκειμένου η κίνηση του μαγνήτη να είναι η ελάχιστη δυνατή, ώστε να διασφαλιστεί η απουσία δίνης πλησίον του WE. Εν γένει, η χρήση ανάδευσης κατά την διάρκεια των ηλεκτροχημικών διεργασιών δεν κρίνεται απαραίτητη και δεν επιδιώκεται, δεδομένου ότι επηρεάζει την υδροδυναμική του συστήματος και η ομοιογένεια του λουτρού πρακτικά διασφαλίζεται από την περιστροφή του WE. Η ηλεκτρολυτική κυψελίδα στερεώνεται επί του μαγνητικού αναδευτήρα, που με τη σειρά του τοποθετείται επί τραπεζίδιου μεταβλητού ύψους, ώστε να δοθεί η δυνατότητα κάθετης κίνησης της διάταξης.

3. Συσσκευή θερμοστάτησης: χρησιμοποιείται θερμαινόμενο υδατόλουτρο με κυκλοφορητή και ψηφιακό θερμοστάτη (VALKA TW 12-K υδατόλουτρο 800W, 5-95 °C ± 0.5 °C). Η θερμοκρασία του απιονισμένου νερού, με το οποίο εφοδιάζεται, ρυθμίζεται στην κατάλληλη τιμή ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος (συνήθως 87-88 °C), προκειμένου να διασφαλιστεί ότι η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού διατηρείται σταθερή στους 85±1 °C καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος.

4. Σύστημα τριών ηλεκτροδίων: αποτελείται από (i) περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE) - κάθοδο δίσκου τιτανίου, το οποίο περιγράφεται αναλυτικά στην προηγούμενη παράγραφο (§I.3.2.1), (ii) αντίθετο ηλεκτρόδιο (counter electrode, CE) - άνοδο πλέγματος λευκόχρυσου Pt (ακριβέστερα, επιπλατινωμένου τιτανίου διαστάσεων 5x8 cm) και (iii) ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, RE) υδραργύρου/ θειικού υφυδραργύρου $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4$ κορεσμένο σε θειικά ιόντα (Saturated Sulfate Electrode, SSE) με δυναμικό +0.654V V vs. SHE σε θερμοκρασία δωματίου 25 °C (-0.59 V vs. SHE στους 85 °C) (Koslow Scientific Mercury Sulfate



Εικόνα 1.3.3. Βασικά μέρη πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιείται για την ηλεκτρολυτική σύνθεση ημιαγωγών.

Electrode K_2SO_4 5100P Series, tapered 12 mm borosilicate lab grade glass, banana jack lead wire plug). Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τις διατάξεις ηλεκτροδίων, τις λειτουργίες και τους ρόλους τους δίνονται στο **υποκεφάλαιο 1.2.1**. Ο ρυθμός περιστροφής (rotation rate, r.r.) του WE ορίζεται σταθερά στις 500 στροφές ανά λεπτό (rounds per minute, rpm).

5. Ποτενσιοστάτης/γαλβανοστάτης: πρόκειται για το αναλυτικό όργανο που εξυπηρετεί τον έλεγχο του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο αναφοράς και αποτελεί θεμελιώδη εξοπλισμό σε μία ηλεκτροχημική μελέτη. Χρησιμοποιείται τόσο για την διατήρηση σταθερής τάσης κατά την καθοδική ηλεκτροαπόθεση των λεπτών υμενίων, όσο και για την ελεγχόμενη μεταβολή του δυναμικού (σάρωση) κατά την διεξαγωγή πειραμάτων κυκλικής και γραμμικής βολταμετρίας (CV, LSV). Παρότι η ποτενσιοστατική απόθεση είναι η επιλεγμένη συνθετική μέθοδος για τους μελετώμενους ημιαγωγούς (**1.2.1**), το συγκεκριμένο όργανο (Metrohm Autolab PGSTAT302N MBA potentiostat/galvanostat) δύναται να λειτουργήσει και ως γαλβανοστάτης ή γεννήτρια παλμών για την εφαρμογή μεταβαλλόμενου ρεύματος, εάν αυτό απαιτηθεί. Για τον σκοπό αυτό, οι σύγχρονοι ποτενσιοστάτες διαθέτουν περίπλοκα εσωτερικά κυκλώματα, η περιγραφή των οποίων ξεφεύγει από το πλαίσιο της εργασίας. Εξωτερικά καλώδια συνδέουν τον ποτενσιοστάτη με τα ηλεκτρόδια του κελιού μέσω κατάλληλων απολήξεων και λογισμικό πρόγραμμα (NOVA Metrohm Autolab software) επιτρέπει την επιλογή των απαιτούμενων πειραματικών συνθηκών (δυναμικό απόθεσης, διάρκεια εφαρμογής, ρυθμός μεταβολής δυναμικού κ.λπ.), καθώς και την άμεση

παρακολούθηση / καταγραφή χρήσιμων παραμέτρων στην οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή. (Σημείωση: στην συγκεκριμένη εργασία δεν είναι διαθέσιμος ο απαιτούμενος εξοπλισμός που θα επέτρεπε την πειραματική μέτρηση παραγόντων όπως το διερχόμενο φορτίο Q και οι αντίστοιχες τιμές που λαμβάνονται και παρουσιάζονται στη συνέχεια αποτελούν αυτόματες υπολογιστικές εκτιμήσεις μέσω του προγράμματος.)

6. Ηλεκτρονικό πεχάμετρο: χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού (ΞΕΝΟΝ PH127 με ηλεκτρόδιο Ag/AgCl). Αυτό διαμορφώνεται στην επιθυμητή τιμή (pH 2.2 ή 3.0, αναλόγως της σύστασης του λουτρού) με στάγδην προσθήκη αραιού διαλύματος θειικού οξέος (CHEM-LAB, Sulfuric acid, 1.0 N Standardized Solution), έπειτα από την σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 85 °C.

7. Ηλεκτρονικός υπολογιστής (PC). Όπως ήδη αναφέρθηκε, χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του ποτενσιοστάτη, την καταγραφή, παρακολούθηση και συλλογή πειραματικών δεδομένων.

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι υδατικό και προκύπτει από την διάλυση αλάτων και οξέων (ή των αντίστοιχων οξειδίων τους) σε υπερκαθαρό νερό, τα οποία αποτελούν κατάλληλες πηγές ηλεκτρενεργών μορφών καδμίου (Acros Organics, Cadmium Sulfate 8/3-hydrate 98.0-102.0%, FW: 769.51 και Chem-Lab 99+%, FW: 769.54, CAS: 7790-84-3), ψευδαργύρου (Alfa Aesar, Zinc sulfate heptahydrate 99.0-103.0%, CAS: 7446-20-0, FW: 287.54), σεληνίου (Acros Organics, Selenious acid 98%, CAS: 7783-00-8, FW: 128.97) και τελλουρίου [Alfa Aesar, Tellurium(IV) oxide, 99.9995% -metals basis-, CAS: 7446-07-3, FW: 159.60]. Το τελευταίο αντλείται από σύστημα καθαρισμού νερού Easy Pure Barnstead RF, εφόσον η ειδική αντίστασή του υπερβαίνει τα 18.0 MΩ·cm (συνηθέστερα 18.2 MΩ·cm) ως μέτρο διασφάλισης της ποιότητάς του. Στην κυψελίδα τοποθετούνται 250 mL διαλύματος που εμπεριέχει τις κατάλληλες συγκεντρώσεις από τα ανωτέρω αντιδραστήρια (βλ. **Πίνακα I.2.3** και **I.3.1**) και από αυτό εξάγονται συνολικά έως τρία αποθέματα προτού θεωρηθεί ότι έχει επέλθει “εξάντληση” του λουτρού και δεν ενδείκνυται να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω, οπότε αντικαθίσταται με νέο.

I.3.2.3. Καθοδική ηλεκτροαπόθεση ανόργανων λεπτών υμενίων

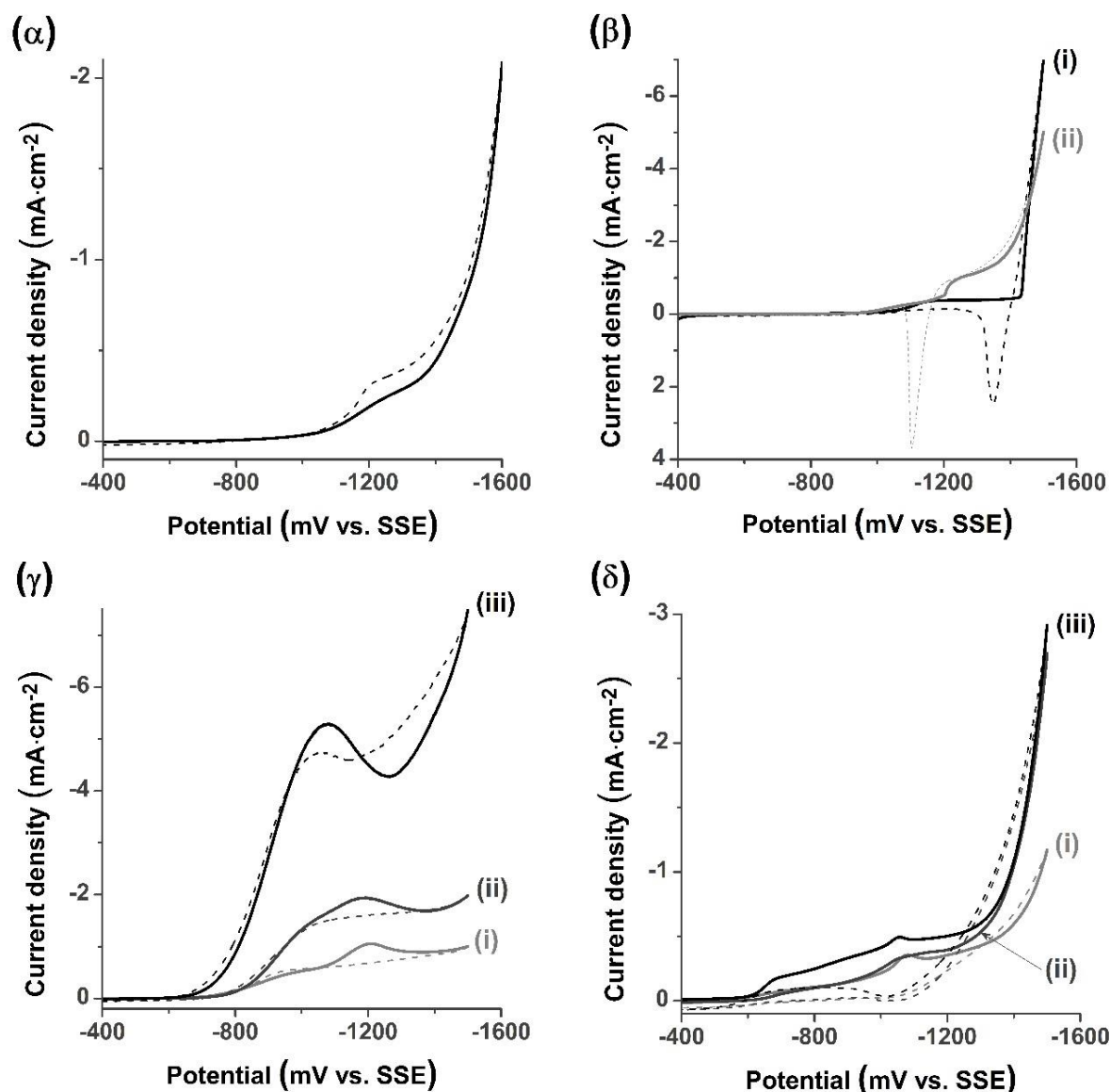
Η παρασκευή των λεπτών ημιαγωγικών υμενίων CdSe, ZnSe, ZnCdSe και ZnCdTeSe πραγματοποιείται μέσω καθοδικής συναπόθεσης των ανάλογων κάθε φορά στοιχείων από ηλεκτρολυτικό διάλυμα των πρόδρομων ειδών τους (Cd^{2+} , Zn^{2+} , H_2SeO_3 , HTeO_2^+). Ο μηχανισμός σχηματισμού των ημιαγωγών και οι βασικοί κανόνες που διέπουν την ηλεκτροχημική τους σύνθεση, οι διαφορετικές ενυπάρχουσες μορφές Se(IV)/Se(II) και Te(IV)/Te(II) εντός υδατικών διαλυμάτων και οι πιθανές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις δίνονται στο **υποκεφάλαιο I.2.1** και τον **Πίνακα I.2.3**. Σημειώνεται ότι ενώ το H_2SeO_3 είναι επαρκώς ευδιάλυτο στο νερό για τη σύνθεση των επιθυμητών διαλυμάτων, το ίδιο δεν ισχύει στην περίπτωση του TeO_2 . Επομένως, για το σχηματισμό των λουτρών απόθεσης ακολουθούνται συνήθως δύο μεθοδολογίες: είτε κόκκοι του οξειδίου προστίθενται σε επαρκή ποσότητα ώστε το διάλυμα να θεωρείται κορεσμένο σε HTeO_2^+ (διατηρείται υπό συνεχή ομαλή ανάδευση)^{11,14,40}, είτε το TeO_2 διαλύεται με την βοήθεια πυκνού θειικού οξέος^{41,42} και κατάλληλη ποσότητα του παραγόμενου διαλύματος τοποθετείται εντός της κυψελίδας για να προκύψει η επιθυμητή συγκέντρωση. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η δεύτερη μεθοδολογία, προκειμένου να είναι δυνατή η μεταβολή της συγκέντρωσης του HTeO_2^+ στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και να μελετηθεί η δυνατότητα ενσωμάτωσης του τελλουρίου σε ημιαγωγούς της μορφής $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y}$.

Όπως έχει προαναφερθεί, το εύρος των δυναμικών απόθεσης του επιθυμητού ημιαγωγού από λουτρό δεδομένης σύστασης προσδιορίζεται βολταμετρικά. Στις περιπτώσεις όπου διερευνάται η μεταβολή των συγκεντρώσεων των ηλεκτρενεργών ειδών εντός του ηλεκτρολύτη ή άλλων παραγόντων (πχ τροποποίηση υποστρώματος, προσθήκη οργανικών ενώσεων στο διάλυμα κ.λπ.) πραγματοποιείται

επαναπροσδιορισμός/επιβεβαίωση της περιοχής δυναμικών συναπτόθεσης, με εκ νέου καταγραφή των διαγραμμάτων κυκλικής βολταμετρίας στις διαφοροποιημένες συνθήκες. Η ταχύτητα σάρωσης (scanning rate, *s.r.*) και το βήμα μεταβολής του δυναμικού (step potential, *s.p.*) διατηρούνται σταθερά σε όλες τις περιπτώσεις στα $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ και 0.5 mV , αντίστοιχα. Η ταχύτητα σάρωσης ορίζεται σε αυτή τη, σχετικά χαμηλή, τιμή προκειμένου να διασφαλιστεί η αποκατάσταση ισορροπίας των ειδών πλησίον του WE υπό τις επιβαλλόμενες δυναμικές συνθήκες τάσης και να περιοριστεί το ενδεχόμενο μετατόπισης των παρατηρούμενων οξειδοαναγωγικών φαινομένων σε αρνητικότερα δυναμικά (κάτι το οποίο είναι πιθανό σε μεγάλες ταχύτητες). Τα δεδομένα δεν διορθώνονται αναφορικά με την ωμική πτώση τάσης (ohmic drop). Στην **Εικόνα 1.3.4**, παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα που αντιστοιχούν σε “τυφλό” (“blank”) διάλυμα ουδέτερου ηλεκτρολύτη και σε μονομερή λουτρά για κάθε ένα από τα επιμέρους ενεργά χημικά είδη που συνεισφέρουν στον ηλεκτροχημικό σχηματισμό των ημιαγωγών σε τυπικές συγκεντρώσεις [Se(IV), Te(IV), Cd(II) ή Zn(II)].

Οι καμπύλες αυτές αποτελούν χρήσιμα προκαταρκτικά πειραματικά δεδομένα για την μετέπειτα απόθεση των ανάλογων υμενίων, από τα οποία εξάγονται τα εξής βασικά συμπεράσματα:

- (i) Η καμπύλη που λαμβάνεται στο “τυφλό” διάλυμα [**1.3.4(α)**] τοποθετεί την έναρξη παραγωγής μοριακού υδρογόνου στην κάθοδο ($2\text{H}^++2\text{e}^-\rightarrow\text{H}_2\uparrow$) περί τα -0.85 V vs. SSE στο όξινο περιβάλλον του λουτρού. Ωστόσο, η πυκνότητα του ρεύματος φαίνεται να αυξάνεται υπολογίσιμα μόνο σε τιμές δυναμικού αρνητικότερες των -1.1 V vs. SSE και η έκλυση υδρογόνου επί του WE να γίνεται σημαντική καθοδικότερα των -1.4 V vs. SSE . Είναι γνωστό ότι η αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου παρατηρείται σε τιμές δυναμικού θετικότερες του ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Potential, OCP), δηλαδή των 0.0 V vs. SSE , οπότε δεν επιδρά στην διεργασία ηλεκτροχημικής σύνθεσης των ημιαγωγών. Ως συνέπεια, το εύρος δυναμικών όπου μπορεί να γίνει αξιοποίηση των δισκίων Ti ως ηλεκτρόδια εργασίας περιορίζεται, στην πράξη, μεταξύ 0.0 και -1.5 V vs. SSE . Υπενθυμίζεται ότι στην άνοδο λαμβάνει χώρα η οξειδωση του νερού με συνακόλουθη έκλυση μοριακού οξυγόνου ($2\text{H}_2\text{O}\rightarrow 4\text{H}^++4\text{e}^++\text{O}_2\uparrow$).
- (ii) Για τα λουτρά μεταλλικών ιόντων Cd^{2+} και Zn^{2+} λαμβάνονται τυπικές καμπύλες πόλωσης [**1.3.4(β)**] με το καθοδικό ρεύμα να αυξάνεται σημαντικά έπειτα από τα -1.1 V vs. SSE και -1.4 V vs. SSE , αντίστοιχα, λόγω αναγωγής των ανάλογων ειδών.
- (iii) Στην περίπτωση των μονομερών λουτρών χαλκογόνων [**1.3.4(δ)&1.3.4(γ)**] το καθοδικό ρεύμα εκκινεί περί τα -0.6 V vs. SSE για το Te(IV) και εντός του διαστήματος -0.6 με -0.7 V vs. SSE για το Se(IV), σε ακριβή τιμή που σχετίζεται από την συγκέντρωση H_2SeO_3 στο διάλυμα [μεγαλύτερο εύρος μεταβολής στα υπό εξέταση λουτρά συγκριτικά με το Te(IV)]. Η βολταμετρική συμπεριφορά των διαλυμάτων που εμπριέχουν σεληνιο είναι εν γένει περίπλοκη, λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας πολλαπλών ηλεκτρενεργών μορφών (H_2SeO_3 , HSeO_3^- , SeO_3^{2-} , H_2Se , HSe^- , Se^{2-}) των οξειδωτικών καταστάσεων Se(II) και Se(IV) σε αναλογίες που εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες. Η πλήρης αποσαφήνιση του βολταμογραφήματος με απόδοση των επιμέρους κορυφών και πλατό στην οξειδοαναγωγή διακριτών ειδών Se(IV)/Se(II)/Se(0) απαιτεί συστηματική μελέτη που εδώ δεν κρίνεται απαραίτητη. Θεωρείται ότι, σε θερμοκρασία 25° C και $\text{pH } 2.2$, τα H_2SeO_3 και HSeO_3^- αποτελούν περίπου το 65% και 35% του ενυπάρχοντος Se(IV), αντίστοιχα, ενώ στους 85° C το HSeO_3^- αποτελεί το περίπου 60% αυτού, βάσει πειραματικών υπολογισμών. Και στις δύο περιπτώσεις αναγνωρίζεται η παρουσία μικρής ποσότητας SeO_3^{2-} που συνήθως αγνοείται. Ως πρόδρομη μορφή του Te(0) θεωρείται το πρωτονιωμένο οξείδιο HTeO_2^+ . Επομένως, στην πράξη λαμβάνονται υπόψιν οι αντιδράσεις **1.2.8**, **1.2.9** και **1.2.10** του **Πίνακα 1.2.3**.



Εικόνα 1.3.4. Καμπύλες πόλωσης (*s.r.* $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Τι (1.13 cm^2 , 500 rpm) σε επαφή με (α) “τυφλό” (“blank”) διάλυμα ουδέτερου ηλεκτρολύτη (K_2SO_4 0.2 M), (β) μονομερή διαλύματα μεταλλικών ιόντων Cd(II) και Zn(II) (i. ZnSO_4 0.2 M , ii. CdSO_4 0.2 mM), (γ) μονομερή διαλύματα πρόδρομου Se(IV) (i. H_2SeO_3 0.2 mM , K_2SO_4 0.2 M , ii. H_2SeO_3 0.5 mM , K_2SO_4 0.2 M , iii. H_2SeO_3 2 mM , K_2SO_4 0.2 M) και (δ) μονομερή διαλύματα πρόδρομου Te(IV) (i. TeO_2 0.1 mM , K_2SO_4 0.2 M , ii. TeO_2 0.2 mM , K_2SO_4 0.2 M , iii. TeO_2 0.4 mM , K_2SO_4 0.2 M). Σε όλες τις περιπτώσεις η θερμοκρασία του λουτρού είναι 85°C και το pH έχει ρυθμιστεί την τιμή 2.2. Με συμπαγή γραμμή υποδεικνύονται τα αποτελέσματα της καθοδικής σάρωσης, ενώ με διακεκομμένη αυτά της ανοδικής σάρωσης.

(iv) Τα πειραματικά δεδομένα επιβεβαιώνουν πλήρως τα βιβλιογραφικά, αναφορικά με την μορφή των καμπυλών πόλωσης και τα αναμενόμενα δυναμικά αναγωγής των ηλεκτρνεργών ειδών των εξεταζόμενων λουτρών [Se(IV) , Te(IV) , Cd(II) , Zn(II) και H^+]. Σημειώνεται ότι η παθητικότητα που χαρακτηρίζει την επιφάνεια των υποστρωμάτων Τι (§1.3.2.1) τα καθιστά, ακόμη και κατόπιν της κατεργασίας με HF, αργά και μη-αναστρέψιμα ηλεκτρόδια, που εισάγουν ένα αξιόλογο παράγοντα υπερδυναμικού στις ηλεκτροχημικές διεργασίες. Κατά συνέπεια, τα δυναμικά αναγωγής όλων των

προαναφερθέντων ηλεκτρενεργών ειδών παρουσιάζονται σημαντικά μετατοπισμένα προς αρνητικότερες τιμές σε σχέση με τις θεωρητικά προβλεπόμενες^{4,12}.

Δεδομένης της απουσίας ηλεκτροχημικών διεργασιών και υπολογίσιμου καθοδικού ρεύματος σε δυναμικά ανοδικότερα των -0.6 ή -0.7 V vs. SSE (αναλόγως του διαλύματος), η βολταμετρική συμπεριφορά των λουτρών απόθεσης διερευνάται με απαρχή τις τιμές αυτές. Συνήθως, ως δυναμικό αναστροφής της κατεύθυνσης σάρωσης στα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας ορίζονται τα -1.3 V vs. SSE για διαλύματα που περιέχουν ως μεταλλικά ιόντα αποκλειστικά Cd(II) ή τα -1.5 V vs. SSE για διαλύματα που εμπιριέχουν αποκλειστικά Zn(II) ή συνδυασμό Cd(II) και Zn(II). Έπειτα από τα όρια αυτά ο σχηματισμός του ημιαγωγού παρεμποδίζεται από την άφθονη απόθεση μεταλλικού Cd⁰ ή/και Zn⁰. Επειδή σκοπός εφαρμογής της συγκεκριμένης τεχνικής είναι η αναγνώριση του εύρους δυναμικών συναπόθεσης των επιθυμητών στοιχείων από τα εξεταζόμενα λουτρά (και όχι η εξαντλητική μελέτη της θερμοδυναμικής ή της κινητικής των αντίστοιχων συστημάτων) στη συνέχεια παρατίθενται αποκλειστικά τα αποτελέσματα της καθοδικής σάρωσης στο εύρος δυναμικών εντός του οποίου λαμβάνονται αξιοποιήσιμες πληροφορίες. Η παρουσίαση αυτή εξυπηρετεί σκοπούς σύγκρισης και ευκρίνειας και επιλέγεται υπό την προϋπόθεση ότι οι καμπύλες ανοδικής σάρωσης δεν υποδηλώνουν αποκλίσεις από την αναμενόμενη συμπεριφορά^{4,7,12,43-45}.

Έτσι, λεπτά υμένια των ημιαγωγών λαμβάνονται σε τρία ή και περισσότερα επιλεγμένα δυναμικά που είναι αντιπροσωπευτικά του εύρους των τιμών τάσης στο οποίο παρατηρείται η εμφάνιση του χαρακτηριστικού πλατό οριακού ρεύματος. Πρόκειται για την περιοχή δυναμικών όπου η πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος διατηρείται πρακτικά σταθερή και η μεταφορά μάζας προς το ηλεκτρόδιο εργασίας ελέγχεται από την διάχυση των ειδών χαλκογόνου, όντας ανεξάρτητη της επιβαλλόμενης πόλωσης. Εντός αυτής της επίπεδης περιοχής, που αναγνωρίζεται από τις αντίστοιχες καμπύλες σάρωσης δυναμικού της ακόλουθης **§1.3.3.1.1**, είναι δυνατός ο σχηματισμός ημιαγωγών που είναι, ως επί των πλείστον, συνεκτικοί και με καλά καθορισμένη στοιχειομετρία. Ο βαθμός κατά τον οποίο ο στόχος αυτός όντως επιτυγχάνεται εξαρτάται από τη φύση του αποθέματος και ενδέχεται να διαφέρει από ημιαγωγό σε ημιαγωγό (CdSe, ZnSe, ZnCdSe ή ZnCdTeSe), όπως αναλύεται στη συνέχεια.

Η διάρκεια της απόθεσης επιλέγεται συναρτήσει της φύσης του ημιαγωγού και του εφαρμοζόμενου κάθε φορά δυναμικού, ούτως ώστε να διασφαλίζεται η παραλαβή υμενίων με τυπικό πάχος από 1 έως $5 \mu\text{m}$ επί της επιφάνειας του WE (1.13 cm^2). Αυτό υπολογίζεται από τον νόμο του Faraday (**Σχ. 1.2.2**) και τα δεδομένα του **Πίνακα 1.1.4** για τους διμερείς ημιαγωγούς, βάσει του συνολικού διερχόμενου φορτίου Q κατά την ηλεκτρόλυση (υπολογίζεται αυτόματα από το λογισμικό του ποτενσιοστάτη σύμφωνα με την ένταση ρεύματος και το χρόνο απόθεσης). Κατά συνέπεια, η διέλευση φορτίου παρακολουθείται στη διάρκεια της κάθε απόθεσης και οι συνθήκες έχουν προσαρμοστεί ώστε κατά κανόνα να ισχύει $2.5 \leq Q \leq 8.5$ (μέσος όρος ~ 6 C, 2.5 - $3.5 \mu\text{m}$). Τονίζεται ότι οι υπολογισμοί Q και h δεν είναι ακριβείς, ιδιαιτέρως στην περίπτωση των μικτών συστημάτων, όπου οι ηλεκτροχημικές διεργασίες είναι πολύπλοκες και τα δείγματα ενδέχεται να αποτελούνται από πολλές διαφορετικές φάσεις, κατ' επέκταση δεν μπορεί να είναι γνωστή η πραγματική πυκνότητα του σχηματιζόμενου ημιαγωγού. Επίσης, "απώλειες" φορτίου λόγω μη ελεγχόμενων παράπλευρων αντιδράσεων (όπως η αναγωγή υδρογόνου) είναι πιθανές, οπότε ενδέχεται το πραγματικό πάχος των υμενίων να είναι κατά τι μικρότερο του θεωρητικού. Έτσι, θεωρήθηκε ορθότερη η διατήρηση του χρόνου απόθεσης και όχι του διερχόμενου φορτίου ως σταθερό παράγοντα κατά την ηλεκτροαπόθεση και η παράθεση ενός εύρους πάχους (h_{min} - h_{max}) για τους τριμερείς και τετραμερείς ημιαγωγούς, που αντιστοιχεί στα ακραία όρια που τίθενται από τους ανάλογους δυαδικούς ημιαγωγούς (h_{ZnSe} - h_{CdSe} στην περίπτωση του ZnCdSe και h_{ZnSe} - h_{CdTe} στην περίπτωση του ZnCdTeSe).

Είναι γνωστό το γεγονός ότι το πάχος ενός υμενίου συνδέεται στενά με τις οπτικές και οπτοηλεκτρονικές του ιδιότητες. Εν γένει, η επίτευξη βέλτιστης απορρόφησης ορατού

φωτός από λεπτά ημιαγώγιμα υμένια είναι πολύπλοκη, δεδομένου ότι η ικανότητα του υλικού να παγιδεύει αποτελεσματικά την ακτινοβολία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που σχετίζονται με τη φύση του, το ύψος και το είδος του διακένου του (άμεσο ή έμμεσο), την κρυστάλλωση (άμορφο, μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό) και το μέγεθος των κόκκων του, την παράλληλη εκδήλωση άλλων οπτικών φαινομένων (πχ επιφανειακή σκέδαση), την ύπαρξη προσμίξεων/ατελειών και την ομοιομορφία κατανομής τους, τις πειραματικές συνθήκες κ.ά. Από τη μία μεριά, ένα ελάχιστο πάχος υλικού απαιτείται προκειμένου να καθίσταται δυνατή η βέλτιστη απορρόφηση της εισερχόμενης ακτινοβολίας και ο επιτυχής σχηματισμός της στιβάδας φορτίου χώρου που θα επιτρέψει των διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορέων. Από την άλλη, κατόπιν ενός ορίου ανάπτυξης κι έπειτα, είναι πιθανό να υπεισέρχονται παράμετροι που οδηγούν στη μείωση του χρόνου ζωής των φορέων και, άρα, της απόδοσης φωτομετατροπής.

Στις περιπτώσεις που εξετάζονται εδώ, δηλαδή πολυκρυσταλλικών υμενίων χαλκογενιδίων, το φαινόμενο της πτώσης της απόδοσης με την υπέρμετρη αύξηση του πάχους, συνδέεται κυρίως με δύο παράγοντες: i. με την άνοδο της πιθανότητας ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων-οπών στα περατωτικά όρια των κόκκων, καθώς αυτά κινούνται διαμέσου της μάζας του ημιαγωγού, που οδηγεί σε μειωμένη αποτελεσματικότητα συλλογής φορέων στα ηλεκτρόδια και χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης, και ii. με την αύξηση της τραχύτητας στην επιφάνεια, που συνεπάγεται ενίσχυση των φαινομένων σκέδασης και διασποράς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, σε βάρος της απορρόφησης. Το φαινόμενο της επανασύνδεσης e^-h^+ σχετίζεται με το μέγεθος των κόκκων του ημιαγωγού και ευνοείται σε μικροκρυσταλλικά υλικά, όπου το πλήθος των περατωτικών ορίων είναι μεγάλο. Αυξάνοντας τις οδούς ανασυνδυασμού, το μικρότερο μέγεθος κόκκων οδηγεί σε μείωση της αντίστασης της ζώνης εξάντλησης και διευκόλυνση της διόδου ρεύματος κατά μήκος αυτής, με αρνητικές συνέπειες στο φωτοδυναμικό και κατ' επέκταση στις λαμβανόμενες τιμές τάσης ανοιχτού κυκλώματος και συντελεστή πλήρωσης ⁴⁶.

Εν γένει, τα μεταλλικά χαλκογονίδια αναφέρονται ως εξαιρετικοί απορροφητές για εφαρμογές φωτοβολταϊκών κελιών με ικανότητα εκμετάλλευσης μεγάλου αριθμού φωτονίων από την ηλιακή ακτινοβολία. Το βέλτιστο πάχος λεπτών υμενίων τους για αποτελεσματικότερη απορρόφηση φωτός τοποθετείται από τους περισσότερους ερευνητές, βάσει πειραματικών και θεωρητικών υπολογισμών, εντός του εύρους των 1-5 μm , όταν χρησιμοποιούνται ως στρώματα απορρόφησης ή μικρότερο (0.1-0.5 μm) όταν χρησιμοποιούνται ως στρώματα παραθύρου. Ακόμη, το μήκος της στιβάδας φορτίου θεωρείται $<1 \mu\text{m}$, οπότε δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα στο σχεδιασμό ⁴⁷⁻⁴⁹. Με την εξέλιξη των μεθόδων παρασκευής και τη βελτιστοποίηση των τελικών ιδιοτήτων των υλικών τα τελευταία χρόνια, καταγράφεται τάση μείωσης του προτεινόμενου πάχους και, εν γένει, θεωρείται ότι ένας ημιαγωγός II-VI πάχους περίπου 2 μm είναι ικανός για να απορροφήσει το 90-99% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ενέργεια φωτονίων υψηλότερη από εκείνη του ενεργειακού του διακένου. Συγκεκριμένα για το CdTe υπάρχουν αρκετές πειραματικές ενδείξεις ότι πάχος $\sim 1 \mu\text{m}$ είναι επαρκές για να επιτευχθεί αξιοπρεπής απόδοση, τιμή αρκετά μικρότερη της συνήθους σε ηλιακά κελιά CdTe (5-10 μm), αλλά και σε συμβατικές κυψέλες κρυσταλλικού πυριτίου (10-200 μm) ^{48,50-57}.

Εν κατακλείδι, η επιλογή των προαναφερθέντων ορίων πάχους (1-5 μm) θεωρείται ότι διασφαλίζει μία ισορροπία σχετικά με τα ανωτέρω φαινόμενα, επιτρέποντας την παραλαβή αποδοτικότερων ημιαγωγών.

Στον ακόλουθο **Πίνακα 1.3.1** συγκεντρώνονται βασικά δεδομένα (συνθήκες ηλεκτροχημικής παρασκευής, ενεργειακό διάκενο, συντελεστές φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης και πλήρωσης, γραμμομοριακά κλάσματα x και y) για τα πλέον χαρακτηριστικά ανόργανα δείγματα που μελετήθηκαν στα πλαίσια της διατριβής και παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια.

Πίνακας 1.3.1. Συγκεντρωτικός πίνακας βασικών δεδομένων των παρουσιαζόμενων δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων της γενικής μορφής (Zn,Cd)(Te,Se).

	Ημ/γός	[ZnSO ₄] (M)	[CdSO ₄] (M)	[H ₂ SeO ₃] (mM)	[TeO ₂] (mM)	Πρόσθετο	V _{απόθωσης} (V vs.SSE)	h (μm)	x	y	E _g (eV)	η (%)	Δη	FF
I.1	CdSe	-	0.2	2.0	-	-	-0.90	3.9	0	0	1.69	0.340	-	0.320
I.2	CdSe	-	0.2	2.0	-	-	-1.00	4.2	0	0	1.66	0.556	-	0.390
I.3	CdSe	-	0.2	2.0	-	-	-1.10	4.2	0	0	1.67	0.494	-	0.334
I.4	ZnSe	0.2	-	0.5	-	-	-1.10	1.7	1	0	1.87	-	-	-
I.5	ZnSe	0.2	-	0.5	-	-	-1.20	2.2	1	0	1.88	-	-	-
I.6	ZnSe	0.2	-	0.5	-	-	-1.30	2.8	1	0	1.86	-	-	-
I.7	ZnCdSe	0.2	0.1x10 ⁻³	0.1	-	-	-1.10	1.5-1.8	0.22	0	1.80	0.310	-	0.340
I.8	ZnCdSe	0.2	0.25x10 ⁻³	0.25	-	-	-1.10	2.1-2.5	0.18	0	1.71	0.403	-	0.396
I.9	ZnCdSe	0.2	0.5x10 ⁻³	0.5	-	-	-1.10	2.2-2.6	0.16	0	1.65	0.425	-	0.290
I.10	ZnCdSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	-	-	-1.00	1.1-1.3	0.13	0	1.58	0.414	-	0.279
I.11	ZnCdSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	-	-	-1.10	2.9-3.6	0.19	0	1.73	0.403	-	0.353
I.12	ZnCdSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	-	-	-1.15	2.3-2.9	0.20	0	1.78	0.348	-	0.385
I.13	ZnCdSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	-	-	-1.20	3.0-3.8	0.21	0	1.81	0.368	-	0.398
I.14	ZnCdSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	-	-	-1.25	2.5-3.1	0.26	0	1.92	0.355	-	0.398
I.15	ZnCdSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	-	-	-1.30	3.5-4.3	0.39	0	2.19	0.305	-	0.351
I.16	ZnCdSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	-	-	-1.35	1.1-1.3	0.47	0	2.90	0.192	-	0.330
I.17	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.1	-	-1.10	3.1-4.7	0.30	0.04	1.65	0.379	-	0.227
I.18	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.1	-	-1.20	3.3-4.9	0.30	0.03	1.71	0.434	-	0.296
I.19	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.2	-	-1.10	2.3-3.4	0.24	0.06	1.63	0.417	-	0.231
I.20	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.2	-	-1.20	2.0-2.9	0.24	0.04	1.70	0.382	-	0.318
I.21	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.4	-	-1.00	2.2-3.2	0.00	0.12	1.47	0.284	-	0.037
I.22	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.4	-	-1.05	2.6-3.8	0.18	0.06	1.59	0.284	-	0.165
I.23	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.4	-	-1.10	2.7-4.0	0.26	0.17	1.47	0.347	-	0.111
I.24	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.4	-	-1.15	2.3-3.4	0.32	0.08	1.63	0.291	-	0.108
I.25	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.4	-	-1.20	2.1-3.1	0.27	0.14	1.63	0.299	-	0.164

(Πίνακας Ι.3.1 συνέχεια)

I.26	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.4	-	-1.25	3.0-4.5	0.25	0.05	1.79	0.305	-	0.030
I.27	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.4	-	-1.30	2.4-3.5	0.27	0.15	2.10	0.680	-	0.086
I.28	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.6	-	-1.10	2.1-3.1	0.19	0.13	1.47	0.571	-	0.035
I.29	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.6	-	-1.20	2.2-3.2	0.20	0.20	1.48	0.268	-	0.150
I.30	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.8	-	-1.10	2.8-4.2	0.07	0.33	1.40	-	-	-
I.31	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.8	-	-1.20	2.9-4.3	0.13	0.29	1.55	0.609	-	0.037
I.32	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	1.6	-	-1.10	2.1-3.1	0.27	0.36	1.51	-	-	-
I.33	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	1.6	-	-1.20	2.5-3.8	0.15	0.37	1.52	-	-	-
I.34	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.1	H ₃ Cit&Na ₃ Cit	-1.20	1.4-2.1	0.25	0.05	1.90	0.364	+23%	0.255
I.35	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.2	H ₃ Cit&Na ₃ Cit	-1.20	1.9-2.9	0.30	0.06	1.96	0.383	+20%	0.342
I.36	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.4	H ₃ Cit&Na ₃ Cit	-1.20	2.8-4.2	0.29	0.13	1.73	0.206	+26%	0.263
I.37	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.6	H ₃ Cit&Na ₃ Cit	-1.20	2.4-3.6	0.20	0.16	1.62	0.169	+13%	0.297
I.38	CdSe	-	0.2	2.0	-	Na ₂ C ₂ O ₄	-1.00	2.0	0	0	1.70	0.915	+65%	0.346
I.39	ZnCdSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	-	Na ₂ C ₂ O ₄	-1.20	2.3-2.8	0.24	0	1.77	0.729	+98%	0.332
I.40	ZnCdTeSe	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.4	Na ₂ C ₂ O ₄	-1.20	2.8-4.2	0.30	0.18	1.53	0.318	+94%	0.352

1.3.2.4. Χαρακτηρισμός αποθεμάτων

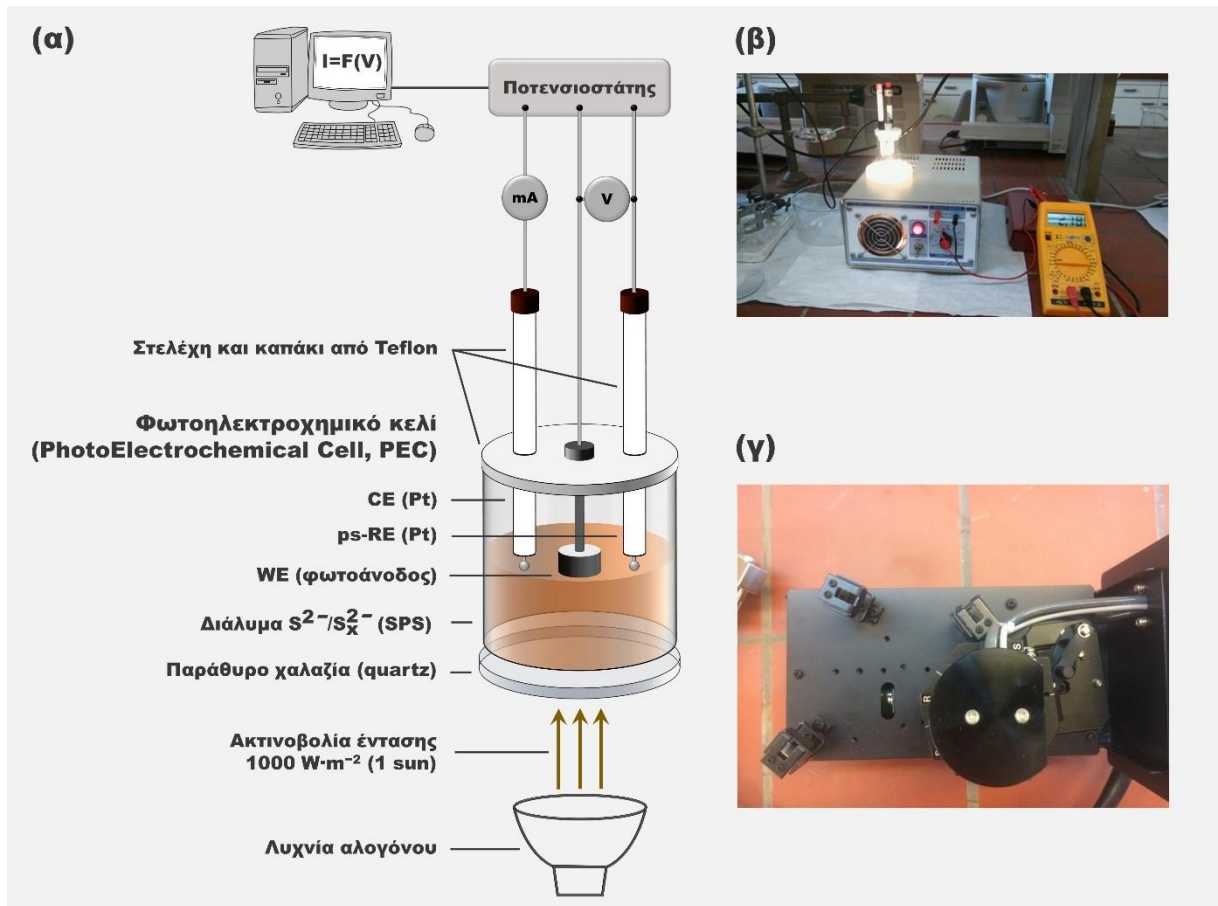
Τα λαμβανόμενα αποθέματα μελετώνται αναφορικά με τη μικροδομή μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ (Bruker AXS D8 Advance με πηγή Cu K_{α} , βλ. **υποκεφάλαιο 1.2.4**) σε εύρος γωνιών 2θ 15-55° με ταχύτητα σάρωσης $0.100^{\circ}\cdot s^{-1}$. Από τα προκύπτοντα διαγράμματα XRD αναγνωρίζεται η δομή του πλέγματος, ο επικρατών και οι δευτερεύοντες κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί (εφόσον υπάρχουν), καθώς και η παρουσία ή απουσία στοιχειακών. Επίσης, υπολογίζεται η πλεγματική απόσταση, η σταθερά πλέγματος, το φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, η πυκνότητα διαταραχών και ο παράγοντας των μικρο-τάσεων. Στην περίπτωση των μικτών ημιαγωγών σημειώνεται ακόμη η επί τοις εκατό (%) μετατόπιση της κύριας κορυφής σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή αναφοράς του κυβικού CdSe και οι υπολογιζόμενοι παράμετροι συσχετίζονται με το γραμμομοριακό κλάσμα x (περιεκτικότητα Zn) και y (περιεκτικότητα Te).

Η επιφανειακή μορφολογία και σύσταση των αποθεμάτων μελετώνται μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ, αντίστοιχα, σε SEM (FEI-Quanta 200 και Jeol JSM-6390) με ενσωματωμένο ανιχνευτή διασποράς ενέργειας (EDS), βλ. **υποκεφάλαιο 1.2.5**. Το εύρος του ενεργειακού διακένου υπολογίζεται μέσω των δεδομένων φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης που λαμβάνονται σε φασματοφωτόμετρο UV/Vis/NIR V-770 της Jasco με σφαίρα ολοκλήρωσης ISV-922/ISN-901i 60 mm κατόπιν σάρωσης του κατάλληλου εύρους μηκών κύματος, ανάλογα με τη φύση του συστήματος (εντός του εύρους 250-1600 nm, *s.r.* $400\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) και επεξεργάζονται μέσω δύο διαφορετικών μεθοδολογιών (άμεση γραφική επεξεργασία και προσέγγιση Kubelka-Munk, βλ. **υποκεφάλαιο 1.2.3**).

Τέλος, η συμπεριφορά των υμενίων ως φωτο-ενεργά ηλεκτρόδια εκτιμάται εντός PEC σε επαφή με υδατικό διάλυμα πολυσουλφιδίων S^{2-}/S_x^{2-} [SPS: Na_2S , S, NaOH 1M, αντιδραστήρια: Chem-Lab, Sodium sulfide.xaq v.p., $Na_2S\cdot xH_2O$ (min. 60% Na_2S), CAS: 27610-45-3, FW: $78.05\cdot xH_2O$ -Fluka, Sulfur $\geq 99.5\%$, CAS: 7704-34-9, FW: $32.06\cdot Lachner$, Sodium hydroxide $\geq 97.0\%$, CAS: 1310-73-2, FW: 40.00). Από τις πραγματοποιούμενες μετρήσεις φωτοβολταμετρίας, στις οποίες τα συνθετιμένα υμένα επί του υποστρώματος λειτουργούν ως ηλεκτρόδια εργασίας -φωτοάνοδοι-, εξάγονται οι καμπύλες $J-V$ και οι χαρακτηριστικοί παράμετροι V_{oc} , J_{sc} , FF και η . Όπως αναπαρίσταται και στην Εικόνα **1.3.5**, η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει φωτοηλεκτροχημικό κελί μονού διαμερίσματος με CE και ps-RE από σύρμα Pt, το οποίο τοποθετείται εντός ρυθμιζόμενης φωτιστικής πηγής (ΞENON, EI 250 High power illuminator, 0-20 mA) που επιτρέπει την κάθετη ακτινοβολή της επιφάνειας των δοκιμίων με ένταση $1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (irradiance, ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας ή επιφανειακή πυκνότητα ισχύος), η οποία θεωρείται ότι ταυτίζεται με τον φωτισμό ενός “πλήρους” Ηλίου (1 sun, “full” sun, “peak” sun) και αποτελεί την τυπική συνθήκη μέτρησης για τα φωτοβολταϊκά συστήματα (**υποκεφάλαιο 1.2.2**)⁵⁸⁻⁶⁰. Ως πηγή φωτός χρησιμοποιείται μία λυχνία αλογόνου (Osram Halogen Display/ Optic Lamp 64258-J, 12 V/ 250 W), δηλαδή ένας λαμπτήρας πυρακτώσεως με τον μέγιστο δυνατό δείκτη χρωματικής απόδοσης Ra 100 (color rendering index, CRI - εύρος κλίμακας 1-100) που αντιστοιχεί σε εκπεμπόμενο φάσμα ανάλογο με το φυσικό φως ημέρας και πολύ κοντά σε αυτό ενός μέλανος σώματος⁶¹.

Για τη διεξαγωγή μετρήσεων υπό συνθήκες σκότους, η κυψελίδα καλύπτεται με μαύρο πανί για την πλήρη προστασία από το διάχυτο φως του περιβάλλοντος. Η σταθερότητα της φωτιστικής πηγής ελέγχεται με τη σύνδεση πολύμετρου σε κατάλληλες υποδοχές.

Από το σύνολο των δεδομένων εκτιμάται η ποιότητα των αποθεμάτων και επιλέγονται οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη των υβριδικών ημιαγωγών. Τέλος, εντοπίζονται συνθετικές δυσκολίες και περιορισμοί και γίνεται αξιολόγηση των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων του κάθε μελετώμενου συστήματος, πάντοτε στην βάση των προοπτικών τους στο σχεδιασμό υβριδικών ημιαγωγών.



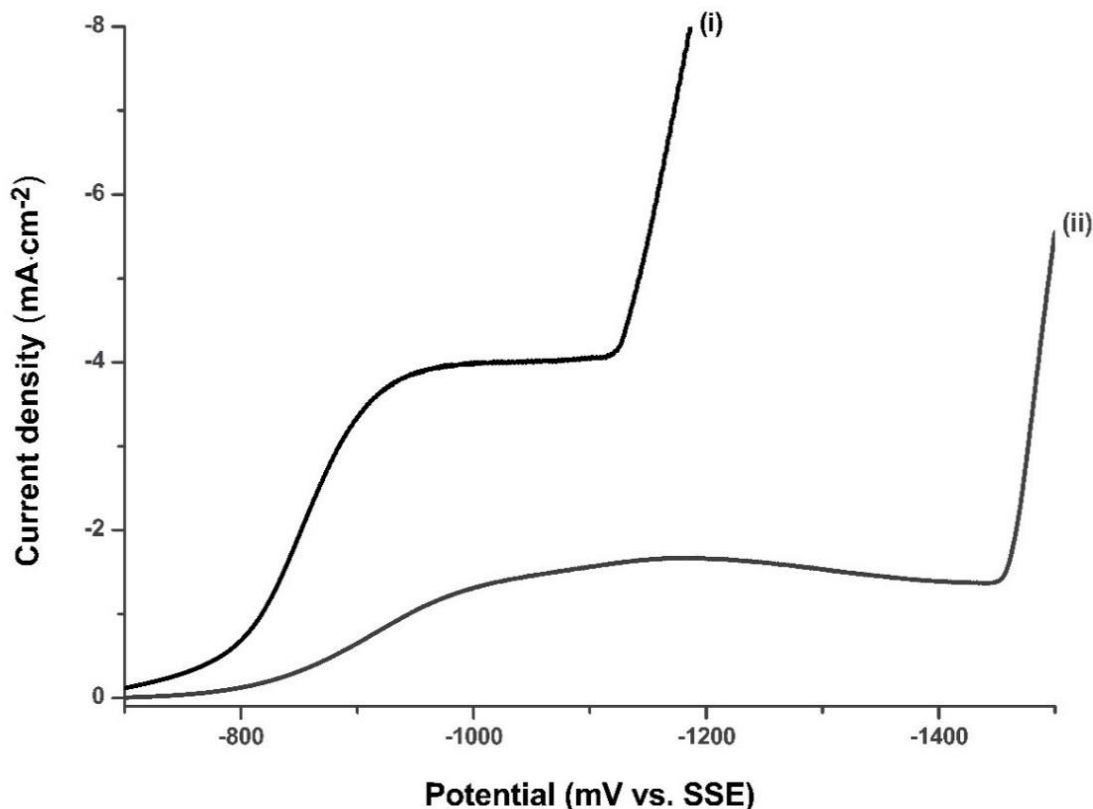
Εικόνα 1.3.5.(α) Σχηματική και (β) φωτογραφική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης φωτοηλεκτροχημικής μελέτης ημιαγωγών (PEC). (γ) Εξωτερική όψη σφαίρας ολοκλήρωσης (αποσπώμενου εξαρτήματος φασματοφωτόμετρου).

1.3.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός

1.3.3.1. Ηλεκτροαπόθεση λεπτών υμενίων διμέρων ημιαγωγών

1.3.3.1.1. Βολταμετρία συστημάτων Cd(II)-Se(IV) και Zn(II)-Se(IV)

Τα διαλύματα εργασίας για τη μελέτη της βολταμετρικής συμπεριφοράς των συστημάτων Cd(II)-Se(IV) και Zn(II)-Se(IV) διαθέτουν σύσταση όμοια με τα τυπικά λουτρά απόθεσης λεπτών υμενίων των ανάλογων ημιαγωγών CdSe και ZnSe. Περιλαμβάνουν περίσσεια θειικού άλατος του επιθυμητού μετάλλου M(II) ($CdSO_4$ ή $ZnSO_4$, αντίστοιχα) σε συγκέντρωση 0.2 M και μικρή ποσότητα σεληνιώδους οξέος (H_2SeO_3 2×10^{-3} M ή 0.5×10^{-3} M, αντίστοιχα). Το pH ρυθμίζεται στην τιμή 2.2 στους 85 °C και ο ρυθμός περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας στα 500 rpm, σύμφωνα με όσα αναφέρονται στις **§1.3.2.2** και **§1.3.2.3**). Οι καμπύλες καθοδικής πόλωσης του ηλεκτροδίου Ti μεταξύ των δυναμικών -0.7 V και -1.5 V vs. SSE δίνεται στην **Εικόνα 1.3.6** και για τις δύο περιπτώσεις. Από το γράφημα αυτό γίνεται σαφής η εμφάνιση των αναμενόμενων πλατό οριακού ρεύματος διάχυσης, τα οποία σηματοδοτούν το σχηματισμό των ημιαγωγών επί του WE σε διαφορετικό εύρος δυναμικών. Η μορφή των βολταμογραφημάτων συμβαδίζει πλήρως με τα βιβλιογραφικά δεδομένα και τις πρότερες μελέτες ^{10,12}, κατ' επέκταση περαιτέρω θερμοδυναμική ή κινητική μελέτη της ηλεκτροαναγωγής Cd(II)-Se(IV) και Zn(II)-Se(IV) δεν κρίνεται απαραίτητη.



Εικόνα 1.3.6. Καμπύλη καθοδικής πόλωσης (*s.r.* $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (1.13 cm^2 , 500rpm) σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης (i) CdSe ($CdSO_4$ 0.2 M, H_2SeO_3 2 mM, pH 2.2) και (ii) ZnSe ($ZnSO_4$ 0.2 M, H_2SeO_3 0.5 mM, pH 3.0). Η θερμοκρασία του διαλύματος είναι 85 °C και στις δύο περιπτώσεις.

Επιγραμματικά, αναφορικά με το σύστημα Cd(II)-Se(IV), η περιοχή δυναμικών συναπτόθεσης θεωρείται εντός των ορίων -0.9 V με -1.1 V vs. SSE, υποδηλώνοντας την υποτασική αναγωγή του Cd(II) έως και ~200mV ανοδικότερα του δυναμικού ισορροπίας του. Έτσι, λαμβάνονται και εξετάζονται αποθέματα, υπό σταθερή τάση, στις τιμές $V_1^{CdSe} = -0.90$ V vs. SSE, $V_2^{CdSe} = -1.00$ V vs. SSE και $V_3^{CdSe} = -1.10$ V vs. SSE. Στην περίπτωση του συστήματος Zn(II)-Se(IV) το εύρος του πλατό παρουσιάζεται διευρυμένο (σχεδόν 500 mV έναντι των ~ 200 mV για το CdSe), ωστόσο, συνθετικές δυσκολίες περιορίζουν, στην πράξη, τα πιθανά εφαρμοζόμενα δυναμικά για την παραλαβή (κατά το δυνατόν) στοιχειομετρικών ημιαγωγών. Η αναγωγική φύση του μετάλλου, στην περίπτωση αυτή, και η σχετική σταθερότητα των ιόντων Zn^{2+} δυσχεραίνει την υποτασική αναγωγή τους με ταυτόχρονο σχηματισμό υμενίων ZnSe αναλογίας 1:1, ακόμα και με χρήση εξαιρετικά χαμηλών συγκεντρώσεων Se(IV). Έτσι, αποθέματα που λαμβάνονται σε δυναμικά θετικότερα των -1.1 V vs. SSE αποτελούνται, σχεδόν αποκλειστικά, από Se^0 . Πέρα από την άφθονη απόθεση σεληνίου, η δυνατότητα επιβολής ιδιαίτερως αρνητικών δυναμικών περιορίζεται, ταυτόχρονα, από την έντονη έκλυση H_2 στην κάθοδο που οδηγεί σε υμένα κακής ποιότητας και πρόσφυσης στο υπόστρωμα ⁴⁵. Εν τέλει, αξιοποιήσιμα αποθέματα λαμβάνονται ποτενσιοστατικά σε δυναμικά $V_1^{ZnSe} = -1.10$ V vs. SSE, $V_2^{ZnSe} = -1.20$ V vs. SSE και $V_3^{ZnSe} = -1.30$ V vs. SSE.

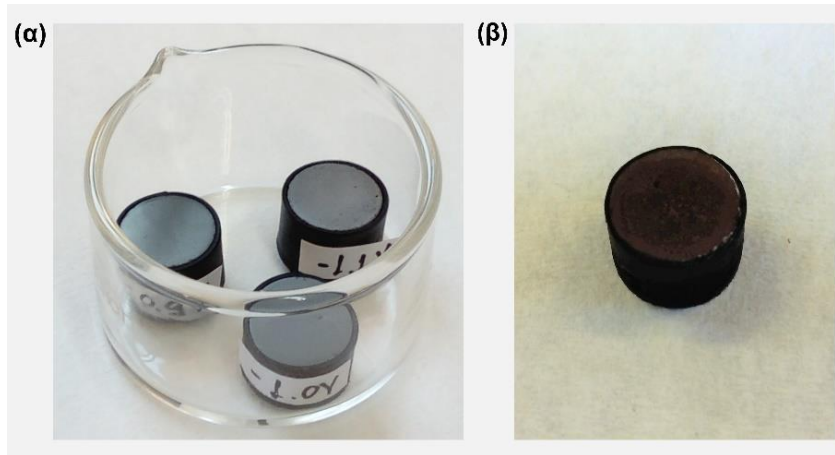
I.3.3.1.2. Ηλεκτροαποθέματα CdSe και ZnSe

Κατά τη διάρκεια των αποθέσεων παρατηρείται διέλευση σχετικά σταθερού ρεύματος από το ηλεκτρολυτικό κελί, μέσης πυκνότητας ~6.5 mA·cm² κατά την απόθεση CdSe και ~0.6 mA·cm² κατά την απόθεση ZnSe στο εύρος των εφαρμοζόμενων δυναμικών. Η μικρή πτωτική τάση που παρουσιάζει με το πέρασμα του χρόνου είναι αναμενόμενη, δεδομένου του σταδιακού σχηματισμού του ημιαγωγού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ο οποίος μειώνει την αγωγιμότητα της καθόδου ⁴. Αναλυτικότερες πληροφορίες για τις παραμέτρους ηλεκτροχημικής σύνθεσης τυπικών ανόργανων υμενίων CdSe και ZnSe δίνονται στον **Πίνακα I.3.2**.

Κατά την οπτική εξέταση [**Εικόνα I.3.7(α)**], τα δείγματα CdSe εμφανίζονται γκριζωπά με ελαφριά μεταλλική γυαλάδα και χαρακτηρίζονται από πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα και μακροσκοπικά λεία και ομοιόμορφη επιφάνεια, απαλλαγμένη από ασυνέχειες, εκδορές, “κρατήρες”, “κοιλιάδες” ή άλλες μορφολογικές ιδιαιτερότητες. Τα υμένα του ZnSe, από την άλλη μεριά [**Εικόνα I.3.7(β)**], διαθέτουν καστανοκόκκινο χρώμα, ενδεικτικό της παρουσίας άμορφου ερυθρού στοιχειακού Se^0 στα αποθέματα, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού που παρατίθενται στη συνέχεια.

Πίνακας I.3.2. Παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης τυπικών δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων των διμερών ημιαγωγών CdSe και ZnSe. Σταθερές παράμετροι: pH 2.2, θερμοκρασία λουτρού 85 °C, r.r. 500 rpm.

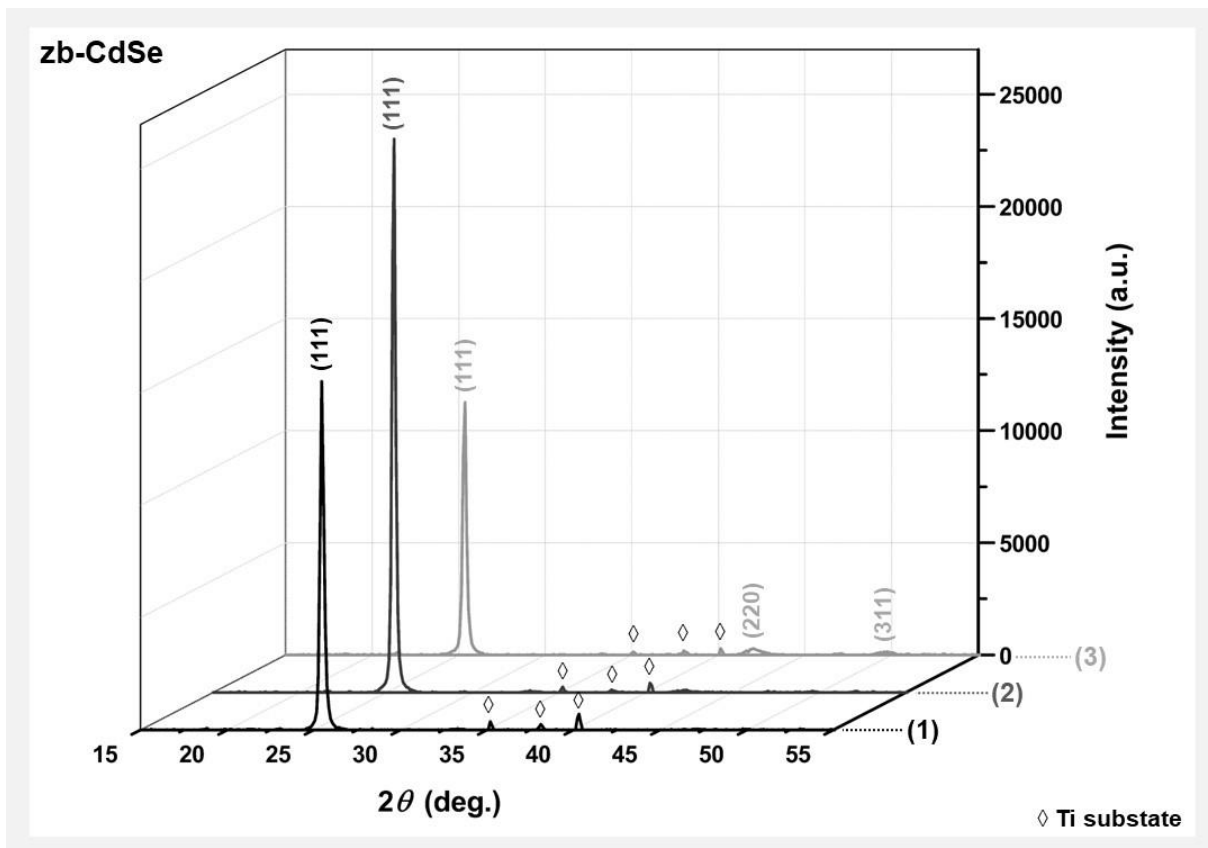
I.D	Ημ/γός	[X(IV)]:[M(II)]	$V_{dep.}$ (V vs. SSE)	t (min)	Q (C)	J_{av} (mA·cm ²)	h (μm)
I.1	CdSe		-0.90	30	7.5	-3.7	3.9
I.2	CdSe	1:100	-1.00	15	8.1	-7.9	4.2
I.3	CdSe		-1.10	15	8.1	-8.0	4.2
I.4	ZnSe		-1.10	120	4.0	-0.49	1.7
I.5	ZnSe	1:400	-1.20	120	5.3	-0.66	2.2
I.6	ZnSe		-1.30	120	5.7	-0.70	2.8



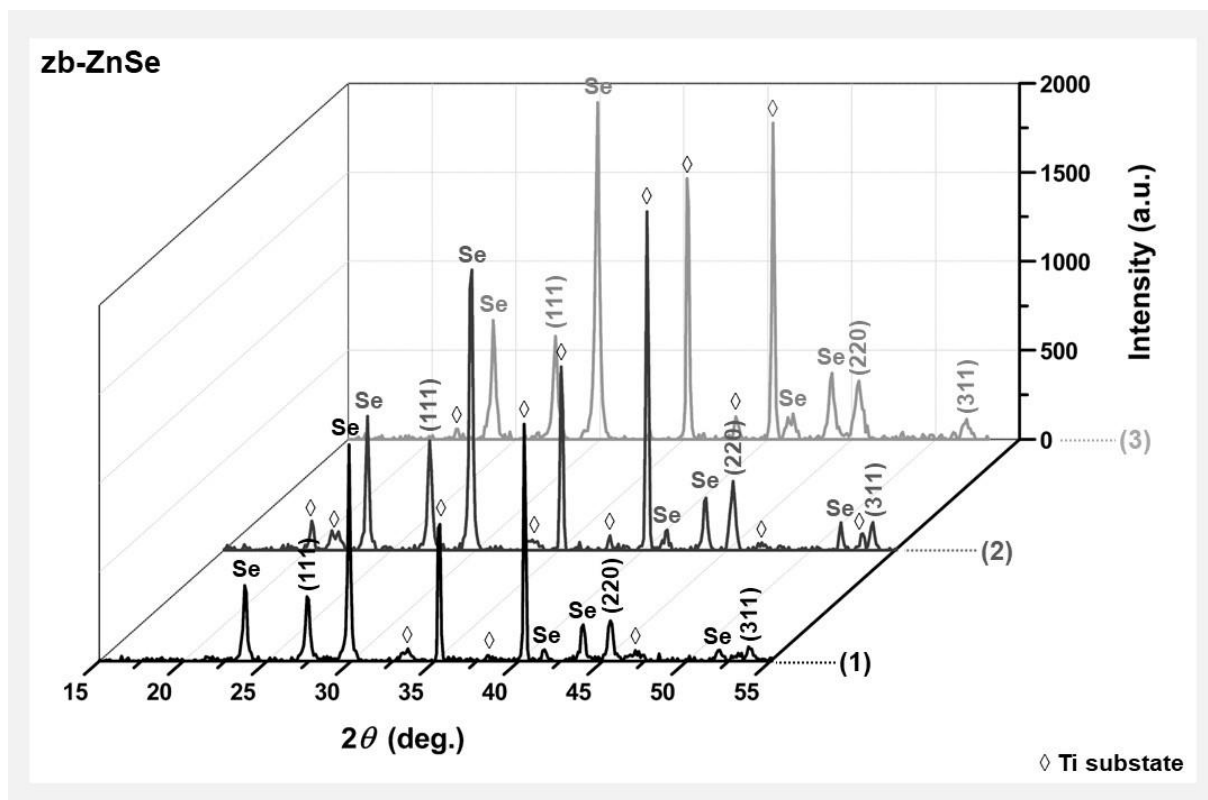
Εικόνα 1.3.7. Μακροσκοπική όψη τυπικών (Πίνακας 1.3.2) δειγμάτων λεπτών υμενίων (α) CdSe (-0.90, -1.00 V και -1.10 V vs. SSE) και (β) ZnSe (-1.20 V vs. SSE).

Επίσης, είναι φαθυρά, με μη-ικανοποιητική πρόσφυση στο δοκίμιο επί του οποίου έχουν αναπτυχθεί και πολλές φορές παρουσιάζουν μακροσκοπικά ορατές επιφανειακές ανομοιογένειες (στίγματα).

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων του Πίνακα 1.3.2 μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ δίνονται στις **Εικόνες 1.3.8** και **1.3.9** και υποδεικνύουν ότι και



Εικόνα 1.3.8. Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων CdSe που λαμβάνονται υπό σταθερό δυναμικό (1) -0.90 V vs. SSE, (2) -1.00 V vs. SSE και (3) -1.10 V vs. SSE από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό. Αναγνωρίζονται κατά σειρά οι κορυφές (111), (220) και (311) πολυκρυσταλλικού CdSe κυβικής δομής (Reference Pattern 00-019-0191) διαφορετικής έντασης, ανάλογα με το δυναμικό απόθεσης. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα υποδεικνύονται με ◇ (Παράρτημα Γ).



Εικόνα I.3.9. Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnSe που λαμβάνονται υπό σταθερό δυναμικό (1) -1.10 V vs. SSE , (2) -1.20 V vs. SSE και (3) -1.30 V vs. SSE από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό (Πίνακας I.3.2). Αναγνωρίζονται κατά σειρά οι κορυφές (111), (220) και (311) πολυκρυσταλλικού ZnSe κυβικής δομής (Reference Pattern 00-037-1463), καθώς και η έντονη παρουσία στοιχειακού $\text{Se}^{(0)}$. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα υποδεικνύονται με \diamond .

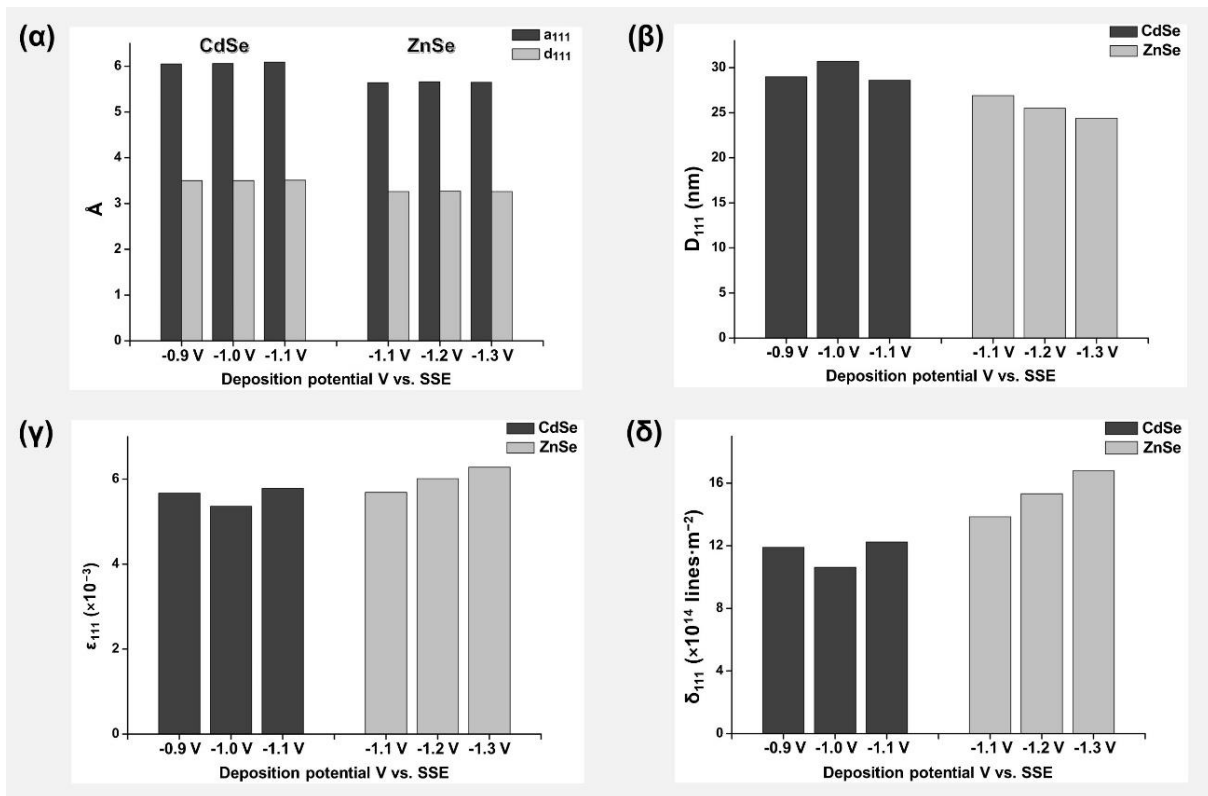
τα δύο μελετώμενα σεληνίδια υιοθετούν, υπό τις δεδομένες συνθήκες παρασκευής κυβική δομή σφαλερίτη (zb). Ωστόσο, ενώ τα υμένια ZnSe εμφανίζουν έναν ουσιαστικά τυχαίο (στατιστικό) προσανατολισμό κρυσταλλιτών, τα αποθέματα CdSe είναι ισχυρά προσανατολισμένα κατά τον άξονα [111]. Ως εκ τούτου, οι χαμηλής έντασης ανακλάσεις (220) και (311) παρατηρούνται σε δείγματα που λαμβάνονται σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE και, σπανιότερα, σε δυναμικό -0.90 V vs. SSE , ενώ κατά κανόνα δεν διακρίνονται για δυναμικό απόθεσης -1.00 V vs. SSE (παρά μόνο κατόπιν υψηλής εστίασης στο ανάλογο τμήμα του διαγράμματος). Ταυτόχρονα, η ταυτοποίηση των κορυφών των διαγραμμάτων XRD μέσω των προτύπων ICDD -JCPDS- (βλ. Παράρτημα Γ) για τα δείγματα I.1-I.3 δείχνει ότι, πέρα από τις προαναφερθείσες ανακλάσεις του zb-CdSe, παρατηρούνται αποκλειστικά περιθλάσεις που αποδίδονται στο υπόστρωμα τιτανίου, ενώ για τα δείγματα I.4-I.6 αποκαλύπτει την έντονη παρουσία στοιχειακού $\text{Se}^{(0)}$ στα αποθέματα, ανεξαρτήτως του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης. Ωστόσο, σημειώνεται ότι, ενώ δεν παρουσιάζεται εδώ, σε ορισμένες σπάνιες περιπτώσεις δείγματα CdSe που αποτίθενται σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE ενδέχεται να εμφανίσουν (χαμηλής έντασης) κορυφές περιθλάσης που αντιστοιχούν στην παρουσία $\text{Cd}^{(0)}$ στα αποθέματα.

Η ακριβής θέση της κύριας κορυφής (2θ) της ανάκλασης που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (111), καθώς και οι παράμετροι μικροδομής που υπολογίζονται με βάση αυτή για κάθε απόθεμα, δίνονται στον Πίνακα I.3.3. Οι τελευταίες αποδίδονται και γραφικά στα συγκριτικά διαγράμματα της Εικόνας I.3.10. Η εξαγωγή αντίστοιχων τιμών για τους προσανατολισμούς (220) και (311) δεν είναι δυνατή, λόγω της χαμηλής έντασης ή και της πλήρους απουσίας των ανάλογων κορυφών. Τα εξεταζόμενα υμένια είναι στο

Πίνακας 1.3.3. Παράμετροι μικροδομής για λεπτά υμένα διμερών ημιαγωγών CdSe και ZnSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικά λουτρά (Πίνακας 1.3.2) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

I.D.	Ημ/γός	2θ (111) (deg.)	I_{max} (a.u.)	$FWHM$ (deg.)	a_{111} (Å)	d_{111} (Å)	D_{111} (nm)	ϵ_{111} ($\times 10^{-3}$)	δ_{111} ($\times 10^{14}$ lines·m ⁻²)
I.1	CdSe	25.48	13876	0.294	6.05	3.50	29.0	5.67	11.9
I.2	CdSe	25.45	20955	0.278	6.06	3.50	30.7	5.36	10.6
I.3	CdSe	25.34	9406	0.298	6.09	3.51	28.6	5.78	12.2
I.4	ZnSe	27.39	331	0.318	5.64	3.26	26.9	5.69	13.9
I.5	ZnSe	27.29	579	0.335	5.66	3.27	25.5	6.01	15.3
I.6	ZnSe	27.34	504	0.350	5.65	3.26	24.4	6.28	16.8

σύνολό τους ναοκρυσταλλικά με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών της τάξης των 28-31 nm για το CdSe και των 24-27 nm για το ZnSe, με μικρή τάση ελάττωσης κατά την εφαρμογή καθοδικότερων δυναμικών απόθεσης, χωρίς όμως αξιόλογες διακυμάνσεις. Οι τιμές που υπολογίζονται πειραματικά για την πλεγματική απόσταση d και την σταθερά πλέγματος a παρουσιάζουν πολύ καλή ταύτιση με τις αναμενόμενες (Πίνακας 1.1.4). Τέλος, η χαμηλότερη “ποιότητα” των αποθεμάτων ZnSe έναντι αυτών του CdSe αντικατοπτρίζεται και στις συγκριτικά μεγαλύτερες τιμές των παραγόντων δ_{111} και ϵ_{111} που καταγράφονται.



Εικόνα 1.3.10. Συγκριτικά γραφήματα μεταβολής (α) σταθεράς πλέγματος (a_{111}) και πλεγματικής απόστασης (d_{111}), (β) φαινομένου μέσου μέγεθος κρυσταλλιτών (D_{111}), (γ) πυκνότητας διαταραχών (ϵ_{111}) και (δ) παράγοντα μικρο-τάσεων (δ_{111}) για τους διμερή ημιαγωγούς CdSe και ZnSe στα διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.

Πίνακας Ι.3.4. Σύσταση λεπτών υμενίων διμερών ημιαγωγών CdSe και ZnSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικά λουτρά (**Πίνακας Ι.3.2**) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης βάσει δεδομένων EDAX (map x100).

I.D.	Ημ/γός	$V_{dep.}$ (V vs. SSE)	M (At.%)	Se (At.%)	Ti (At.%)	O (At.%)	Δs
I.1	CdSe	-0.90	30.93	67.65	1.42	-	1.19
I.2	CdSe	-1.00	45.45	54.55	-	-	0.20
I.3	CdSe	-1.10	45.58	51.44	2.97	-	0.13
I.5	ZnSe	-1.20	20.37	68.99	6.13	4.51	2.39

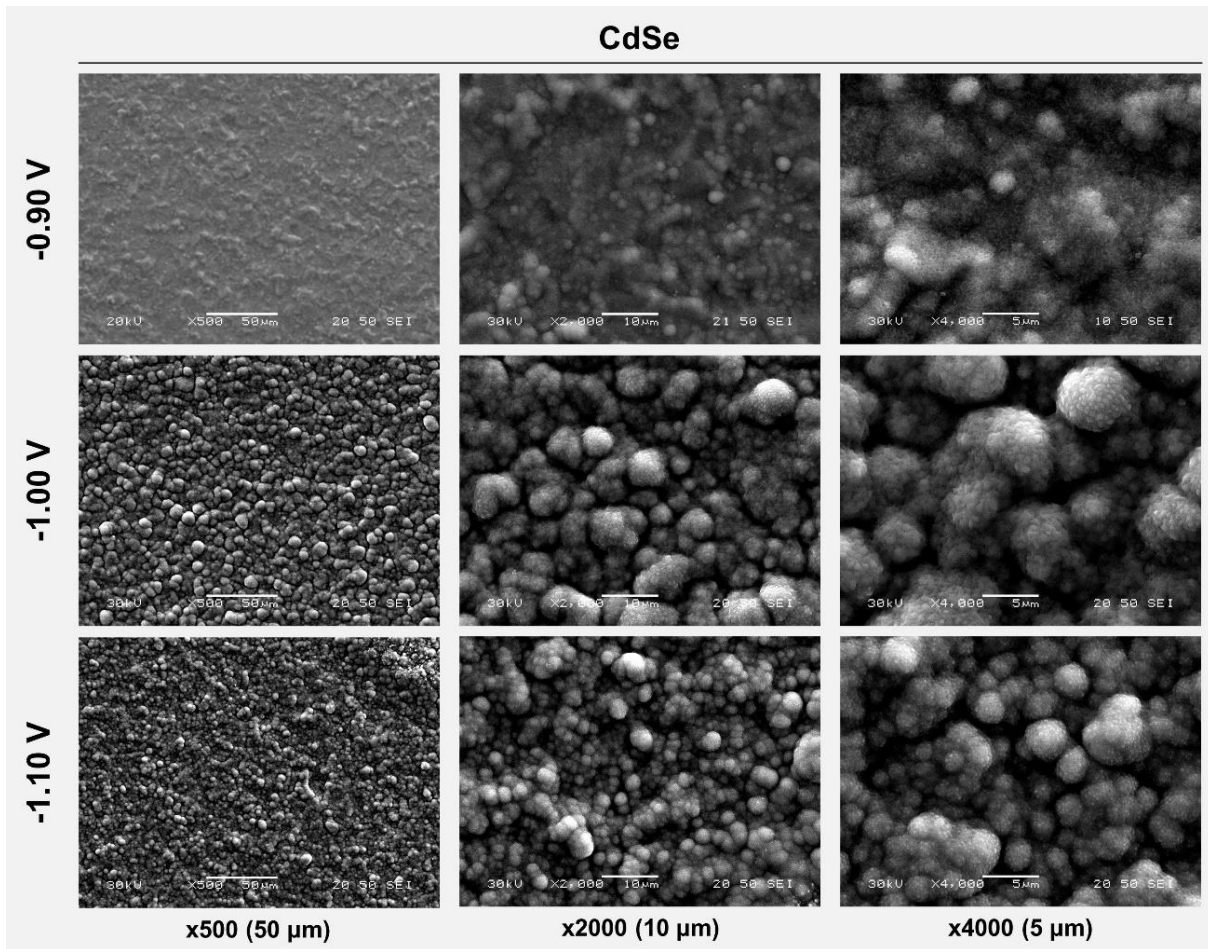
Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται, επιπλέον, στα αποτελέσματα της ανάλυσης EDAX, τα οποία παρατίθενται στον **Πίνακα Ι.3.4**. Σε αυτόν περιλαμβάνεται ο παράγοντας απόκλισης του σχηματιζόμενου υμενίου από τη στοιχειομετρία Δs (deviation from stoichiometry), δηλαδή από την ιδανική περίπτωση όπου ο λόγος της περιεκτικότητας χαλκογόνου [X] και μετάλλου [M] στο απόθεμα ισούται με τη μονάδα:

$$\Delta s = \frac{[X]}{[M]} - 1 \quad (\text{Σχ. Ι.3.1})$$

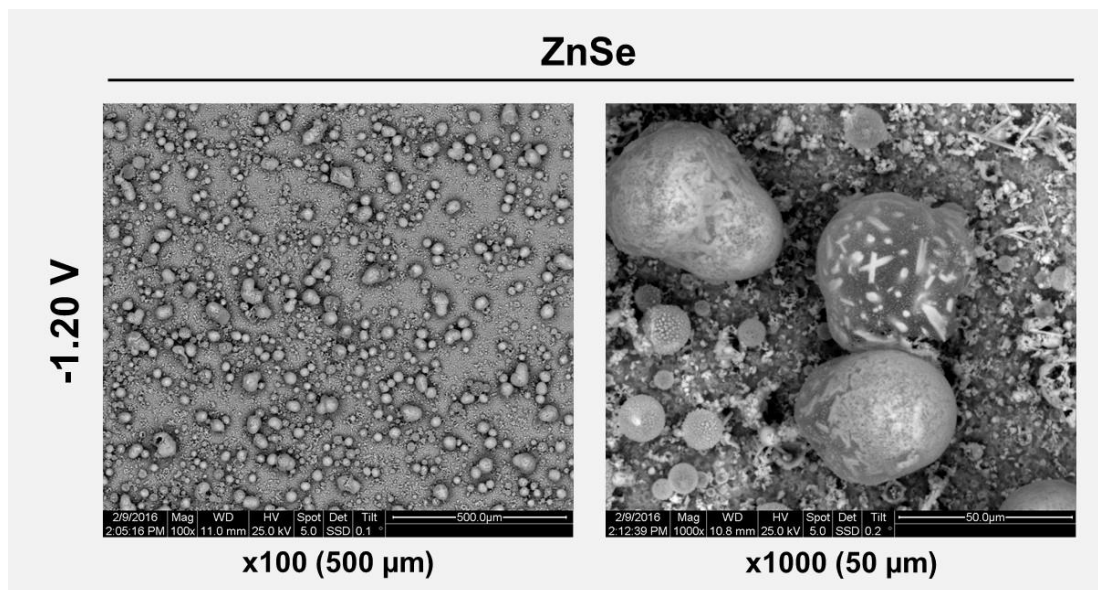
όπως υπολογίζεται βάσει των δεδομένων ατομικής σύστασης (At.%) που λαμβάνονται μέσω EDAX⁴³. Μεγάλες αποκλίσεις καταγράφονται για δείγματα CdSe που αποτίθενται στο “ακραίο” ανοδικό δυναμικό -0.90V vs. SSE, δηλαδή κοντά στο όριο της φάσης Se|CdSe όπου η απόθεση Se⁽⁰⁾ ευνοείται, και για δείγματα ZnSe, στα οποία φαίνεται ότι η περίσσεια στοιχειακού σεληνίου στα αποθέματα δεν μπορεί να αποφευχθεί, λόγω της μεγάλης διαφοράς των δυναμικών αναγωγής των Zn(II) και Se(IV) (για αποκατάσταση της στοιχειομετρίας απαιτείται ανόπτηση -annealing- των δειγμάτων σε θερμοκρασίες ανώτερες των 200 °C ή χημική προσβολή -chemical etching-) ⁴⁴.

Η επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων CdSe και ZnSe διαφέρει, επίσης, σε μεγάλο βαθμό. Τα δείγματα I.1-I.3 (**Εικόνα Ι.3.11**) διαθέτουν τυπική, αρκετά ομοιόμορφη, δομή τύπου cauliflower και ο σχηματισμός των κόκκων φαίνεται να βελτιώνεται στα καθοδικότερα δυναμικά απόθεσης -1.00 και -1.10 V vs. SSE, σε σχέση με το δυναμικό -0.90 V vs. SSE, καθώς το άμορφο περιεχόμενο περιορίζεται. Από την άλλη μεριά, δείγματα ZnSe, όπως το I.5, του οποίου μικρογραφίες SEM δίνονται στην **Εικόνα Ι.3.12**, χαρακτηρίζονται από ανομοιογενή επιφανειακή ανάπτυξη με παρουσία πλήθους ανοιχτόχρωμων, σφαιρικών, ραβδοειδών ή/και πλήρως ακανόνιστων σχηματισμών ποικίλλων μεγεθών, ανεξαρτήτως του δυναμικού απόθεσης. Ενδεικτική σημειακή ανάλυση (spot analysis) σε συσσωμάτωμα της εικόνας που παρατίθεται επιβεβαιώνει την παρουσία μεγάλης περίσσειας σεληνίου σε αυτά (11.78 At.% Zn, 79.49 At.% Se, 3.85 At.% Ti, 4.87 At.% O).

Στον **Πίνακα Ι.3.5** συγκεντρώνονται οι τιμές για το εύρος του ενεργειακού διακένου των λεπτών υμενίων CdSe και ZnSe που μελετώνται, όπως υπολογίζονται i. κατά την άμεση γραφική επεξεργασία (Direct Curve Fitting, DCF) των αντίστοιχων φασμάτων ανάκλασης (Μέθοδος Α, **Εικόνα Ι.3.13**) και ii. με εφαρμογή της προσέγγισης Kubelka-Munk (K-M) και χάραξη/ επεξεργασία των ανάλογων τροποποιημένων διαγραμμάτων Tauc (Μέθοδος Β, **Εικόνα Ι.3.14**). Οι δύο μεθοδολογίες αναλύονται στο **υποκεφάλαιο Ι.2.3**. Στην τελευταία περίπτωση συμπεριλαμβάνονται οι τιμές που εξήχθησαν με και χωρίς λήψη γραμμής βάσης (baseline correction, BC). Αναφορικά με τα δείγματα ZnSe περιλαμβάνονται οι τιμές E_g (μέσω DCF) που υπολογίζονται τόσο πριν όσο και κατόπιν της εμβάπτισής τους σε διάλυμα SPS, κατά την χρήση τους ως ηλεκτρόδια εργασίας σε PEC.



Εικόνα 1.3.11. Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων CdSe που λαμβάνεται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικά -0.90 V vs. SSE , -1.00 V vs. SSE και -1.10 V vs. SSE από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό (Πίνακας 1.3.2) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (x500, x2000 και x4000 με κλίμακα $50\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$ και $5\ \mu\text{m}$, αντίστοιχα).



Εικόνα 1.3.12. Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθέματος ZnSe που λαμβάνεται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικό -1.2 V vs. SSE από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό (Πίνακας 1.3.2) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (x100 και x1000 με κλίμακα $500\ \mu\text{m}$ και $50\ \mu\text{m}$, αντίστοιχα).

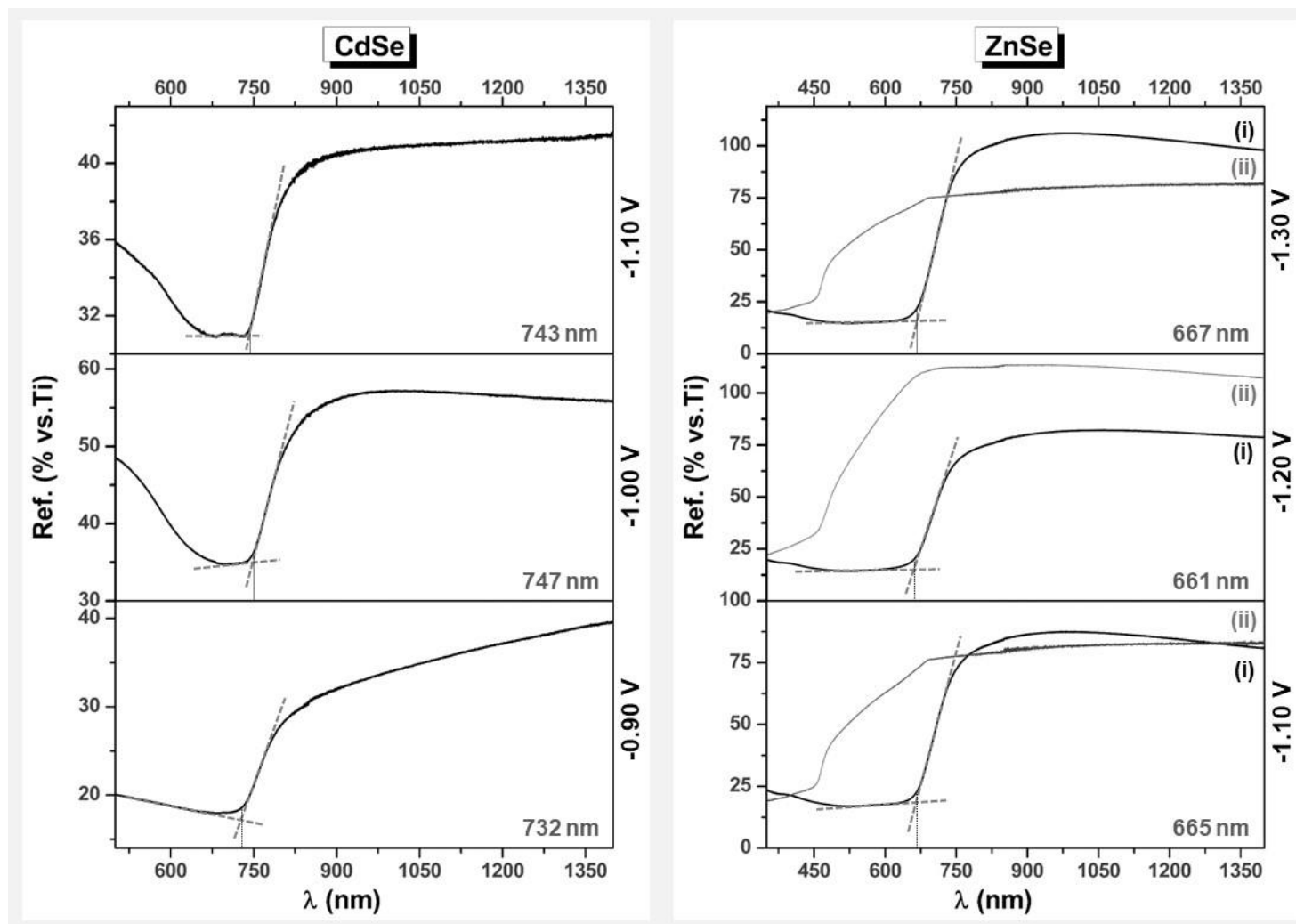
Πίνακας I.3.5. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων των διμερών ημιαγωγών CdSe και ZnSe που λαμβάνονται σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με και χωρίς BC). Στην περίπτωση των δειγμάτων ZnSe περιλαμβάνονται και οι τιμές E_g (DCF) που υπολογίζονται κατόπιν της εμβάπτισής τους σε διάλυμα SPS.

I.D.	Ημ/γός	$V_{dep.}$ (V vs. SSE)	E_g (DCF) (eV)		E_g (K-M) (eV)	
			πριν το SPS	κατόπιν SPS	χωρίς BC	με BC
I.1	CdSe	-0.90	1.69	-	1.35	1.71
I.2	CdSe	-1.00	1.66	-	1.73	1.76
I.3	CdSe	-1.10	1.67	-	1.49	1.74
I.4	ZnSe	-1.10	1.87	2.72	2.34	2.64
I.5	ZnSe	-1.20	1.88	2.71	2.37	2.64
I.6	ZnSe	-1.30	1.86	2.72	2.41	2.66

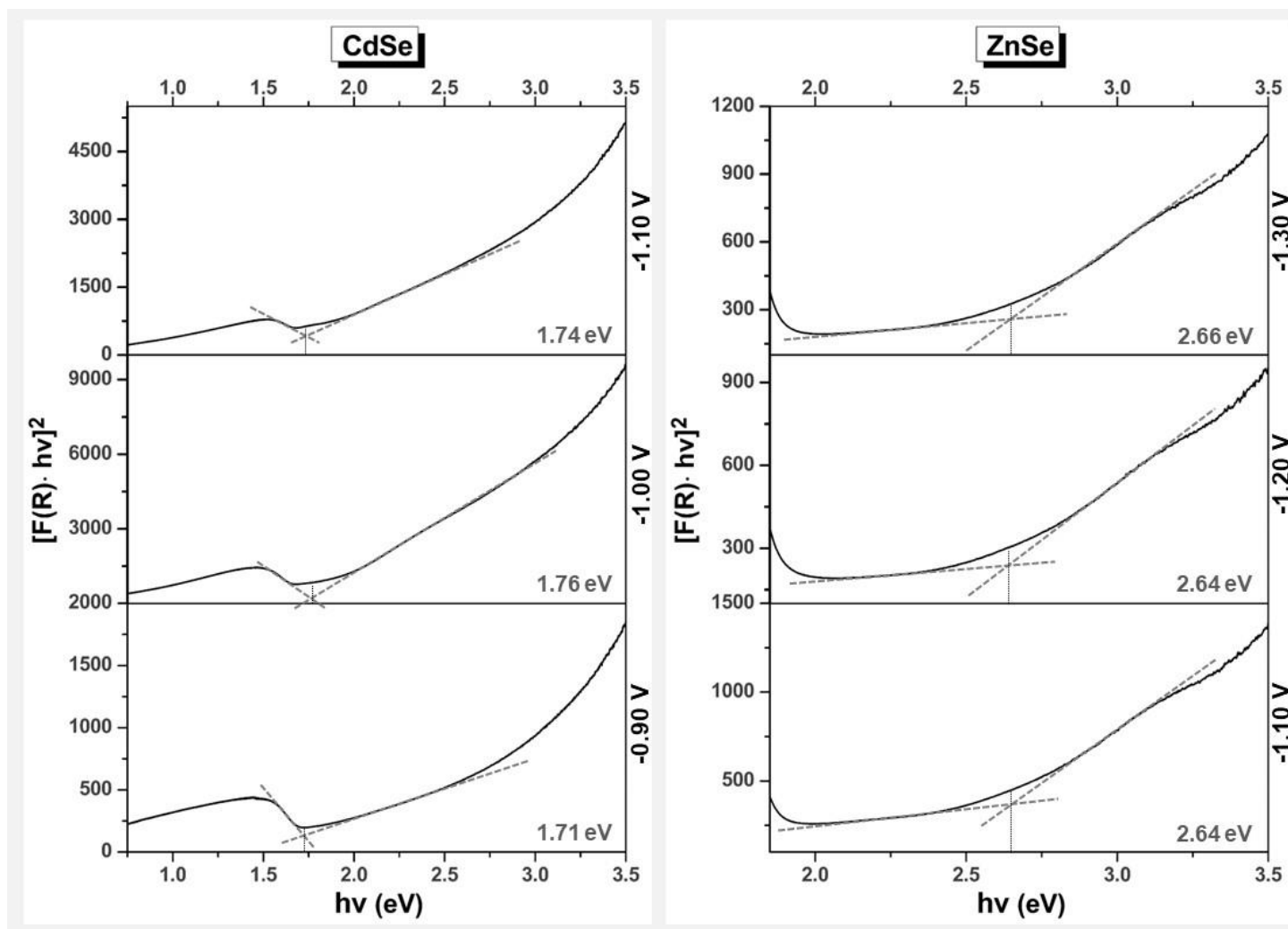
Για το CdSe το ενεργειακό διάκενο προσδιορίζεται σε όλες τις περιπτώσεις περί τα 1.7 eV με τις τιμές που λαμβάνονται μέσω DCF να βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα του **Πίνακα I.1.5** για δομές zb σε συνήθη θερμοκρασία και να είναι ελαφρώς χαμηλότερες από εκείνες που υπολογίζονται μέσω K-M με λήψη γραμμής βάσης. Ωστόσο, όταν η γραμμής βάσης δεν ληφθεί υπόψιν (προσδιορισμός σημείου τομής της προέκτασης του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης T_{auc} στην περιοχή της μετάπτωσης με τον άξονα των x) προκύπτουν E_g που σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζουν σοβαρές αρνητικές αποκλίσεις, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι αυτή η παράλειψη μπορεί να οδηγήσει σε υποεκτίμηση των τιμών του διακένου, όπως αναφέρεται και στο **υποκεφάλαιο I.2.3**^{62,63}.

Η περίπτωση του ZnSe παρουσιάζει περισσότερες ιδιαιτερότητες. Η μετάπτωση που εμφανίζεται στα φάσματα ανάκλασης των αποθεμάτων φαίνεται να οφείλεται στην παρουσία μεγάλης περίσσειας εξαγωνικού $Se^{(0)}$ σε αυτά και όχι στον ημιαγωγό ZnSe. Το γεγονός αυτό υποστηρίζεται από τις προσδιοριζόμενες τιμές των αρχικών δειγμάτων E_g (DCF) (προ SPS) στα ~1.9 eV^{44,64}, η οποίες μετατοπίζονται πολύ κοντά στις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές για το ZnSe, περί τα 2.7 eV, κατόπιν της εμβάπτισης των υμενίων στο διάλυμα πολυσουλφιδίων που συνεπάγεται την (μερική) απομάκρυνση/ διάλυση του στοιχειακού σεληνίου. Είναι ιδιαίτερος ενδιαφέρον ότι η μετατροπή των δεδομένων κατά την εφαρμογή της προσέγγισης K-M καθιστά εμφανή την μετάπτωση που οφείλεται στον ημιαγωγό ZnSe στα διαγράμματα T_{auc} και, επομένως, είναι δυνατός ο απευθείας προσδιορισμός του E_g (προ SPS).

Τέλος, στην **Εικόνα I.3.15** παρατίθενται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης φωτοηλεκτροχημικών κελιών που αξιοποιούν τα υμένια CdSe και ZnSe που παρασκευάζονται ως στατικά ηλεκτρόδια εργασίας, σε επαφή με διάλυμα S^{2-}/S_x^{2-} (SPS), υπό σταθερό φωτισμό ενός Ήλιου ($1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) και υπό συνθήκες σκότους. Οι ηλεκτρονικοί παράμετροι (J_{sc} , V_{oc} , FF και $\eta\%$) που εξάγονται από αυτές συγκεντρώνονται στον **Πίνακα I.3.6**. Η εμφάνιση σαφούς ανοδικού φωτορεύματος για τα δείγματα I.1-I.3 κατά τον φωτισμό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα λεπτά υμένια CdSe εμφανίζουν αγωγιμότητα τύπου n, ανεξαρτήτως του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης. Επίσης, σημειώνεται ότι βέλτιστη συμπεριφορά εμφανίζουν δείγματα που αποτίθενται σε δυναμικό απόθεσης -1.0 V vs. SSE, όπου καταγράφεται ταυτόχρονη μεγιστοποίηση τόσο της απόδοσης φωτομετατροπής, όσο και του συντελεστή πλήρωσης. Τέλος, οι φωτοάνοδοι CdSe στο σύνολό τους παρουσιάζουν επαρκή σταθερότητα εντός PEC, υπό τις δεδομένες συνθήκες μέτρησης, και δεν παρατηρείται εμφανής αλλοίωση, διάλυση ή αποκόλληση των υμενίων από το μεταλλικό υπόστρωμα.



Εικόνα 1.3.13. Φάσματα ανάκλασης λεπτών υμενίων CdSe και ZnSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικά λουτρά (Πίνακας 1.3.2) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης. Σημειώνεται το οριακό μήκος κύματος λ_{max} (nm), όπως υπολογίζεται από το σημείο τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται. Στην περίπτωση του ZnSe περιλαμβάνονται τα φάσματα που λαμβάνονται τόσο πριν (i), όσο και κατόπιν (ii) της εμφάνισης των δειγμάτων σε διάλυμα SPS.

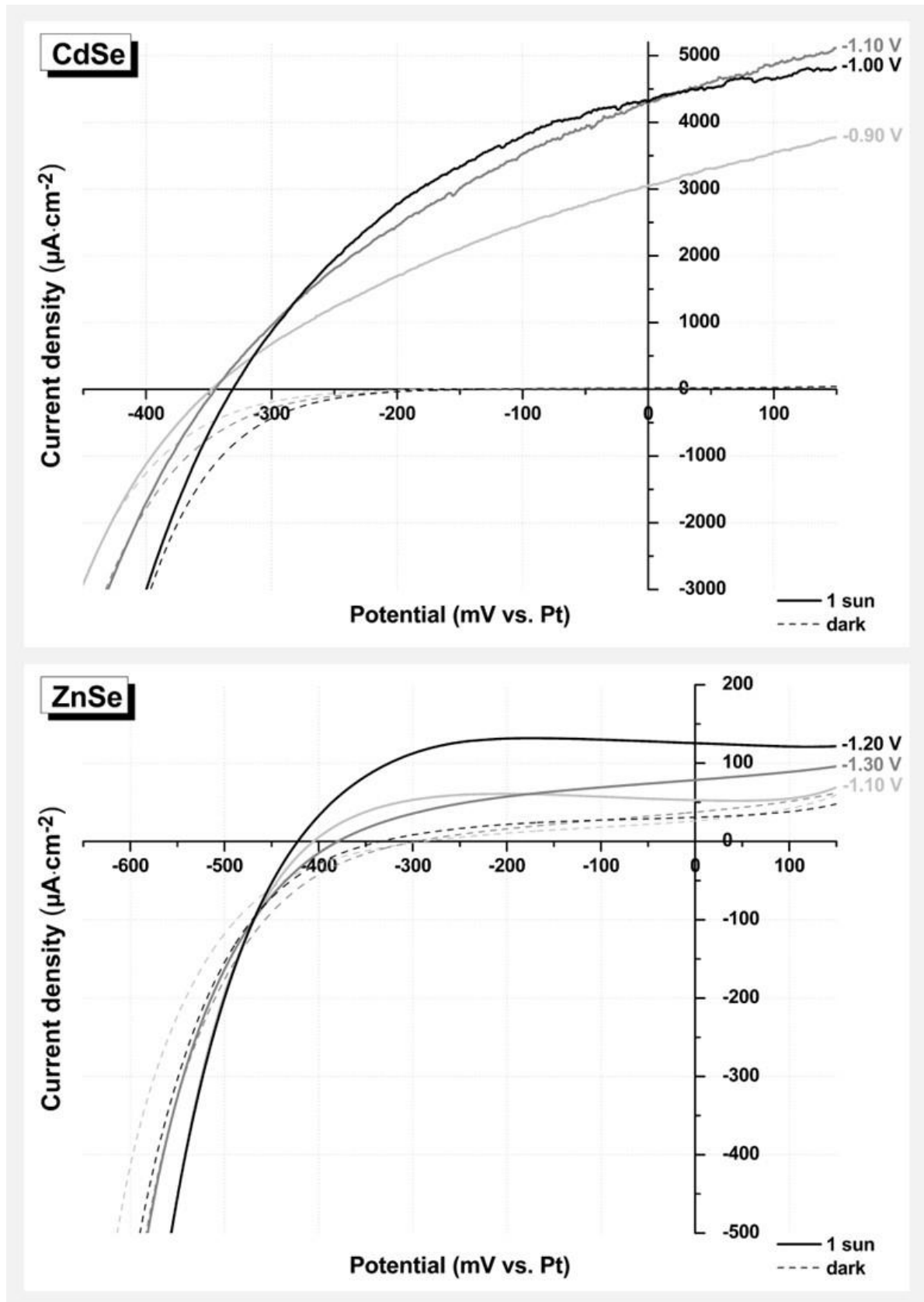


Εικόνα 1.14. Τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για λεπτά υμένια CdSe και ZnSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικά λουτρά (Πίνακας 1.3.2) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης. Σημειώνεται η ενέργεια, $h\nu$ (eV), που αντιστοιχεί στο σημείο τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται (υπολογισμός με λήψη γραμμής βάσης).

Η εικόνα των αποθεμάτων ZnSe είναι πολύ διαφορετική, καθώς δεν παρουσιάζουν πρακτικά μετρήσιμη/αξιοποιήσιμη φωτοαπόκριση και η εμβάπτισή τους στο διαβρωτικό διάλυμα SPS, κατά κανόνα, έχει ως αποτέλεσμα την μερική ή ολική καταστροφή του στρώματος. Οι λαμβανόμενες καμπύλες υπό φωτισμό σχεδόν ταυτίζονται με αυτές που λαμβάνονται υπό συνθήκες σκότους, κατ' επέκταση δεν είναι δυνατή η εξαγωγή ηλεκτρονικών παραμέτρων για τα δείγματα I.4-I.6. Διακρίνεται η τάση για εμφάνιση φωτοαγωγιμότητας η τύπου και αρνητικότερες τιμές V_{oc} σε σχέση με το CdSe, ωστόσο δεν είναι δυνατή η καταγραφή αξιόπιστων τιμών. Το μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο του συγκεκριμένου ημιαγωγού δεν ευνοεί την εκμετάλλευση μεγάλου μέρους των φωτονίων που δέχεται. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την φτωχή ποιότητα κρυστάλλωσης, την ανομοιογένεια φάσεων, την επιφανειακή ανομοιομορφία και την έλλειψη συνοχής που τον χαρακτηρίζει, οι οποίοι είναι παράγοντες που ευνοούν την ύπαρξη παγίδων φορέων και την επανασύνδεση e^-h^+ , οδηγούν σε εξαιρετικά φτωχή φωτοαπόκριση. Αυτή η συμπεριφορά των υμενίων ZnSe δίνει κίνητρο στην προσπάθεια σχεδιασμού μικτών ημιαγωγών ZnCdSe, ώστε η ενσωμάτωση ψευδαργύρου στα αποθέματα να συνδυαστεί με τα "καλύτερα" χαρακτηριστικά του CdSe, προς σύνθεση ημιαγωγών που εμπεριέχουν το συγκεκριμένο μέταλλο, αλλά διαθέτουν βελτιωμένη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά συγκριτικά με το διμερές ZnSe.

Πίνακας I.3.6. Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων CdSe και ZnSe, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

I.D.	Ημ/γός	$V_{dep.}$ (V vs. SSE)	J_{sc} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	V_{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)
I.1	CdSe	-0.90	3053	-348	0.320	0.340
I.2	CdSe	-1.00	4310	-331	0.390	0.556
I.3	CdSe	-1.10	4283	-345	0.334	0.494
I.4	ZnSe	-1.10	-	-	-	-
I.5	ZnSe	-1.20	-	-	-	-
I.6	ZnSe	-1.30	-	-	-	-



Εικόνα Ι.3.15. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης (*s.r.* $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) ηλεκτροδίων CdSe και ZnSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικά λουτρά (Πίνακας Ι.3.2) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης, υπό φωτισμό $1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

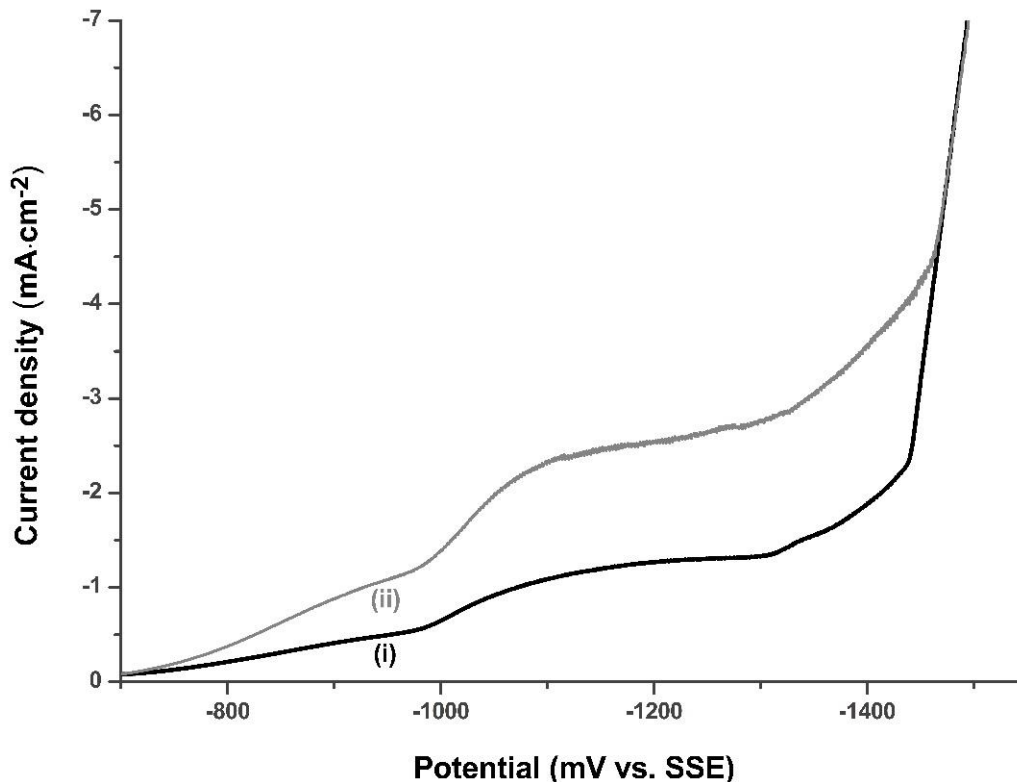
1.3.3.2. Ηλεκτροαπόθεση λεπτών υμενίων μικτών ημιαγωγών

1.3.3.2.1. Βολταμετρία συστημάτων Zn(II)-Cd(II)-Se(IV) και Zn(II)-Cd(II)-Te(IV)-Se(IV)

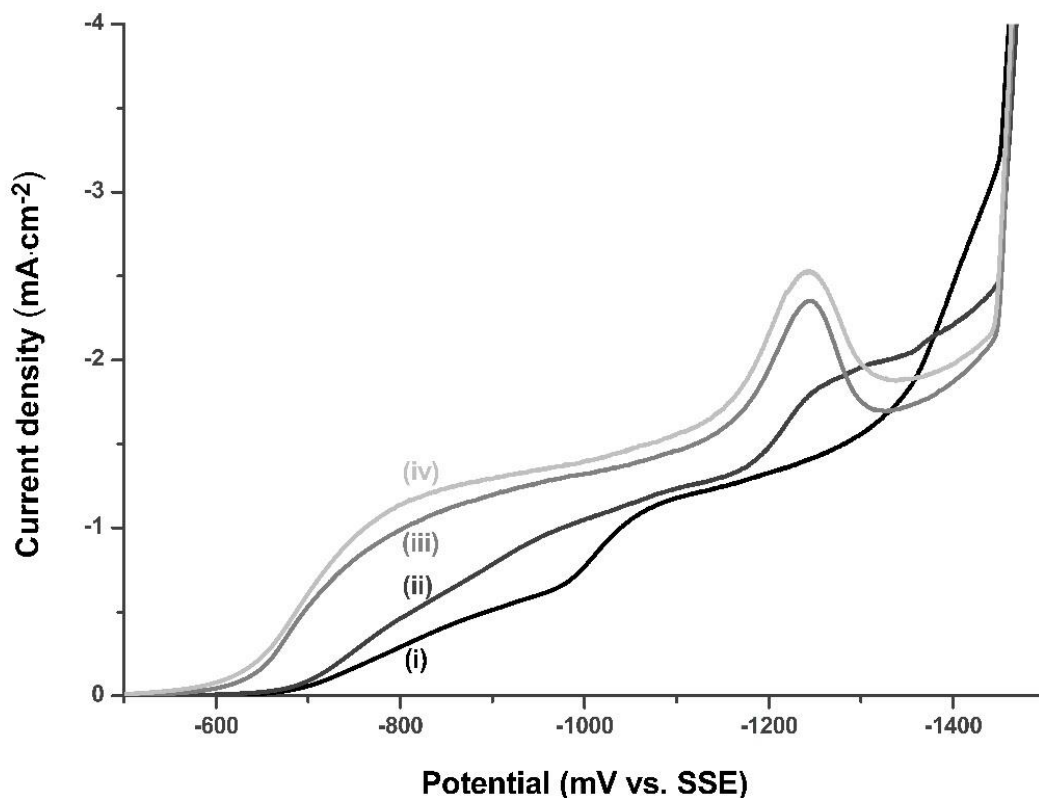
Τα αποτελέσματα της βολταμετρικής μελέτης του τριμερούς συστήματος Zn(II)-Cd(II)-Se(IV) σε λουτρά εργασίας, τα οποία περιέχουν περίσσεια ιόντων ψευδαργύρου ($ZnSO_4$ 0.2 M) και χαμηλή, ισομοριακή συγκέντρωση πρόδρομων πηγών Cd(II) και Se(IV) ($CdSO_4$ 0.2 mM ή 0.5 mM, H_2SeO_3 0.2mM ή 0.5 mM), δίνονται στην **Εικόνα 1.3.16**. Το pH ρυθμίζεται στην τιμή 2.2 στους 85 °C και ο ρυθμός περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας στα 500 rpm. Σε όμοιες συνθήκες λαμβάνονται και οι καμπύλες καθοδικής πόλωσης του ηλεκτροδίου Ti για το σύστημα Zn(II)-Cd(II)-Te(IV)-Se(IV) σε λουτρά διαφορετικής σύστασης που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 1.3.17**.

Βάσει των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης, επομένως, για τη σύνθεση λεπτών υμενίων ZnCdSe εξετάζονται δυναμικά εντός του εύρους -1.00 V και -1.35 V vs. SSE, δηλαδή από το σημείο έναρξης σχηματισμού του ημιαγωγού στην κάθοδο, έως εκείνο όπου πλέον αναμένεται να πραγματοποιείται συναπόθεση $Cd^{(0)}$ (μικρό κύμα ελαφρώς καθοδικότερα των -1.30 vs. SSE). Απόθεση μεταλλικού $Zn^{(0)}$ δεν προβλέπεται εντός αυτών των ορίων, καθώς αυτή φαίνεται να εκκινεί μετά τα -1.40 vs. SSE, σε συμφωνία με τα βολταμογραφήματα των **Εικόνων 1.3.4** και **1.3.6**.

Οι καμπύλες της **Εικόνας 1.3.17** είναι σχετικά περίπλοκες και ανταποκρίνονται σε ένα μηχανισμό σχηματισμού του τετραμερούς ημιαγωγού που δεν μπορεί να γίνει απόλυτα κατανοητός με βάση τα υπάρχοντα δεδομένα. Δεν μπορεί να αποκλειστεί η



Εικόνα 1.3.16. Καμπύλες καθοδικής πόλωσης (s.r. $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, s.p. 0.5 mV) περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (1.13 cm^2 , 500rpm) σε επαφή με ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdSe που περιέχει $ZnSO_4$ 0.2 M και ισομοριακές συγκεντρώσεις $CdSO_4$ και H_2SeO_3 (i) 0.2 mM και (ii) 0.5 mM (pH 2.2, θερμοκρασία 85 °C).



Εικόνα I.3.17. Καμπύλες καθοδικής πόλωσης (*s.r.* $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (1.13 cm^2 , 500 rpm) σε επαφή με ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdTeSe που περιέχει ZnSO_4 0.2 M , CdSO_4 0.2 mM , H_2SeO_3 0.2 mM και TeO_2 (i) 0.2 mM , (ii) 0.4 mM , (iii) 0.8 mM ή (iv) 1.6 mM (pH 2.2 , θερμοκρασία 85°C).

πιθανότητα οι παρατηρούμενες καθοδικές κορυφές και διαδοχικά πλατό που εμφανίζονται να οφείλονται στο σχηματισμό διμερών ή/και τριμερών φάσεων, όπως CdSe, CdTe, ZnCdSe, CdTeSe κ.λπ., οι οποίες αντιδρούν περαιτέρω με τις ενεργές μορφές του διαλύματος (πχ Zn^{2+}) ή του αποθέματος (πχ Se^0 , Te^0) προς σχηματισμό του τετραμερούς ημιαγωγού ή συνεχίζουν να ενυπάρχουν στο τελικό απόθεμα, χωρίς να μπορεί να γίνει διάκρισή τους μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ (όπου οι κορυφές είναι ιδιαίτερος διευρυμένες). Δυστυχώς, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια δεν είναι επαρκώς ενθαρρυντικά για περαιτέρω μελέτη του συγκεκριμένου συστήματος, προς διαλεύκανση των ηλεκτρολυτικών μηχανισμών και εξομάλυνση των συνθετικών δυσκολιών που συναντώνται.

Σε ένα βασικό επίπεδο, μέσω σύγκρισης των καμπυλών με τα αντίστοιχα βολταμογραφήματα των μονομερών και διμερών συστημάτων (**Εικόνες I.3.4&I.3.6**) μπορεί να υποθεθεί ότι: (α) το καθοδικό ρεύμα που εμφανίζεται σε σχετικά ανοδικά δυναμικά ($> -900 \text{ mV vs. SSE}$) οφείλεται στην αναγωγή των ειδών Se(IV) και Te(IV) και ο σχηματισμός του ημιαγωγού εκκινεί περί τα -1000 mV vs. SSE . Αυτό είναι πιο έκδηλο στην περίπτωση της καμπύλης (i) που αντιστοιχεί σε χαμηλή συγκέντρωση TeO_2 , καθώς η αύξηση του ρυθμού αναγωγής του χαλκογόνου σε λουτρά μεγαλύτερης περιεκτικότητας προκαλούν διεύρυνση του πλατό, ενώ υποστηρίζονται από τα δεδομένα χαρακτηρισμού που δίνονται στις ακόλουθες παραγράφους. (β) Η λήψη αποθεμάτων είναι εποικοδομητική σε δυναμικά ανοδικότερα των $\sim -1.300 \text{ mV vs. SSE}$, όπου εκκινεί η μη-ελεγχόμενη αναγωγή Cd^{2+} προς Cd^0 , ακολουθούμενη από την αντίστοιχη αναγωγή των ιόντων Zn(II) καθοδικότερα των $-1.400 \text{ mV vs. SSE}$.

1.3.3.2.2. Ηλεκτροαποθέματα $Zn_xCd_{1-x}Se$

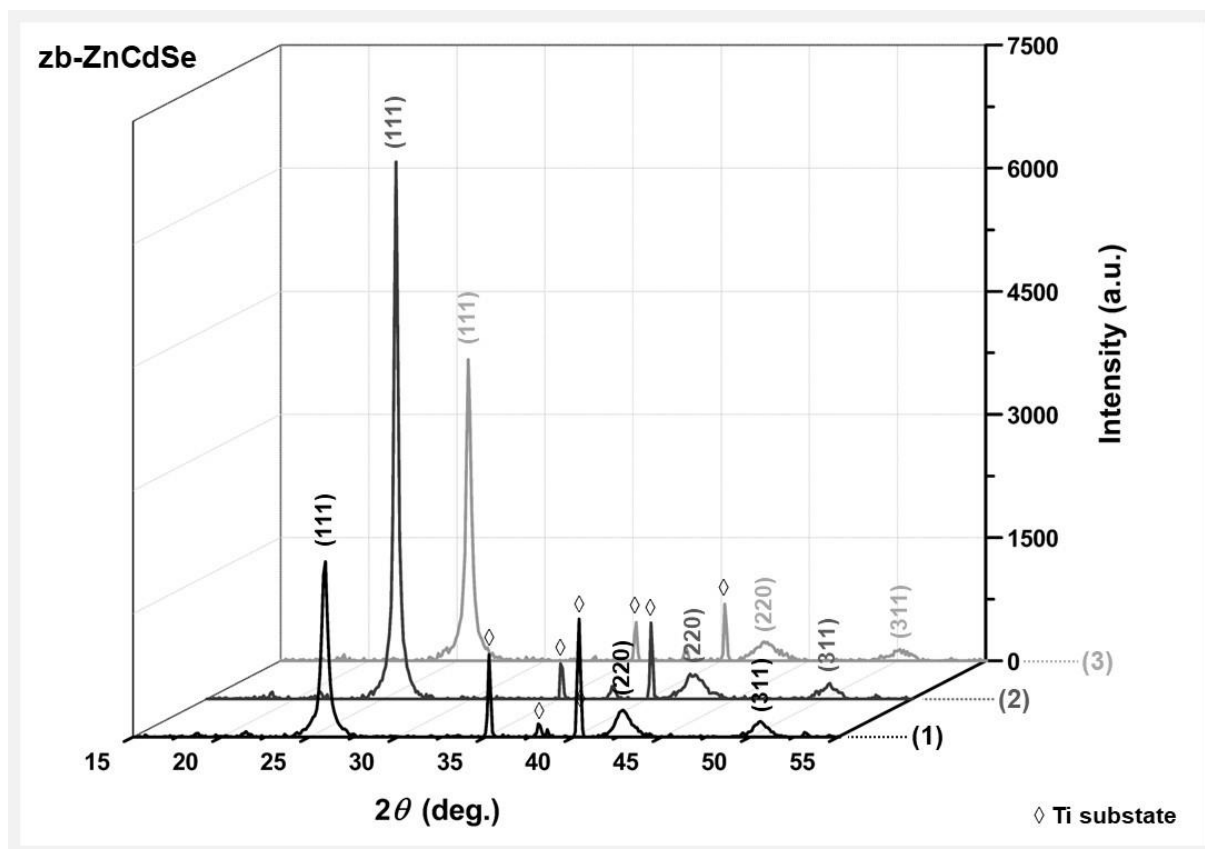
Πριν τη συστηματική μελέτη των ιδιοτήτων ηλεκτροαποθεμάτων του τριμερούς ημιαγωγού ZnCdSe προηγήθηκε σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόδρομων συστατικών εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού (πχ $[ZnSO_4](M):[CdSO_4](mM):[H_2SeO_3](mM) = 0.2:0.1:0.1, 0.2:0.2:0.2, 0.2:0.5:0.5, 0.2:1.0:1.2, 0.4:0.4:0.4, 0.4:1.0:1.2, 1.0:1.0:1.0)$, που δεν κρίνεται απαραίτητο να παρουσιαστούν εδώ στο σύνολό τους. Ενδεικτικά, στην **Εικόνα 1.3.18** δίνονται τα διαγράμματα XRD λεπτών υμενίων που ελήφθησαν από τρεις, πλέον χαρακτηριστικές, περιπτώσεις διαλυμάτων διαφορετικής σύστασης σε $CdSO_4/H_2SeO_3$ (0.1 mM, 0.25 mM και 0.5 mM). Η συγκέντρωση $ZnSO_4$ (0.2 M), το δυναμικό απόθεσης (-1.10 V vs. SSE), η θερμοκρασία του λουτρού (85 °C), το pH (2.2) και η περιστροφή του ηλεκτροδίου (500 rpm) διατηρούνται σταθερά. Οι αντίστοιχες παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης και μικροδομής παρέχονται στους **Πίνακες 1.3.7** και **1.3.8**. Στην **Εικόνα 1.3.19** περιλαμβάνονται μικρογραφίες SEM, χαρακτηριστικές της επιφανειακής μορφολογίας των αποθεμάτων και στον **Πίνακα 1.3.9** τα ανάλογα δεδομένα στοιχειακής σύστασης βάσει EDAX. Στον **Πίνακα 1.3.10** καταγράφονται οι τιμές E_g που προσδιορίζονται από τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης μέσω DCF και κατόπιν εφαρμογής της προσέγγισης K-M, ενώ τα αποτελέσματα της φωτοηλεκτροχημικής τους μελέτης δίνονται στην **Εικόνα 1.3.20** και τον **Πίνακα 1.3.11**.

Από το σύνολο των λαμβανόμενων δεδομένων συμπεραίνεται ότι ιδιαίτως χαμηλές συγκεντρώσεις Cd(II)/Se(IV) (0.1 mM) μπορεί να οδηγήσουν σε αποθέματα μικρού πάχους ή στην ανάγκη για εφαρμογή μεγάλων χρόνων απόθεσης που είναι πρακτικά μη εφαρμόσιμοι. Αντίθετα, υψηλότερες συγκεντρώσεις (0.5, 1.0 ή 1.2 mM) ενδέχεται να έχουν αρνητική επίδραση στην περιεκτικότητα του ψευδαργύρου στα αποθέματα, στη φωτοβολταϊκή απόδοση ημιαγωγών ανάλογης σύστασης ή και στην δυνατότητα προσδιορισμού του ενεργειακού διακένου (αδυναμία παρατήρησης της αντίστοιχης μετάπτωσης στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης). Η χρήση ηλεκτρολυτικών λουτρών που περιέχουν Se(IV) σε μεγαλύτερη γραμμομοριακή αναλογία σε σχέση με το Cd(II) εγκυμονεί τον κίνδυνο εμφάνισης στοιχειακού $Se^{(0)}$ στα προϊόντα, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης Zn(II) στο διάλυμα (>0.2 M) οδηγεί στην δίοδο σχετικά ασταθών ρευμάτων υψηλής πυκνότητας από το ηλεκτροχημικό κελί και μη ομαλή ανάπτυξη του ημιαγωγού επί της καθόδου.

Βάσει των παραπάνω πειραματικών παρατηρήσεων και κατόπιν διεξαγωγής αντίστοιχης βιβλιογραφικής επισκόπησης^{13,17,65-67}, επιλέγεται να πραγματοποιηθεί εξέταση λουτρού σύστασης $ZnSO_4$ 0.2 M, $CdSO_4$ 0.2 mM και H_2SeO_3 0.2 mM ως ενδεχόμενο τυπικό λουτρό εργασίας. Η διατήρηση γραμμομοριακής αναλογίας $[Zn(II)]:[Cd(II)],[Se(IV)]$ 1000:1 και ισομοριακής αναλογίας $[Cd(II)]:[Se(IV)]$ 1:1 φαίνεται να ευνοεί την ομαλή ανάπτυξη των υμενίων, τα οποία είναι απαλλαγμένα από στοιχειακές φάσεις Zn(0), Cd(0) ή Se(0) εντός ενός εύρους δυναμικών και καταγράφουν ικανοποιητική ενσωμάτωση ψευδαργύρου και φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά εντός PEC. Τα αποτελέσματα της μελέτης σειράς δειγμάτων λεπτών υμενίων που λαμβάνονται από το

Πίνακας 1.3.7. Παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης χαρακτηριστικών δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE (pH 2.2, θερμοκρασία λουτρού 85 °C, r.r. 500rpm).

I.D.	$[ZnSO_4]$ (M)	$[CdSO_4]$ (mM)	$[H_2SeO_3]$ (mM)	t (min)	Q (C)	J_{av} (mA·cm ²)	h (μ m)
1.7	0.2	0.10	0.10	120	3.7	0.45	1.5-1.8
1.8	0.2	0.25	0.25	120	5.0	0.61	2.1-2.5
1.9	0.2	0.50	0.50	45	5.3	1.7	2.2-2.6



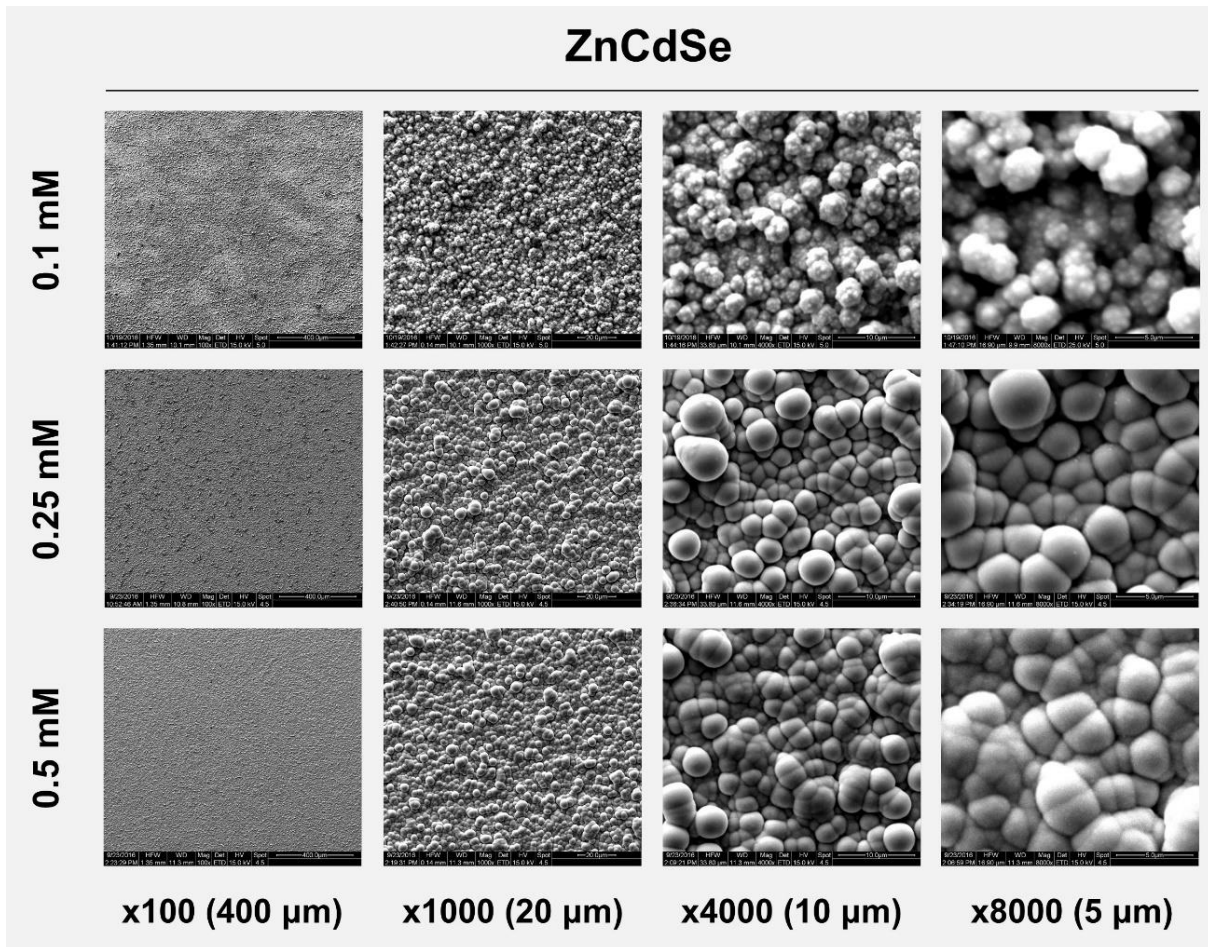
Εικόνα I.3.18. Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνονται υπό σταθερό δυναμικό -1.10 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιέχει ZnSO_4 0.2 M και ισομοριακές συγκεντρώσεις H_2SeO_3 και CdSO_4 ίσες με (1) 0.1 mM , (2) 0.25 mM και (3) 0.5 mM . Αναγνωρίζονται κατά σειρά οι κορυφές (111), (220) και (311) πολυκρυσταλλικού ZnCdSe κυβικής δομής, οι οποίες εμφανίζονται εντός των ορίων 2θ που θέτουν οι διμερείς ημιαγωγοί CdSe (00-019-0191) και ZnSe (00-037-1463). Οι κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα υποδεικνύονται με \diamond .

Πίνακας I.3.8. Παράμετροι μικροδομής ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης (Πίνακας I.3.7) σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE . Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

I.D.	2θ (111) (deg.)	I_{max} (a.u.)	$FWHM$ (deg.)	a_{111} (Å)	d_{111} (Å)	D_{111} (nm)	ϵ_{111} ($\times 10^{-3}$)	δ_{111} ($\times 10^{14}\text{ lines}\cdot\text{m}^{-2}$)
I.7	25.87	2167	0.445	5.96	3.44	19.1	8.45	27.3
I.8	25.73	6103	0.331	6.00	3.46	25.7	6.32	15.1
I.9	25.67	3462	0.356	6.01	3.47	23.9	6.83	17.5

Πίνακας I.3.9. Σύσταση λεπτών υμενίων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης (Πίνακας I.3.7) σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE βάσει δεδομένων EDAX (map $\times 100$).

I.D.	Zn (At.%)	Cd (At.%)	Se (At.%)	Ti (At.%)	O (At.%)	x	Δs (At.%)
I.7	10.00	34.56	44.78	1.79	8.88	0.22	0.00
I.8	7.26	32.17	60.61	0.00	0.00	0.18	0.54
I.9	6.47	34.88	58.65	0.00	0.00	0.16	0.42



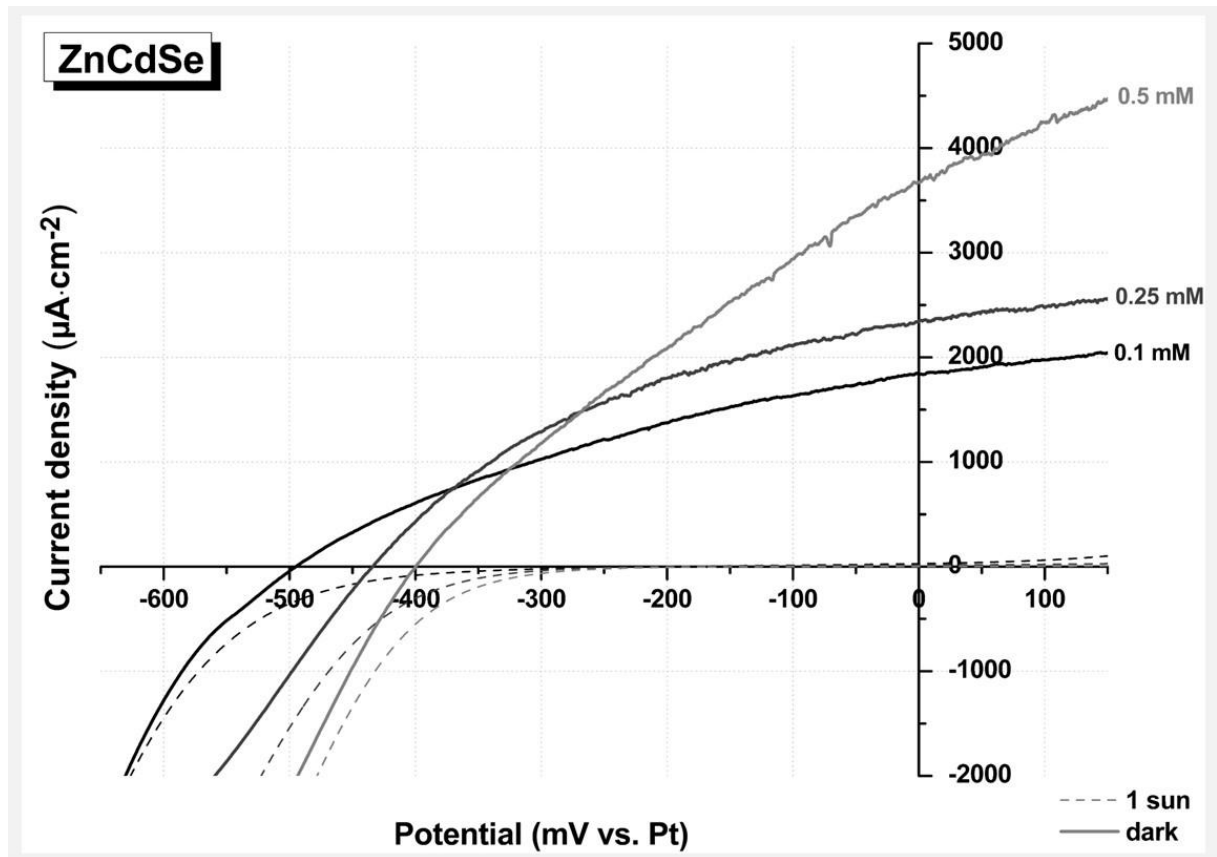
Εικόνα 1.3.19. Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης (Πίνακας 1.3.7) σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (x100, x1000, x4000 και x8000 με κλίμακα 400 μm, 20 μm, 10 μm και 5 μm, αντίστοιχα).

Πίνακας 1.3.10. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης (Πίνακας 1.3.7) σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με και χωρίς BC).

I.D.	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)	
		χωρίς BC	με BC
1.7	1.80	1.49	1.78
1.8	1.71	1.25	1.71
1.9	1.65	1.27	1.64

συγκεκριμένο διάλυμα (Πίνακας 1.3.12) παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια. Οι παρατηρήσεις που γίνονται ανταποκρίνονται και στα δείγματα 1.7-1.9.

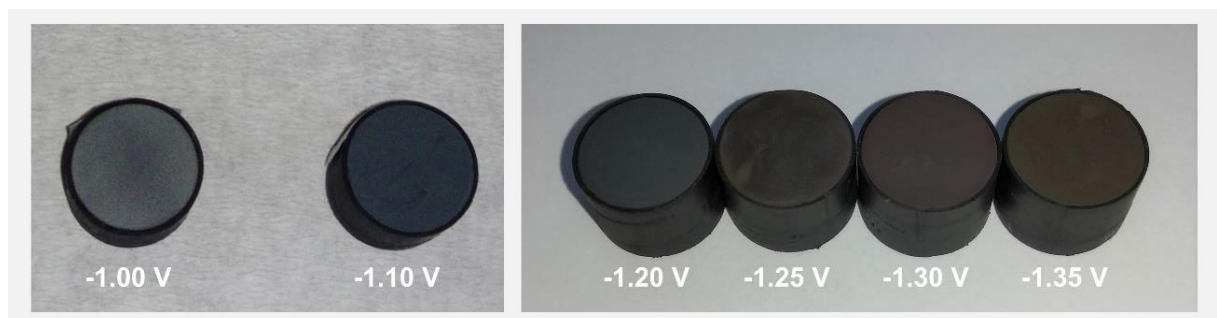
Μακροσκοπικά, τα αποθέματα του τριμερούς ZnCdSe (Εικόνα 1.3.21) εμφανίζονται κατά κανόνα ομοιογενή και γκριζωπά, απαλλαγμένα από τη μεταλλική λάμψη που χαρακτηρίζει συνήθως το CdSe, ενώ σε επαρκώς αρνητικά δυναμικά ($\leq -1.30V$ vs. SSE) εμφανίζουν ερυθρή ή κιτρινωπή χρώση που αποδίδεται στην παρουσία στοιχειακού σεληνίου ή μεγάλης ποσότητας ψευδαργύρου (ZnSe) σε αυτά, αντίστοιχα.



Εικόνα I.3.20. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης (*s.r.* $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) ηλεκτροδίων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE ($\text{pH } 2.2$, θερμοκρασία λουτρού $85 \text{ }^\circ\text{C}$, *r.r.* 500 rpm), υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

Πίνακας I.3.11. Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

I.D.	J_{sc} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
I.7	1841	-495	0.340	0.310
I.8	2343	-434	0.396	0.403
I.9	3670	-400	0.290	0.425



Εικόνα I.3.21. Μακροσκοπική όψη τυπικών δειγμάτων λεπτών υμενίων ZnCdSe που λαμβάνονται από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό (Πίνακας I.3.12) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.

Πίνακας 1.3.12. Παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης ανόργανων λεπτών υμενίων του τριμερούς ημιαγωγού ZnCdSe από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό (ZnSO₄ 0.2 M, CdSO₄ 0.2 mM H₂SeO₃ 0.2 mM, pH 2.2, 85 °C, r.r. 500rpm) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.

Δείγμα	[X(IV)]:[M ₁ (II)] [X(IV)]:[M ₂ (II)]	V _{dep.} (V vs. SSE)	t (min)	Q (C)	J _{av} (mA·cm ²)	h (μm)
I.10	1:1000 1:1	-1.00	120	2.6	0.31	1.1-1.3
I.11		-1.10	120	6.9	0.85	2.9-3.6
I.12		-1.15	120	5.6	0.68	2.3-2.9
I.13		-1.20	120	7.3	0.89	3.0-3.8
I.14		-1.25	120	6.0	0.73	2.5-3.1
I.15		-1.30	90	8.3	1.36	3.5-4.3
I.16		-1.35	90	7.7	1.26	3.2-4.0

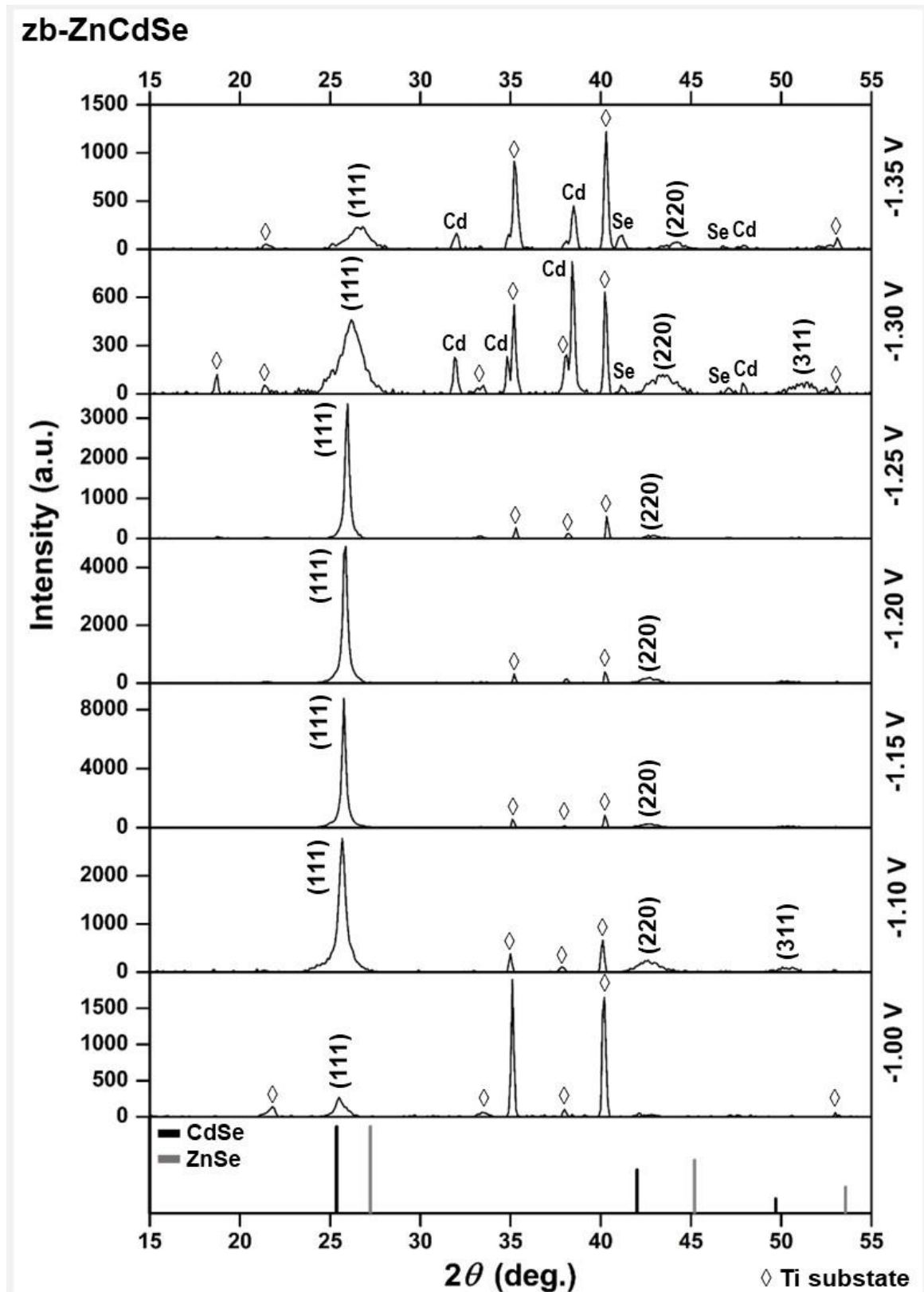
Τα διαγράμματα XRD για τα επτά ηλεκτροαποθέματα του **Πίνακα 1.3.12** που λαμβάνονται από λουτρό όμοιας σύστασης υπό σταδιακά καθοδικότερα δυναμικά παρέχονται στην **Εικόνα 1.3.22**, ενώ οι αντίστοιχοι παράμετροι μικροδομής στον **Πίνακα 1.3.13**. Εξέτασή τους καθιστά εύκολα αντιληπτό το γεγονός ότι η κρυστάλλωση του τριμερούς υιοθετεί κυβική δομή, όπως και οι αντίστοιχοι διμερείς ημιαγωγοί CdSe και ZnSe, και είναι βέλτιστη για δυναμικά απόθεσης εντός των ορίων $-1.10 \text{ V} \geq V_{dep.} \geq -1.25 \text{ V vs. SSE}$, όπως αναμένονταν από τη βολταμετρική καμπύλη της **Εικόνας 1.3.17**. Ο προσανατολισμός (111) είναι ο επικρατών για δείγματα που λαμβάνονται σε δυναμικά έως και -1.25 V vs. SSE , οπότε οι ανακλάσεις (220) και (311) ενισχύονται. Ταυτόχρονα, σε δυναμικά απόθεσης -1.30 V και -1.35 V vs. SSE παρατηρείται η εμφάνιση κορυφών στοιχειακού Cd⁽⁰⁾ στα αντίστοιχα διαγράμματα, κάτι που, επίσης, αναμένεται σε αυτά τα ιδιαίτερως καθοδικά δυναμικά.

Η θέση της ανάκλασης (111) μετατοπίζεται σταδιακά προς θετικότερες τιμές, δηλαδή προς τιμές εγγύτερα αυτών του ZnSe ($2\theta_{111}^{\text{CdSe}} \rightarrow 2\theta_{111}^{\text{ZnSe}}$, βλ. **Πίνακα 1.3.3**), καθώς το δυναμικό απόθεσης γίνεται αρνητικότερο και ευνοείται η ενσωμάτωση ψευδαργύρου στο απόθεμα, κάτι που επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα EDAX που δίνονται στον **Πίνακα 1.3.14**. Η μη-γραμμική μεταβολή της θέσης της κορυφής περίθλασης (111), όπως και των παραμέτρων a , d , D , δ και ε που προσδιορίζονται με βάση αυτήν, παρουσιάζονται στην **Εικόνα 1.3.23**.

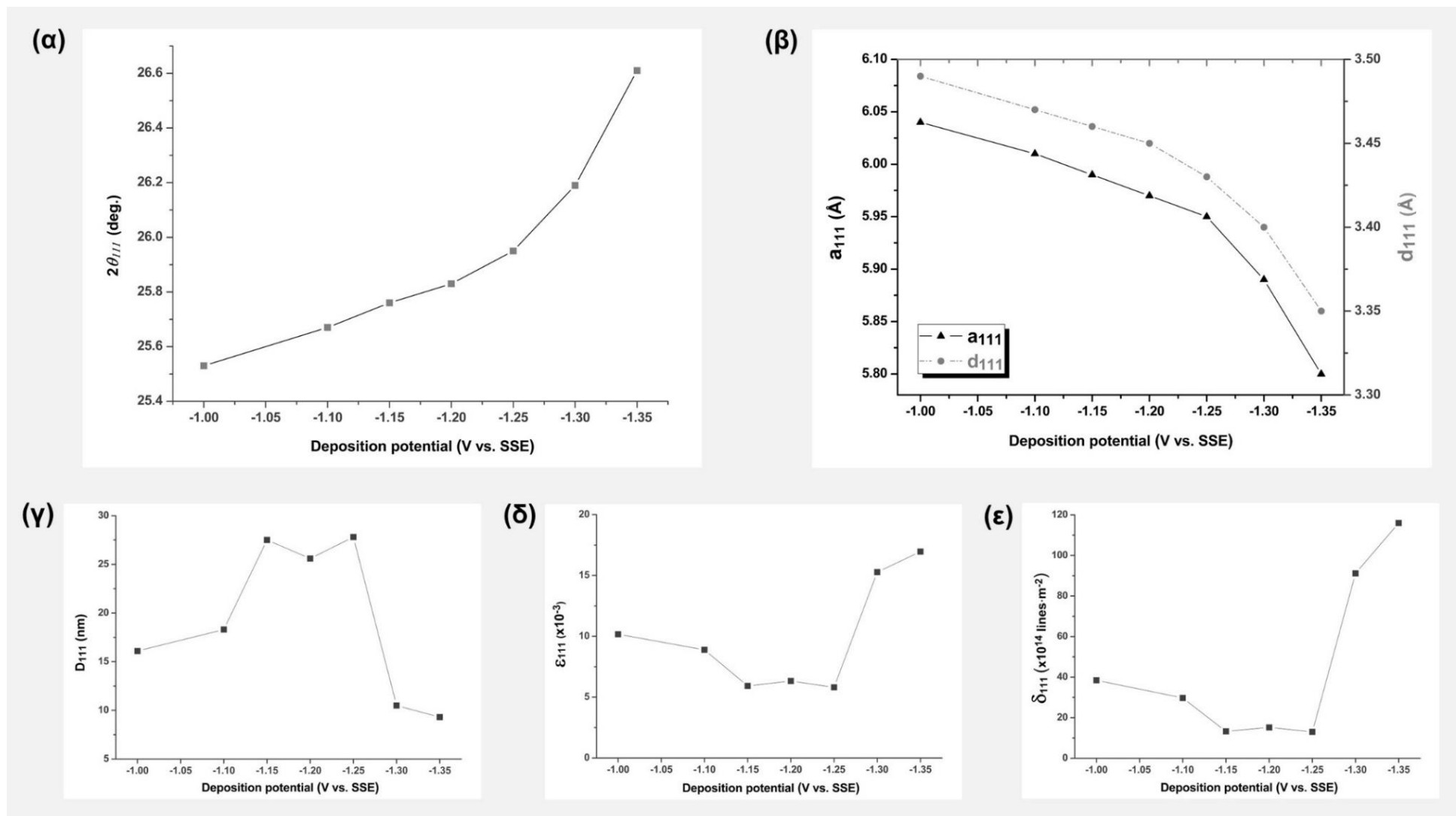
Παρατηρείται ότι η διεύρυνση των κορυφών ($FWHM$) ελαχιστοποιείται για δυναμικά απόθεσης $-1.15 \text{ V} \geq V_{dep.} \geq -1.25 \text{ V vs. SSE}$, όπου το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών προσδιορίζεται στα 26-28 nm. Σε δείγματα που λαμβάνονται εκτός των ορίων αυτών στην

Πίνακας 1.3.13. Παράμετροι μικροδομής για λεπτά υμένια τριμερών ημιαγωγών ZnCdSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

I.D.	V _{dep.} (V vs.SSE)	2θ (111) (deg.)	I _{max} (a.u.)	FWHM (deg.)	a ₁₁₁ (Å)	d ₁₁₁ (Å)	D ₁₁₁ (nm)	ε ₁₁₁ (×10 ⁻³)	δ ₁₁₁ (×10 ¹⁴ lines·m ⁻²)
I.10	-1.00	25.53	265	0.528	6.04	3.49	16.1	10.2	38.5
I.11	-1.10	25.67	2602	0.464	6.01	3.47	18.3	8.89	29.7
I.12	-1.15	25.76	7311	0.310	5.99	3.46	27.5	5.92	13.3
I.13	-1.20	25.83	4606	0.332	5.97	3.45	25.6	6.32	15.2
I.14	-1.25	25.95	3009	0.307	5.95	3.43	27.8	5.81	13.0
I.15	-1.30	26.19	458	0.814	5.89	3.40	10.5	15.3	91.2
I.16	-1.35	26.61	236	0.919	5.80	3.35	9.3	17.0	116



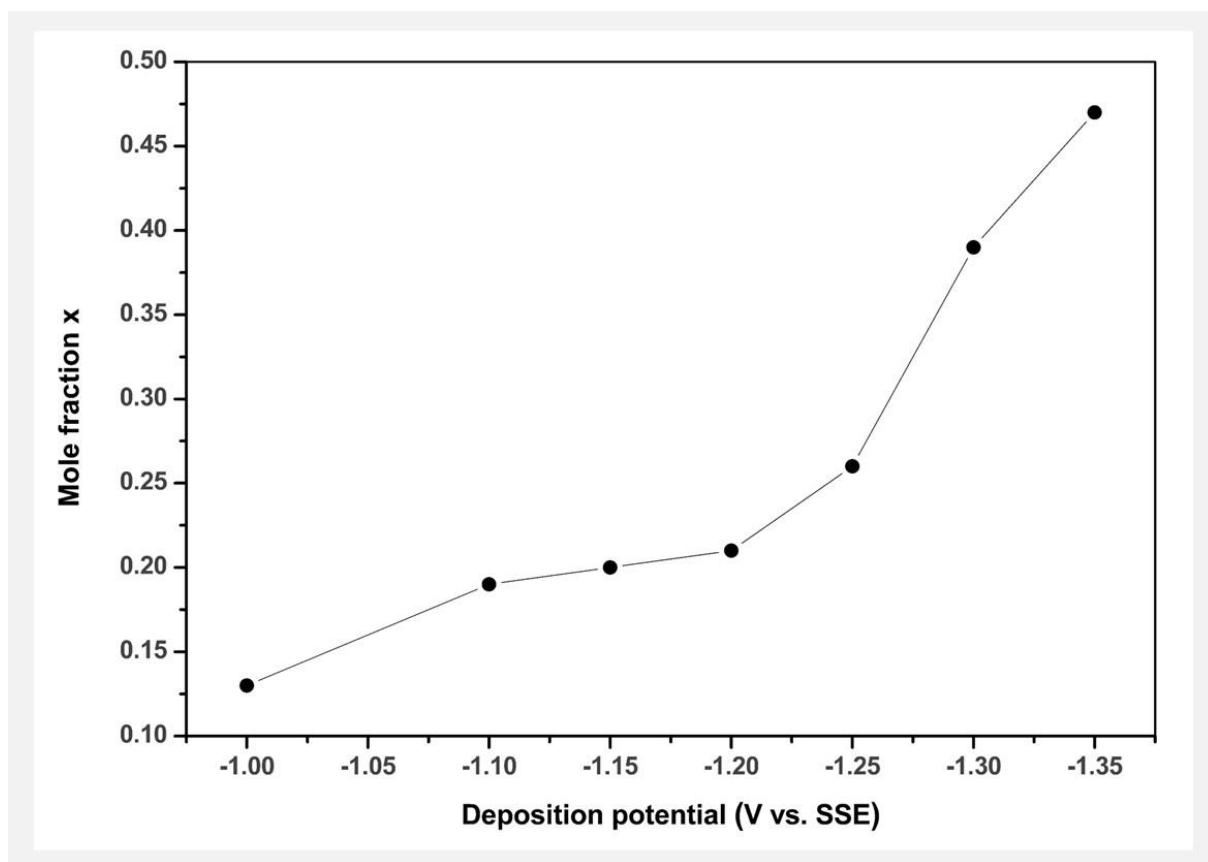
Εικόνα Ι.3.22. Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης. Τα δείγματα είναι πολυκρυσταλλικά με κυβική δομή (zb). Οι κορυφές εμφανίζονται εντός των ορίων 2θ που θέτουν οι διμερείς ημιαγωγοί CdSe και ZnSe. Αναγνωρίζεται η παρουσία Cd⁽⁰⁾ (00-001-1175) σε δυναμικά ≥ 1.30 V. Οι κορυφές του υποστρώματος υποδεικνύονται με \diamond .



Εικόνα 1.3.23. Γραφήματα μεταβολής (α) της θέσης της κύριας κορυφής ($2\theta_{111}$), (β) της σταθεράς πλέγματος (a_{111}) και της πλεγματικής απόστασης (d_{111}), (γ) του φαινόμενου μέσου μέγεθους κρυσταλλινών (D_{111}), (δ) του παράγοντα μικρο-τάσεων (ϵ_{111}) και (ε) της πυκνότητας διαταραχών (δ_{111}) για μικτούς ημιαγωγούς ZnCdSe συναρτήσει του δυναμικού απόθεσης.

διεύρυνση ενδέχεται να συντελεί η ύπαρξη εσωτερικών τάσεων και αυξημένης παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος, είτε λόγω της σχετικά υψηλής ενσωμάτωσης Zn που διαταράσσει την μήτρα CdSe στην οποία εντάσσεται για δείγματα που λαμβάνονται στο καθοδικό άκρο του πλατό, είτε λόγω χαμηλής ποιότητας κρυστάλλωσης για δείγματα που λαμβάνονται στο ανοδικό του άκρο. Αυτό αποτυπώνεται και στη μεταβολή των παραμέτρων της πυκνότητας διαταραχών και μικρο-τάσεων της **Εικόνας I.3.23(δ)&(ε)**. Κατά συνέπεια, οι τιμές του μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών που υπολογίζονται σε αυτές τις περιπτώσεις πιθανόν να μην είναι απόλυτα ακριβείς και να παρουσιάζουν αρνητική απόκλιση από τις πραγματικές, δεδομένου ότι η εφαρμοζόμενη εξίσωση Scherrer (Σχ. 1.2.9) θεωρεί το μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων ως τον κύριο υπεύθυνο παράγοντα για τη διεύρυνση των κορυφών XRD. Οι τιμές της σταθεράς πλέγματος και της πλεγματικής απόστασης κινούνται σε όλες τις περιπτώσεις μεταξύ αυτών που υπολογίστηκαν για τους διμερείς ημιαγωγούς CdSe και ZnSe και παρουσιάζουν ομαλή μεταβολή συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης.

Μέσω EDAX λαμβάνονται τα δεδομένα στοιχειακής σύστασης που καθιστούν δυνατό τον προσδιορισμό του γραμμομοριακού κλάσματος x των υμενίων $Zn_xCd_{1-x}Se$ που εκφράζει ποσοτικά την ενσωμάτωση του ψευδαργύρου στα αποθέματα (**Πίνακας I.3.14**) και αποδίδεται γραφικά συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης στην **Εικόνα I.3.24**. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ο ρυθμός μεταβολής του x vs $V_{dep.}$ δεν είναι γραμμικός και επίτευξη υψηλών τιμών x (>0.25) είναι δυνατή μόνο σε αρκετά καθοδικά δυναμικά (≤ -1.25 V vs. SSE), γεγονός που θέτει αντικειμενικά όρια στην δυνατότητα ενσωμάτωσης του Zn σε αποθέματα που χαρακτηρίζονται από καλή κρυστάλλωση, απουσία στοιχειακών φάσεων και αξιόλογα φωτοηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά (αναλύεται στη συνέχεια).



Εικόνα I.3.24. Μεταβολή του γραμμομοριακού κλάσματος x του ψευδαργύρου λεπτών υμενίων $Zn_xCd_{1-x}Se$ συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης.

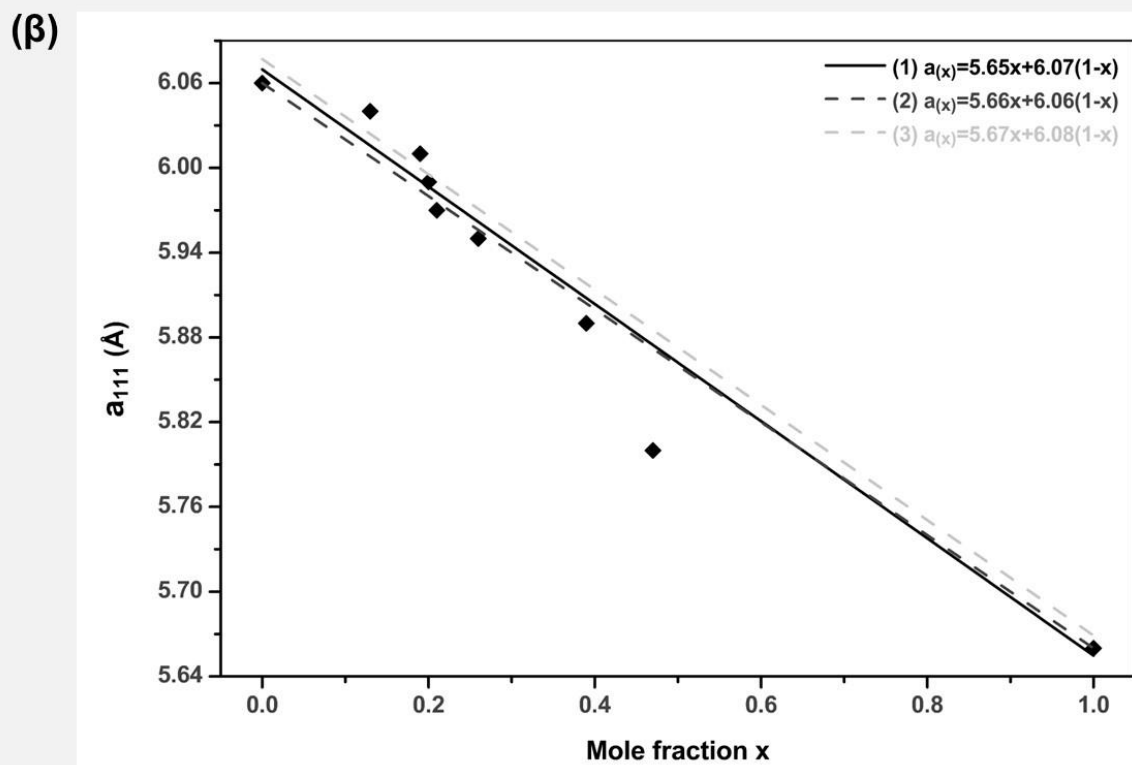
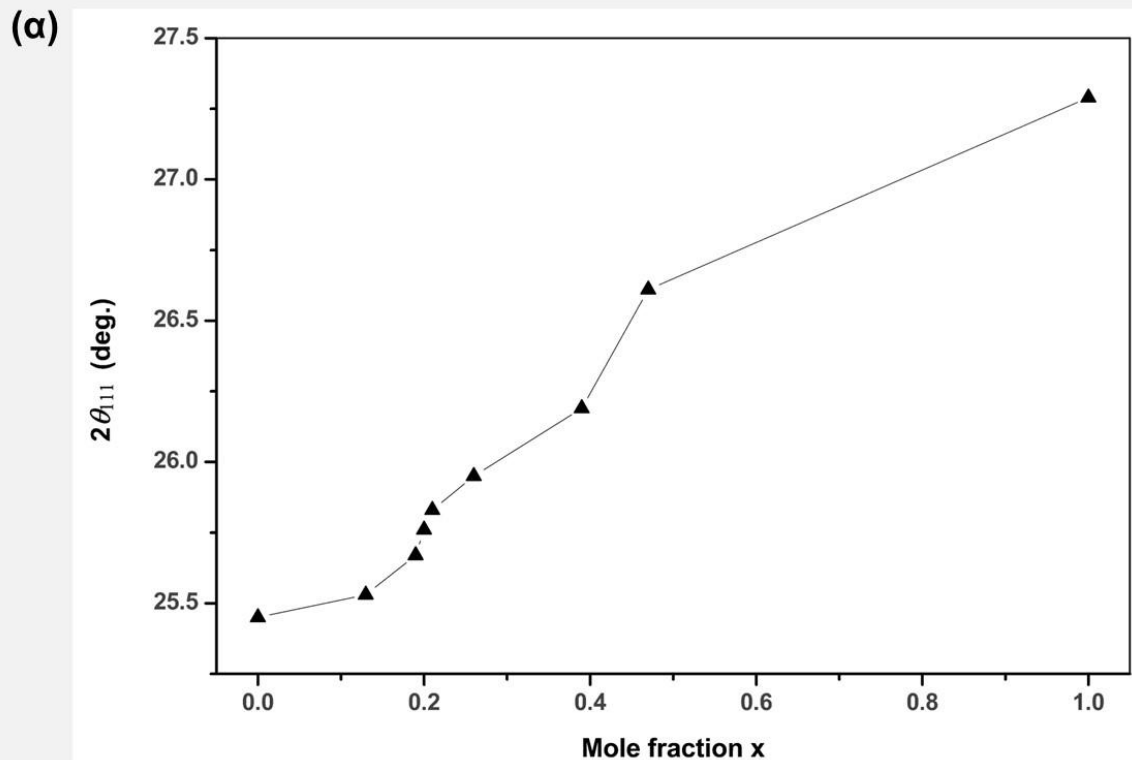
Πίνακας I.3.14. Σύσταση λεπτών υμενίων του τριμερούς ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Se$ που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό λουτρό (**Πίνακας I.3.12**) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης βάσει δεδομένων EDAX (map x100).

I.D.	$V_{dep.}$ (V vs. SSE)	Zn (At.%)	Cd (At.%)	Se (At.%)	Ti (At.%)	O (At.%)	x	Δs
I.10	-1.00	4.85	31.86	63.29	-	-	0.13	0.72
I.11	-1.10	8.34	35.28	56.37	-	-	0.19	0.29
I.12	-1.15	9.24	37.42	53.34	-	-	0.20	0.14
I.13	-1.20	8.73	32.16	59.10	-	-	0.21	0.45
I.14	-1.25	11.58	33.61	54.81	-	-	0.26	0.21
I.15	-1.30	19.90	30.71	49.39	-	-	0.39	0.20
I.16	-1.35	20.10	23.04	26.94	18.37	11.54	0.47	0.13

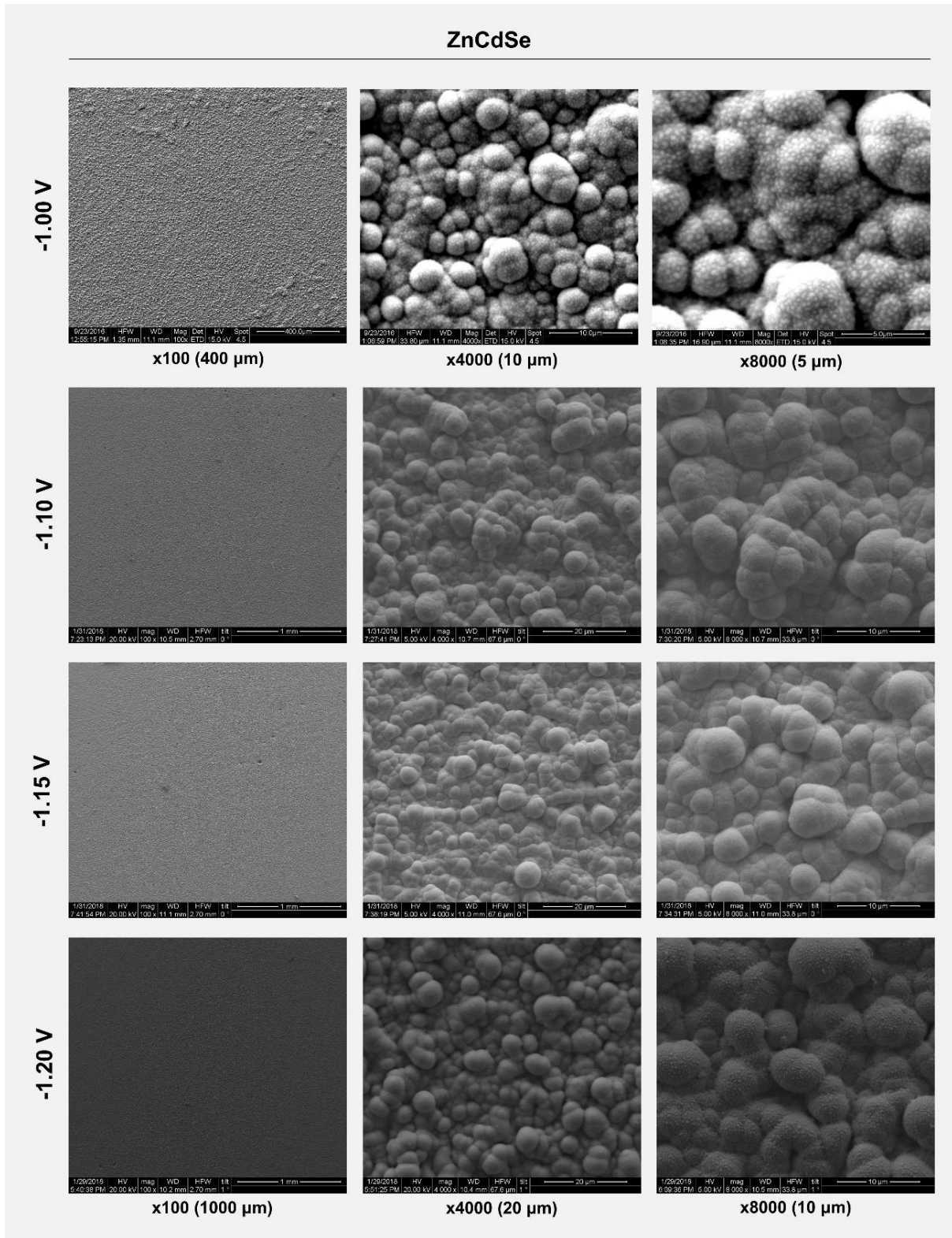
Τέλος, στην **Εικόνα I.3.25** δίνεται η θέση της ανάκλασης (111) και της υπολογιζόμενης σταθεράς πλέγματος ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα x, όπου συμπεριλαμβάνονται οι αντίστοιχες τιμές για τα διμερή CdSe (x=0) και ZnSe (x=1). Η καμπύλη (1) της **Εικόνας I.3.25(β)** αποτελεί γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (με εξαίρεση της τιμής του δείγματος I.16 που αποτίθεται στο ακραίο δυναμικό -1.35 V vs. SSE και παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση), ενώ οι καμπύλες (2) και (3) γραφική απόδοση του νόμου του Vegard για την σταθερά πλέγματος (**Σχ. I.1.8α**) λαμβάνοντας υπόψιν τις πειραματικές και τις θεωρητικές τιμές για a_{Zb}^{CdSe} και a_{Zb}^{ZnSe} , αντίστοιχα. Θεωρείται ότι το σύστημα $Zn_xCd_{1-x}Se$ ακολουθεί ικανοποιητικά τον νόμο του Vegard για τη συγκεκριμένη παράμετρο, εντός των προσδιοριζόμενων τιμών x, για δείγματα που αποτίθενται σε δυναμικά έως -1.30 V vs. SSE, οπότε και εμφανίζονται συνθετικές δυσκολίες που επηρεάζουν αρνητικά την ποιότητα των αποθεμάτων.

Αναφορικά με την επιφανειακή μορφολογία των υμενίων ZnCdSe, οι μικρογραφίες SEM (**Εικόνα I.3.26&I.3.27**) υποδεικνύουν ομοιόμορφη δομή cauliflower, αρκετά κοντά σε εκείνη του CdSe για δυναμικά απόθεσης έως και -1.25 V vs. SSE. Ωστόσο, σε δυναμικό -1.30 V vs. SSE μεταβάλλεται απότομα σε μία πορώδη, μη-περιοδική κοραλλιοειδή μορφολογία, η οποία, κατά την εξέταση σε υψηλή μεγέθυνση (**Εικόνα I.3.28&I.3.29**), φαίνεται να αποτελείται από συσσωματώματα με κοκκώδεις αλλά και ινώδεις υποπεριοχές. Ανομοιογένεια, με συνύπαρξη σφαιρικών και άμορφων συσσωματωμάτων, χαρακτηρίζει και τα αποθέματα που λαμβάνονται στο ακραία καθοδικό δυναμικό -1.30 V vs SSE.

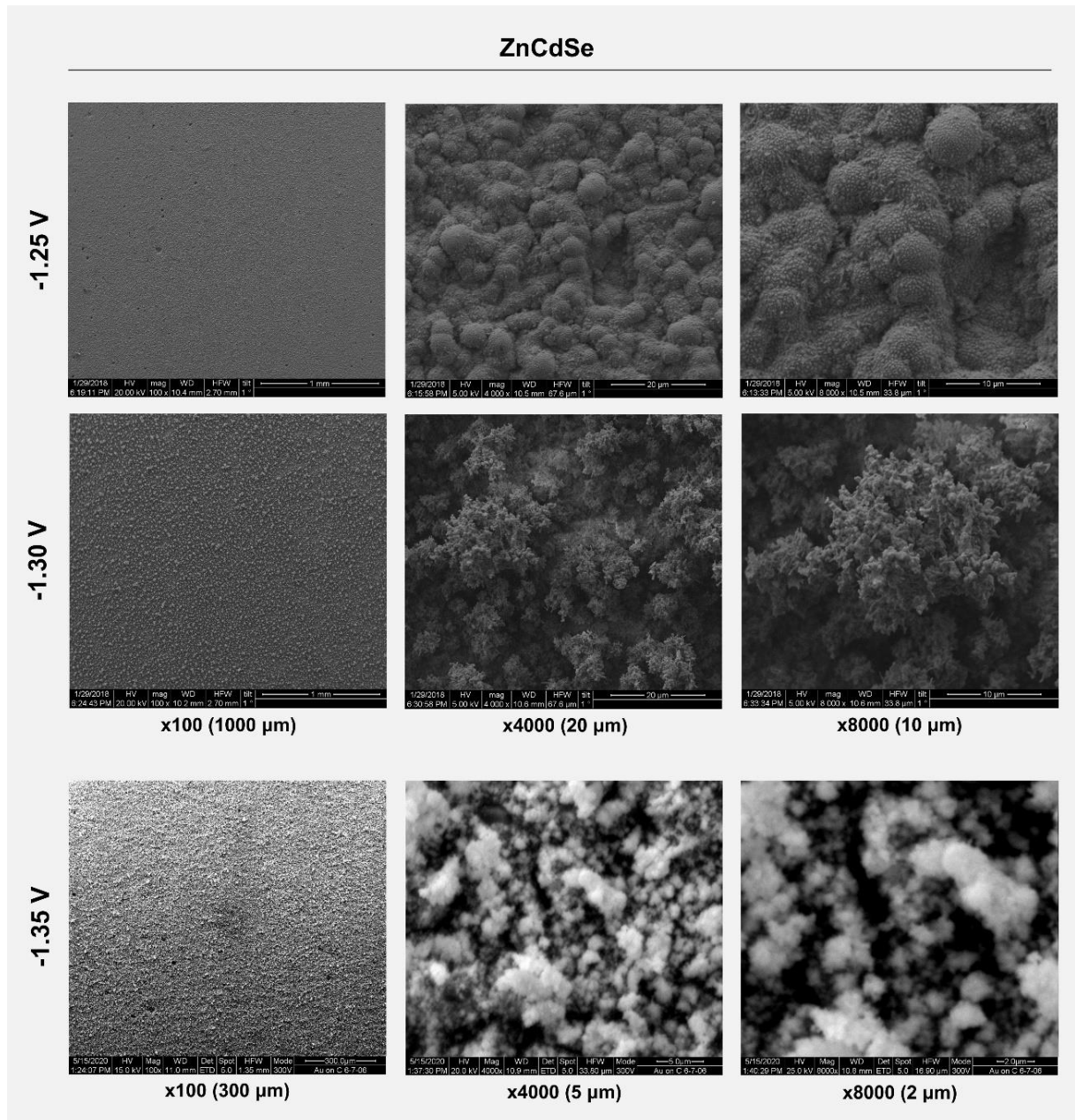
Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των εξεταζόμενων λεπτών υμενίων ZnCdSe και τα ανάλογα διαγράμματα Ταuc δίνονται στις **Εικόνες I.3.30** και **I.3.31**, αντίστοιχα, και οι εξαγόμενες από αυτά τιμές E_g στον **Πίνακα I.3.15**. Ενώ είναι σαφές ότι το εύρος του ενεργειακού διακένου παρουσιάζει αυξητική τάση με άνοδο του x, όπως είναι αναμενόμενο με βάση τις σχετικές τιμές για τους διμερείς ημιαγωγούς, οι οποίες απέχουν κατά περίπου 1 eV, ο ρυθμός μεταβολής δεν ακολουθεί τις προβλεπόμενες καμπύλες (2) ή (3) της **Εικόνας I.3.32** (που αναλογούν στη **Σχ. I.1.12α** με χρήση των πειραματικών ή θεωρητικών τιμών E_g^{CdSe} και E_g^{ZnSe} , αντίστοιχα). Η καμπύλη (1) βέλτιστης προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα της **Εικόνας I.3.32** ακολουθεί κυβική συνάρτηση τρίτου βαθμού, η οποία προβλέπει τόσο την ελαχιστοποίηση του διακένου για x προσεγγιστικά $0 < x < 0.17$, όσο και την μεγιστοποίησή του για x προσεγγιστικά $0.46 < x < 1$, σε τιμές εκτός των ορίων που θέτουν οι δυαδικές ενώσεις CdSe και ZnSe. Έτσι, τα συντιθέμενα υμένια ZnCdSe εμφανίζουν ένα μεγάλο εύρος τιμών E_g από 1.58 eV έως 2.90 eV, σχετιζόμενο με τη σύσταση του εκάστοτε αποθέματος. Σχέση τετραγωνικής (παραβολικής) μεταβολής ικανοποιείται μόνο εάν ληφθούν υπόψιν αποκλειστικά οι υπολογιζόμενες τιμές E_g για τα δείγματα I.10-I.13 (και η τιμή αναφοράς διακένου για x προσεγγιστικά $0 < x < 0.17$, όσο και



Εικόνα 1.3.25. Μεταβολή (α) της θέσης της κύριας κορυφής ($2\theta_{111}$) των διαγραμμάτων XRD και (β) της υπολογιζόμενης σταθεράς πλέγματος (a_{111}) ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα x (περιεχόμενο ψευδαργύρου) λεπτών υμενίων $Zn_xCd_{1-x}Se$.

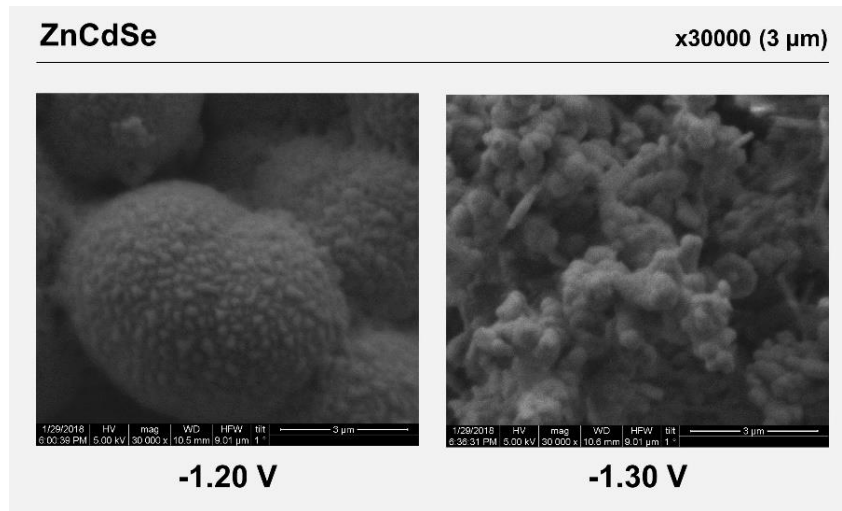


Εικόνα 1.3.26. Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνεται ποτενοιστατικά υπό διαφορετικά δυναμικά απόθεσης από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό σε ποικίλες μεγεθύνσεις.

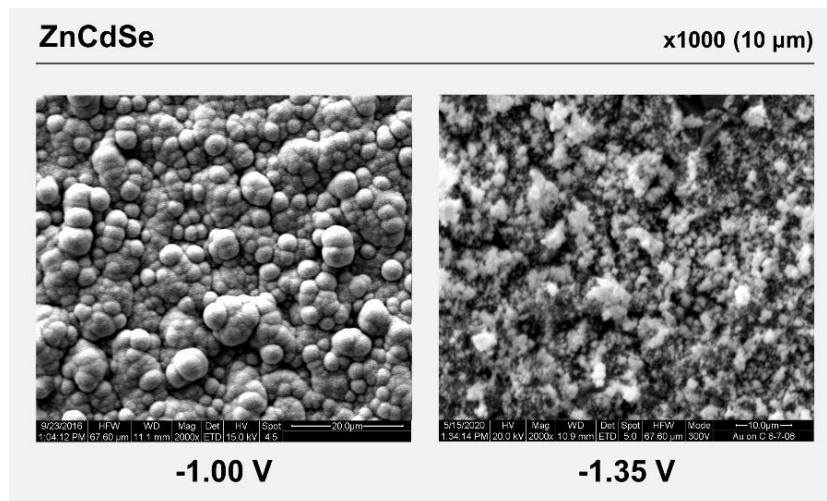


Εικόνα I.3.27. Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνεται ποτενσιοστατικά υπό διαφορετικά δυναμικά απόθεσης από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό σε ποικίλες μεγεθύνσεις.

την μεγιστοποίησή του για x προσεγγιστικά $0.46 < x < 1$, σε τιμές εκτός των ορίων που θέτουν οι δυαδικές ενώσεις CdSe και ZnSe. Έτσι, τα συντιθέμενα υμένα ZnCdSe εμφανίζουν ένα μεγάλο εύρος τιμών E_g από 1.58 eV έως 2.90 eV, σχετιζόμενο με τη σύσταση του εκάστοτε αποθέματος. Σχέση τετραγωνικής (παραβολικής) μεταβολής ικανοποιείται μόνο εάν ληφθούν υπόψιν αποκλειστικά οι υπολογιζόμενες τιμές E_g για τα δείγματα I.10-I.13 (και η τιμή αναφοράς του CdSe για $x=0$) -καμπύλη (4) της **Εικόνας I.3.32-**, ακόμα και στην περίπτωση αυτή, ωστόσο, η υπολογιζόμενη παράμετρος απόκλισης (10.6 ή 11.2 ανάλογα με την εφαρμοζόμενη μέθοδο) απέχει σε μεγάλο βαθμό από την βιβλιογραφικά προβλεπόμενη (0.387). Σημειώνεται, επίσης, ότι και εδώ η λήψη γραμμής βάσης κατά τους υπολογισμούς του ενεργειακού διακένου μέσω των τροποποιημένων διαγραμμάτων T_{auc} οδηγεί σε πιο αξιόπιστες τιμές E_g που βρίσκονται σε καλή συμφωνία με εκείνες που υπολογίζονται μέσω άμεσης γραφικής επεξεργασίας των φασμάτων ανάκλασης.



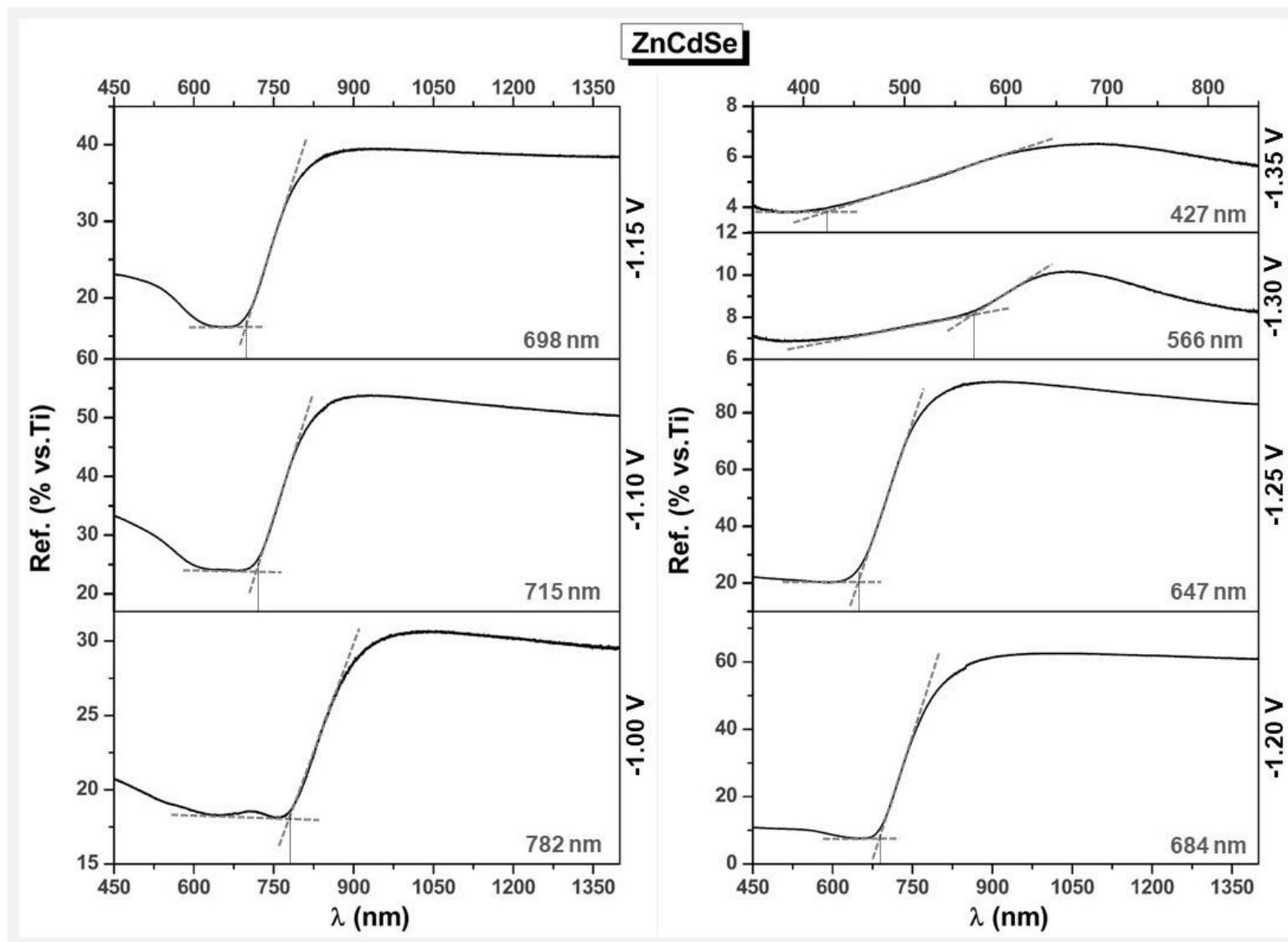
Εικόνα 1.3.28. Μικρογραφίες SEM υψηλής μεγέθυνσης ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνονται σε δυναμικά -1.20 V vs. SSE και -1.30 V vs. SSE , όπου είναι έκδηλη η διαταραχή της μικροδομής που επέρχεται με την εφαρμογή του καθοδικότερου δυναμικού απόθεσης.



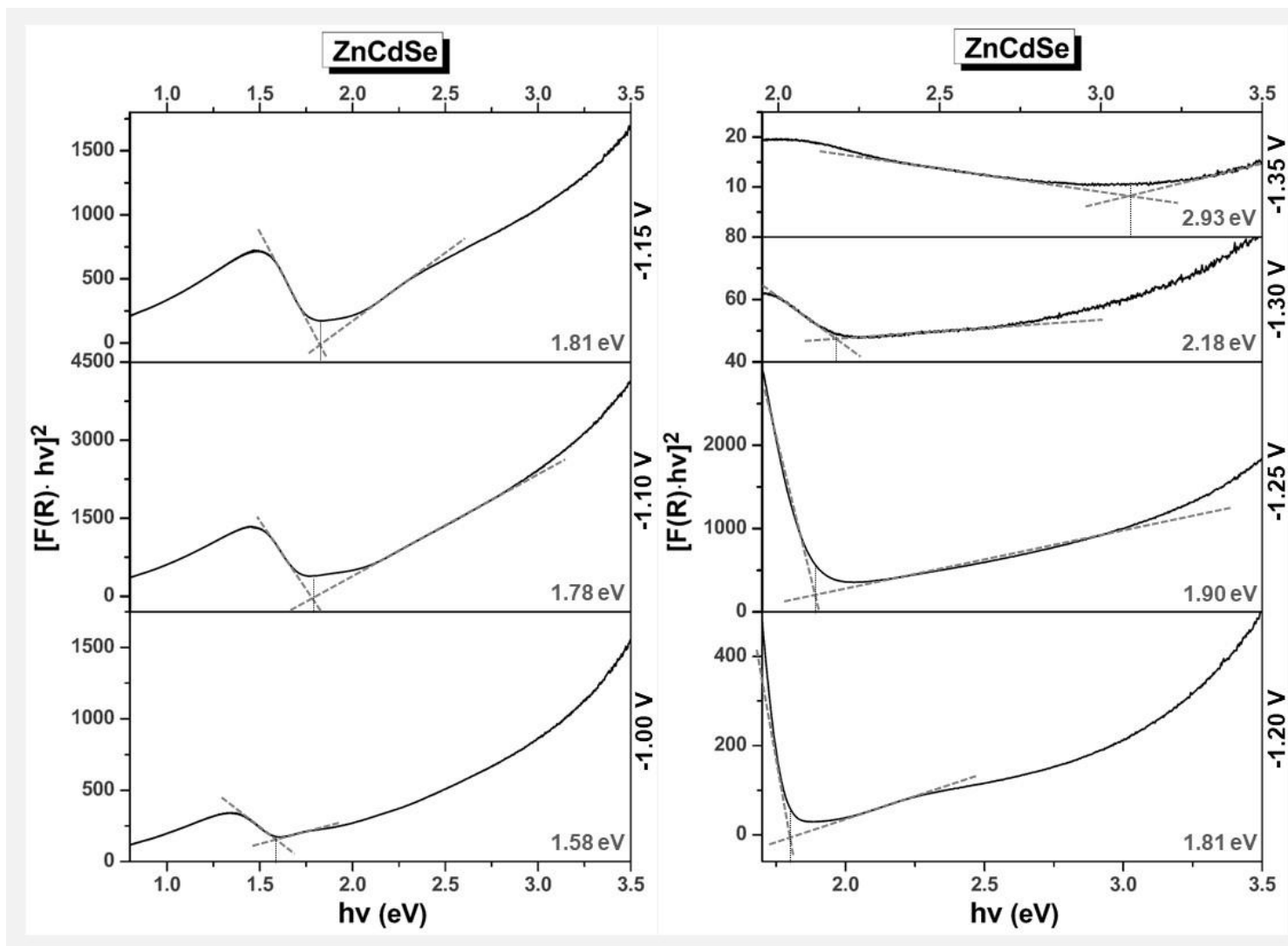
Εικόνα 1.3.29. Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνονται στα ακραία δυναμικά -1.00 V vs. SSE και -1.35 V vs. SSE , όπου είναι έκδηλη η αλλαγή στην γενική μορφολογία της επιφάνειας του υμενίου με την εφαρμογή του καθοδικότερου δυναμικού απόθεσης.

Πίνακας 1.3.15. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων του τριμερούς ημιαγωγού ZnCdSe που λαμβάνονται σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με και χωρίς BC).

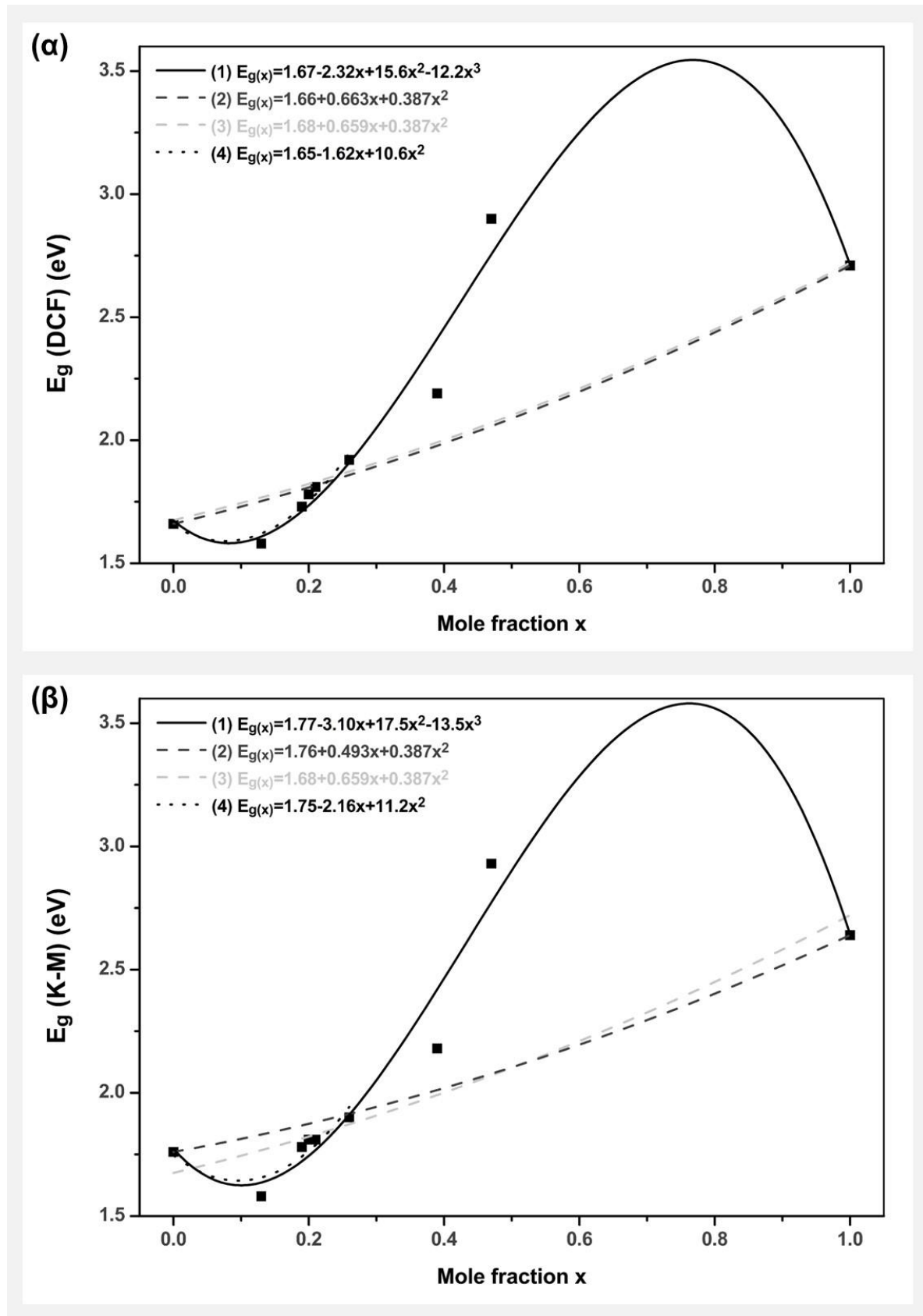
I.D.	$V_{dep.}$ (V vs. SSE)	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)	
			χωρίς BC	με BC
I.10	-1.00	1.58	1.15	1.58
I.11	-1.10	1.73	1.80	1.78
I.12	-1.15	1.78	1.84	1.81
I.13	-1.20	1.81	1.83	1.81
I.14	-1.25	1.92	1.61	1.90
I.15	-1.30	2.19	2.79	2.18
I.16	-1.35	2.90	2.59	2.93



Εικόνα 1.3.30. Φάσματα ανάκλασης λεπτών υμενίων ZnCdSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης. Σημειώνεται το οριακό μήκος κύματος λ_{max} (nm), όπως υπολογίζεται από το σημείο τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.



Εικόνα 1.3.31. Τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για λεπτά υμένια ZnCdSe που λαμβάνονται ποτενοισοστατικά από τυπικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης. Σημειώνεται η ενέργεια, $h\nu$ (eV), που αντιστοιχεί στο σημείο τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται (υπολογισμός με λήψη γραμμής βάσης).

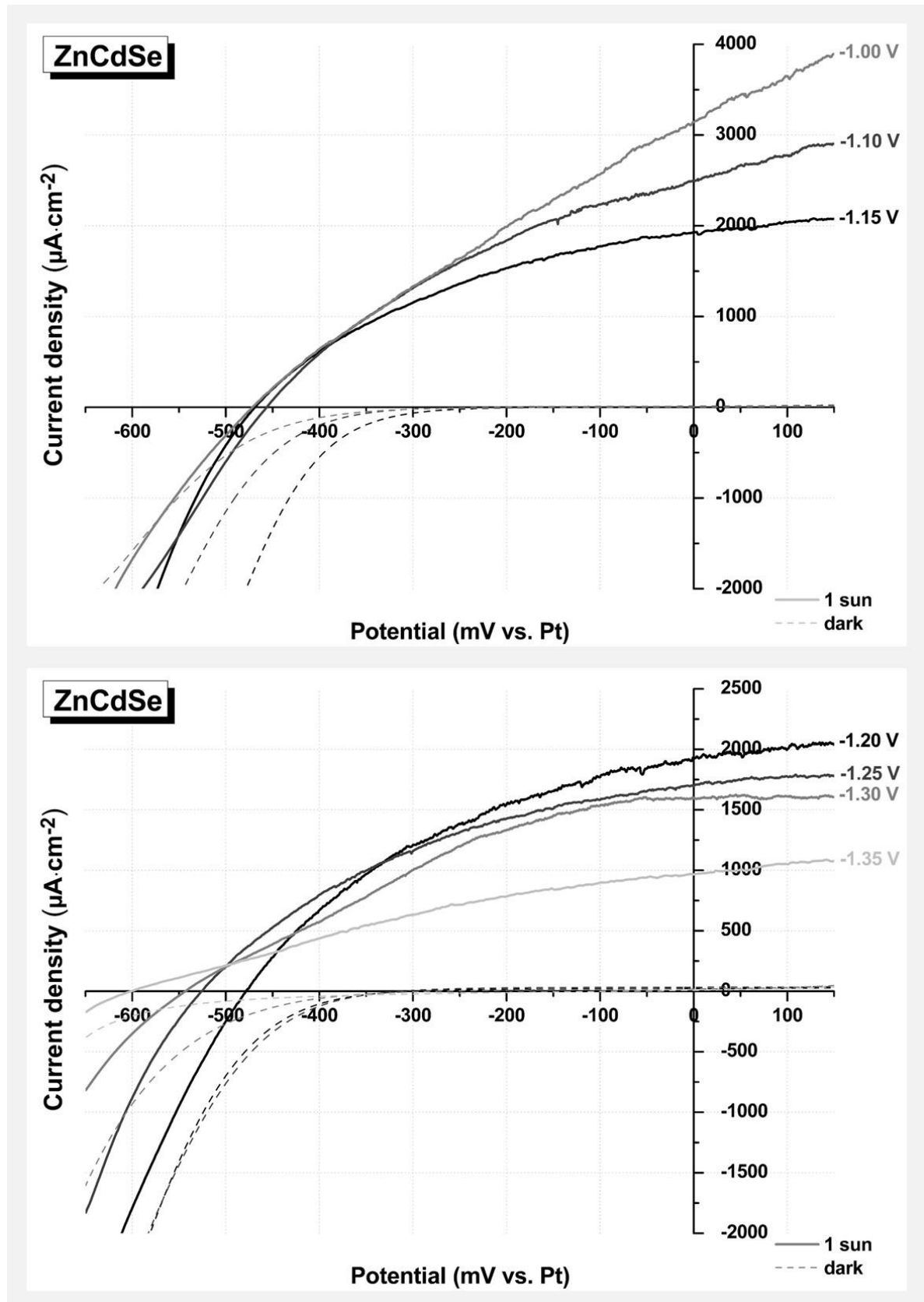


Εικόνα Ι.3.32. Μεταβολή του ενεργειακού διακένου ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα x (περιεχόμενο ψευδαργύρου) λεπτών υμενίων $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ βάσει των τιμών που υπολογίζονται (α) με άμεση γραφική επεξεργασία (DCF) των φασμάτων ανάκλασης και (β) με εφαρμογή της προσέγγισης Kubelka-Munk (K-M).

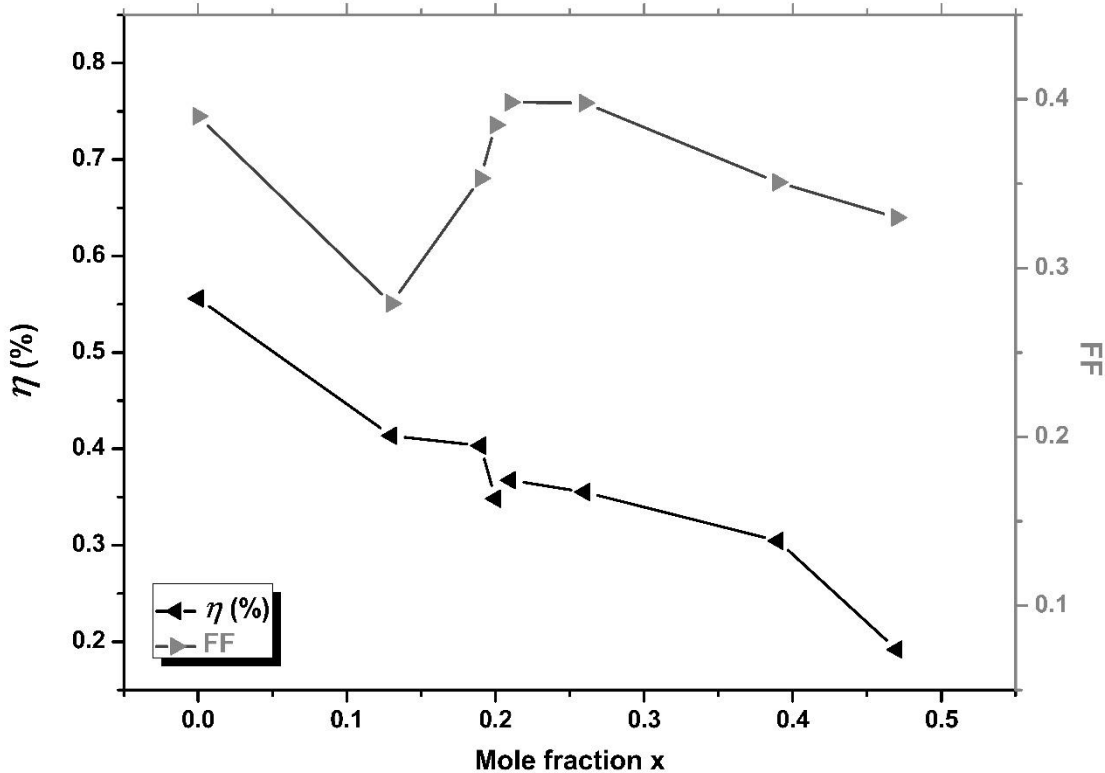
Οι καμπύλες πόλωσης φωτοανόδων ZnCdSe εντός PEC, στις συνθήκες λειτουργίας που έχουν ήδη περιγραφεί, παρουσιάζονται στην **Εικόνα 1.3.33** και οι αντίστοιχοι ηλεκτρονικοί παράμετροι δίνονται στον **Πίνακα 1.3.16**. Τέλος στην **Εικόνα 1.3.34** αναπαρίσταται η μεταβολή της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης η και του συντελεστή πλήρωσης ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα x του ψευδαργύρου για τα ανάλογα λεπτά υμένα $Zn_xCd_{1-x}Se$. Η τιμές V_{oc} των ημιαγωγών μεταβλητής σύστασης παρουσιάζουν αυξητική τάση (κατ' απόλυτη τιμή) καθώς το περιεχόμενο του ψευδαργύρου στα αποθέματα ενισχύεται και είναι σημαντικά προσαυξημένες σε σχέση με αυτές που προσδιορίστηκαν για το CdSe (**Πίνακας 1.3.6**) κατά έναν παράγοντα 110-270 mV. Ωστόσο η αντίρροπη τάση παρατηρείται για το ρεύμα βραχυκύκλωσης, το οποίο είναι μικρότερο από αυτό του δείγματος αναφοράς CdSe (1.2). Έτσι, όπως αποτυπώνεται και στο γράφημα της **Εικόνας 1.3.34**, ο συντελεστής απόδοσης φωτομετατροπής $\eta\%$, αν και πάντοτε μικρότερος του CdSe, διατηρείται σε ικανοποιητικά επίπεδα έως και για δυναμικό απόθεσης -1.30 V vs. SSE, ενώ ο συντελεστής πλήρωσης είναι συγκρίσιμος του CdSe εντός του εύρους $-1.10 V \geq V_{dep.} \geq -1.30 V$ vs. SSE. Τα δείγματα ZnCdSe στο σύνολό του είναι σταθερά εντός του φωτοηλεκτροχημικού κελιού, χωρίς να παρατηρούνται εμφανή φαινόμενα διάλυσης ή/και αποκόλλησης από το μεταλλικό υπόστρωμα.

Πίνακα 1.3.16. Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων ZnCdSe, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

I.D.	$V_{dep.}$ (V vs. SSE)	J_{sc} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	V_{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)
I.10	-1.00	3144	-471	0.279	0.414
I.11	-1.10	2502	-456	0.353	0.403
I.12	-1.15	1931	-469	0.385	0.348
I.13	-1.20	1929	-478	0.398	0.368
I.14	-1.25	1698	-526	0.398	0.355
I.15	-1.30	1598	-543	0.351	0.305
I.16	-1.35	967	-602	0.330	0.192



Εικόνα Ι.3.33. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων ZnCdSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό λουτρό (Πίνακας Ι.3.12) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης, υπό φωτισμό $1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.



Εικόνα I.3.34. Μεταβολή των συντελεστών φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης η και πλήρωσης FF φωτοηλεκτροχημικών κελιών που αξιοποιούν φωτοανόδους $Zn_xCd_{1-x}Se$ ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα x του ψευδαργύρου των αντίστοιχων λεπτών υμενίων.

I.3.3.2.3. Ηλεκτροαποθέματα $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$

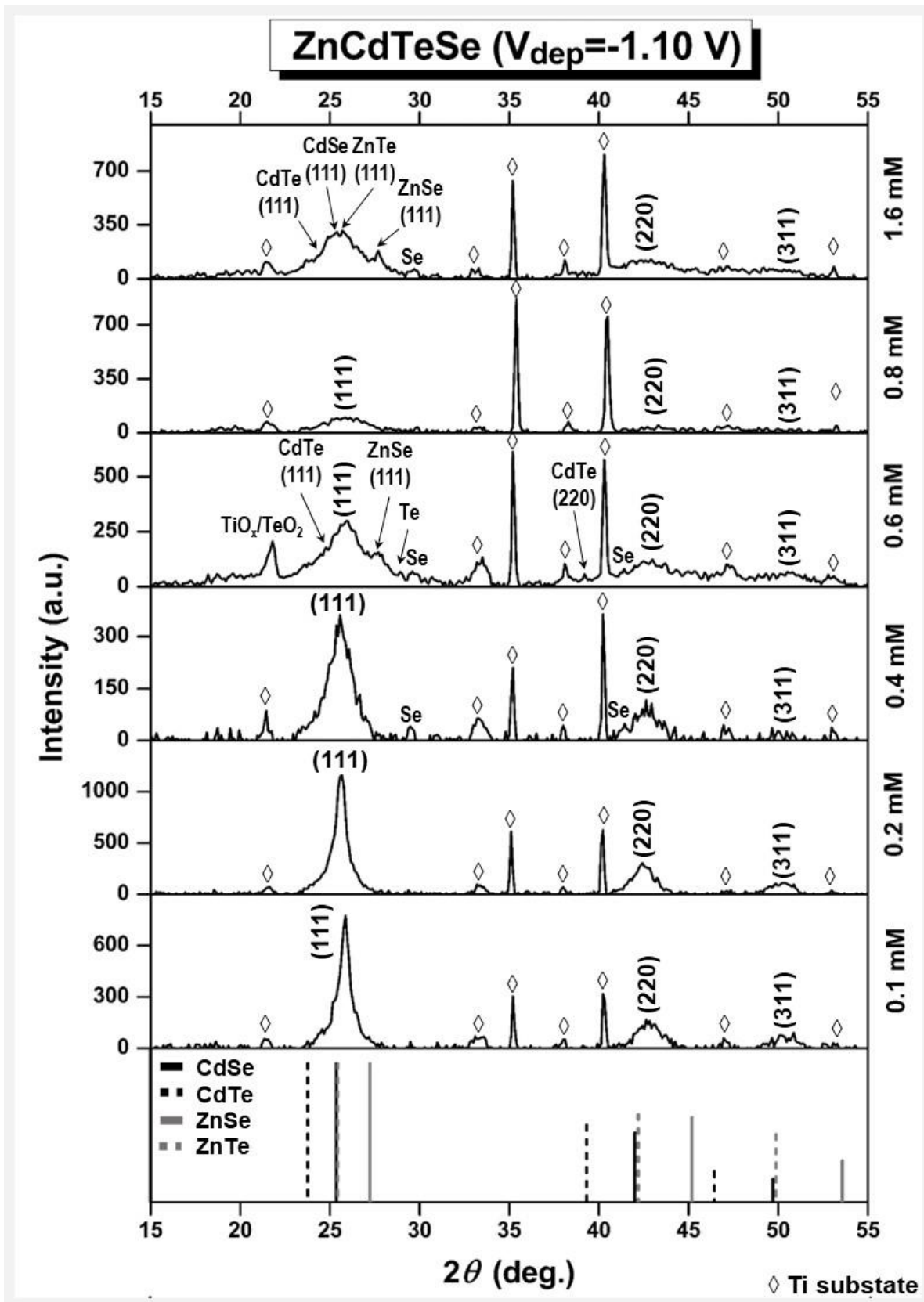
Στον **Πίνακα I.3.17** παρέχονται οι παράμετροι για την ηλεκτροαπόθεση των ανόργανων λεπτών υμενίων $ZnCdTeSe$ που συντέθηκαν και μελετήθηκαν στο πλαίσιο της διατριβής. Η γραμμομοριακή αναλογία $[Zn(II)]:[Cd(II)],[Se(IV)]$ και $[Cd(II)]:[Se(IV)]$ (1000:1 και 1:1, αντίστοιχα) διατηρείται σταθερή σε όλες τις περιπτώσεις και οι συγκεντρώσεις του λουτρού σε αυτά τα πρόδρομα συστατικά είναι όμοιες με αυτές που χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή του τριμερούς ημιαγωγού $ZnCdSe$, προς άμεση σύγκριση των δύο σειρών. Βάσει όσων έχουν ήδη αναφερθεί, η θερμοκρασία του λουτρού ρυθμίζεται στους $85\text{ }^\circ\text{C}$, το pH στην τιμή 2.2 και η περιστροφή του ηλεκτροδίου στα 500 rpm.

Αρχικά, διερευνήθηκε η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης $Te(IV)$ στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, με λήψη αποθεμάτων στα δύο πλέον χαρακτηριστικά δυναμικά -1.10 V και -1.20 V vs. SSE (όπως αναγνωρίζονται από τις καμπύλες της **Εικόνας I.3.17**) από διαλύματα με σταδιακά αυξανόμενη συγκέντρωση TeO_2 : $0.1\text{ mM} \xrightarrow{x^2} 0.2\text{ mM} \xrightarrow{x^2} 0.4\text{ mM} \xrightarrow{x^{1.5}} 0.6\text{ mM} \xrightarrow{x^2} 0.8\text{ mM} \xrightarrow{x^2} 1.6\text{ mM}$. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης μέσω περίθλασης ακτίνων-X παρουσιάζονται στις **Εικόνες I.3.35** (δυναμικό απόθεσης -1.10 V vs. SSE) και **I.3.36** (δυναμικό απόθεσης -1.20 V vs. SSE). Οι εξαγόμενοι παράμετροι μικροδομής παρέχονται στον **Πίνακα I.3.18**, ενώ στον **Πίνακα I.3.19** συγκεντρώνονται τα αντίστοιχα δεδομένα στοιχειακής σύστασης που λαμβάνονται μέσω EDAX. Από τα αποτελέσματα αυτά διαπιστώνονται τα ακόλουθα:

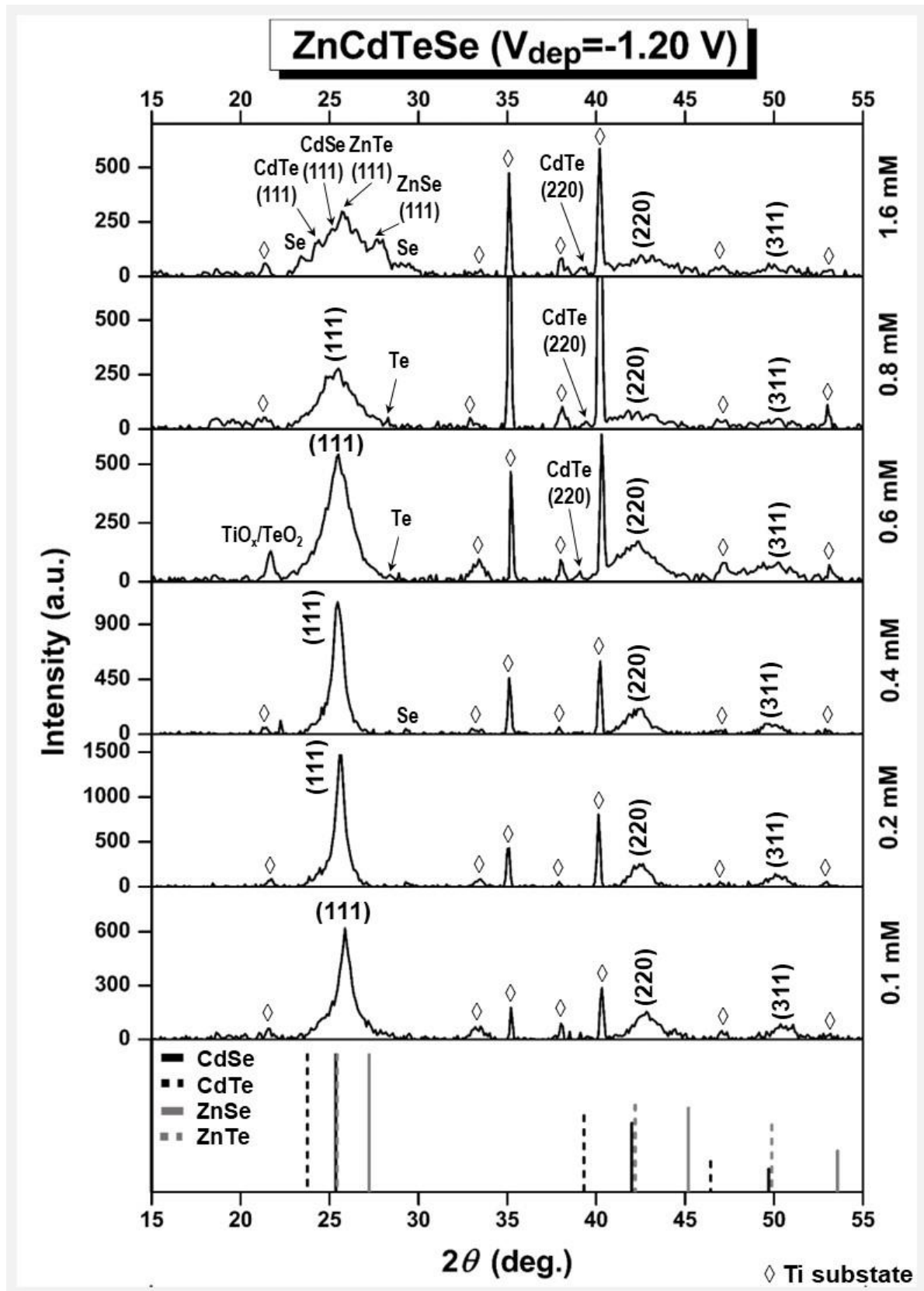
Πίνακας I.3.17. Παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων του τετραμερούς ημιαγωγού ZnCdTeSe. Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει: ZnSO₄ 0.2 M, CdSO₄ 0.2 mM H₂SeO₃ 0.2 mM, pH 2.2, 85 °C.

I.D.	$[M_1(II)]:[M_2(II)]$	$[X_1(II)]:[X_2(II)]$	[TeO ₂] (mM)	V _{dep.} (V vs. SSE)	t (min)	Q (C)	J _{av} (mA·cm ²)	h (μm)
I.17	1000:1	2:1	0.1	-1.10	120	7.4	-0.91	3.1-4.7
I.18		2:1	0.1	-1.20	120	7.8	-0.96	3.3-4.9
I.19		1:1	0.2	-1.10	120	5.5	-0.67	2.3-3.4
I.20		1:1	0.2	-1.20	120	4.7	-0.58	2.0-2.9
I.21		1:2	0.4	-1.00	120	5.2	-0.64	2.2-3.2
I.22		1:2	0.4	-1.05	120	6.1	-0.75	2.6-3.8
I.23		1:2	0.4	-1.10	120	6.4	-0.79	2.7-4.0
I.24		1:2	0.4	-1.15	120	5.4	-0.66	2.3-3.4
I.25		1:2	0.4	-1.20	120	4.9	-0.60	2.1-3.1
I.26		1:2	0.4	-1.25	60	7.2	-1.77	3.0-4.5
I.27		1:2	0.4	-1.30	60	5.7	-1.39	2.4-3.5
I.28		1:3	0.6	-1.10	75	5.0	-0.99	2.1-3.1
I.29		1:3	0.6	-1.20	75	5.1	-1.01	2.2-3.2
I.30		1:4	0.8	-1.10	75	6.6	-1.30	2.8-4.2
I.31		1:4	0.8	-1.20	75	6.8	-1.35	2.9-4.3
I.32		1:8	1.6	-1.10	75	4.9	-0.96	2.1-3.1
I.33	1:8	1.6	-1.20	75	6.1	-1.19	2.5-3.8	

- (i) Το σύνολο των δειγμάτων είναι πολυκρυσταλλικά υλικά κυβικής δομής με στατιστικό προσανατολισμό κρυσταλλινών. Οι εντάσεις των κορυφών περιθλάσης είναι σημαντικά χαμηλότερες από αυτές που λαμβάνονται τόσο για ημιαγωγίμα υμένα CdSe, όσο και ZnCdSe και η ποιότητα της κρυστάλλωσης φαίνεται να είναι φτωχή. Οι ημιαγωγοί πιθανότατα δεν αποτελούν ομοιογενές στερεό διάλυμα Zn-Cd-Te-Se, αλλά μίγμα διαφορετικών διμερών, τριμερών ή/και τετραμερών φάσεων των τεσσάρων στοιχείων σε μη γνωστές αναλογίες και οι κορυφές των διαγραμμάτων XRD προκύπτουν από επικάλυψη των ανάλογων κοντινών ανακλάσεων. Καθώς το περιεχόμενο του Te αυξάνεται, κατά την άνοδο της συγκέντρωσης TeO₂ στο λουτρό, το φαινόμενο γίνεται ακόμη πιο έντονο και οι κορυφές εμφανίζονται όλο και πιο διευρυμένες με πολλαπλά τοπικά μέγιστα. Χαρακτηριστικά είναι τα διαγράμματα των αποθεμάτων I.32 και I.33 τα οποία λαμβάνονται από το λουτρό με τη μεγαλύτερη (παρουσιαζόμενη) συγκέντρωση Te(IV), όπου σημειώνονται τα επιμέρους μέγιστα της κύριας κορυφής του επιπέδου (111) που ταυτίζονται με την αναμενόμενη γωνία 2θ εμφάνισης των ανακλάσεων των zb διαδικών ενώσεων (ZnSe, CdSe, CdTe, ZnTe). Περαιτέρω διαχωρισμός των κορυφών δεν κατέστη δυνατός με χρήση χαμηλότερου ρυθμού σάρωσης.
- (ii) Η εμφάνιση κορυφών που αναλογούν στην παρουσία στοιχειακού Se⁽⁰⁾ ή/και Te⁽⁰⁾ παρατηρείται σε μικρό βαθμό για δείγματα με [TeO₂] ≥ 0.4 mM. Πρόδρομο TeO₂, ενδεχομένως εγκλωβισμένο στο απόθεμα, ανιχνεύεται σπάνια, επίσης σε αυτό το όριο, συμβάλλοντας στην κορυφή του υποστρώματος περί τις 21.4°, ενδεχομένως και στην κύρια κορυφή (111) (χωρίς να μπορεί να γίνει διάκριση).



Εικόνα 1.3.35. Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικό -1.10 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) (Πίνακας 1.3.17). Τα δείγματα είναι πολυκρυσταλλικά με κυβική δομή (zb). Οι κορυφές εμφανίζονται εντός των ορίων 2θ που θέτουν οι διμερείς ημιαγωγοί CdTe (00-015-0770) και ZnSe (00-037-1463). Οι κορυφές του υποστρώματος υποδεικνύονται με ◇.

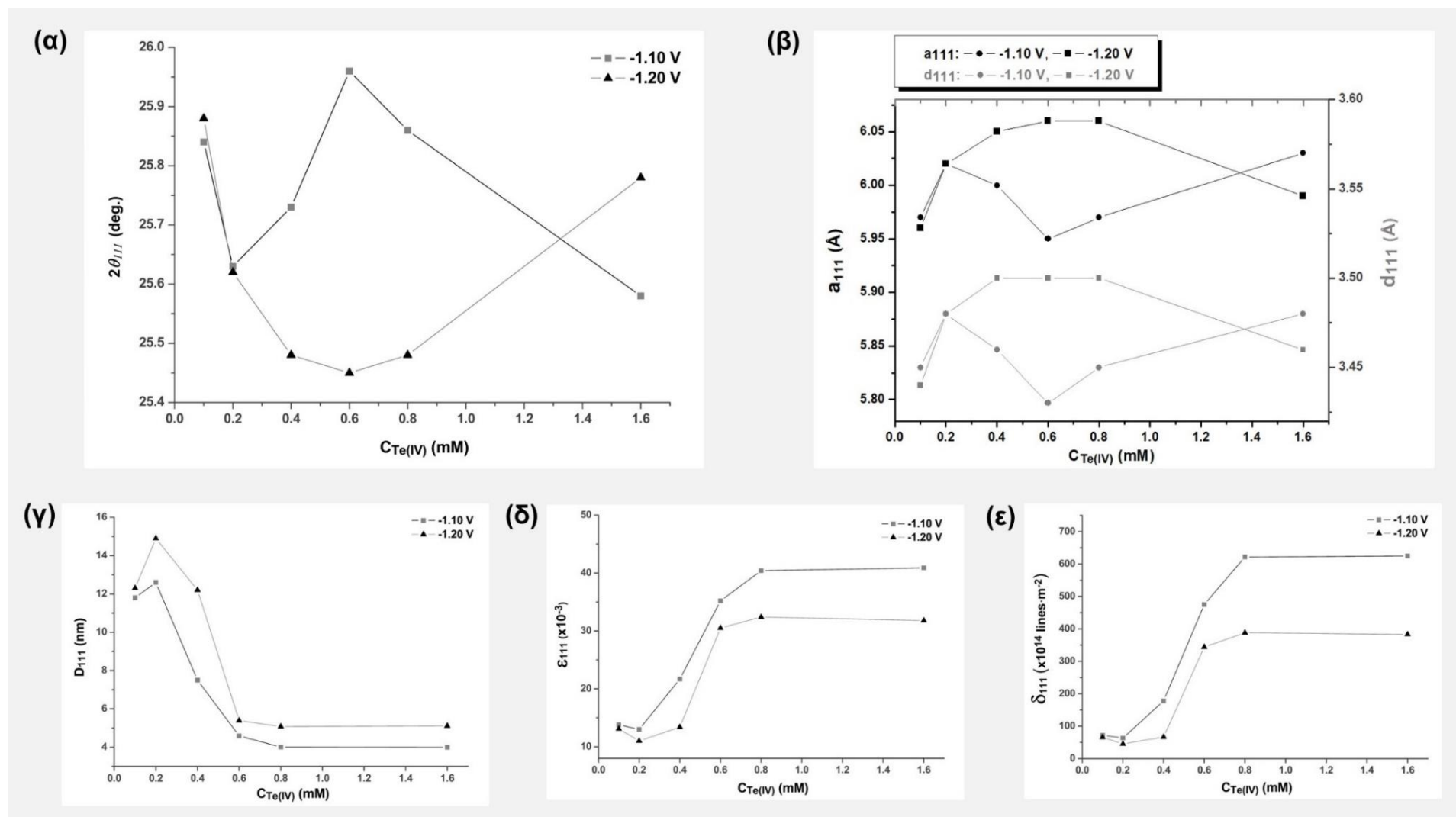


Εικόνα 1.3.36. Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) (Πίνακας 1.3.17). Τα δείγματα είναι πολυκρυσταλλικά με κυβική δομή (zb). Οι κορυφές εμφανίζονται εντός των ορίων 2θ που θέτουν οι διμερείς ημιαγωγοί CdTe (00-015-0770) και ZnSe (00-037-1463). Οι κορυφές του υποστρώματος υποδεικνύονται με \diamond .

I.D.	[TeO ₂] (mM)	V _{dep.} (V vs. SSE)	2θ (111) (deg.)	I _{max} (a.u.)	FWHM (deg.)	a ₁₁₁ (Å)	d ₁₁₁ (Å)	D ₁₁₁ (nm)	ε ₁₁₁ (×10 ⁻³)	δ ₁₁₁ (×10 ¹⁴ lines·m ⁻²)
I.17	0.1	-1.10	25.84	747	0.724	5.97	3.45	11.8	13.8	72.2
I.18	0.1	-1.20	25.88	529	0.690	5.96	3.44	12.3	13.1	65.6
I.19	0.2	-1.10	25.63	1139	0.678	6.02	3.48	12.6	13.0	63.4
I.20	0.2	-1.20	25.62	1456	0.572	6.02	3.48	14.9	11.0	45.1
I.21	0.4	-1.00	25.65	344	0.657	6.01	3.47	13.0	12.6	59.5
I.22	0.4	-1.05	25.73	2277	0.465	6.00	3.46	18.3	8.88	29.8
I.23	0.4	-1.10	25.73	302	1.14	6.00	3.46	7.50	21.7	178
I.24	0.4	-1.15	25.81	747	1.05	5.98	3.45	8.10	20.0	152
I.25	0.4	-1.20	25.48	1058	0.695	6.05	3.50	12.2	13.4	66.6
I.26	0.4	-1.25	25.84	1295	0.552	5.97	3.45	15.4	10.5	42.0
I.27	0.4	-1.30	25.97	359	1.69	5.94	3.43	5.05	31.9	392
I.28	0.6	-1.10	25.96	298	1.86	5.95	3.43	4.59	35.2	475
I.29	0.6	-1.20	25.45	531	1.58	6.06	3.50	5.39	30.5	344
I.30	0.8	-1.10	25.86	105	2.13	5.97	3.45	4.01	40.4	622
I.31	0.8	-1.20	25.48	282	1.68	6.06	3.50	5.08	32.4	388
I.32	1.6	-1.10	25.58	275	2.13	6.03	3.48	4.00	40.9	625
I.33	1.6	-1.20	25.78	301	1.67	5.99	3.46	5.11	31.8	383

Πίνακας I.3.18. Παράμετροι μικροδομής για λεπτά υμένια τριμερών ημιαγωγών ZnCdSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) (Πίνακας I.3.17) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

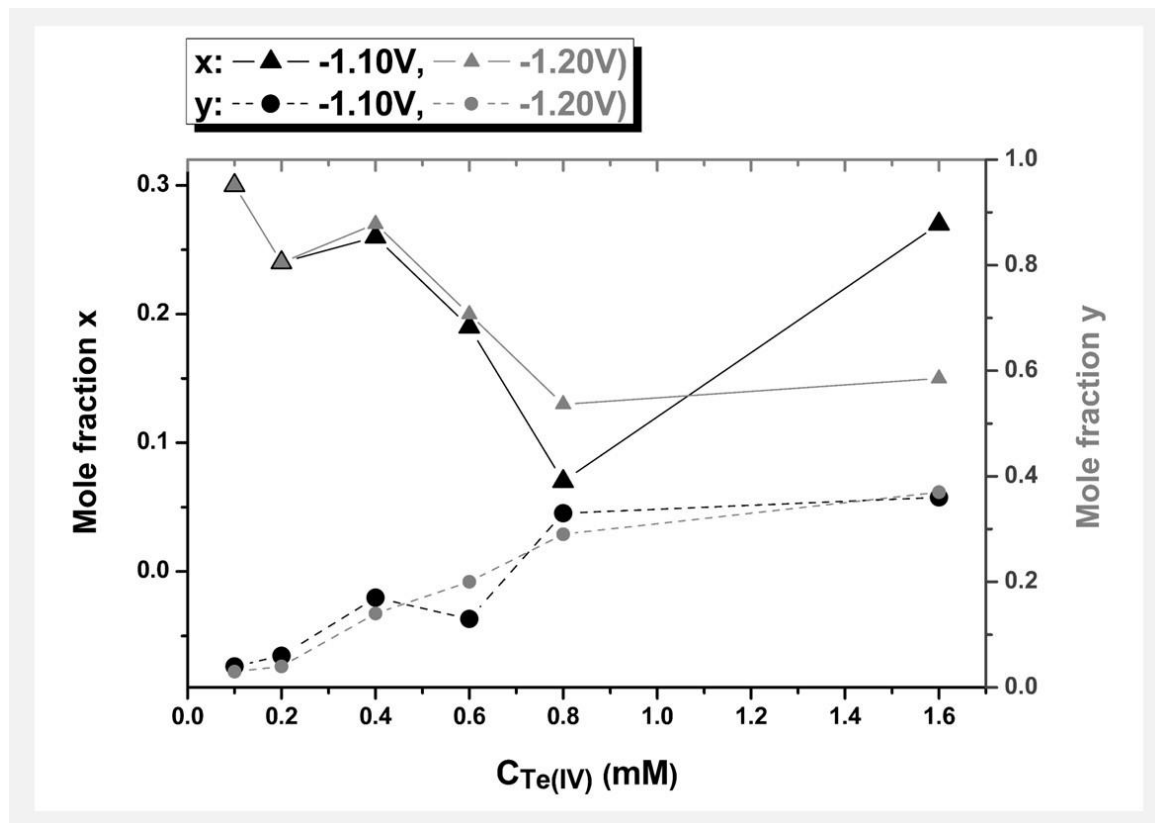
- (iii) Η θέση της ανάκλασης (111) και οι τιμές που προσδιορίζονται για την σταθερά πλέγματος και την πλεγματική απόσταση βρίσκονται εντός των ορίων που θέτουν οι διμερείς ημιαγωγοί CdTe και ZnSe (Πίνακας I.1.4). Η μεταβολή των παραμέτρων μικροδομής παρουσιάζεται γραφικά στην **Εικόνα I.3.37**. Η παρατήρηση που έγινε στην προηγούμενη παράγραφο σχετικά με την επίδραση της διεύρυνσης των κορυφών στο προσδιοριζόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλινών για την περίπτωση του ZnCdSe, ισχύει κι εδώ, όπου μάλιστα το φαινόμενο είναι εντονότερο. Τέλος, σημειώνονται οι ιδιαίτερες αυξημένες τιμές που λαμβάνουν οι παράμετροι μικροτάσεων και πυκνότητας διαταραχών για δείγματα που αποτίθενται σε λουτρό με [TeO₂] ≥ 0.6 mM.
- (iv) Η συνολική εικόνα των αποτελεσμάτων XRD είναι ελαφρώς βελτιωμένη σε δυναμικό απόθεσης -1.20 V έναντι -1.10 V vs. SSE, χωρίς ωστόσο αυτή να αλλάζει σημαντικά. Το γεγονός αυτό αντανακλάται και στην μεγαλύτερη κανονικότητα που παρουσιάζουν τα γραφήματα μεταβολής της **Εικόνας I.3.32(α)&(β)** στο συγκεκριμένο δυναμικό.
- (v) Η μεταβολή της περιεκτικότητας των αποθεμάτων σε τελλούριο και ψευδάργυρο (αποτελέσματα EDAX, Πίνακας I.3.19) σε σχέση με την συγκέντρωση TeO₂ στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ακολουθούν αντίρροπες τάσεις (**Εικόνα I.3.38**): αύξηση του πρόδρομου Te(IV) στο διάλυμα οδηγεί, όπως είναι αναμενόμενο, σε αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος γ του Te των υμενίων Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}, αλλά σε ταυτόχρονη μείωση του γραμμομοριακού κλάσματος x του Zn. Το δυναμικό (-1.10 V ή -1.20 V vs. SSE) φαίνεται να επιδρά σε πολύ μικρότερο βαθμό στις τιμές x, γ. Δυστυχώς, το γεγονός αυτό καθιστά δύσκολη την παρασκευή ημιαγωγών με αυξημένο περιεχόμενο Zn, αλλά και Te, κάτι που αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στην διερεύνηση αυτών το συστημάτων.



Εικόνα 1.3.37. Γραφήματα μεταβολής (α) της θέσης της κύριας κορυφής ($2\theta_{111}$), (β) της σταθεράς πλέγματος (a_{111}) και της πλεγματικής απόστασης (d_{111}), (γ) του φαινομένου μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (D_{111}), (δ) του παράγοντα μικρο-τάσεων (ϵ_{111}) και (ε) της πυκνότητας διαταραχών (δ_{111}) για μικτούς ημιαγωγούς ZnCdTeSe συναρτήσει της συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης.

Πίνακας 1.3.19. Σύσταση δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων του τετραμερούς ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ βάσει δεδομένων EDAX. Σε όλες τις περιπτώσεις, αναφορικά με το ηλεκτρολυτικό λουτρό, ισχύει: $ZnSO_4$ 0.2 M, $CdSO_4$ 0.2 mM H_2SeO_3 0.2 mM, pH 2.2, 85 °C.

I.D.	[TeO ₂] (mM)	V _{dep.} (V vs. SSE)	Zn (At.%)	Cd (At.%)	Se (At.%)	Te (At.%)	Ti (At.%)	O (At.%)	x	y	Δs
I.17	0.1	-1.10	12.10	28.55	42.48	1.70	-	15.17	0.30	0.04	0.09
I.18	0.1	-1.20	14.37	34.06	50.11	1.46	-	16.62	0.30	0.03	0.06
I.19	0.2	-1.10	6.97	21.94	25.90	1.70	-	43.49	0.24	0.06	-0.05
I.20	0.2	-1.20	10.35	31.94	38.27	1.44	-	17.99	0.24	0.04	-0.06
I.21	0.4	-1.00	0.00	18.76	71.72	9.52	-	-	0.00	0.12	3.33
I.22	0.4	-1.05	9.77	43.27	43.92	3.04	-	-	0.18	0.06	1.20
I.23	0.4	-1.10	12.43	35.91	35.56	7.49	-	8.62	0.26	0.17	-0.11
I.24	0.4	-1.15	14.92	31.32	44.27	3.75	5.74	-	0.32	0.08	0.04
I.25	0.4	-1.20	9.07	24.17	21.60	3.38	-	41.77	0.27	0.14	-0.25
I.26	0.4	-1.25	11.31	34.40	47.44	2.66	4.20	-	0.25	0.05	0.10
I.27	0.4	-1.30	12.90	35.31	43.79	8.00	-	-	0.27	0.15	0.07
I.28	0.6	-1.10	9.49	40.79	43.43	6.30	-	-	0.19	0.13	0.01
I.29	0.6	-1.20	7.91	30.98	44.38	11.15	5.58	-	0.20	0.20	0.43
I.30	0.8	-1.10	2.54	31.59	33.07	16.25	16.55	-	0.07	0.33	0.45
I.31	0.8	-1.20	4.66	31.25	30.87	12.43	20.78	-	0.13	0.29	0.21
I.32	1.6	-1.10	6.27	17.33	14.73	8.33	1.10	49.53	0.27	0.36	-0.02
I.33	1.6	-1.20	6.56	36.37	34.57	20.61	1.89	-	0.15	0.37	0.29

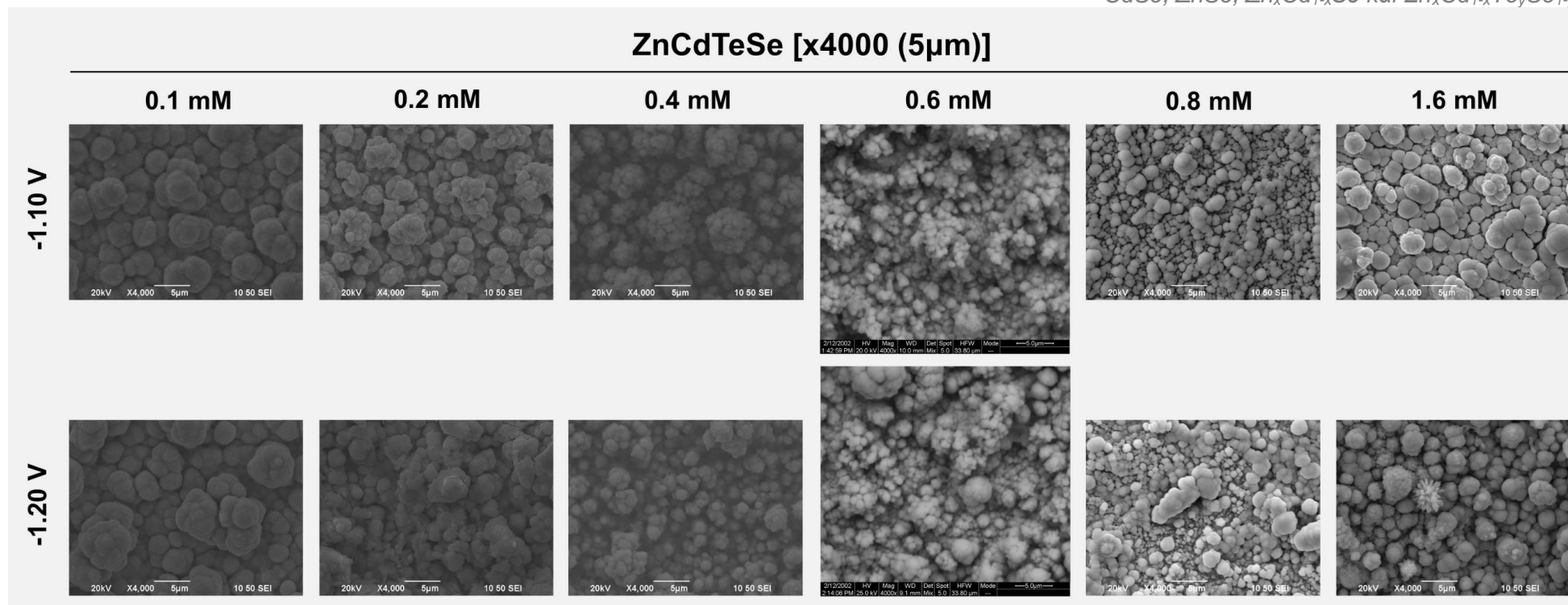


Εικόνα 1.3.38. Μεταβολή των γραμμομοριακών κλασμάτων x του ψευδαργύρου (▲) και y του τελλουρίου (●) λεπτών υμενίων του μικτού ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ συναρτήσει της συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσής τους για εφαρμοζόμενα δυναμικά -1.10 V vs. SSE (υποδεικνύεται με μαύρο χρώμα) και -1.20 V vs. SSE (υποδεικνύεται με γκρι χρώμα).

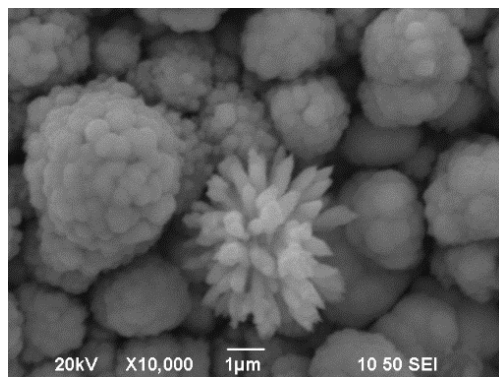
(vi) Η γενική επιφανειακή μορφολογία (cauliflower) των αποθεμάτων δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη διαφοροποίηση με τη μεταβολή της σύστασης (**Εικόνα I.3.39**) που συνεπάγεται η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης TeO_2 στο λουτρό. Ωστόσο, τα σχηματιζόμενα συσσωματώματα μικρότερων κρυστάλλων που παρατηρούνται σε δείγματα που λαμβάνονται από διαλύματα χαμηλής περιεκτικότητας σε Te(IV) (έως και 0.4mM) έχουν χαρακτηριστική εμφάνιση “ροζέτας”, ενώ άνοδος της συγκέντρωσης οδηγεί σε αποθέματα με, λιγότερο ή περισσότερο ακανόνιστους, σφαιρικούς σχηματισμούς^{41,68-71}. Επιτόπια ανάλυση (spot analysis) στον ανοιχτόχρωμο επιφανειακό σχηματισμό που προσομοιάζει με ακτινωτό λουλούδι του δείγματος I.33 (1.6 mM TeO_2 , -1.20 V vs. SSE, **Εικόνα I.3.40**) αποκαλύπτει αυξημένη τοπική περιεκτικότητα σε Te/Se, μειωμένη περιεκτικότητα σε Cd και απουσία Zn (3.88 At % Cd, 31.66 At % Se, 35.25 At % Te). Οι τιμές του ενεργειακού διακένου των εξεταζόμενων λεπτών υμενίων του τετραμερούς ημιαγωγού ZnCdTeSe βάσει των προαναφερθέντων μεθόδων και η αντίστοιχη μεταβολή του E_g (DCF) ως προς την συγκέντρωση TeO_2 δίνονται στον **Πίνακα I.3.20** και την **Εικόνα I.3.42**, αντίστοιχα (η παράθεση των φασμάτων ανάκλασης και των διαγραμμάτων T_{auc} έχει παραληφθεί). Τέλος, τα αποτελέσματα της φωτοβολταμετρικής μελέτης τους περιλαμβάνονται στον **Πίνακα I.3.21** και την **Εικόνα I.3.43**. Η μεταβολή η και FF των ανάλογων φωτοηλεκτροχημικών κελιών συναρτήσει της συγκέντρωσης Te(IV) στο λουτρό απόθεσής τους για εφαρμοζόμενα δυναμικά -1.10 V και vs. -1.20 V SSE αναπαρίστανται και γραφικά στην **Εικόνα I.3.44**.

Πίνακας I.3.20. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων του τετραμερούς ημιαγωγού ZnCdTeSe , όπως υπολογίζονται κατά την άμεση γραφική επεξεργασία (DCF) των φασμάτων ανάκλασης και με εφαρμογή της προσέγγισης Kubelka-Munk (K-M) με και χωρίς λήψη γραμμής βάσης (BC).

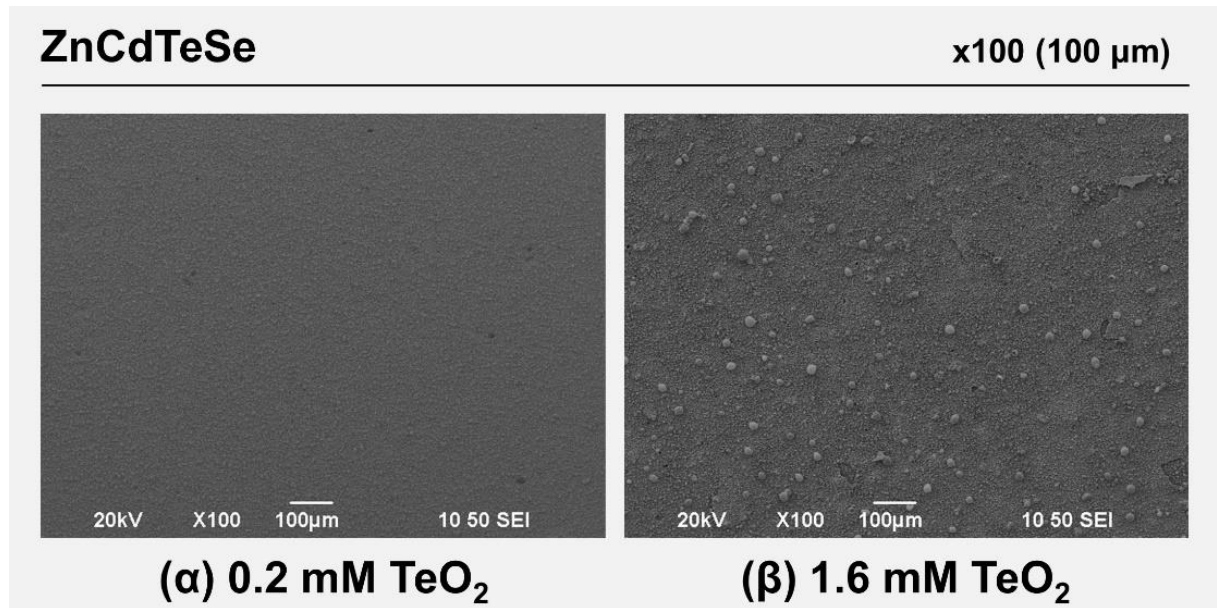
I.D.	[TeO_2] (mM)	$V_{dep.}$ (V vs. SSE)	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)	
				χωρίς BC	με BC
I.17	0.1	-1.10	1.65	1.77	1.66
I.18	0.1	-1.20	1.71	1.75	1.70
I.19	0.2	-1.10	1.63	1.71	1.62
I.20	0.2	-1.20	1.70	1.82	1.70
I.21	0.4	-1.00	1.47	1.20	1.46
I.22	0.4	-1.05	1.59	1.19	1.59
I.23	0.4	-1.10	1.47	1.32	1.47
I.24	0.4	-1.15	1.63	1.59	1.60
I.25	0.4	-1.20	1.63	1.70	1.63
I.26	0.4	-1.25	1.79	1.43	1.80
I.27	0.4	-1.30	2.10	0.26	1.99
I.28	0.6	-1.10	1.47	1.44	1.44
I.29	0.6	-1.20	1.48	1.92	1.43
I.30	0.8	-1.10	1.40	1.27	1.39
I.31	0.8	-1.20	1.55	1.29	1.60
I.32	1.6	-1.10	1.51	1.25	1.56
I.33	1.6	-1.20	1.52	1.43	1.53



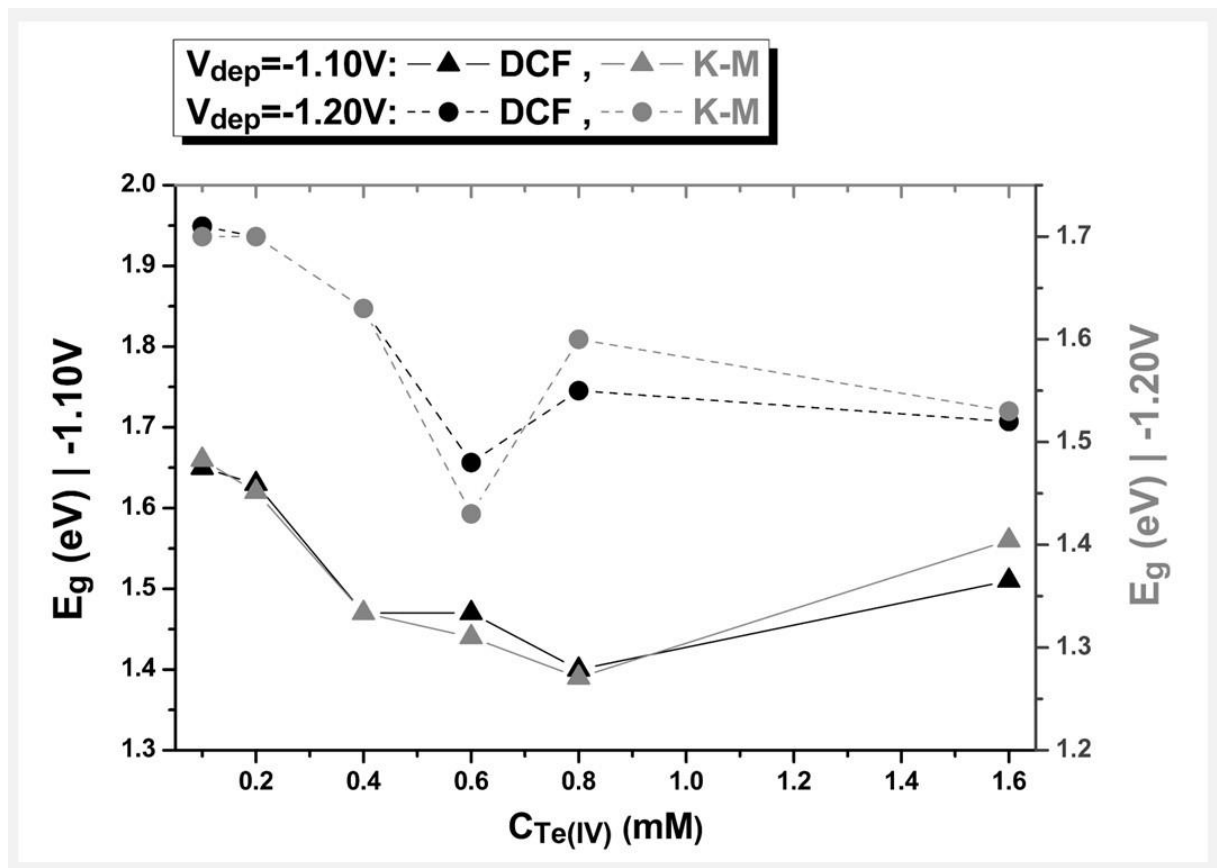
Εικόνα I.3.39. Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικά -1.10 V και -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) (Πίνακας I.3.17) σε μεγέθυνση x4000 με κλίμακα 5 μ m.



Εικόνα I.3.40. Μικρογραφία SEM υψηλής μεγέθυνσης (x10.000, 1 μ m) ηλεκτροαποθέματος ZnCdTeSe που λαμβάνεται από λουτρό υψηλής περιεκτικότητας σε πρόδρομο Te(IV) (I.33: 1.6 mM TeO_2 , -1.20 V vs. SSE), όπου παρατηρείται η εμφάνιση ανοιχτόχρωμων επιφανειακών σχηματισμών που προσομοιάζουν σε λουλούδια και χαρακτηρίζονται από αυξημένη τοπική περιεκτικότητα σε τελλούριο.



Εικόνα I.3.41. Μικρογραφίες SEM μικρής μεγέθυνσης (x100, 100 μm) ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά (α) χαμηλής (I.16, 0.2 mM) και (β) υψηλής (I.30, 1.6 mM) περιεκτικότητας σε πρόδρομο Te(IV) και είναι ενδεικτικές των αλλαγών που επέρχονται στην γενική μορφολογία των υμενίων με αύξηση του περιεχομένου Te.



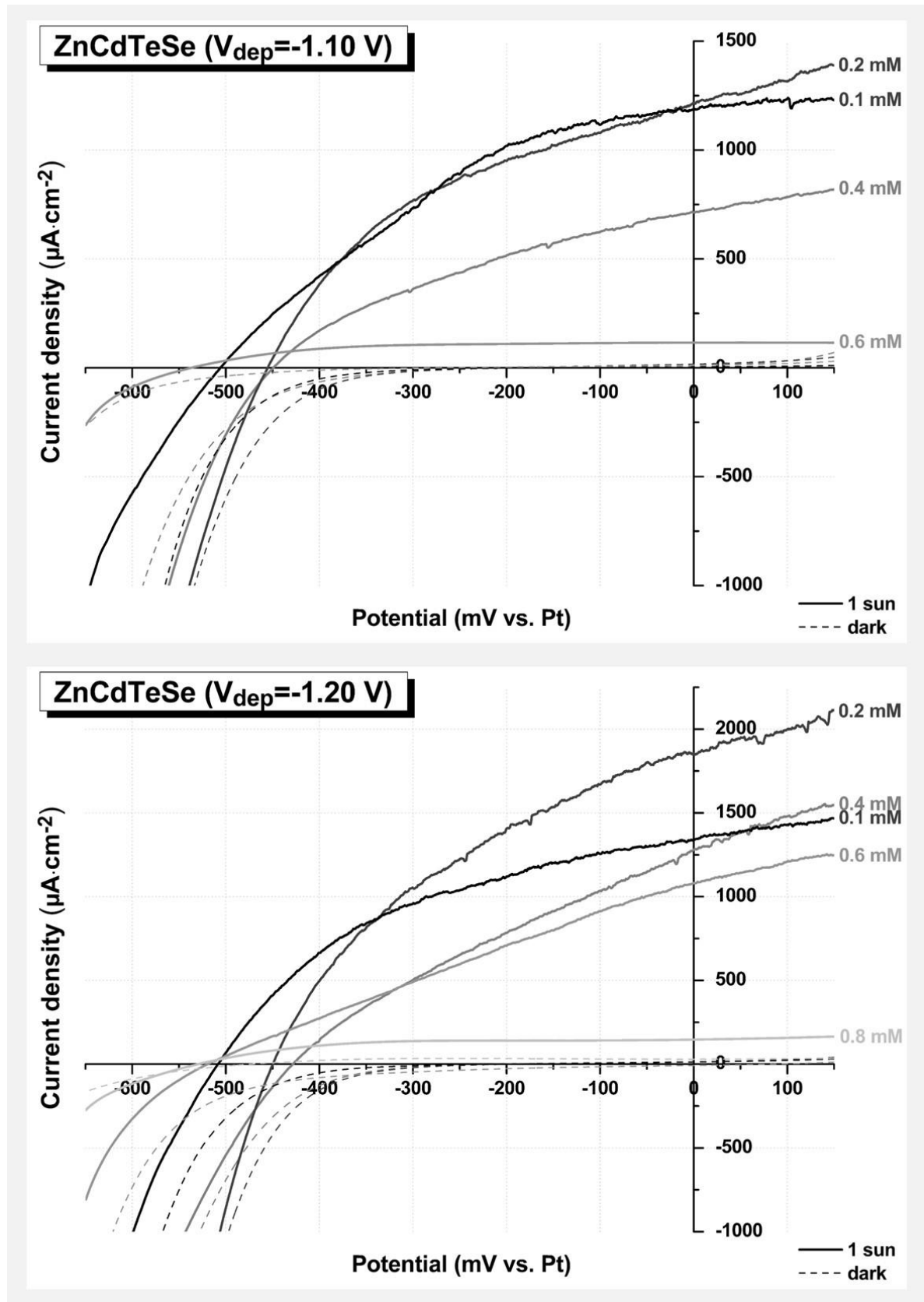
Εικόνα I.3.42. Μεταβολή του ενεργειακού διακένου λεπτών υμενίων ZnCdTeSe βάσει DCF (υποδεικνύεται με μαύρο χρώμα) και προσέγγισης K-M (υποδεικνύεται με γκρι χρώμα) συναρτήσεως της συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό για σταθερά δυναμικά απόθεσης -1.10 V vs. SSE (▲) και -1.20 V vs. SSE (●).

Το ενεργειακό διάκενο των υμενίων ακολουθεί κατά κανόνα πτωτική τάση με αύξηση της συγκέντρωσης TeO_2 στο λουτρό, συμβαδίζοντας με όσα αναμένονται για την καταγραφόμενη μεταβολή των γραμμομοριακών κλασμάτων x , y (**Εικόνα 1.3.38**), σύμφωνα με τα σχετικά εύρη των E_g των διμερών ημιαγωγών. Παρά το γεγονός αυτό, η μεταβολή του περιεχομένου Te και Zn επιδρά ταυτόχρονα στη διαμόρφωση του διακένου με πολύπλοκο τρόπο και οι γραφικές παραστάσεις του E_g ως προς τα γραμμομοριακά κλάσματα x ή y παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά τιμών και έλλειψη κανονικότητας. Κατ' επέκταση δεν οδηγούν στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων και δεν συμπεριλαμβάνονται εδώ.

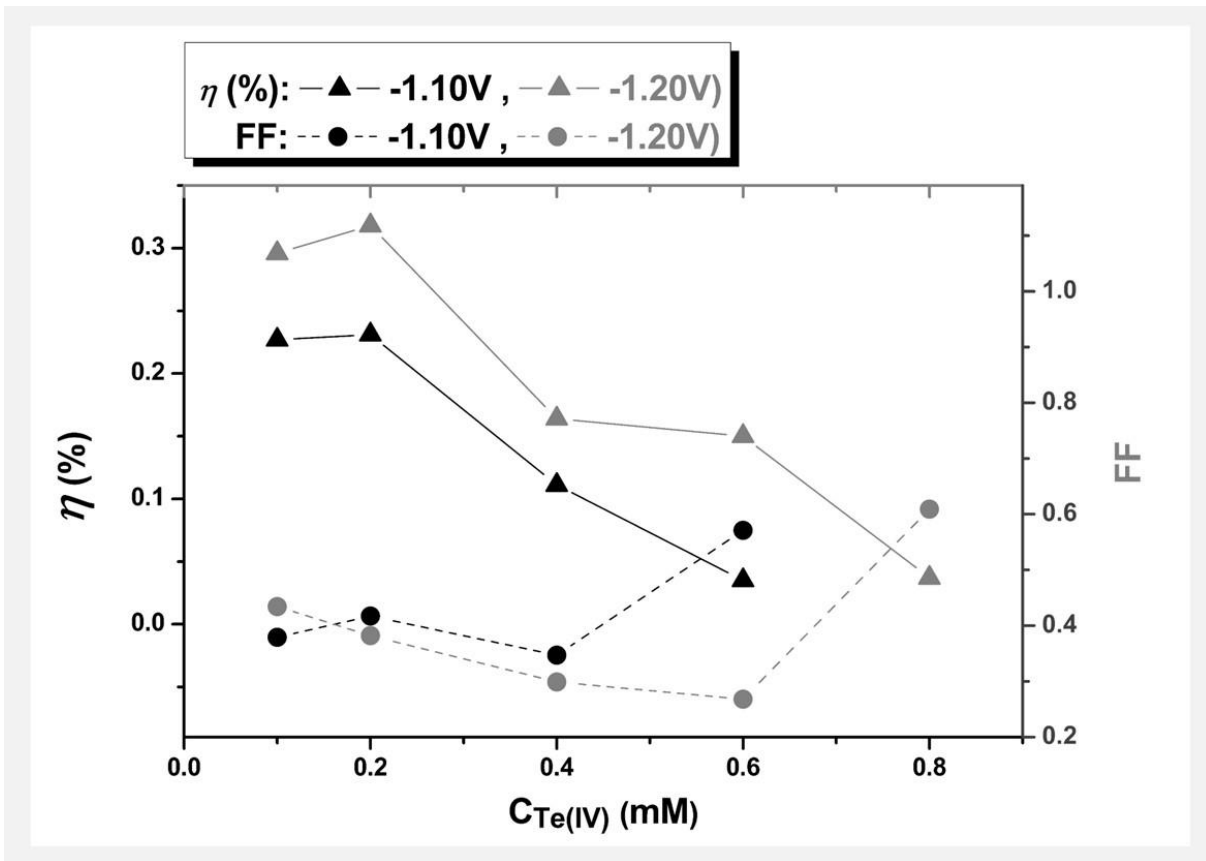
Από τις καμπύλες πόλωσης των ηλεκτροδίων $ZnCdTeSe$ που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 1.3.43** και τα γραφήματα μεταβολής της **Εικόνας 1.3.44** γίνεται σαφές ότι η φωτοαπόκριση των δειγμάτων που παρασκευάζονται σε δυναμικό -1.20 V vs. SSE είναι βελτιωμένη σε σχέση με αυτές που παρασκευάζονται σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE, παρά τις κατά κανόνα μικρότερες τιμές του συντελεστή πλήρωσης. Οι τιμές V_{oc} δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερη διακύμανση μεταξύ των δύο δυναμικών απόθεσης. Εμφάνιση σαφώς υψηλότερου φωτορεύματος χαρακτηρίζει τις φωτοανόδους που λαμβάνονται σε ηλεκτρολυτικά λουτρά χαμηλής συγκέντρωσης TeO_2 και έχουν χαμηλό περιεχόμενο τελλουρίου. Η φωτοβολταϊκή απόδοση των ημιαγωγών μειώνεται ραγδαία για $[TeO_2] > 0.4$ mM ή > 0.6 mM για δυναμικό απόθεσης -1.10 V και -1.20 V vs. SSE, αντίστοιχα, και δείγματα που αποτίθενται από διαλύματα με για $[TeO_2] \geq 0.8$ mM εκδηλώνουν πρακτικά μηδενική φωτοαγωγιμότητα στις δεδομένες συνθήκες μέτρησης (**Πίνακας 1.3.21**).

I.D.	$[TeO_2]$ (mM)	$V_{dep.}$ (V vs. SSE)	J_{sc} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	V_{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)
I.17	0.1	-1.10	1186	-506	0.379	0.227
I.18	0.1	-1.20	1340	-509	0.434	0.296
I.19	0.2	-1.10	1216	-455	0.417	0.231
I.20	0.2	-1.20	1852	-450	0.382	0.318
I.21	0.4	-1.00	331	-394	0.284	0.037
I.22	0.4	-1.05	1414	-410	0.284	0.165
I.23	0.4	-1.10	714	-449	0.347	0.111
I.24	0.4	-1.15	859	-434	0.291	0.108
I.25	0.4	-1.20	1281	-428	0.299	0.164
I.26	0.4	-1.25	311	-316	0.305	0.030
I.27	0.4	-1.30	404	-472	0.680	0.086
I.28	0.6	-1.10	115	-537	0.571	0.035
I.29	0.6	-1.20	1081	-520	0.268	0.150
I.30	0.8	-1.10	-	-	-	-
I.31	0.8	-1.20	115	-530	0.609	0.037
I.32	1.6	-1.10	-	-	-	-
I.33	1.6	-1.20	-	-	-	-

Πίνακας 1.3.21. Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων $ZnCdTeSe$, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.



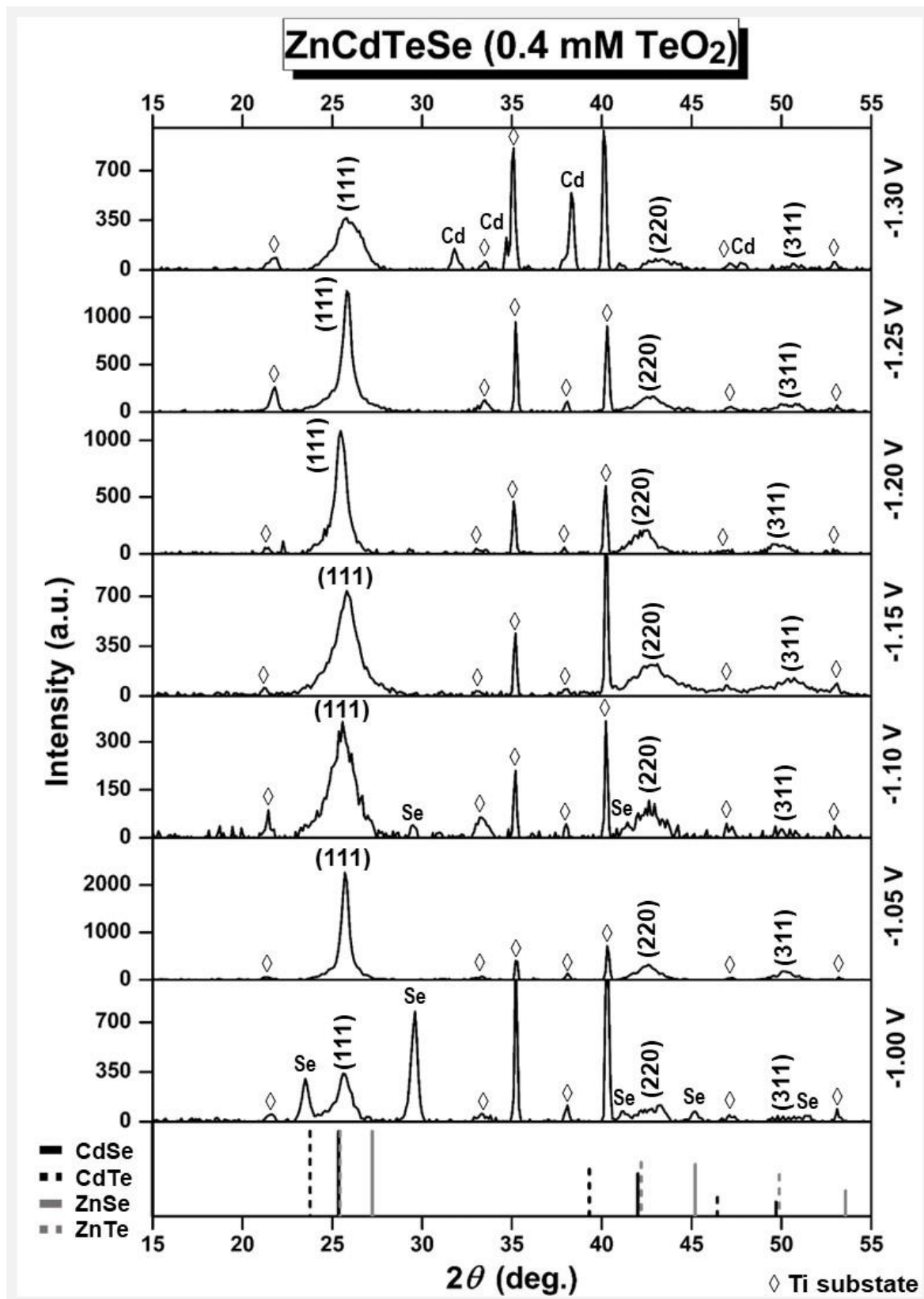
Εικόνα Ι.3.43. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά σε δυναμικά -1.10 V και -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) (Πίνακας Ι.3.17), υπό φωτισμό $1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.



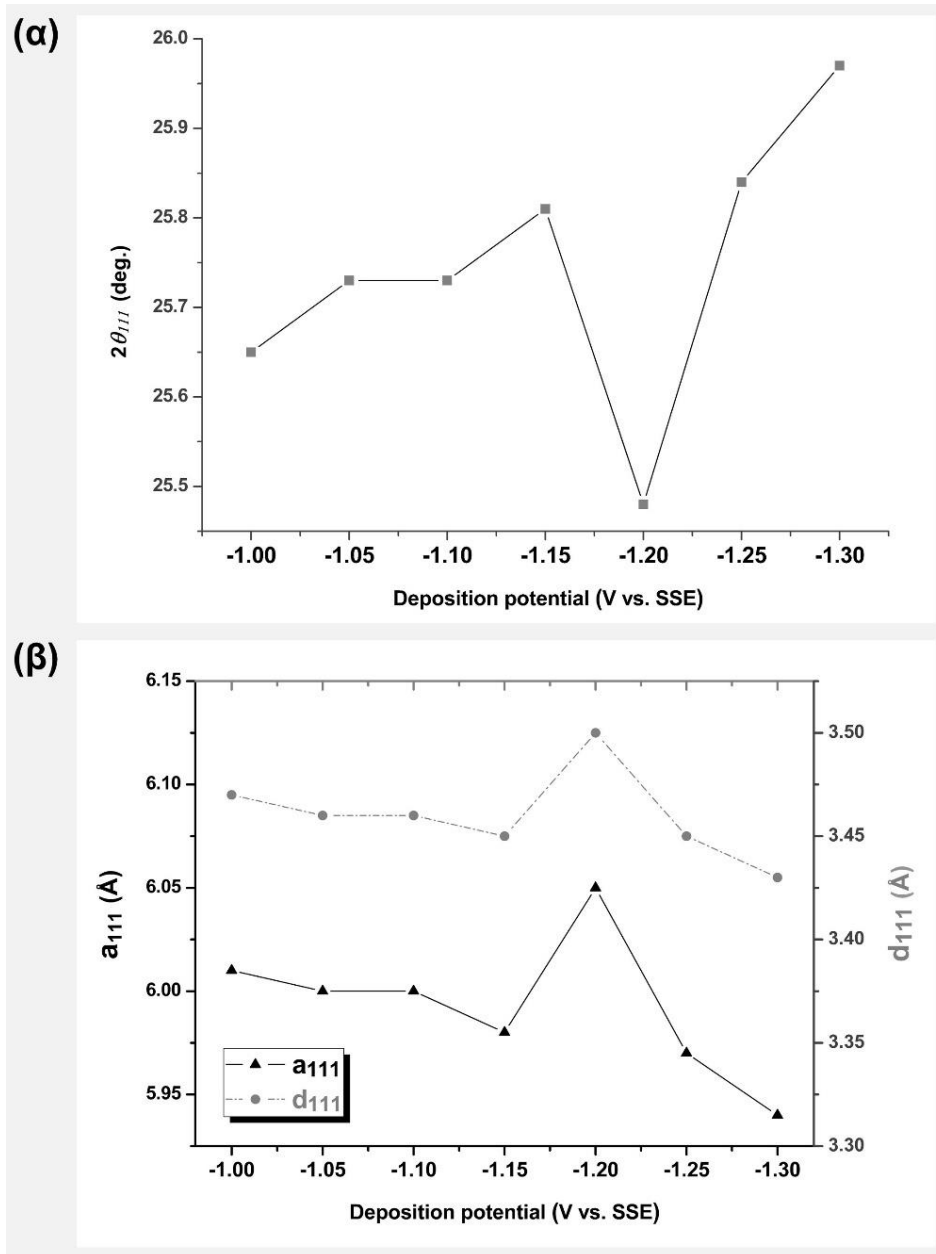
Εικόνα 1.3.44. Μεταβολή των συντελεστών φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης η (▲) και πλήρωσης FF (●) φωτοηλεκτροχημικών κελιών που αξιοποιούν φωτοανόδους $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ συναρτήσει της συγκέντρωσης πρόδρομου $Te(IV)$ στο ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσής τους για εφαρμοζόμενα δυναμικά $-1.10 V$ vs. SSE (υποδεικνύεται με μαύρο χρώμα) και $-1.20 V$ vs. SSE (υποδεικνύεται με γκρι χρώμα).

Λαμβάνοντας υπόψιν τα ανωτέρω και με κύριο γνώμονα την προσπάθεια ανάπτυξης ημιαγωγικών υμενίων, τα οποία (α) χαρακτηρίζονται από αξιόλογη ενσωμάτωση τελλουρίου, αλλά και ψευδαργύρου, εντός των ορίων που φαίνεται να τίθενται για τα κλάσματα x, y κατά την ηλεκτρολυτική τους σύνθεση από τα εξεταζόμενα λουτρά, (β) διαθέτουν αξιοποιήσιμη φωτοαπόκριση, και (γ) είναι, κατά το δυνατόν, απαλλαγμένα από στοιχειακές φάσεις $Te^{(0)}$, TeO_2 , $Se^{(0)}$, στη συνέχεια επιλέγεται να διερευνηθεί, αναλυτικότερα, η εξάρτηση των ιδιοτήτων των υμενίων $ZnCdTeSe$ από το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης για λουτρό τυπικής σύστασης $ZnSO_4$ 0.2 M, $CdSO_4$ 0.2 mM, H_2SeO_3 0.2 mM και TeO_2 0.4 mM.

Τα διαγράμματα XRD των επτά δειγμάτων αυτής της σειράς που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικό λουτρό δεδομένης και σταθερής συγκέντρωσης $Te(IV)$ 0.4 mM υπό σταδιακά καθοδικότερο δυναμικό εντός των ορίων $-1.00 V \geq V_{dep} \geq -1.30 V$ vs. SSE δίνονται στην **Εικόνα 1.3.45**. Οι αντίστοιχοι παράμετροι μικροδομής, όπως και τα υπόλοιπα δεδομένα και χαρακτηριστικά μεγέθη που δίνονται ή υπολογίζονται (παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης, στοιχειακή σύσταση, ενεργειακό διάκενο και ηλεκτρονικοί παράμετροι) περιλαμβάνονται στους **Πίνακες 1.3.17** έως **1.3.21** που ήδη έχουν δοθεί, προς ευκολότερη σύγκριση μεταξύ των ιδιοτήτων των διαφορετικών δειγμάτων $ZnCdTeSe$. Τα δείγματα είναι στο σύνολό τους κυβικά, σε συμφωνία με τις έως τώρα παρατηρήσεις για τα υπόλοιπα ημιαγωγιμα αποθέματα που έχουν συντεθεί και, εν γένει, χωρίς έντονη την παρουσία ανιχνεύσιμου στοιχειακού χαλκογόνου ή μετάλλου, πλην των ακραίων δυναμικών $-1.00 V$ vs. SSE (κορυφές $Se^{(0)}$ υψηλής έντασης) και $-1.30 V$ vs. SSE (κορυφές $Cd^{(0)}$ υψηλής έντασης).

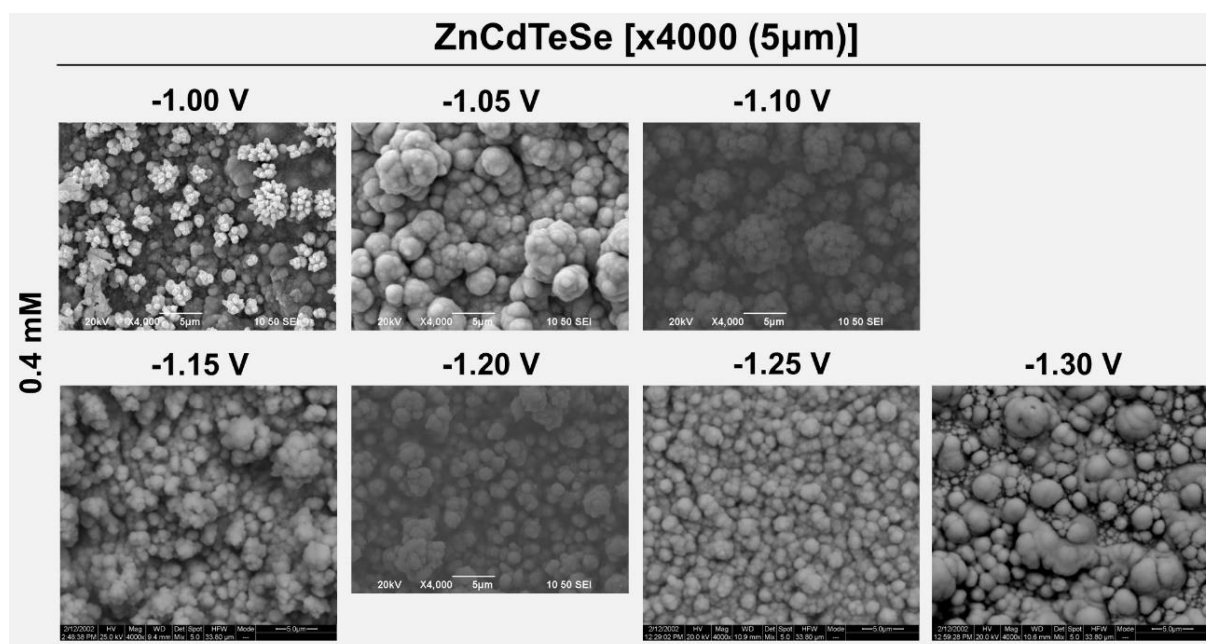


Εικόνα I.3.45. Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό (Πίνακας I.3.17, TeO₂ 0.4 mM) σε διαφορετικά δυναμικά. Τα δείγματα είναι πολυκρυσταλλικά με κυβική δομή (zb). Οι κορυφές εμφανίζονται εντός των ορίων 2θ που θέτουν οι διμερείς ημιαγωγοί CdTe (00-015-0770) και ZnSe (00-037-1463). Σημειώνεται η παρουσία Se⁽⁰⁾ και Cd⁽⁰⁾ σε δυναμικά -1.00 V/-1.10 V και -1.30 V vs. SSE, αντίστοιχα. Οι κορυφές του υποστρώματος υποδεικνύονται με ◇.



Εικόνα 1.3.46. Γραφήματα μεταβολής (α) της θέσης της κύριας κορυφής ($2\theta_{111}$), (β) της σταθεράς πλέγματος (a_{111}) και της πλεγματικής απόστασης (d_{111}) για μικτούς ημιαγωγούς ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό (Πίνακας 1.3.17, TeO_2 0.4 mM) συναρτήσει του δυναμικού απόθεσης.

Η μεταβολή της θέσης της κύριας κορυφής των αποθεμάτων, που είναι τυχαίος προσανατολισμού, καθώς και της σταθεράς πλέγματος και της πλεγματικής απόστασης συναρτήσει του δυναμικού απόθεσης, παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.3.46**. Η διακύμανση των υπολογιζόμενων τιμών για τα μεγέθη D_{111} , δ_{111} και ε_{111} (Πίνακας 1.3.18) δεν καταγράφει συστηματικότητα και δεν παρουσιάζεται, χάριν συντομίας. Μοναδική εξαίρεση στη σχεδόν γραμμική αύξηση της γωνίας περίθλασης του επιπέδου (111) και της, αντίστοιχης, σχεδόν γραμμικής μείωσης των παραμέτρων a_{111} και d_{111} , αποτελούν τα δεδομένα του αποθέματος που λαμβάνεται σε δυναμικό -1.20 V vs. SSE. Σημειώνεται, ωστόσο, ότι στην περίπτωση αυτή οι τιμές παρουσιάζουν μεγάλη εγγύτητα σε αυτές του zb-ZnTe, οπότε το γεγονός αυτό ενδεχομένως οφείλεται στην ύπαρξη μίας καλά



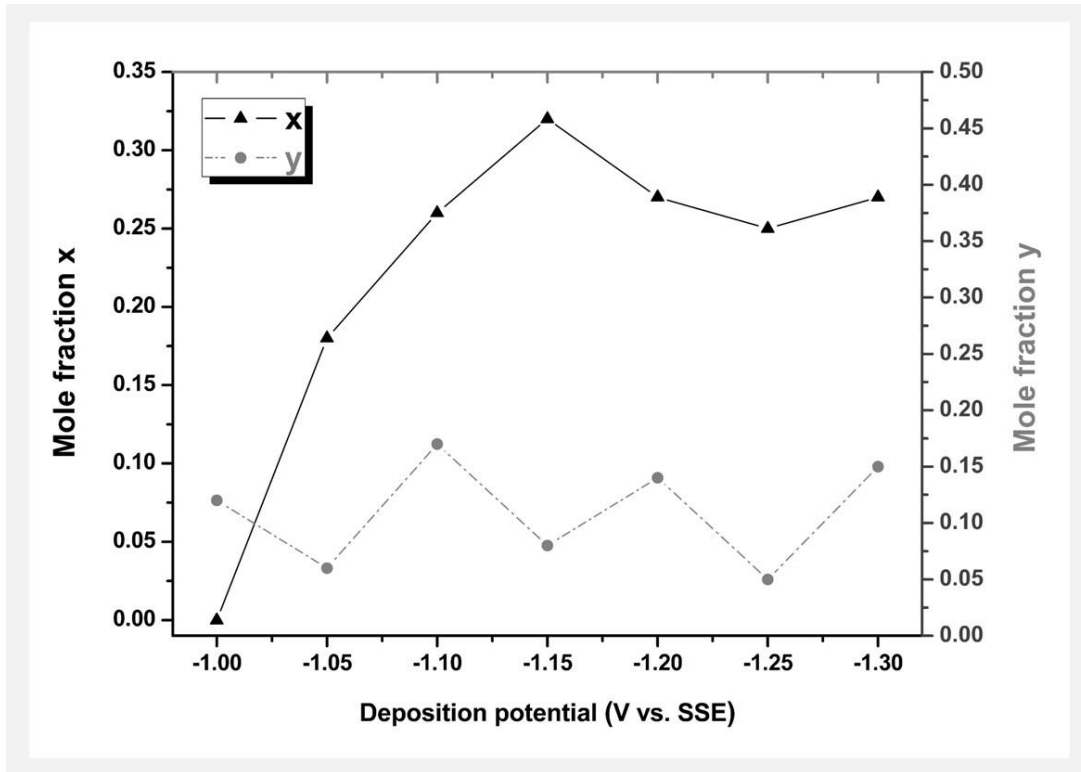
Εικόνα I.3.47. Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό (Πίνακας I.3.17, TeO₂ 0.4 mM) υπό διαφορετικά δυναμικά σε μεγέθυνση x4000 με κλίμακα 5 µm.

κρυσταλλωμένης φάσης σχεδόν καθαρού ZnTe που κυριαρχεί και αναγνωρίζεται μέσω XRD.

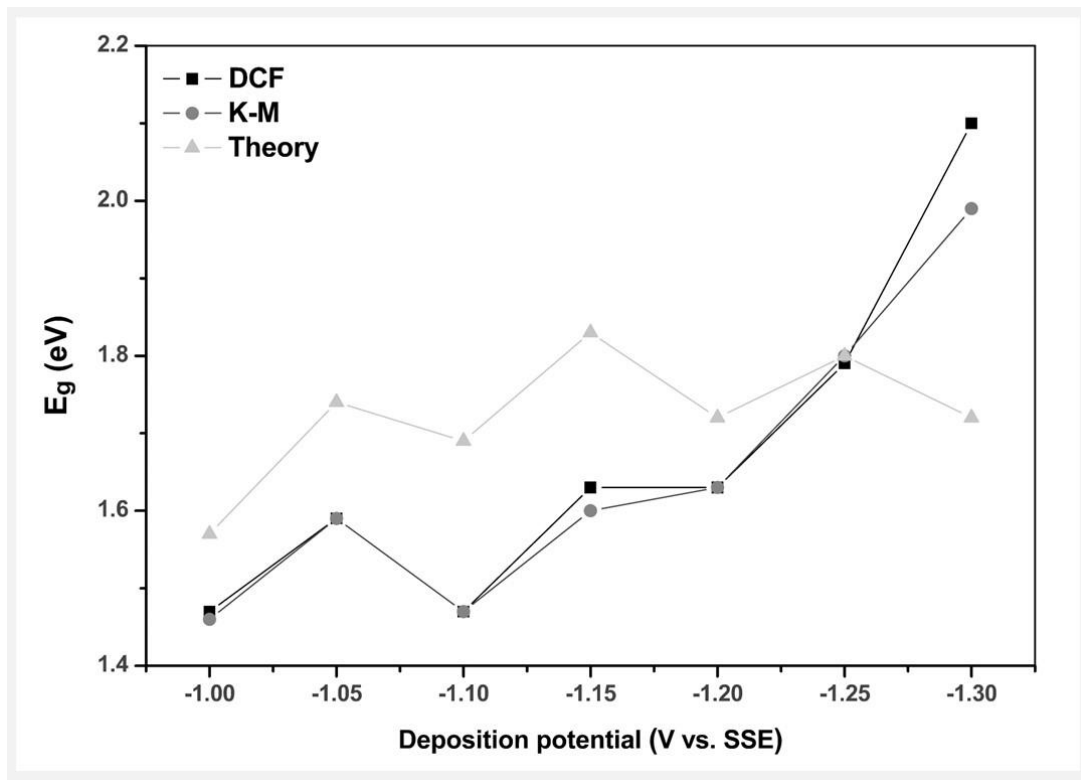
Οι παρατηρήσεις που μπορούν να γίνουν για την γενική επιφανειακή μορφολογία των δειγμάτων (Εικόνα I.3.47) δεν διαφέρουν από αυτές που ήδη αναφέρθηκαν για τα αποθέματα ZnCdTeSe της Εικόνας I.3.39. Επισημαίνεται μόνο η ύπαρξη ανοιχτόχρωμων, πλούσιων σε χαλκογόνο (Se, Te) τοπικών σχηματισμών κατακόρυφης ανάπτυξης στην επιφάνεια του αποθέματος που λαμβάνεται στο ανοδικό άκρο του πλατό (-1.00 V vs. SSE), καθώς και η τάση συνένωσης των μικρότερων κρυστάλλων σε ογκωδέστερα και λιγότερο ομοιόμορφα, αναφορικά με το μέγεθος, συσσωματώματα στα πιο θετικά δυναμικά (-1.05 και -1.10 V vs. SSE).

Σε σχέση με τη μεταβολή των γραμμομοριακών κλασμάτων του ψευδαργύρου και του τελλουρίου συναρτήσε του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης, παρατηρείται ένα ενδιαφέρον φαινόμενο: η διακύμανση του γ , αν και μεγάλου εύρους (0.05-0.15) φαίνεται να είναι τυχαία και πρακτικά ανεξάρτητη του δυναμικού, όπως φαίνεται στην Εικόνα I.3.48. Κάτι τέτοιο δεν φαίνεται να ισχύει, ωστόσο, για το κλάσμα x , το οποίο αυξάνεται σταδιακά καθώς το δυναμικό απόθεσης γίνεται καθοδικότερο στην περιοχή -1.00 V \rightarrow -1.15 V vs. SSE, οπότε και λαμβάνει την μέγιστη καταγραφόμενη τιμή ($x=0.32$). Περαιτέρω μείωση του δυναμικού απόθεσης δεν ενισχύει την ενσωμάτωση ψευδαργύρου στα αποθέματα με το x να διατηρείται πρακτικά σταθερό (0.25-0.27) στην περιοχή δυναμικών -1.20 V \rightarrow -1.30 V vs. SSE.

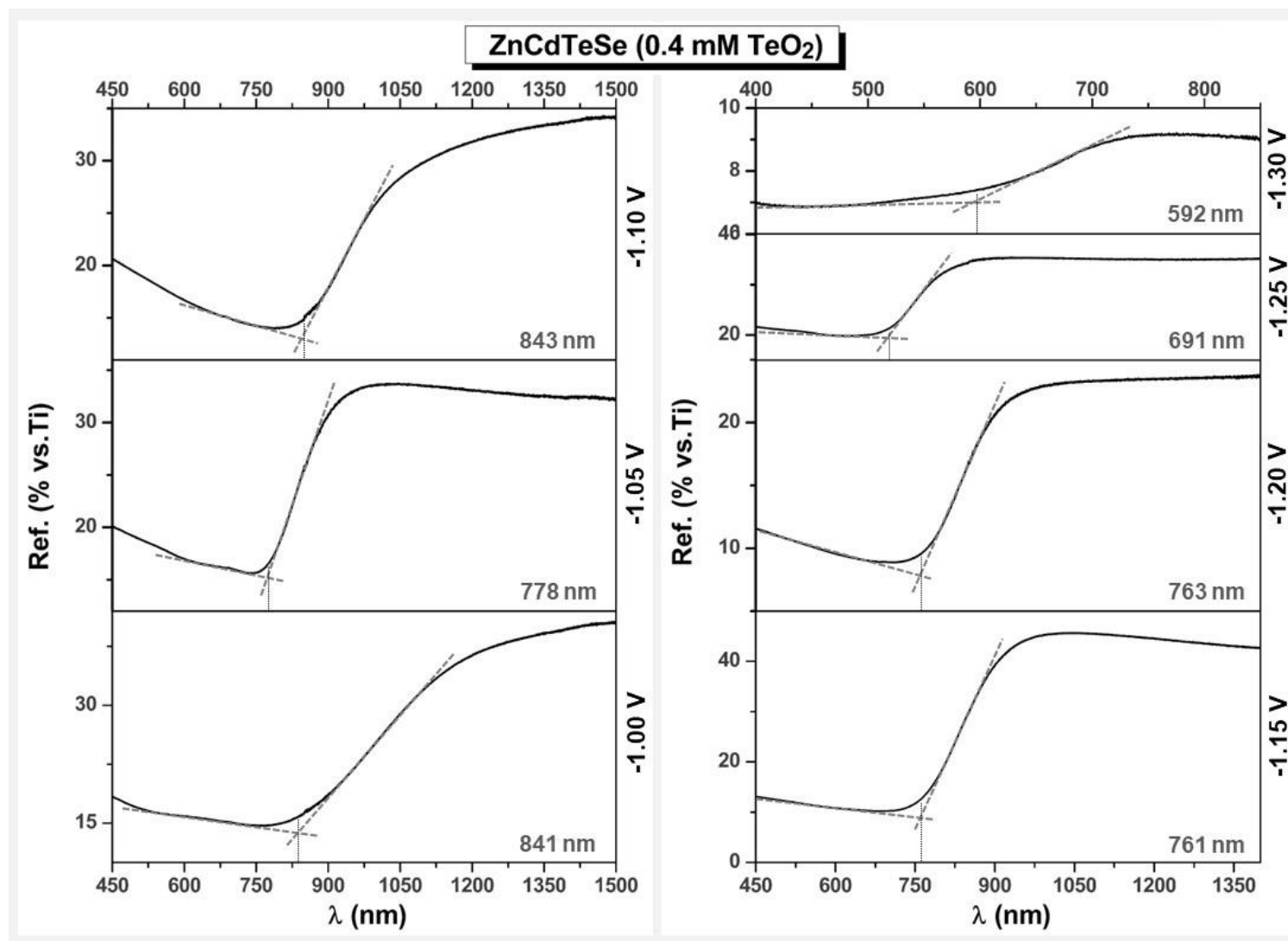
Τα φάσματα ανάκλασης και τα ανάλογα διαγράμματα T_{auc} των λεπτών υμενίων ZnCdTeSe που παρασκευάζονται υπό σταδιακά καθοδικότερο δυναμικό σε τυπικό λουτρό συγκέντρωσης Te(IV) 0.4 mM δίνονται στις Εικόνες I.3.50 και I.3.51, αντίστοιχα. Από τις εξαγόμενες τιμές ενεργειακού διακένου και την γραφική απόδοση της εξάρτησής τους από το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης (Εικόνα I.3.49) οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το E_g εμφανίζει κατά κανόνα αυξητική τάση σε αρνητικότερα δυναμικά και τα προσδιοριζόμενα εύρη με εφαρμογή των δύο μεθόδων παρουσιάζουν ικανοποιητική εγγύτητα, με εξαίρεση ίσως αυτές που προσδιορίζονται για το απόθεμα I.27, ενδεχομένως λόγω της ελάττωσης της έντασης της μετάπτωσης και της κλίσης της ανάλογης ευθείας σε ιδιαιτέρως καθοδικά δυναμικά, που δυσχεραίνει τους υπολογισμούς.



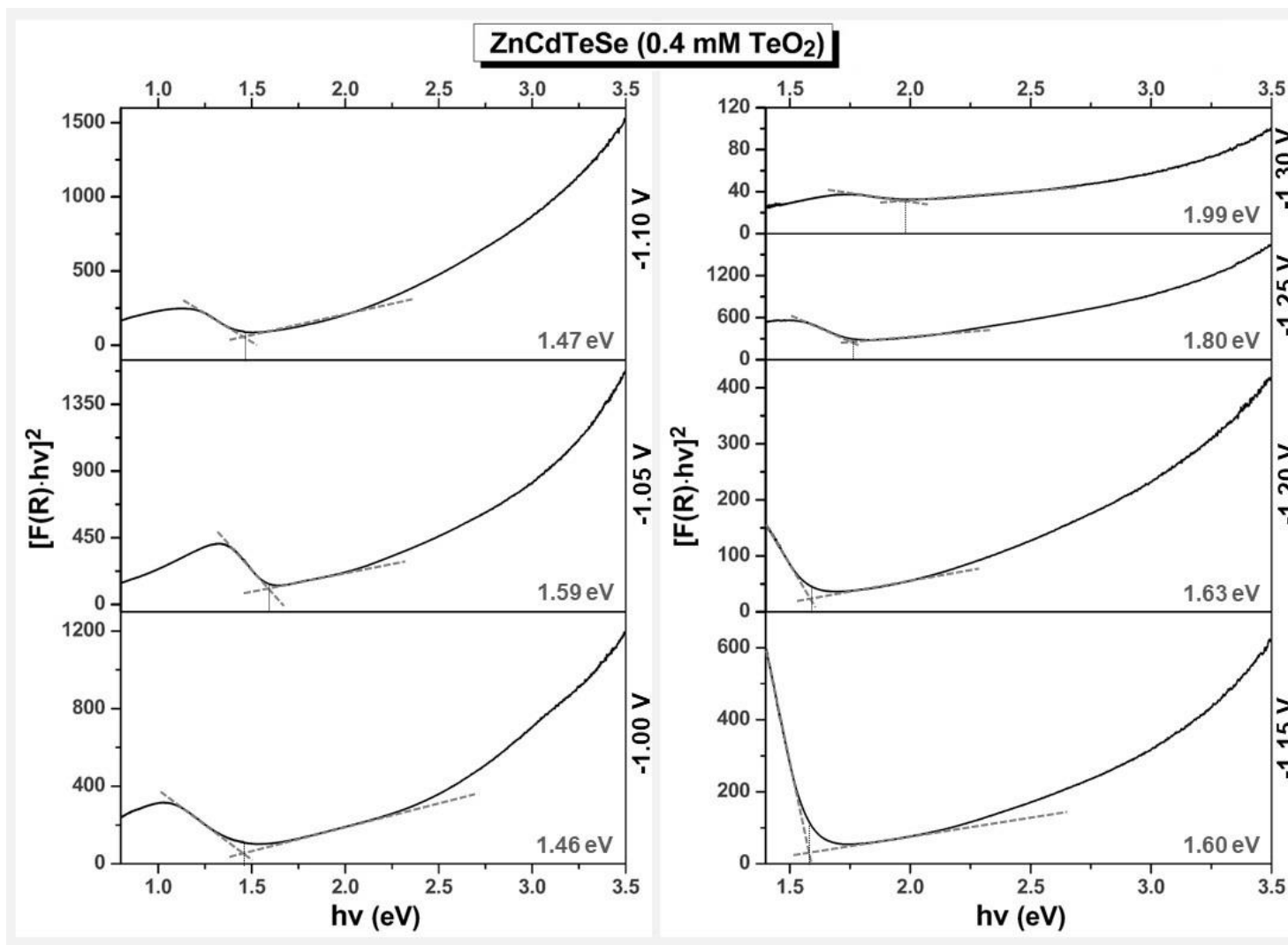
Εικόνα 1.3.48. Μεταβολή των γραμμομοριακών κλασμάτων x του ψευδαργύρου (▲) και y του τελλουρίου (●) λεπτών υμενίων του μικτού ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης για ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιέχει δεδομένη συγκέντρωση πρόδρομου Te(IV) (TeO_2 0.4 mM).



Εικόνα 1.3.49. Μεταβολή του ενεργειακού διακένου λεπτών υμενίων $ZnCdTeSe$ βάσει DCF (υποδεικνύεται με μαύρο χρώμα) και προσέγγισης K-M (υποδεικνύεται με γκρι χρώμα) συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης για σταθερή συγκέντρωση TeO_2 0.4 mM.



Εικόνα 1.3.50. Φάσματα ανάκλασης λεπτών υμενίων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό λουτρό (Πίνακας 1.3.17, TeO₂ 0.4 mM) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης. Σημειώνεται το οριακό μήκος κύματος λ_{max} (nm), όπως υπολογίζεται από το σημείο τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.



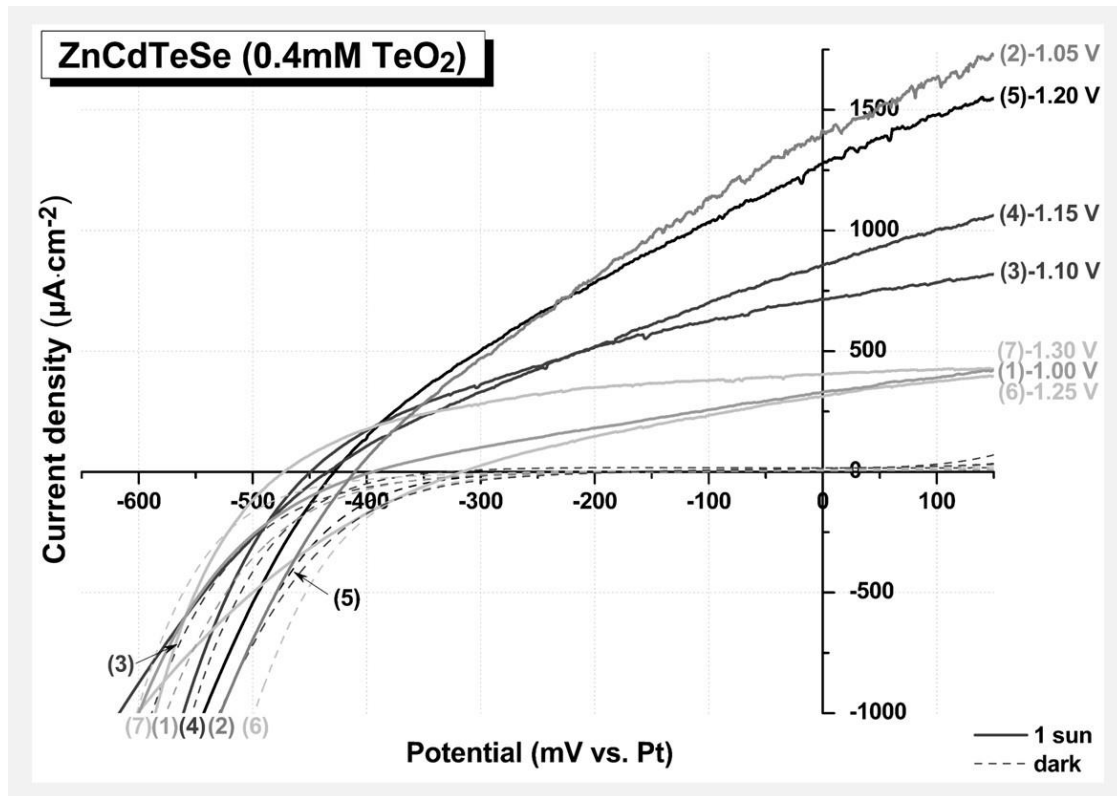
Εικόνα 1.3.51. Τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για λεπτά υμένια ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενοισοστατικά από τυπικό λουτρό (Πίνακας 1.3.17, TeO₂ 0.4 mM) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης. Σημειώνεται η ενέργεια, $h\nu$ (eV), που αντιστοιχεί στο σημείο τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται (υπολογισμός με λήψη γραμμής βάσης).

Πίνακας I.3.22. Συγκριτικός πίνακας πειραματικών και θεωρητικών τιμών για την σταθερά πλέγματος a και το ενεργειακό διάκενο των δειγμάτων του μικτού ημιαγωγού ZnCdTeSe που εξετάζονται.

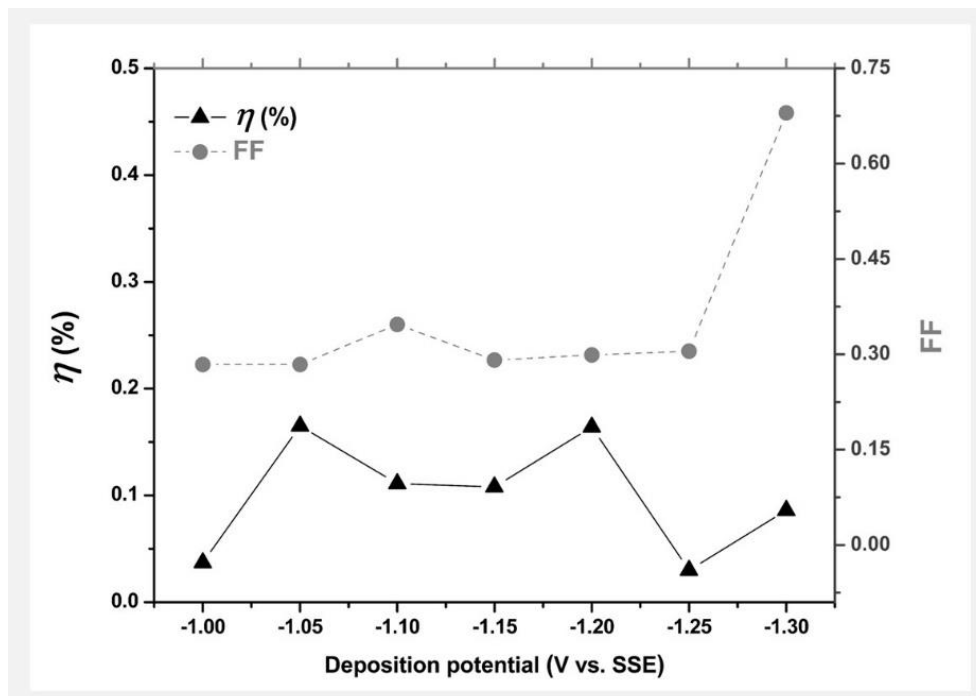
I.D.	x	y	a_{111} exp. (Å)	a_{zb} theory (Å)	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)	E_g theory (eV)
I.17	0.3	0.04	5.97	5.97	1.65	1.66	1.86
I.18	0.3	0.03	5.96	5.97	1.71	1.70	1.87
I.19	0.24	0.06	6.02	6.00	1.73	1.62	1.79
I.20	0.24	0.04	6.02	5.99	1.70	1.70	1.81
I.21	0	0.12	6.01	6.13	1.47	1.46	1.57
I.22	0.18	0.06	6.00	6.03	1.59	1.59	1.74
I.23	0.26	0.17	6.00	6.04	1.47	1.47	1.69
I.24	0.32	0.08	5.98	5.98	1.63	1.60	1.83
I.25	0.27	0.14	6.05	6.02	1.63	1.63	1.72
I.26	0.25	0.05	5.97	5.99	1.79	1.80	1.80
I.27	0.27	0.15	5.94	6.02	2.10	1.99	1.72
I.28	0.19	0.13	5.95	6.05	1.47	1.44	1.68
I.29	0.2	0.2	6.06	6.07	1.48	1.43	1.62
I.30	0.07	0.33	5.97	6.18	1.40	1.39	1.47
I.31	0.13	0.29	6.06	6.14	1.55	1.60	1.52
I.32	0.27	0.36	6.03	6.11	1.51	1.56	1.56
I.33	0.15	0.37	5.99	6.16	1.52	1.53	1.49

Όπως προαναφέρθηκε, η ταυτόχρονη μεταβολή των γραμμομοριακών κλασμάτων x και y στα δείγματα υπό τις εφαρμοζόμενες παρασκευαστικές συνθήκες καθιστά αδύνατη την αναπαράσταση της εξάρτησης του E_g από αυτά και τον πειραματικών υπολογισμών των αντίστοιχων σταθερών απόκλισης με βάση τα υπάρχοντα δεδομένα, κάτι το οποίο ισχύει και για την περίπτωση της σταθεράς a . Κάτι τέτοιο ενδεχομένως να καθίσταται εφικτό μέσω χάρτη ισογραμμών (contour map) τριών μεταβλητών, εφόσον το πλήθος των δειγμάτων διαφορετικής σύστασης το επιτρέπει. Αντ' αυτού, οι Σχέσεις **I.1.9α** και **I.1.13β** χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θεωρητικών τιμών για την σταθερά πλέγματος (a_{zb} theory) και το ενεργειακό διάκενο (E_g theory) που αντιστοιχούν στις δεδομένες προσδιοριζόμενες τιμές x , y του κάθε δείγματος και συμπεριλαμβάνονται στον **Πίνακα I.3.22** και την **Εικόνα I.3.49**, μαζί με τις ανάλογες πειραματικές τιμές, προς εξυπηρέτηση σκοπών σύγκρισης. Ένα πρώτο, γενικό συμπέρασμα είναι ότι πειραματικές και θεωρητικές τιμές a βρίσκονται αρκετά κοντά στις περιπτώσεις δειγμάτων με μικρή περιεκτικότητα σε Te, αλλά άνοδος του y οδηγεί σε σημαντικές αποκλίσεις. Το αντίθετο φαίνεται να ισχύει για το E_g , για το οποίο πειραματικές και θεωρητικές τιμές βρίσκονται κοντά μόνο στα δείγματα με τις μέγιστες τιμές y . Εν γένει, ωστόσο, παρότι, σύμφωνα με την **Εικόνα I.3.49**, η τάση μεταβολής πειραματικών και θεωρητικών E_g παρουσιάζει αντιστοιχία στις περισσότερες περιπτώσεις, καταγράφονται μεγάλες απόλυτες διαφορές και η διαμόρφωση του ενεργειακού διακένου σε μικτούς ημιαγωγούς ZnCdTeSe δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι ακολουθεί τη **σχέση I.1.13**, τουλάχιστον σύμφωνα με τα υπάρχοντα δεδομένα.

Τέλος, στην **Εικόνα I.3.52** παρέχονται οι καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων ZnCdTeSe που παρασκευάζονται σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης (οι τιμές των αντίστοιχων παραμέτρων έχουν δοθεί στον **Πίνακα I.3.17**). Όπως διακρίνεται και στην **Εικόνα I.3.53** στην οποία αποδίδεται γραφικά η εξάρτηση των παραγόντων η και FF από το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ο συντελεστής πλήρωσης διατηρείται σχετικά σταθερός



Εικόνα I.3.52. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά τυπικό λουτρό (Πίνακας I.3.17, TeO_2 0.4 mM) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης, υπό φωτισμό $1000 W \cdot m^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.



Εικόνα I.3.53. Μεταβολή των συντελεστών φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης η (▲) και πλήρωσης FF (●) φωτοηλεκτροχημικών κελιών που αξιοποιούν φωτοανόδους $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης για ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιέχει τυπική συγκέντρωση πρόδρομου Te(IV) (TeO_2 0.4 mM).

(με εξαίρεση το ακραία καθοδικό δυναμικό -1.30 V vs. SSE), με μία μέση τιμή ~ 0.3 , χαμηλότερη από αυτή που υπολογίζεται για σχεδόν το σύνολο των δειγμάτων CdSe και ZnCdSe. Η φωτοβολταϊκή απόδοση είναι βέλτιστη σε δυναμικά $-1.05 \text{ V} \geq V_{dep} \geq -1.20 \text{ V vs. SSE}$, αν και, επίσης, σημαντικά μικρότερη από αυτή των υμενίων CdSe και ZnCdSe. Εκτός αυτών των ορίων ο συντελεστής λαμβάνει αρκετά μικρές τιμές και η φωτοαπόκριση των ημιαγωγών γίνεται, πρακτικά, μη αξιόλογη. Στα δείγματα αυτά εμφανίζονται, ακόμη, φαινόμενα μερικής διάλυσης στο διαβρωτικό περιβάλλον μέτρησης. Ενδεικτική της σχετικής αστάθειας εντός PEC, είναι η μικρή άνοδος της πυκνότητας ρεύματος που καταγράφεται σε συνθήκες σκότους στο άνω όριο των δυναμικών σάρωσης.

I.3.3.3. Ηλεκτροαπόθεση ημιαγωγών παρουσία οργανικών προσθέτων

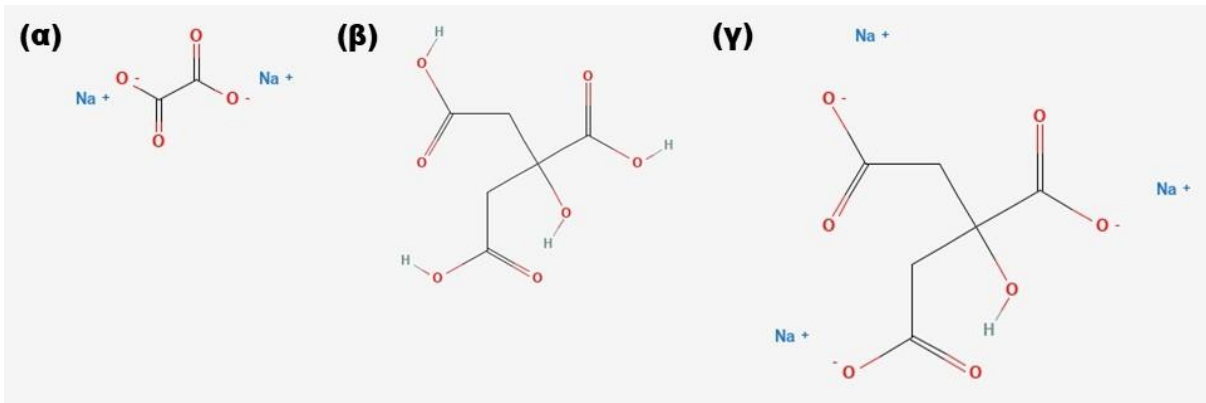
Η χρήση οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής σύνθεσης μετάλλων, κραμάτων και ημιαγωγών αποτελεί μια κοινή πρακτική που σκοπό έχει τον έλεγχο και τη βελτίωση μιας σειράς φυσικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων των λαμβανομένων προϊόντων. Έτσι, τέτοιοι χημικοί παράγοντες, μέσω της εμπλοκής τους στη διεργασία δημιουργίας και ανάπτυξης του κρυσταλλικού πλέγματος ή/και της ενσωμάτωσής τους στις επικαλύψεις, επηρεάζουν, πολλές φορές σε καθοριστικό βαθμό, τη στοιχειομετρία, κοκκομετρία, ομοιογένεια, σκληρότητα, κρυσταλλική ποιότητα και προσανατολισμό, σπλιτνότητα, συνοχή, αντίσταση στη διάβρωση, ηλεκτρική αγωγιμότητα, φωτοαγωγιμότητα, σταθερότητα και άλλες ιδιότητες των αποθεμάτων⁷²⁻⁷⁵.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση αξιοποιούνται δύο συστήματα προκειμένου να εξυπηρετήσουν διαφορετικούς σκοπούς: (i) το συζυγές ζεύγος κιτρικό οξύ (citric acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, συντμ. H_3Cit , PENTA, Citric acid monohydrate 99.5% min, CAS: 5949-29-1, FW: 210.14)/ κιτρικό (τρι)νάτριο (trisodium citrate, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, συντμ. Na_3Cit , Sigma-Aldrich, Sodium citrate tribasic dihydrate $\geq 99.0\%$, CAS: 6132-04-3, FW: 294.10) που προστίθεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις (0.25 M για το κάθε αντιδραστήριο) σχηματίζοντας, παράλληλα, ρυθμιστικό διάλυμα και (ii) το άλας οξαλικό (δι)νάτριο [(di)sodium oxalate, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, συντμ. oxal, Alfa Aesar, Disodium oxalate 99%, CAS: 62-76-02, FW: 134.00], το οποίο χρησιμοποιείται σε χαμηλή συγκέντρωση (2 mM) ως πρόσθετο εντός του λουτρού. Οι δομές των ενώσεων αυτών δίνονται στην **Εικόνα I.3.54**. Τα κιτρικά ιόντα έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στο παρελθόν ως συμπλοκοποιητικοί παράγοντες μετάλλων στη σύνθεση αρκετών ημιαγωγών, συμπεριλαμβανομένων των ZnTe⁷⁶, ZnSe⁷⁷, CdTe⁷⁸, SnS⁷⁹, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)⁸⁰⁻⁸², CuInGaSe_2 (CIGS)^{83,84}, InSb⁷⁶ κ.ά., ούτως ώστε να γεφυρωθεί το χάσμα μεταξύ των δυναμικών απόθεσης των επιθυμητών ειδών που πολλές φορές αποτελεί τροχοπέδη στην ανάπτυξη στοιχειομετρικών υμενίων υψηλής ποιότητας. Η τακτική αυτή είναι αρκετά επιτυχημένη στην αντιστάθμιση των οξειδοαναγωγικών δυναμικών και στην εκλεκτική ενίσχυση ή παρεμπόδιση της απόθεσης συγκεκριμένων φάσεων σε ημιαγωγίμα αποθέματα.

Το πρόβλημα αυτό, όπως έχει προαναφερθεί, παρατηρείται στην περίπτωση της σύνθεσης απλών χαλκογενιδίων του ψευδαργύρου, όπως το ZnSe και το ZnTe, όπου τα αποτιθέμενα άτομα Se ή Te δεν είναι ικανά να προωθήσουν την επαρκώς γρήγορη υποτασική αναγωγή του είδους Zn(II) που θα οδηγούσε σε στοιχειομετρικούς ημιαγωγούς, ακόμη και κατόπιν κατάλληλης προσαρμογής των συγκεντρώσεων των ηλεκτρενεργών ειδών. Εισαγωγή κιτρικών ιόντων στο λουτρό με σχηματισμό συμπλόκων του ψευδαργύρου, όπως τα $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{Cit})]^+$ (κυρίαρχη μορφή) και $[\text{Zn}(\text{Cit})]^-$, έχει παρατηρηθεί ότι επηρεάζει θετικά την κινητική των αντιδράσεων, καταστέλλει τον σχηματισμό στοιχειακών φάσεων $\text{Se}^{(0)}$, $\text{Te}^{(0)}$ και μπορεί να οδηγήσει υπό σταθερή τάση σε λεία, ομοιόμορφα και μονοφασικά ημιαγωγίμα υμένα με βελτιωμένη μικροδομή¹⁴. Η ενδεχόμενη συναπόθεση κιτρικών δεν αποτελεί παράγοντα προβληματισμού, καθώς στα πλαίσια της εργασίας

οργανικές ενώσεις εισάγονται σκοπίμως στα αποθέματα προς ενίσχυση των φωτοβολταϊκών τους ιδιοτήτων. Άλλωστε, σκοπός της σύνθεσης των συγκεκριμένων ημιαγωγών είναι η ένταξή τους σε υβριδικά συστήματα.

Όσον αφορά στην προσθήκη οξαλικού νατρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αυτή πραγματοποιείται σε μία διαφορετική βάση. Η διάσταση του άλατος στο όξινο υδατικό περιβάλλον του λουτρού έχει ως αποτέλεσμα τα οξαλικά είδη να ενυπάρχουν σε αυτό ως ένα μείγμα του ασθενούς διπρωτικού οξαλικού οξέος $H_2C_2O_4$ ($pK_{a1}=1.27$ και $pK_{a2}=4.27$) και της αντίστοιχης μονοπρωτονιωμένης του μορφής $HC_2O_4^-$ που είναι και η κυρίαρχη)^{85,86}. Έχει διαπιστωθεί ότι η εναπόθεση CdSe από όξινα υδατικά λουτρά που περιέχουν μικρή ποσότητα απλών οργανικών αλάτων όπως το L-γλουταμινικό νάτριο (monosodium L-glutamate), η χλωριούχος χολίνη (choline chloride)⁸⁷ και το οξαλικό νάτριο¹ έχει ως αποτέλεσμα τη δομική και λειτουργική τροποποίηση των προϊόντων. Ειδικότερα, στην περίπτωση των L-γλουταμινικών και, ακόμη περισσότερο, των οξαλικών ιόντων έχει καταγραφεί βελτιωμένη φωτοαπόκριση των δειγμάτων εντός PEC που αποδίδεται στην ενσωμάτωσή (συναπόθεσή) τους στα υμένια, όπου και προκαλούν κρυσταλλικές ατέλειες (crystal defects) στο πλέγμα των ημιαγωγών επηρεάζοντας ευνοϊκά την απόδοσή τους. Σημειώνεται ότι όλα τα παραπάνω συστήματα είναι δότες ηλεκτρονίων (ιδιότητα που αξιοποιείται σε άλλες εφαρμογές^{88,89}) και αποτελούν κοινά, εμπορικά διαθέσιμα αντιδραστήρια που είναι μη τοξικά και οικονομικά σε σύγκριση με άλλα πρόσθετα. Τα δείγματα, των οποίων τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού παρατίθενται στη συνέχεια, λαμβάνονται επιλεκτικά υπό τις συνθήκες που κρίνονται ως βέλτιστες (σύσταση λουτρού, δυναμικό απόθεσης) βάσει όσων αναλύονται στις **§1.3.3.1** και **§1.3.3.2**.

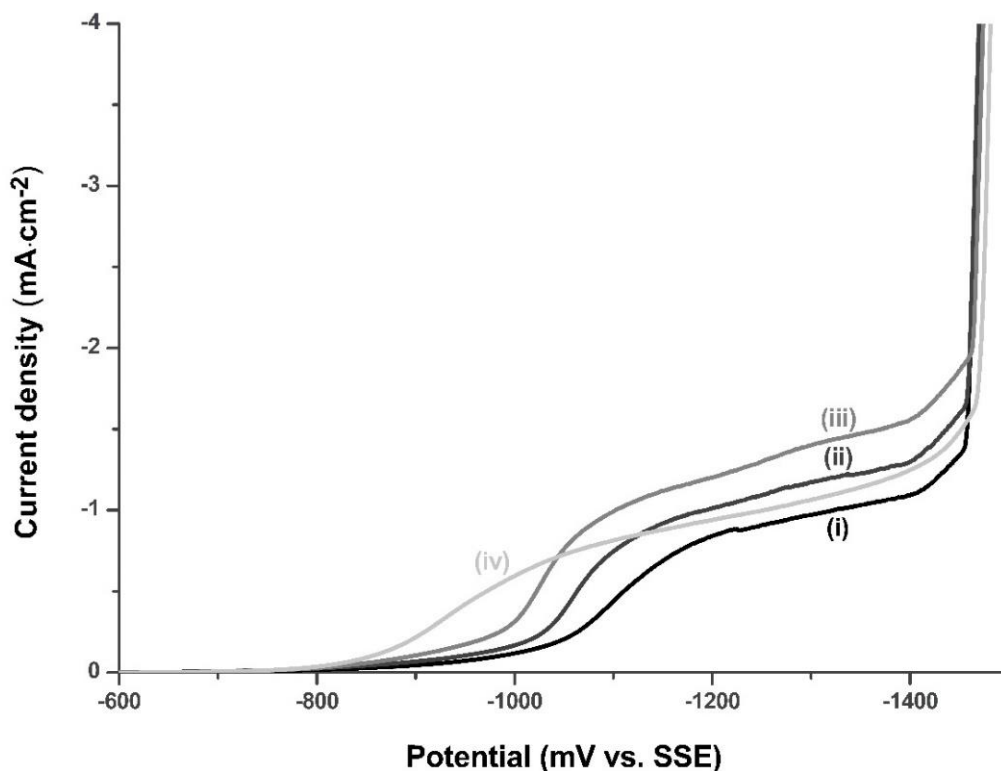


Εικόνα 1.3.54. Χημική δομή (α) οξαλικού νατρίου⁹⁰, (β) κιτρικού οξέος⁹¹ και (γ) κιτρικού νατρίου⁹².

I.3.3.3.1. Ηλεκτροαποθέματα $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ παρουσία κιτρικών ιόντων

Πριν από την παρασκευή αποθεμάτων από ηλεκτρολυτικό λουτρό που εμπεριέχει κιτρικά ιόντα προηγείται εκ νέου βολταμετρική μελέτη, η οποία παρουσιάζεται για τις επιλεγμένες συγκεντρώσεις TeO_2 (0.1 mM, 0.2 mM, 0.4 mM και 0.6 mM) στο γράφημα της **Εικόνας I.3.55**. Βάσει αυτού, αναγνωρίζεται ότι η παρουσία του συστήματος H_3Cit/Na_3Cit στο διάλυμα φαίνεται να ομαλοποιεί τις καμπύλες πόλωσης, να καθιστά πιο σαφή την εμφάνιση του πλατό οριακού ρεύματος και να καταστέλλει την εμφάνιση υψηλού καθοδικού ρεύματος σε δυναμικά ανοδικότερα των -1.0 V vs. SSE (περιοχή αποθέσεις $Se^{(0)}$, $Te^{(0)}$). Δεδομένου του οριζόμενου εύρους πιθανών δυναμικών απόθεσης $-1.4V \leq V_{dep.} \leq -1.10 V$ [$\pm \sim 0.05 V$, αναλόγως του περιεχόμενου $Te(IV)$] vs. SSE και των αποτελεσμάτων της **§I.3.3.2.3**, κρίνεται εποικοδομητικότερη η λήψη αποθεμάτων αποκλειστικά σε δυναμικό -1.2 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά που περιέχουν συγκέντρωση TeO_2 ως και 0.6 mM. Το συγκεκριμένο δυναμικό απόθεσης βρίσκεται εντός του πλατό σε όλες τις περιπτώσεις, βρίσκεται ανοδικότερα του σημείου έναρξης σχηματισμού φάσης $Ca^{(0)}$ στα σχηματιζόμενα υμένια και τα αποθέματα που ελήφθησαν σε αυτό από λουτρά ελεύθερα κιτρικών παρουσίασαν συνολικά βέλτιστη συμπεριφορά, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραμέτρους.

Οι παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης των δειγμάτων $ZnCdTeSe$ που παρασκευάστηκαν και παρουσιάζονται στη συνέχεια παρουσία κιτρικών ιόντων δίνονται στον **Πίνακα I.3.23**. Σημειώνεται ότι η τάξη μεγέθους των ρευμάτων που διαρρέουν το ηλεκτρολυτικό κελί δεν διαφοροποιούνται ιδιαίτερα λόγω της προσθήκης H_3Cit/Na_3Cit .



Εικόνα I.3.55. Καμπύλη καθοδικής πόλωσης (*s.r.* $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (1.13 cm^2 , 500 rpm) σε επαφή με ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης $ZnCdTeSe$ που περιέχει $ZnSO_4$ 0.2 M , $CdSO_4$ 0.2 mM , H_2SeO_3 0.2 mM , H_3Cit 0.25 M , Na_3Cit 0.25 M και TeO_2 (i) 0.1 mM , (ii) 0.2 mM , (iii) 0.4 mM ή (iv) 0.6 mM (pH 2.2 , $85^\circ C$).

Τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD και παράμετροι μικροδομής παρέχονται στην **Εικόνα 1.3.56** και στον **Πίνακα 1.3.24**. Παρατηρείται ότι οι κορυφές των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων κυβικής δομής που παρασκευάζονται παρουσιάζουν διευρυμένες και χαμηλής έντασης κατ' αντιστοιχία με τα υμένια που λαμβάνονται απουσία κιτρικών ιόντων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Έτσι, η παρουσία τους δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι επιδρά καθοριστικά και θετικά στην ανάπτυξη των κρυστάλλου του ημιαγωγού, κάτι που αντικατοπτρίζεται και στις εξαγόμενες τιμές των παραγόντων ε_{111} και δ_{111} , οι οποίες μάλιστα εμφανίζονται ελαφρώς αυξημένες σε σχέση με αυτές των ανάλογων δειγμάτων 1.18, 1.20, 1.25, 1.29 του **Πίνακα 1.3.18**. κορυφές, εντός των ορίων 2θ που θέτουν οι διμερείς ημιαγωγοί CdTe και ZnSe.

Η γενική εικόνα συνεχίζει και δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη διαφοροποίηση, συγκριτικά με την περίπτωση των απλών δειγμάτων κατά την εξέταση των δεδομένων στοιχειακής σύστασης (**Πίνακας 1.3.25**) και επιβεβαιώνεται ότι η υποκατάσταση του Se από Te πλησιάζει το 15% μόνο για συγκεντρώσεις $\text{TeO}_2 \geq 0.4$ mM. Η επιφανειακή μορφολογία των

Πίνακας 1.3.23. Παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης δειγμάτων λεπτών υμενίων του τετραμερούς ημιαγωγού ZnCdTeSe παρουσία κιτρικών (H_3Cit 0.25 M, Na_3Cit 0.25 M) σε ηλεκτρολυτικά λουτρά ενδεικτικών συγκεντρώσεων TeO_2 . Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει: ZnSO_4 0.2 M, CdSO_4 0.2 mM H_2SeO_3 0.2 mM, pH 2.2, 85 °C.

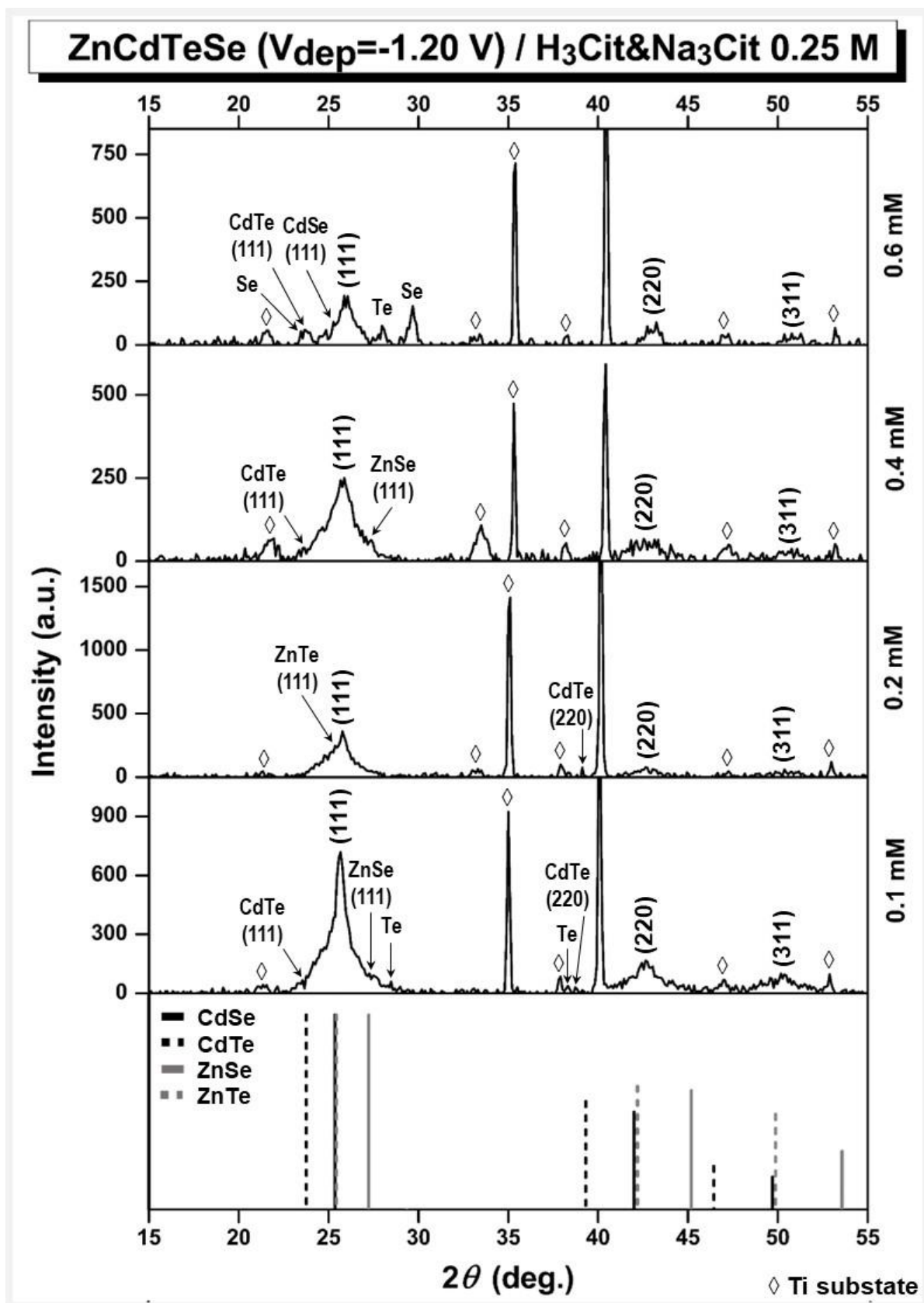
I.D.	Ημ/γός	Πρόσθετο	[TeO ₂] (mM)	V _{dep.} (V vs. SSE)	t (min)	Q (C)	J _{av} (mA·cm ²)	h (μm)
I.34	ZnCdTeSe	H ₃ Cit&Na ₃ Cit	0.1	-1.20	120	3.31	-0.41	1.4-2.1
I.35	ZnCdTeSe	H ₃ Cit&Na ₃ Cit	0.2	-1.20	120	4.55	-0.56	1.9-2.9
I.36	ZnCdTeSe	H ₃ Cit&Na ₃ Cit	0.4	-1.20	120	6.74	-0.83	2.8-4.2
I.37	ZnCdTeSe	H ₃ Cit&Na ₃ Cit	0.6	-1.20	120	5.75	-0.71	2.4-3.6

Πίνακας 1.3.24. Παράμετροι μικροδομής για λεπτά του τετραμερούς ημιαγωγού ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από ηλεκτρολυτικά λουτρά που εμπεριέχουν κιτρικά ιόντα (**Πίνακας 1.3.23**). Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

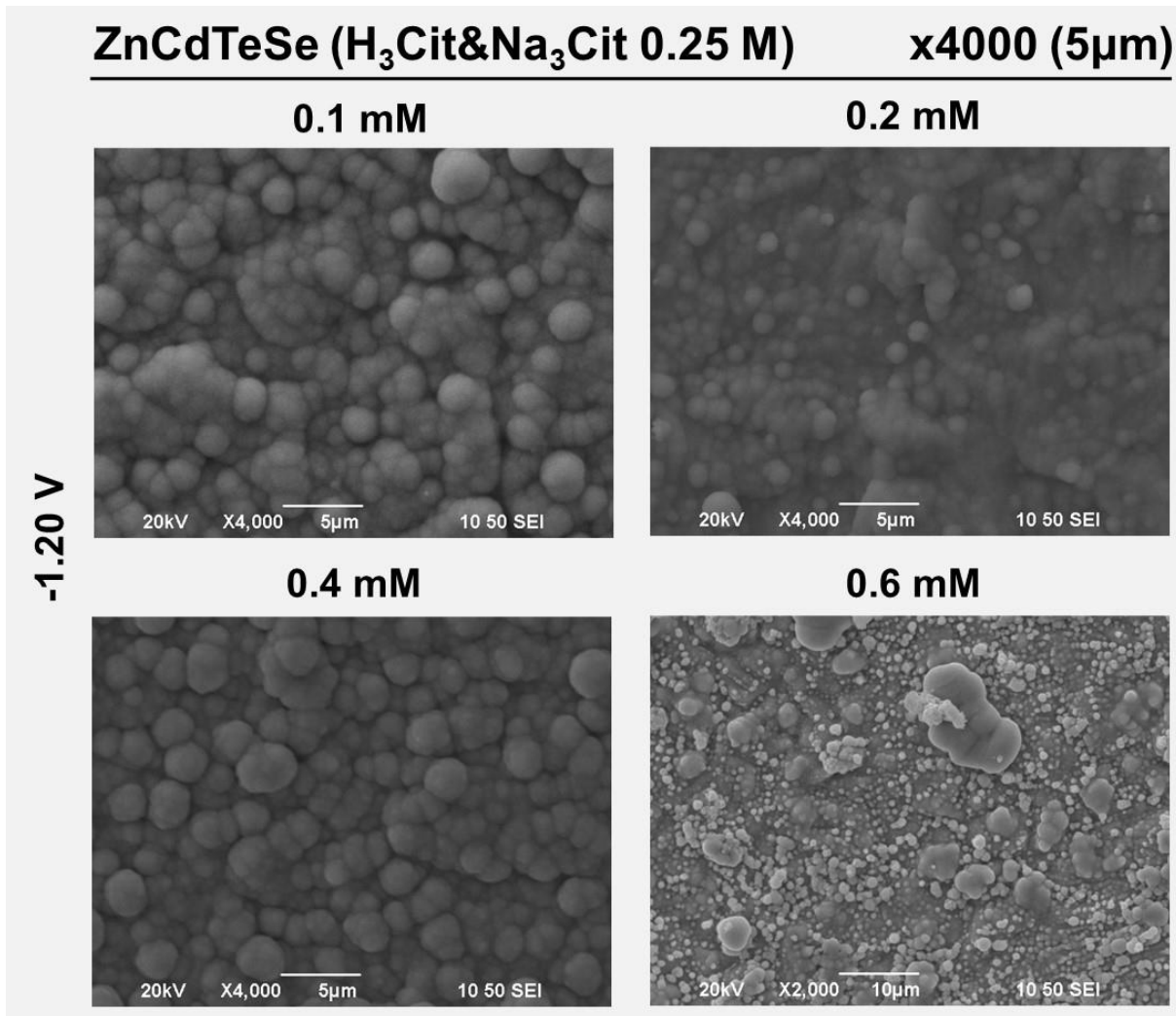
I.D.	2θ (111) (deg.)	I _{max} (a.u.)	FWHM (deg.)	a ₁₁₁ (Å)	d ₁₁₁ (Å)	D ₁₁₁ (nm)	ε ₁₁₁ (×10 ⁻³)	δ ₁₁₁ (×10 ¹⁴ lines·m ⁻²)
I.34	25.65	706	0.959	6.02	3.47	8.88	18.38	126.82
I.35	25.63	337	1.16	6.02	3.48	7.35	22.22	185.00
I.36	25.73	288	1.49	6.00	3.46	5.71	28.50	306.79
I.37	25.98	177	1.06	5.94	3.43	8.02	20.10	155.46

Πίνακας 1.3.25. Σύσταση δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων του τετραμερούς ημιαγωγού Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y} που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) παρουσία κιτρικών (**Πίνακας 1.3.23**) βάσει δεδομένων EDAX (μαρx100).

I.D.	[TeO ₂] (mM)	Zn (At.%)	Cd (At.%)	Se (At.%)	Te (At.%)	Ti (At.%)	O (At.%)	x	y	Δs
I.34	0.1	10.01	29.95	33.94	1.67	0.00	24.42	0.25	0.05	-0.11
I.35	0.2	9.10	21.25	28.37	1.94	22.37	16.96	0.30	0.06	0.00
I.36	0.4	11.57	28.24	31.12	4.84	2.14	22.10	0.29	0.13	-0.10
I.37	0.6	8.75	34.32	47.81	9.12	-	-	0.20	0.16	0.32



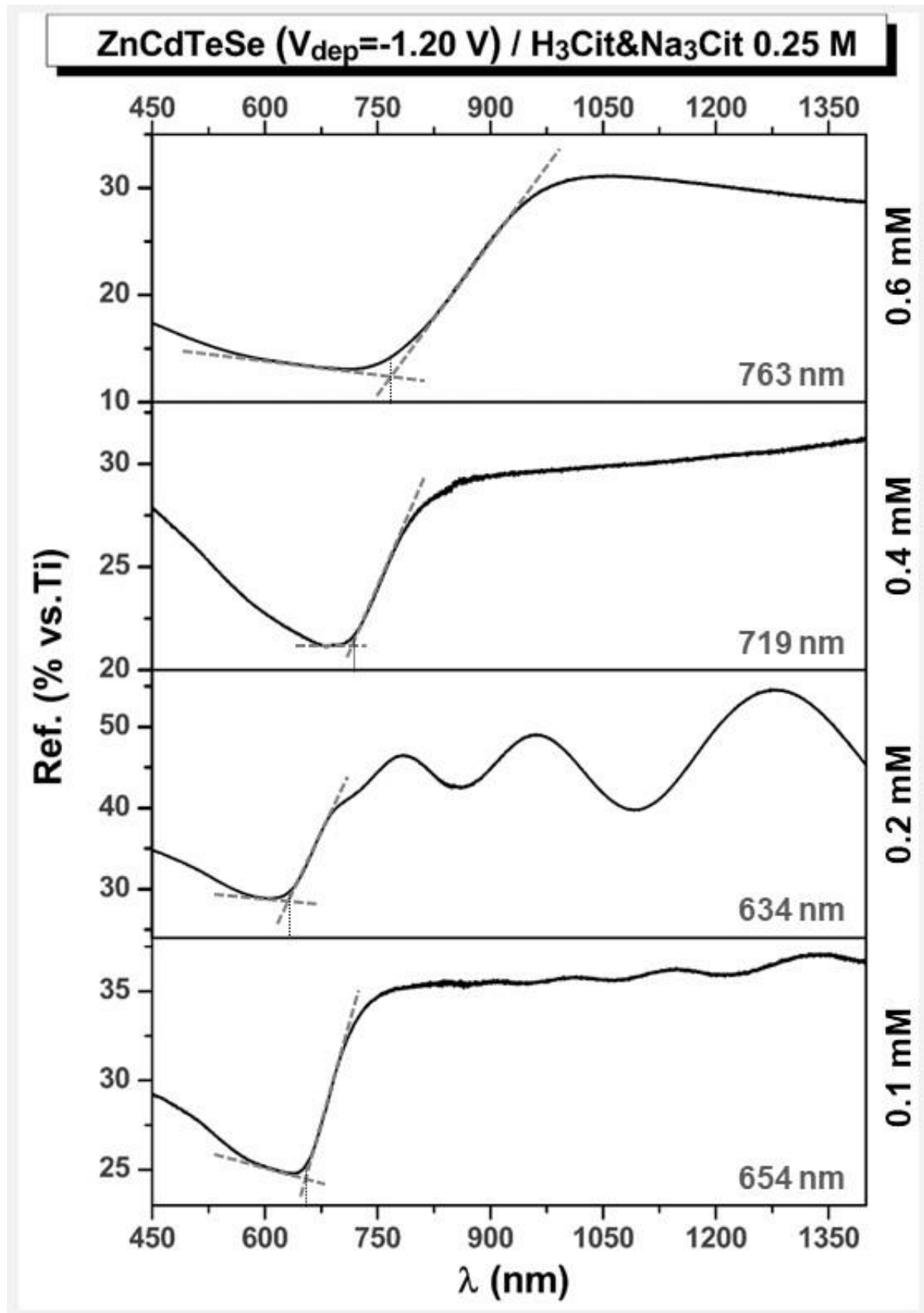
Εικόνα 1.3.56. Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) παρουσία κιτρικών (Πίνακας 1.3.23). Οι κορυφές του υποστρώματος υποδεικνύονται με ◇.



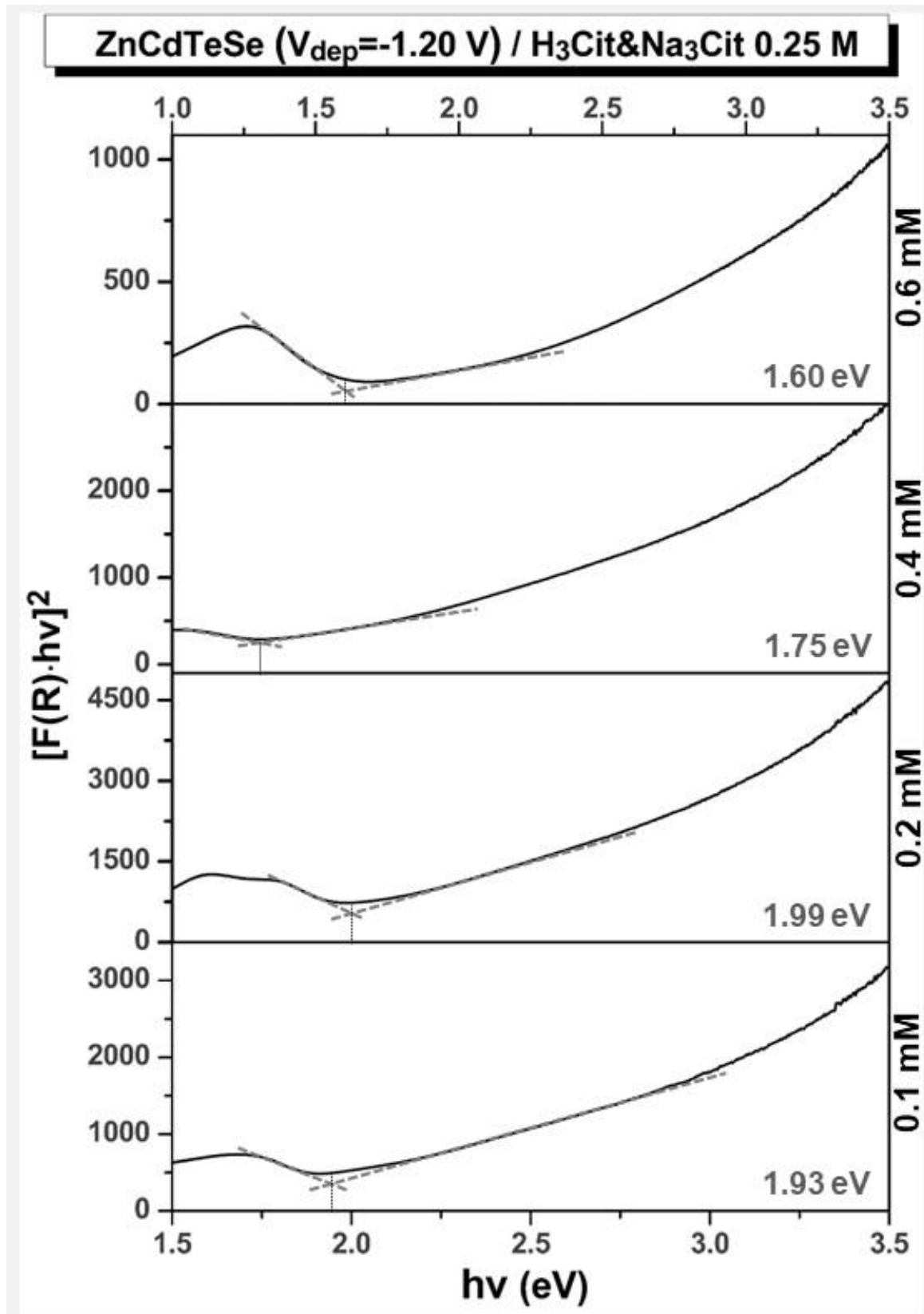
Εικόνα 1.3.57. Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) παρουσία κιτρικών (**Πίνακας 1.3.23**) σε μεγέθυνση x4000 με κλίμακα 5 μ m.

αποθεμάτων (**Εικόνα 1.3.57**) φαίνεται να επηρεάζεται περισσότερο, με ανάπτυξη αποκλειστικά σφαιρικών συσσωματωμάτων ελαφρώς μικρότερης διαμέτρου (σχηματισμοί τύπου “ροζέτας” δεν παρατηρούνται).

Όσον αφορά στις προσδιοριζόμενες τιμές διακένου (**Πίνακας 1.3.26**, **Εικόνα 1.3.58** και **1.3.59**), αυτές εμφανίζονται σαφώς μεγαλύτερες, κατά έναν παράγοντα ~0.1-0.3 eV, αναλόγως του δείγματος. Αυτή η αύξηση του χάσματος, κατά πάσα πιθανότητα σχετίζεται με τις αρνητικότερες τιμές V_{oc} (έως και ~150 mV) που καταγράφονται εντός PEC. Το ρεύμα βραχυκύκλωσης είναι και αυτό υψηλότερο κατά 11-63% σε σχέση με τα “απλά” αποθέματα. Δυστυχώς, τα φαινόμενα αυτά, ακόμη και συνδυαστικά, δεν επαρκούν ώστε να οδηγήσουν σε σημαντική αύξηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης (**Πίνακας 1.3.27**) που ανέρχεται σε +13-23%, με τη μεγαλύτερη διαφορά να καταγράφεται στα υμένα με χαμηλή περιεκτικότητα σε Te. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ταυτόχρονη σχετική αλλοίωση της μορφής των φωτοκαμπύλων (οι οποίες στις περισσότερες περιπτώσεις εμφανίζουν “ουρές” σε δυναμικά ελαφρώς ανοδικότερα του V_{oc}) που οδηγεί σε χαμηλές τιμές μέγιστης ισχύος εξόδου και FF (**Εικόνα 1.3.60**).



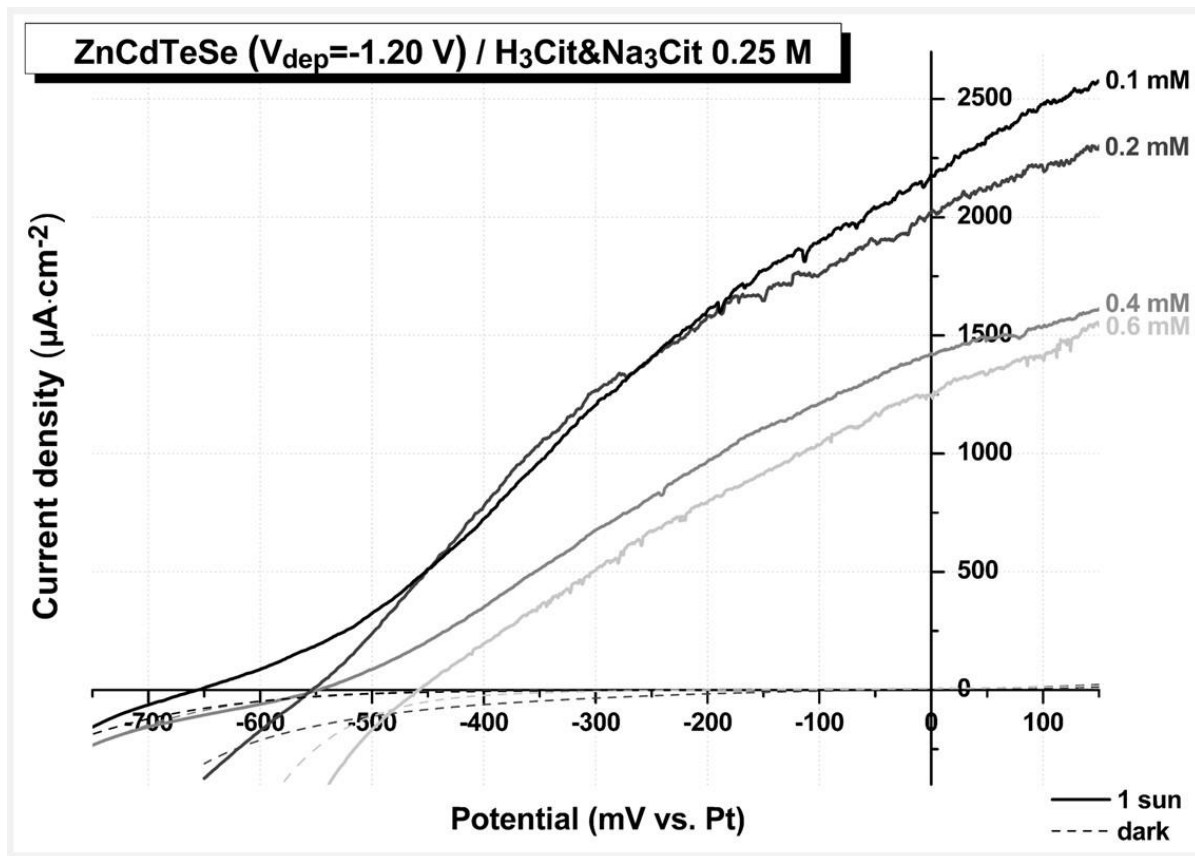
Εικόνα Ι.3.58. Φάσματα ανάκλασης λεπτών υμενίων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά (-1.20 V vs. SSE) παρουσία κητρικών από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) (Πίνακας Ι.3.23). Σημειώνεται το οριακό μήκος κύματος λ_{max} (nm), όπως υπολογίζεται από το σημείο τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.



Εικόνα 1.3.59. Τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για λεπτά υμένα ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά (-1.20 V vs. SSE) παρουσία κητρικών από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) (Πίνακας 1.3.23). Σημειώνεται η ενέργεια, $h\nu$ (eV), που αντιστοιχεί στο σημείο τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται (υπολογισμός με λήψη γραμμής βάσης).

Πίνακας I.3.26. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων ZnCdTeSe που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE παρουσία κιτρικών (Πίνακας I.3.23), όπως υπολογίζονται μέσω DCF και με εφαρμογή της προσέγγισης K-M με και χωρίς BC.

I.D.	[TeO ₂] (mM)	V _{dep.} (V vs. SSE)	E _g (DCF) (eV)	E _g (K-M) (eV)	
				χωρίς BC	με BC
I.34	0.1	-1.20	1.90	1.66	1.93
I.35	0.2	-1.20	1.96	1.69	1.99
I.36	0.4	-1.20	1.73	1.37	1.75
I.37	0.6	-1.20	1.62	1.35	1.60



Εικόνα I.3.60. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά (-1.20 V vs. SSE) παρουσία κιτρικών από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) (Πίνακας I.3.23) υπό φωτισμό 1000 W·m⁻² (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

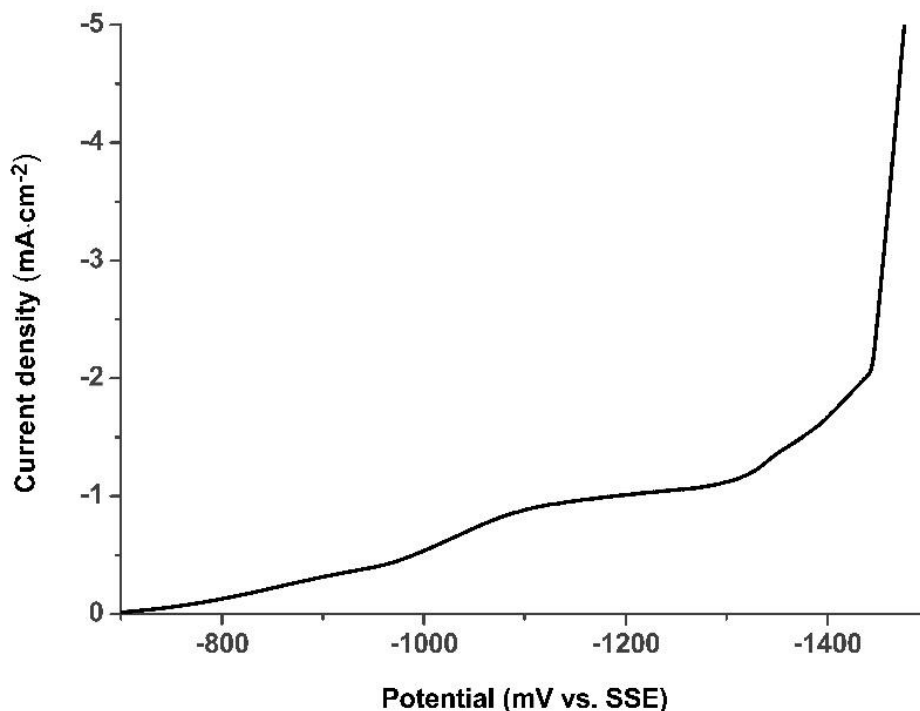
Πίνακας I.3.27. Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων ZnCdTeSe που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE παρουσία κιτρικών (Πίνακας I.3.23), όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

I.D.	[TeO ₂] (mM)	V _{dep.} (V vs. SSE)	J _{sc} (μA·cm ⁻²)	V _{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)	Δη (vs. IRS)
I.34	0.1	-1.20	2179	-656	0.255	0.364	+23%
I.35	0.2	-1.20	2023	-554	0.342	0.383	+20%
I.36	0.4	-1.20	1423	-549	0.263	0.206	+26%
I.37	0.6	-1.20	1244	-458	0.297	0.169	+13%

1.3.3.3.2. Ηλεκτροαποθέματα CdSe, $Zn_xCd_{1-x}Se$ και $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ παρουσία οξαλικών ιόντων

Η μορφή των βολταμογραφημάτων που λαμβάνονται σε τυπικά λουτρά απόθεσης των ημιαγωγών CdSe, ZnCdSe και ZnCdTeSe (**Πίνακας 1.3.28**) κατόπιν προσθήκης οξαλικού νατρίου σε συγκέντρωση 2 mM δεν μεταβάλλεται, όπως ενδεικτικά δίνεται για την περίπτωση του τριμερούς στην **Εικόνα 1.3.61**. Τα όρια του πλατό οριακού ρεύματος αντιστοιχούν σε αυτά που παρατηρήθηκαν κατά τη λήψη καμπυλών πόλωσης σε λουτρά ελεύθερα προσθέτου και το εύρος των δυναμικών απόθεσης διατηρείται ως έχει οριστεί σε όλες τις περιπτώσεις. Η μόνη διαφοροποίηση που εντοπίζεται είναι μία πτώση της πυκνότητας του διερχόμενου ρεύματος που είναι σχετικά μικρή (~20%) στην περίπτωση απόθεσης υμενίων ZnCdSe και ZnCdTeSe, αλλά σημαντική για το CdSe (έως και ~75%). Οι παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης για λεπτά υμένια (Zn,Cd)(Te,Se)-oxal δίνονται στον **Πίνακα 1.3.28** και επιλέχθηκαν με κριτήριο τα βέλτιστα αποτελέσματα που λαμβάνονται για απλούς ημιαγωγούς που αποτίθενται απουσία προσθέτου με έμφαση στην φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά, σε συνδυασμό με το ποσοστό ενσωμάτωσης Zn και Zn/Te για τους μικτούς ημιαγωγούς ZnCdSe και ZnCdTeSe, αντίστοιχα.

Αξιολογες διαφοροποιήσεις παρατηρούνται κατά τη λήψη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X (**Εικόνα 1.3.62**) των αποθεμάτων CdSe-oxal. Αφενός, σε αυτό εντοπίζονται χαμηλής έντασης κορυφές που αντιστοιχούν στην ύπαρξη φάσης CdSe κρυσταλλωμένου κατά το εξαγωγικό σύστημα (Reference Pattern 01-077-2307), και αφετέρου, καταγράφεται μία σημαντική πτώση της έντασης της κύριας κορυφής I_{max} (-96%), η οποία εμφανίζεται διευρυμένη (+64%) και μπορεί να θεωρηθεί ως συνισταμένη των ανακλάσεων των επιπέδων (111) του zb-CdSe και (002) του wz-CdSe,



Εικόνα 1.3.61. Καμπύλη καθοδικής πόλωσης (s.r. $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, s.p. 0.5 mV) περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (1.13 cm^2 , 500 rpm) σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdSe που εμπεριέχει οξαλικά ιόντα ($ZnSO_4$ 0.2 M, $CdSO_4$ 0.2 mM, H_2SeO_3 0.2 mM, $Na_2C_2O_4$ 2 mM, pH 2.2, 85°C).

Πίνακας I.3.28. Παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης λεπτών υμενίων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων. Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 2 mM, pH 2.2, 85 °C, r.r. 500 rpm.

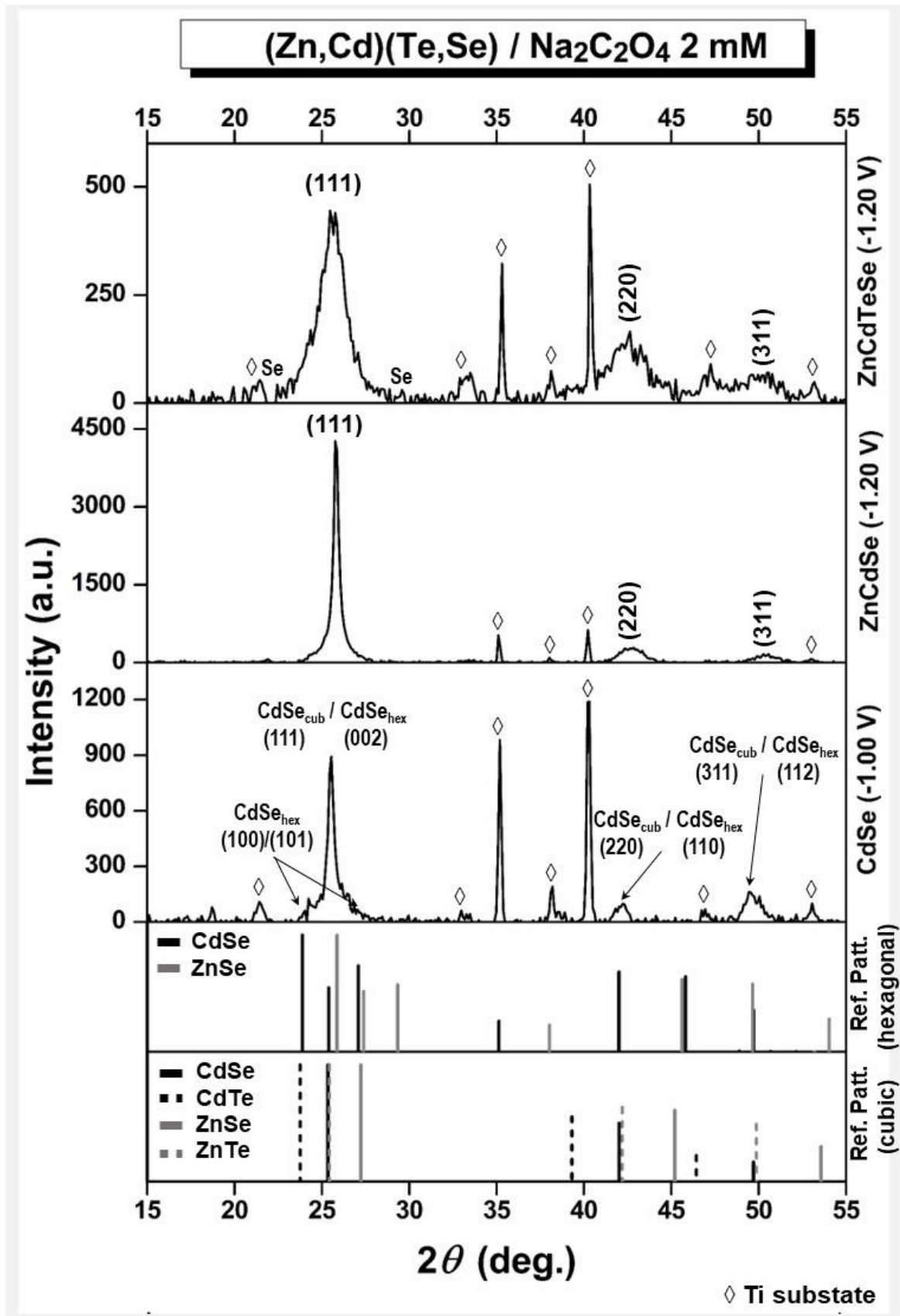
I.D.	Ημ/γός	Πρόσθετο	[ZnSO ₄] (M)	[CdSO ₄] (M)	H ₂ SeO ₃ (mM)	[TeO ₂] (mM)	V _{dep.} (V vs. SSE)	t (min)	Q (C)	J _{av} (mA·cm ⁻²)	h (μm)
I.38	CS	Na ₂ C ₂ O ₄	-	0.2	2	-	-1.00	30	4.0	2.0	2.0
I.39	ZCS	Na ₂ C ₂ O ₄	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	-	-1.20	120	5.6	0.69	2.3-2.8
I.40	ZCTS	Na ₂ C ₂ O ₄	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2	0.4	-1.20	120	6.7	0.82	2.8-4.2

οι οποίες εμφανίζουν μεγάλη εγγύτητα και δεν δύναται να διακριθούν. Εμφάνιση ενδείξεων σχηματισμού δομής βουρτσίτη δεν παρατηρείται στην περίπτωση δειγμάτων λεπτών υμενίων ZnCdSe και ZnCdTeSe που αποτίθενται παρουσία οξαλικών, ενδεχομένως διότι ο ηλεκτροχημικός σχηματισμός εξαγωγικών χαλκογενιδίων του ψευδαργύρου (ZnSe, ZnTe) ευνοείται ακόμη λιγότερο από αυτών του καδμίου.

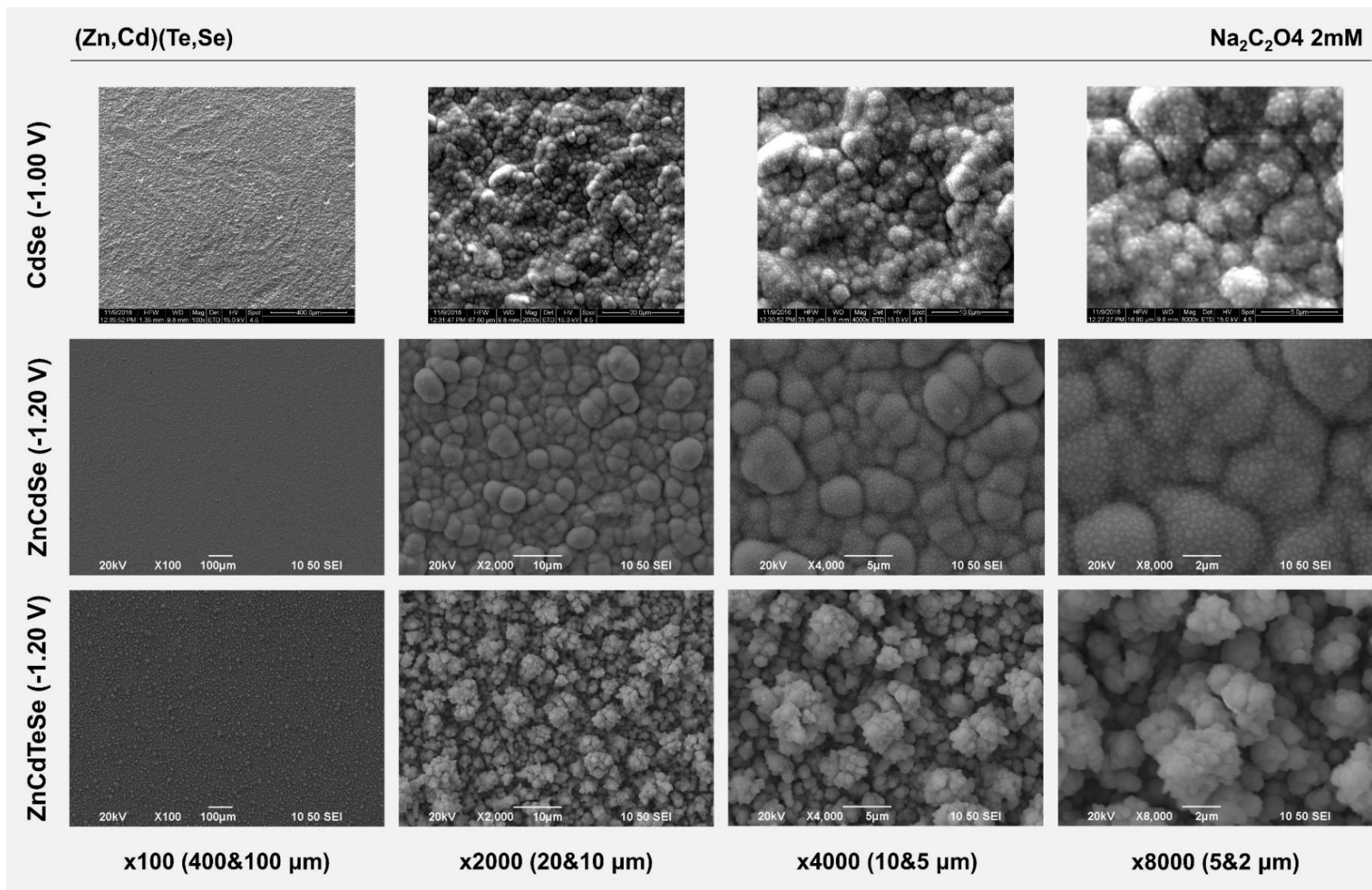
Οι υπολογιζόμενοι παράμετροι μικροδομής περιλαμβάνονται στον **Πίνακα I.3.29**. Σημειώνεται η αύξηση των παραγόντων ϵ_{111} και δ_{111} που πιθανόν οφείλεται στην διαταραχή που προκαλεί η παρουσία του προσθέτου στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού. Τα δείγματα ZnCdSe και ZnCdTeSe που λαμβάνονται διαθέτουν ικανοποιητικά επίπεδα ενσωμάτωσης Zn/Te, (**Πίνακας I.3.30**) λαμβάνοντας υπόψη τα αντίστοιχα απλά αποθέματα. Αναφέρεται ότι, ενώ η παρουσία του άνθρακα δεν επιβεβαιώνεται στα συγκεκριμένα δείγματα μέσω EDAX, αυτή έχει καταγραφεί σε περιπτώσεις υμενίων που αποτίθενται παρουσία οξαλικών σε ελαφρώς διαφοροποιημένες συνθήκες και περιλαμβάνονται στην Ενότητα II. Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του προσθέτου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και του γεγονότος ότι δεν συμμετέχει σε άμεσες ηλεκτροδιακές αντιδράσεις που να οδηγούν στην απόθεσή του στο υπόστρωμα μέσω οξειδοαναγωγής, αλλά μάλλον προσροφάται στην ενεργό επιφάνεια του ηλεκτροδίου και ενσωματώνεται στον αναπτυσσόμενο ημιαγωγό, το ποσοστό εισαγωγής του στα αποθέματα είναι χαμηλό και οριακά ανιχνεύσιμο μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής (δεδομένου της μικρής ατομικής μάζας). Τα υμένια εμφανίζονται στο σύνολό τους συνεκτικά και ομοιογενή, αν και η σφαιρικότητα των κόκκων της επιφανειακής δομής cauliflower που διαθέτουν (**Εικόνα I.3.63**) διαταράσσεται στην περίπτωση του τετραμερούς, γεγονός αναμενόμενο βάσει των παρατηρήσεων που ήδη έχουν γίνει για την μορφολογία των απλών υμενίων.

Πίνακας I.3.29. Παράμετροι μικροδομής για λεπτά υμένια (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων (**Πίνακας I.3.28**). Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

I.D.	Σύστημα	2θ (111) (deg.)	I _{max} (a.u.)	FWHM (deg.)	a ₁₁₁ (Å)	d ₁₁₁ (Å)	D ₁₁₁ (nm)	ε ₁₁₁ (×10 ⁻³)	δ ₁₁₁ (×10 ¹⁴ lines·m ⁻²)
I.38	CS-oxal	25.57	876	0.455	6.03	3.48	18.7	8.75	28.58
I.39	ZCS-oxal	25.82	4225	0.394	5.98	3.45	21.6	7.49	21.35
I.40	ZCTS-oxal	25.57	438	1.57	6.03	3.48	5.4	30.16	339.21



Εικόνα 1.3.62. Διαγράμματα XRD διαφορετικών ηλεκτροαποθεμάτων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων (Πίνακας 1.3.28). Οι κορυφές του υποστρώματος υποδεικνύονται με ◇. Συμπεριλαμβάνονται τα μοτίβα αναφοράς για τους δυαδικούς ημιαγωγούς CdSe (01-077-2307) και ZnSe (01-080-0008) εξαγωνικής δομής.



Εικόνα Ι.3.63. Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων (Πίνακας Ι.3.28) σε ποικίλες μεγεθύνσεις.

Πίνακας 1.3.30. Σύσταση δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων (**Πίνακας 1.3.28**) βάσει δεδομένων EDAX.

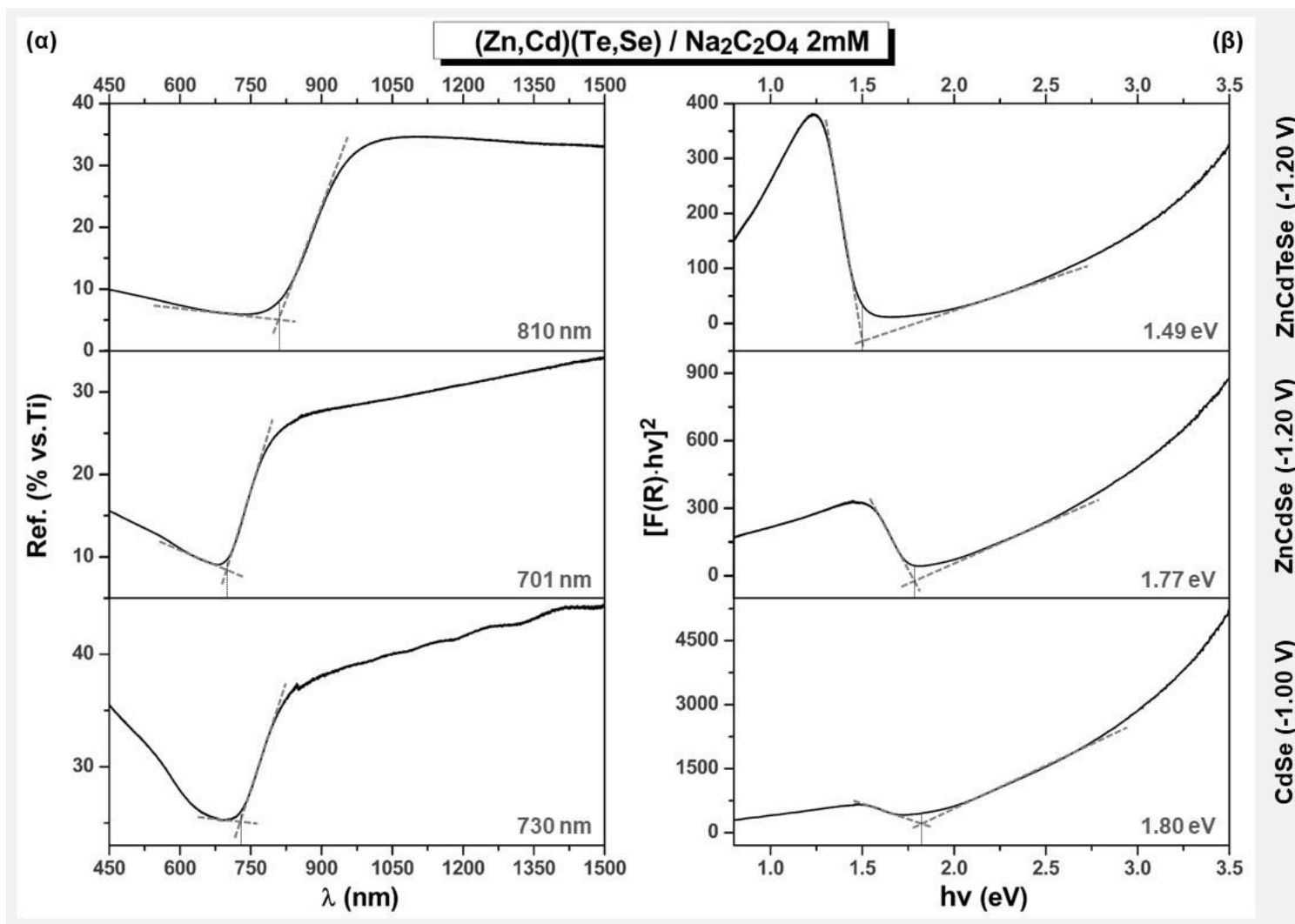
I.D.	Σύστημα	Zn (At.%)	Cd (At.%)	Se (At.%)	Te (At.%)	x	y	Δs
I.38	CS-oxal	-	26.71	73.29	-	0	0	1.74
I.39	ZCS-oxal	11.41	35.38	53.21	-	0.24	0	0.14
I.40	ZCTS-oxal	17.12	39.80	35.24	7.84	0.30	0.18	-0.24

Κατά τον υπολογισμό του εύρους του ενεργειακού διακένου από τα δεδομένα διάχυτης ανάκλασης των δειγμάτων (**Εικόνα 1.3.64, Πίνακας 1.1.31**) καταγράφονται διαφοροποιήσεις έως και 0.16 eV συγκριτικά με τους απλούς ημιαγωγούς που παρασκευάζονται σε όμοιες συνθήκες. Για τους μικτούς ημιαγωγούς δεν μπορεί να εξαχθεί άμεσο συμπέρασμα για την αιτία αυτής της διαφοροποίησης, λόγω των ταυτόχρονων μικρών μεταβολών στη σύσταση, αλλά στην περίπτωση του CdSe, η ελαφριά άνοδος του διακένου είναι πιθανό να σχετίζεται με την εμφάνιση εξαγωνικής δομής, στην οποία αποδίδεται τιμή μεγαλύτερη από αυτήν της κυβικής (1.75 eV, βλ. §1.2.1).

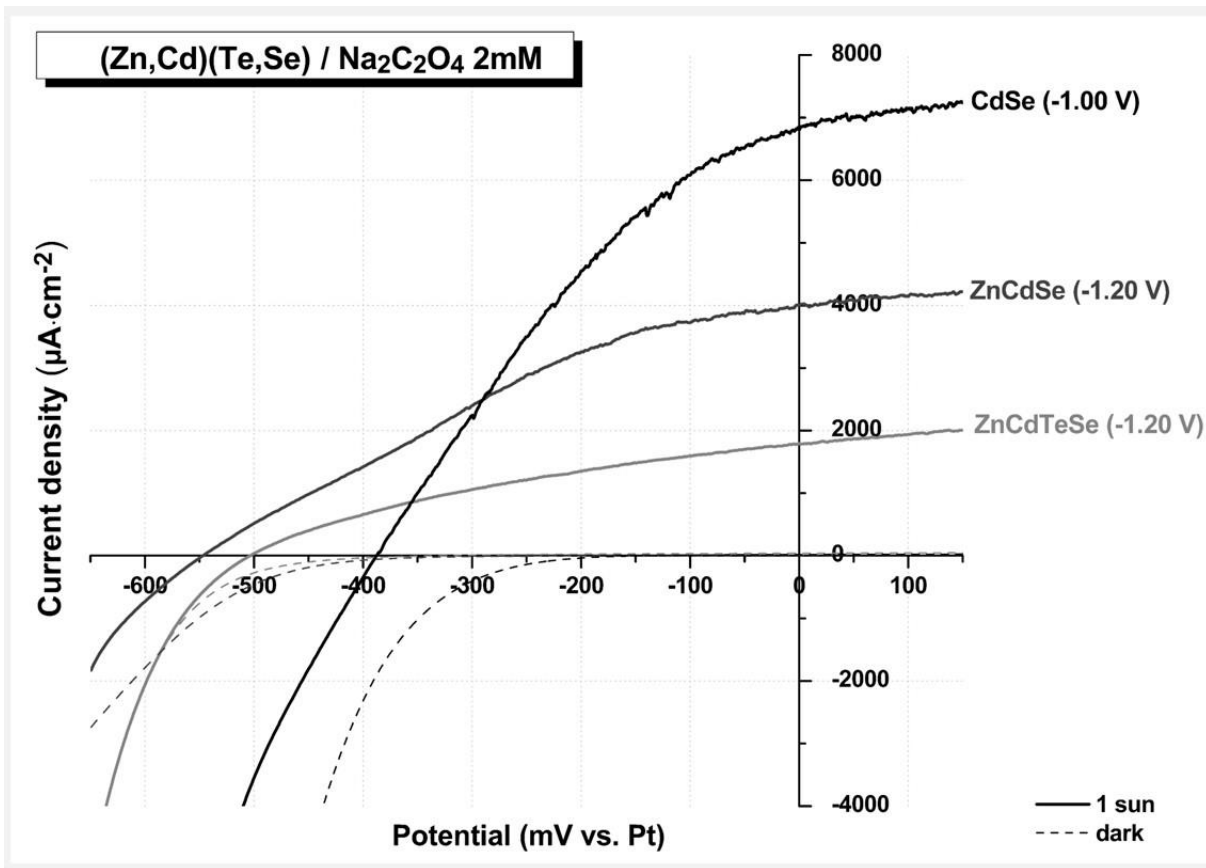
Η σημαντικότερη παρατήρηση που μπορεί να γίνει, σχετικά με τις ιδιότητες των υμενίων που παραλαμβάνονται παρουσία οξαλικού νατρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αναφέρεται στην φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά εντός PEC. Τα βολταμογραφήματα που λαμβάνονται υπό φωτισμό υποδεικνύουν σημαντική και συστηματική ενίσχυση της φωτοαπόκρισης όλων των συστημάτων (CdSe-oxal, ZnCdSe-oxal και ZnCdTeSe-oxal), με τους υπολογιζόμενους συντελεστές απόδοσης φωτομετατροπής να παρουσιάζουν αύξηση που πλησιάζει το +100% για τα μικτά συστήματα, ποσοστό που είναι μάλιστα μεγαλύτερο από αυτό που καταγράφεται για τον δυαδικό ημιαγωγό (+65%). Οι καμπύλες πόλωσης των φωτοανόδων (Zn,Cd)(Te,Se)-oxal δίνονται στην **Εικόνα 1.3.65**, ενώ στο **Πίνακα 1.3.32** παρέχονται οι αντίστοιχες τιμές των ηλεκτρονικών τους παραμέτρων.

Δείγμα	Σύστημα	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)	
			χωρίς BC	με BC
I.38	CS-oxal	1.70	1.68	1.80
I.39	ZCS-oxal	1.77	1.78	1.77
I.40	ZCTS-oxal	1.53	1.80	1.49

Πίνακας 1.3.31. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων (**Πίνακας 1.3.28**), όπως υπολογίζονται κατά την άμεση γραφική επεξεργασία (DCF) των φασμάτων ανάκλασης και με εφαρμογή της προσέγγισης Kubelka-Munk (K-M) με και χωρίς λήψη γραμμής βάσης (BC).



Εικόνα 1.3.64. (α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει K-M λεπτών υμενίων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων (Πίνακας 1.3.28). Σημειώνονται το οριακό μήκος κύματος λ_{max} (nm) και η ενέργεια, $h\nu$ (eV) που αντιστοιχούν στα σημεία τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται (υπολογισμός με λήψη γραμμής βάσης).



Εικόνα 1.3.65. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων (Πίνακας 1.3.28), υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

Πίνακας 1.3.32. Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων (Πίνακας 1.3.28), όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

Δείγμα	Ημιαγωγός	J_{sc} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)	$\Delta\eta$ (vs. IRS)
I.38	CdSe	6814	-388	0.346	0.915	+65%
I.39	ZnCdSe	4011	-547	0.332	0.729	+98%
I.40	ZnCdTeSe	1792	-504	0.352	0.318	+94%

Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί στην βάση δύο διαφορετικών μηχανισμών. Από την μία μεριά, τα οξαλικά είδη είναι πιθανό να προσροφώνται στην σχηματιζόμενη επιφάνεια των ημιαγωγών και, εν συνεχεία, είτε να εγκλωβίζονται εντός του αναπτυσσόμενου πλέγματος, είτε να εκροφώνται από αυτήν, αφήνοντας πίσω τους πλεγματικά κενά. Σε κάθε περίπτωση, μία τέτοια διεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ατελειών στο πλέγμα του αρχικού υλικού που ενδεχομένως εισάγουν νέες ενεργειακές καταστάσεις εντός της απαγορευμένης ζώνης του ημιαγωγού, διευκολύνοντας έτσι την μετάβαση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και επηρεάζοντας θετικά την απόδοση των φωτοηλεκτροχημικών κελιών^{3,87,93}. Από την άλλη πλευρά, φαίνεται ότι τα

οξαλικά είδη είναι δυνατόν να προωθήσουν την ανάπτυξη κρυστάλλων CdSe σύμφωνα με το εξαγωνικό και όχι το κυβικό σύστημα, που είναι το σύνηθες κατά την ηλεκτροχημική σύνθεση. Προώθηση ή παρεμπόδιση της ανάπτυξης συγκεκριμένων κρυσταλλικών δομών και προσανατολισμών και, εν γένει, μεταβολή της μορφολογίας, της κοκκομετρίας και της κρυσταλλικότητας ηλεκτροαποτιθέμενων υλικών με άμεση επίδραση στις ιδιότητές τους, συμπεριλαμβανομένων των (φωτο)ηλεκτροχημικών, είναι κάτι που μπορεί να συμβεί κατά τη χρήση οργανικών προσθέτων κατάλληλου μεγέθους, δομής και ιδιοτήτων. Θεωρείται ότι τα είδη αυτά, προσροφώμενα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και καταλαμβάνοντας ηλεκτροχημικά ενεργές θέσεις, μπορούν να διευκολύνουν ή να παρεμποδίσουν την μεταφορά φορτίου προς τα ιόντα του λουτρού, να εισάγουν παράγοντες στερεοχημικής παρεμπόδισης, να επηρεάσουν το μηχανισμό και το ρυθμό πυρηνογένεσης και ανάπτυξης των κρυστάλλων κ.ά.^{94–97} Περισσότερες πληροφορίες για τη δράση προσθέτων εντός ηλεκτροχημικών λουτρών απόθεσης δίνονται στην **§ II.1.3.2**.

Είναι γεγονός ότι η αποτελεσματικότητα φωτομετατροπής και η φυσικοχημική σταθερότητα του συστήματος φωτοανόδου-ηλεκτρολύτη σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά χαλκογενιδίων εξαρτώνται κριτικά από τη δομή, τη μορφολογία και τη σύσταση των υμενίων. Στην κατεύθυνση αυτή, όπως προαναφέρθηκε, επιδιώκεται η παρασκευή μικροδομών με μεγάλους κόκκους, προκειμένου να ελαττωθούν οι απώλειες φορέων λόγω ανασυνδυασμού στα στενά όρια των κόκκων, καθώς και φαινόμενα διάχυσης και παγίδευσης ακαθαρσιών στην διεπιφάνεια ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη σε αυτά τα όρια που είναι υπεύθυνα για την ταχύτερη διάβρωση και υποβάθμιση των φωτοανόδων κατά τη λειτουργία των PECs. Ταυτόχρονα όμως, στην περίπτωση του CdSe, σημαντική κρίνεται και η υιοθέτηση της εξαγωνικής κρυσταλλικής δομής που χαρακτηρίζεται από υψηλότερη φωτοαπορρόφηση, αλλά και αυξημένη σταθερότητα έναντι των διαβρωτικών ηλεκτρολυτών που συνήθως χρησιμοποιούνται. Ωστόσο, καμία τεχνική ηλεκτροαπόθεσης λεπτών υμενίων CdSe δεν οδηγεί σε άμεση παραλαβή εξαγωνικών μονοφασικών υμενίων. Κατ' επέκταση, η επιθυμητή δομή βουρτσίτη συνηθίζεται να λαμβάνεται κατόπιν ανόπτησης της αρχικά σχηματιζόμενης κυβικής φάσης σε υψηλή θερμοκρασία (400–600 °C) για περίπου μία ώρα, μία διαδικασία που όμως ενέχει τον κίνδυνο σχηματισμού οξειδίων και υποβάθμισης της στοιχειομετρίας των υμενίων, λόγω εξάτμισης των ατόμων Se. Επομένως η ανάπτυξη μεθόδων που επιτρέπουν τον άμεσο σχηματισμό CdSe εξαγωνικής διευθέτησης, χωρίς υψηλού κόστους και ενδεχομένως επιζήμιες μετασυνθετικές διαδικασίες ανόπτησης, κρίνεται ως σημαντική. Στην περίπτωση των υβριδικών δειγμάτων που εξετάζονται εδώ δεν υπάρχει μεν σαφής ανάπτυξη καθαρής εξαγωνικής δομής στο εξωτερικό υμένιο, παρέχεται όμως η ένδειξη ότι κάτι τέτοιο είναι εφικτό σε ένα μόνο στάδιο και με απλές διαδικασίες, μέσω της υβριδοποίησης και του συνδυασμού ανόργανων ημιαγωγών με οργανικές ενώσεις⁹⁸.

1.3.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. Yfanti-Katti M, Prokopos-Chouliaras F, Milonakou-Koufoudaki K, et al. Production and identification of highly photoconductive CdSe-based hybrid organic-inorganic multi-layer materials. *Semiconductors*. 2017;51(12):1592-1596. doi:10.1134/S106378261712020X
2. Hamilakis S, Gallias N, Mitzithra C, Kordatos K, Kollia C, Loizos Z. Hexagonal electrodeposited CdSe in new multi-layer hybrid organic-inorganic semiconductive systems with remarkable high photoconductivity. *Mater Lett*. 2015;143:63-66. doi:10.1016/j.matlet.2014.12.031
3. Μιτζήθρα Χ. Σχεδιασμός, Ανάπτυξη Και Χαρακτηρισμός Νέων Ημιαγωγικών Υβριδικών (Ανόργανων-Οργανικών) Συστημάτων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 2023.
4. Μπουρουσιάν Μ. Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Ημιαγωγών Καδμίου-Σεληνίου-Τελλουρίου. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 1998.
5. Καρούσος Δ. Φωτοηλεκτροχημεία Ηλεκτροαποθεμάτων Cd(Zn)Se. Παρασκευή Και Χαρακτηρισμός Φωτο-Ηλεκτροδίων TiO₂/CdSe. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 2012.
6. Bouroushian M, Kosanovic T. Photoelectrochemical Measurements on Cathodically Electrodeposited Films of Cadmium and Zinc Chalcogenide Compounds. *Mater Sci Forum*. 2005;480-481:1-12. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.480-481.1
7. Bouroushian M, Kosanovic T. Electrochemical formation and composition analysis of ZnxCd1-xSe solid solutions. *J Solid State Electrochem*. 2006;10(4):223-229. doi:10.1007/s10008-005-0670-x
8. Bouroushian M, Karoussos D, Kosanovic T. Photoelectrochemical properties of electrodeposited CdSe and CdSe/ZnSe thin films in sulphide-polysulphide and ferro-ferricyanide redox systems. *Solid State Ion*. 2006;177(19-25):1855-1859. doi:10.1016/j.ssi.2006.06.002
9. Bouroushian M, Kosanovic T, Spyrellis N. Oriented [111] ZnSe electrodeposits grown on polycrystalline CdSe substrates. *J Cryst Growth*. 2005;277(1-4):335-344. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.01.053
10. Bouroushian M, Loizos Z, Spyrellis N. Electrocrystallization of CdSe upon various substrates. Structural arrangement and photoelectrochemical performance. *Appl Surf Sci*. 2000;156(1-4):125-134. doi:10.1016/S0169-4332(99)00487-0
11. Koutsikou R, Bouroushian M, Angelopoulos A, Fildis T. Photoelectrochemical Characterization of Polycrystalline CdSe, CdTe and CuInSe₂ Semiconductor Films. In: *AIP Conf Proc*. Vol 1203. ; 2010:961-966. doi:10.1063/1.3322591
12. Bouroushian M, Kosanovic T, Loizos Z, Spyrellis N. On a thermodynamic description of Se(IV) electroreduction and CdSe electrolytic formation on Ni, Ti and Pt cathodes in acidic aqueous solution. *Electrochem commun*. 2000;2(4):281-285. doi:10.1016/S1388-2481(00)00017-5
13. Bouroushian M, Kosanovic T, Xu HY, Papadimitriou D. Structural and optical investigation of electrosynthesized Zn x Cd 1- x Se thin films. *J Phys D Appl Phys*. 2005;38(10):1540-1545. doi:10.1088/0022-3727/38/10/007
14. Bouroushian M, Kosanovic T, Karoussos D, Spyrellis N. Electrodeposition of polycrystalline ZnTe from simple and citrate-complexed acidic aqueous solutions. *Electrochim Acta*. 2009;54(9):2522-2528. doi:10.1016/j.electacta.2008.07.028
15. Μυλωνάκου-Κουφουδάκη Κ, Μιτζήθρα Χ, Χαμηλάκης Σ, Κόλλια Κ, Λοΐζος Ζ. Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και μελέτη υβριδικών συστημάτων CdSe και ZnxCd1-xSe με χλωροφύλλη α. In: *12ο ΠΕΣΧΜ*. ; 2019:MN0098.
16. Milonakou-Koufoudaki K, Mitzithra C, Hamilakis S, Kollia C, Loizos Z. Natural dyes in hybrid chalcogenide multi-layer thin films. *Bull Mater Sci*. 2020;43(1):140. doi:10.1007/s12034-020-02123-5
17. Milonakou-Koufoudaki K, Lyros T, Mitzithra C, Hamilakis S, Kollia C, Loizos Z. Development, characterization, and study of new (Cd,Zn)Se-based hybrid semiconductive systems. *J Appl Electrochem*. 2017;47(9):1023-1033. doi:10.1007/s10800-017-1097-7
18. Ratner S v, Lychev A v. Evaluating environmental impacts of photovoltaic technologies using Data Envelopment Analysis. *Adv Syst Sci Appl*. 2019;01:12-30. doi:10.25728/assa.2019.19.1.651
19. Joël Tchognia Nkuissi H, Kouadio Konan F, Hartiti B, Ndjaka JM. Toxic Materials Used in Thin Film Photovoltaics and Their Impacts on Environment. In: *Reliability and Ecological Aspects of Photovoltaic Modules*. IntechOpen; 2020:9-13. doi:10.5772/intechopen.88326
20. Buitrago E, Novello AM, Meyer T. Third-Generation Solar Cells: Toxicity and Risk of Exposure. *Helv Chim Acta*. 2020;103(9). doi:10.1002/hlca.202000074
21. Efaz ET, Rhaman MM, Imam S al, et al. A review of primary technologies of thin-film solar cells. *Mater Res Express*. 2021;3(3):032001. doi:10.1088/2631-8695/ac2353
22. Mughal MA, Sharma R. Cadmium Sulfide-buffered PV Systems: Assessing the Environmental, Health, and Economic Impacts. *J Ark Acad Sci*. 2019;73. doi:10.54119/jaas.2019.7323

23. Yu H tao, Zhen J, Leng J yan, Cai L, Ji H lei, Keller BB. Zinc as a countermeasure for cadmium toxicity. *Acta Pharmacol Sin.* 2021;42(3):340-346. doi:10.1038/s41401-020-0396-4
24. Rizwan M, Ali S, Rehman MZ ur, Maqbool A. A critical review on the effects of zinc at toxic levels of cadmium in plants. *Environ Sci Pollut Res.* 2019;26(7):6279-6289. doi:10.1007/s11356-019-04174-6
25. Solis OE, Rivas JM, Lopez-Luke T, Zarazua I, de la Torre J, Esparza D. Synthesis of Alloyed Cd_xZn_{1-x}S Quantum Dots for Photovoltaic Applications. *IEEE J Photovolt.* 2020;10(5):1319-1328. doi:10.1109/JPHOTOV.2020.2987181
26. Bishop MT, Tomatis M, Zhang W, et al. Assessment of toxicity reduction in ZnS substituted CdS:P3HT bulk heterojunction solar cells fabricated using a single-source precursor deposition. *Sustain Energy Fuels.* 2019;3(4):948-955. doi:10.1039/C9SE00123A
27. Μότση Ν, Μιτζήθρα Χ, Μυλωνάκου-Κουφουδάκη Κ, Χαμηλάκης Σ, Κόλλια Κ, Λοΐζος Ζ. Ηλεκτροαπόθεση λεπτών ημιαγωγικών μενίων παρουσία επιλεγμένων οργανικών αλάτων. In: *12ο ΠΕΣΧΜ.* ; 2019:MN0101.
28. Cunha RLOR, Gouvea IE, Juliano L. A glimpse on biological activities of tellurium compounds. *An Acad Bras Cienc.* 2009;81(3):393-407. doi:10.1590/S0001-37652009000300006
29. Martin AL. A Comparison of the Effects of Tellurium and Selenium on Plants and Animals. *Am J Bot.* 1937;24(4):198. doi:10.2307/2436405
30. Cerwenka EA, Cooper WC. Toxicology of Selenium and Tellurium and Their Compounds. *Arch Environ Health.* 1961;3(2):189-200. doi:10.1080/00039896.1961.10663003
31. Donachie MJ. Introduction to Selection of Titanium Alloys. In: *Titanium: A Technical Guide.* ASM International; 2000:5-11.
32. Yan M, Luo SD, Schaffer GB, Qian M. Impurity (Fe, Cl, and P)-Induced Grain Boundary and Secondary Phases in Commercially Pure Titanium (CP-Ti). *Metall Mater Trans A.* 2013;44(8):3961-3969. doi:10.1007/s11661-013-1720-0
33. Denuault G, Sosna M, Williams KJ. Classical Experiments. In: *Handbook of Electrochemistry.* Elsevier; 2007:431-469. doi:10.1016/B978-044451958-0.50024-0
34. Li S, Thomas A. Emerged carbon nanomaterials from metal-organic precursors for electrochemical catalysis in energy conversion. In: *Advanced Nanomaterials for Electrochemical Energy Conversion and Storage.* Elsevier; 2019:401-402. doi:10.1016/B978-0-12-814558-6.00012-5
35. Oladijo P, Soon Min H, Oladijo O. Deposition and characterization of thin Films on Titanium Substrate: Review. *Int J Emerg Technol.* 2020;11(4):299-305.
36. Gemelli E, Camargo NHA. Oxidation kinetics of commercially pure titanium. *Matéria.* 2007;12(3):525-531. doi:10.1590/S1517-70762007000300014
37. Mizuhata M, Yamamoto S, Maki H. Removal of Surface Scale from Titanium Metal by Etching with HF-HNO₃ Mixed Acid. *Mater Trans.* 2017;58(9):1280-1289. doi:10.2320/matertrans.M2017110
38. Prando D, Brenna A, Diamanti MV, et al. Corrosion of titanium: Part 2: Effects of surface treatments. *J Appl Biomater Funct Mater.* 2018;16(1):3-13. doi:10.5301/jabfm.5000396
39. Prando D, Brenna A, Diamanti MV, et al. Corrosion of Titanium: Part 1: Aggressive Environments and Main Forms of Degradation. *J Appl Biomater Funct Mater.* 2017;15(4):e291-e302. doi:10.5301/jabfm.5000387
40. Mitzithra C, Kaniaris V, Hamilakis S, Kordatos K, Kollia C, Loizos Z. Development and study of new hybrid semiconducting systems involving Cd chalcogenide thin films coated by a fullerene derivative. *Mater Lett.* 2011;65(11):1651-1654. doi:10.1016/j.matlet.2011.03.015
41. Bozzini B, Baker MA, Cavallotti PL, Cerri E, Lenardi C. Electrodeposition of ZnTe for photovoltaic cells. *Thin Solid Films.* 2000;361-362:388-395. doi:10.1016/S0040-6090(99)00808-1
42. Panaitescu AM, Antohe I, Locovei C, et al. Effect of the Cadmium Telluride Deposition Method on the Covering Degree of Electrodes Based on Copper Nanowire Arrays. *Applied Sciences.* 2022;12(15):7808. doi:10.3390/app12157808
43. Κούτσικου Ρ. *Παλμική Ηλεκτροαπόθεση Και Χαρακτηρισμός Λεπτών Φίλμ Χαλκοπυριτικού CuInSe₂.* Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 2016.
44. Bouroushian M, Kosanovic T, Loizos Z, Spyrellis N. Electrochemical formation of zinc selenide from acidic aqueous solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2002;6(4):272-278. doi:10.1007/s100080100215
45. Kosanovic T. *Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Και Χαρακτηρισμός Σεληνιδίων Του Ψευδαργύρου Και Του Καδμίου.* Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 2005.
46. Nazem H, Dizaj HP, Gorji NE. Modeling of Jsc and Voc versus the grain size in CdTe, CZTS and Perovskite thin film solar cells. *Superlattices Microstruct.* 2019;128:421-427. doi:10.1016/j.spmi.2019.02.002
47. Etchebery A, Etman M, Fotouhi B, Gautron J, Sculfort JL, Lemasson P. Diffusion length of minority carrier in n-type semiconductors: A photoelectrochemical determination in aqueous solvents. *J Appl Phys.* 1982;53(12):8867-8873. doi:10.1063/1.330441

48. Sabory-Garcia RA, Leal-Cruz AL, Vera-Marquina A, García-Delgado LA, García -Juarez A, Rojas-Hernandez AG. Modeling and analytical study for efficiency improvement for thin film solar cells based on CdS/PbS, CdS/CdTe, and CdS/CdSe. *Chalcogenide Lett.* 2018;15(12):625-638.
49. Murali KR. Structural, optical and photoelectrochemical properties of brush plated CdSe x Te 1-x thin films. *J Mater Sci.* 2003;38:3845-3849. doi:10.1023/A:1025952821106
50. Himanshu, Kamlesh, Suthar D, Dhaka MS. Numerical simulation of CdSe/ZnTe thin film solar cells by SCAPS-1D: Optimization of absorber layer thickness. *Solid State Commun.* 2023;371:115264. doi:10.1016/j.ssc.2023.115264
51. Soonmin H, Paulraj I, Kumar M, K. Sonker R, Nandi P. Recent Developments on the Properties of Chalcogenide Thin Films. In: *Chalcogenides - Preparation and Applications*. IntechOpen; 2022. doi:10.5772/intechopen.102429
52. Wang J, Isshiki M. II-IV Semiconductors for Optoelectronics: CdS, CdSe, CdTe. In: *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer US; 2006:829-842. doi:10.1007/978-0-387-29185-7_34
53. Ikhmayies S. Introduction to II-VI Compounds. In: *Advances in the II-VI Compounds Suitable for Solar Cell Applications*. Research Signpost; 2014:1-24.
54. Bai Z, Yang J, Wang D. Thin film CdTe solar cells with an absorber layer thickness in micro- and sub-micrometer scale. *Appl Phys Lett.* 2011;99(14). doi:10.1063/1.3644160
55. Parajuli D, Kc D, Khattri KB, Adhikari DR, Gaib RA, Shah DK. Numerical assessment of optoelectrical properties of ZnSe-CdSe solar cell-based with ZnO antireflection coating layer. *Sci Rep.* 2023;13(1). doi:10.1038/s41598-023-38906-z
56. Hakeem AMA, Ali HM, El-Raheem MMA, Hasaneen MF. Study the effect of type of substrates on the microstructure and optical properties of CdTe Thin Films. *Optik (Stuttg).* 2021;225. doi:10.1016/j.ijleo.2020.165390
57. Massiot I, Cattoni A, Collin S. Progress and prospects for ultrathin solar cells. *Nat Energy.* 2020;(5). doi:10.1038/s41560-020-00714-4i
58. Abe CF, Dias JB, Notton G, Faggianelli GA. Experimental Application of Methods to Compute Solar Irradiance and Cell Temperature of Photovoltaic Modules. *Sensors.* 2020;20(9):2490. doi:10.3390/s20092490
59. Alternative Energy Tutorials. Standard Test Conditions. Accessed March 24, 2023. <https://www.alternative-energy-tutorials.com/photovoltaics/standard-test-conditions.html>
60. Honsberg C, Bowden S. Standard Solar Spectra. Accessed March 24, 2023. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra>
61. Majka M, Majka T. Healthy Light Source. In: *Proceedings of The 2nd World Sustainability Forum*. MDPI; 2012:933. doi:10.3390/wsf2-00933
62. Jubu PR, Yam FK, Igba VM, Beh KP. Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV-vis-NIR data – A case study of β-Ga₂O₃. *J Solid State Chem.* 2020;290:121576. doi:10.1016/j.jssc.2020.121576
63. Khurram R, Wang Z, Ehsan MF, Peng S, Shafiq M, Khan B. Synthesis and characterization of an α-Fe₂O₃/ZnTe heterostructure for photocatalytic degradation of Congo red, methyl orange and methylene blue. *RSC Adv.* 2020;10(73):44997-45007. doi:10.1039/d0ra06866g
64. Li J, Zhu X, Yang D, Gu P, Wu H. Investigations on Structural, Optical and X-Radiation Responsive Properties of a-Se Thin Films Fabricated by Thermal Evaporation Method at Low Vacuum Degree. *Materials.* 2018;11(3):368. doi:10.3390/ma11030368
65. Natarajan C, Nogami G, Sharon M. Electrodeposition of Zn 1-x Cd x Se (x=0-1) thin films. *Thin Solid Films.* 1995;261(1-2):44-51. doi:10.1016/S0040-6090(94)06498-9
66. Chandramohan R, Hsu LS, Thanikaikarasan S, Raja M, Kumar K, Mahalingam T. Growth of ZnCdSe semiconductor thin films for opto-electronic applications. In: Lu W, Young J, eds. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. Vol 60290M. ; 2006:1-6. doi:10.1117/12.667690
67. Kang Q, Cai Q, Yao SZ, Grimes CA, Ye J. Fabrication of Zn_xCd_{1-x}Se Nanocrystal-Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays and Their Photoelectrochemical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2012;116(32):16885-16892. doi:10.1021/jp3046966
68. Ohta J, Ohgai T. Post-annealing effects on the structure and semiconductor performance of nanocrystalline znTe thin films electrodeposited from an aqueous solution containing citric acid. *Applied Sciences (Switzerland).* 2021;11(22). doi:10.3390/app112210632
69. Dharmadasa I, Bingham P, Echendu O, et al. Fabrication of CdS/CdTe-Based Thin Film Solar Cells Using an Electrochemical Technique. *Coatings.* 2014;4(3):380-415. doi:10.3390/coatings4030380
70. Diso DG, Fauzi F, Echendu OK, Olusola OI, Dharmadasa IM. Optimisation of CdTe electrodeposition voltage for development of CdS/CdTe solar cells. *J Mater Sci Mater Electron.* 2016;27(12):12464-12472. doi:10.1007/s10854-016-4844-3

71. Anicai L, Visan T, Catrangiu AS, et al. Electrochemical deposition of zinc telluride thin films from ethaline ionic liquid. *Chalcogenide Lett.* 2016;13(5):187-199. <https://www.researchgate.net/publication/303369545>
72. Ohayon D, Flagg LQ, Giugni A, et al. Salts as Additives: A Route to Improve Performance and Stability of n-Type Organic Electrochemical Transistors. *ACS Materials Au.* 2023;3(3):242-254. doi:10.1021/acsmaterialsau.2c00072
73. Zhang Q, Hua Y. Ionic Liquids as Electrodeposition Additives and Corrosion Inhibitors. In: *Progress and Developments in Ionic Liquids*. InTech; 2017. doi:10.5772/65807
74. Jhohiraman JK, Balachandran R. Electroplating: Applications in the Semiconductor Industry. *Advances in Chemical Engineering and Science.* 2019;09(02):239-261. doi:10.4236/aces.2019.92018
75. Dergacheva MB, Puzikova DS, Khussurova GM. Effect of Organic Additives on Properties of Electrodeposited CdSe Photoanodes. *Russ J Appl Chem.* 2019;92(6):829-834. doi:10.1134/S1070427219060132
76. Hnida-Gut KE, Sousa M, Hopstaken M, Reidt S, Moselund K, Schmid H. Electrodeposition as an Alternative Approach for Monolithic Integration of InSb on Silicon. *Front Chem.* 2022;9. doi:10.3389/fchem.2021.810256
77. Zhang CG, Yang XL, Miao J. Research on Sodium Citrate for Pulse Electrodeposition ZnSe Thin Films. *Adv Mat Res.* 2010;150-151:1772-1776. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.150-151.1772
78. Wang J, Liu S, Mu Y, et al. 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.* 2018;748:515-521. doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.226
79. Kihal R, Rahal H, Affoune AM, Ghers M. Electrodeposition of SnS thin film solar cells in the presence of sodium citrate. *J Electrochem Sci Technol.* 2017;8(3):206-214. doi:10.5229/JECST.2017.8.3.206
80. Demir KÇ. The investigation of the corrosion behavior of CZTS thin films prepared via electrodeposition. *Mater Sci Semicond Process.* 2021;123. doi:10.1016/j.mssp.2020.105553
81. Hernandez GAS, Weerasinghe AR. Effect of Trisodium Citrate on the Properties of Electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Layers on ZnS Thin Films Using a 2-Electrode Method. *Adv Mater Sci Eng.* 2018;08(08):311-319. doi:10.4236/ampe.2018.88021
82. Khalil MI, Bernasconi R, Magagnin L. CZTS layers for solar cells by an electrodeposition-annealing route. *Electrochim Acta.* 2014;145:154-158. doi:10.1016/j.electacta.2014.09.001
83. Mandati S, Sarada B V. Electrodeposited chalcopyrite CuInGaSe₂ absorbers for solar energy harvesting. *Mater Sci Energy Technol.* 2020;3:440-445. doi:10.1016/j.mset.2020.03.001
84. Li L, Yang X, Gao G, Wang W, You J. Electrodeposition Process and Performance of CuIn(SexS_{1-x})₂ Film for Absorption Layer of Thin-Film Solar Cells. *J Mater Eng Perform.* 2017;26(11):5333-5340. doi:10.1007/s11665-017-2978-y
85. Xue X, Wang W, Fan H, et al. Adsorption behavior of oxalic acid at water–feldspar interface: experiments and molecular simulation. *Adsorption.* 2019;25(6):1191-1204. doi:10.1007/s10450-019-00111-8
86. Qi D. Basic Equilibrium of Oxalic Acid to Precipitate Rare Earth Ions. In: *Hydrometallurgy of Rare Earths*. Elsevier; 2018:701-703. doi:10.1016/B978-0-12-813920-2.00007-6
87. Hamilakis S, Balgis D, Milonakou-Koufoudaki K, Mitzithra C, Kollia C, Loizos Z. Electrodeposition of CdSe photoabsorber thin films in the presence of selected organic additives. *Mater Lett.* 2015;145:11-14. doi:10.1016/j.matlet.2015.01.052
88. Yamada Y, Nomura A, Tadokoro H, Fukuzumi S. A composite photocatalyst of an organic electron donor–acceptor dyad and a Pt catalyst supported on semiconductor nanosheets for efficient hydrogen evolution from oxalic acid. *Catal Sci Technol.* 2015;5(1):428-437. doi:10.1039/C4CY01005A
89. Draper F, Doeven EH, Adcock JL, Francis PS, Connell TU. Extending Photocatalyst Activity through Choice of Electron Donor. *J Org Chem.* 2023;88(10):6445-6453. doi:10.1021/acs.joc.2c02460
90. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 6125, Sodium Oxalate. Accessed April 27, 2023. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-Oxalate>
91. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 311, Citric Acid. Accessed April 27, 2023. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Citric-Acid>
92. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 6224, Sodium Citrate. Accessed April 28, 2023. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-Citrate>
93. Dergacheva MB, Puzikova DS, Khussurova GM. Effect of Organic Additives on Properties of Electrodeposited CdSe Photoanodes. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2019;92(6):829-834. doi:10.1134/S1070427219060132
94. Alesary HF, Cihangir S, Ballantyne AD, et al. Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent. *Electrochim Acta.* 2019;304:118-130. doi:10.1016/j.electacta.2019.02.090

95. Xie Y, Du L, Li X, Yuan B, Bao G, Wang L. Influence of 1,8-naphthalimide derivatives as additives on the electrodeposition of tin from methanesulfonic acid system. *Dyes and Pigments*. 2022;207:110691. doi:10.1016/j.dyepig.2022.110691
96. Taffa DH, Hamm I, Dunkel C, Sinev I, Bahnemann D, Wark M. Electrochemical deposition of Fe₂O₃ in the presence of organic additives: a route to enhanced photoactivity. *RSC Adv*. 2015;5(125):103512-103522. doi:10.1039/C5RA21290A
97. Nieto K, Windsor DS, Kale AR, Gallawa JR, Medina DA, Prieto AL. Structural Control of Electrodeposited Sb Anodes through Solution Additives and Their Influence on Electrochemical Performance in Na-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2023;127(26):12415-12427. doi:10.1021/acs.jpcc.3c01086
98. Rastogi AC, Balakrishnan KS, Jain K. Growth and properties of CdSe thin films by a new process of electrochemical selenization of Cd metal layers. *Mater Res Bull*. 1999;34(8):1319-1332. doi:10.1016/S0025-5408(99)00115-4

ΕΝΟΤΗΤΑ ΙΙ

ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Κεφάλαιο II.1

**Εισαγωγή στα υβριδικά
(ανόργανα – οργανικά)
συστήματα**

II.1.1. Βασικές έννοιες, προσεγγίσεις και κατηγοριοποιήσεις

Οι όροι "υβριδικά υλικά" (Hybrid Materials, HMs) και "υβριδικά συστήματα" (hybrid systems), ή απλώς "υβρίδια" (hybrids), χρησιμοποιούνται στην επιστήμη υλικών για να περιγράψουν συστήματα που αποτελούν συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών, καθένα από τα οποία συνεισφέρει ξεχωριστές ιδιότητες στο τελικό σύνολο. Η ενσωμάτωση διαφορετικών υλικών σε μία υβριδική δομή συχνά έχει ως αποτέλεσμα την εκδήλωση συνεργιστικών δράσεων και την εμφάνιση νέων ή ιδιαίτερω ενισχυμένων ιδιοτήτων, όπως αυξημένη θερμική και χημική σταθερότητα, μηχανική αντοχή και θερμοευαισθησία, διαφοροποιημένες οπτικές, μαγνητικές, ηλεκτρικές ή θερμικές ιδιότητες κα, οι οποίες μπορούν να αξιοποιηθούν για την επίτευξη βελτιωμένων χαρακτηριστικών απόδοσης σε ποικίλους τομείς εφαρμογών. Είναι καθοριστικής σημασίας το γεγονός ότι αυτές οι ιδιότητες απουσιάζουν από τα μεμονωμένα αρχικά υλικά, καθώς και το ότι δύναται να προσαρμοστούν βάσει των ιδιαίτερων χημικών και φυσικών χαρακτηριστικών των πρόδρομων μερών, της μεταξύ τους διεπαφής/διασύνδεσης -της φύσης, έκτασης και προσβασιμότητα αυτής- και της δομής του συστήματος ¹⁻⁷. Κατά συνέπεια, τα HMs αποτελούν μία αναδυόμενη κατηγορία προηγμένων υλικών με μεγάλο ενδιαφέρον, τόσο για τους επιστήμονες όσο και για τους μηχανικούς, λόγω των πολλά υποσχόμενων εφαρμογών τους που δύναται να καλύψουν τις αυξημένες απαιτήσεις τεχνολογικών πεδίων αιχμής, όπως η ηλεκτρονική, η οπτική και η ρομποτική, η μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας, η περιβαλλοντική αποκατάσταση, η χορήγηση φαρμάκων και η ιατρική, η κατάλυση κ.ά. ^{1,3,5,8,9}

Στην πράξη, η έννοια του υβριδικού συστήματος είναι αρκετά διευρυμένη στην έρευνα και την τεχνολογία και τα υβριδικά υλικά μπορούν να ταξινομηθούν με βάση διαφορετικά κριτήρια, οδηγώντας σε ποικίλες κατηγοριοποιήσεις στη βιβλιογραφία. Τα χρησιμοποιούμενα σχήματα ταξινόμησης είναι δυναμικά και όχι αμοιβαία αποκλειόμενα (δηλαδή τα HMs συχνά εμπίπτουν σε πολλές κατηγορίες ταυτόχρονα) και η ένταξη ενός υλικού σε μία συγκεκριμένη ομάδα συνήθως γίνεται στη βάση ενός δεδομένου πλαισίου έρευνας, εφαρμογών ή ιδιοτήτων ⁹. Η ποικιλία των υβριδικών υλικών είναι αντικειμενικά πολύ μεγάλη –και συνεχώς αυξανόμενη– για να επιτρέψει την ύπαρξη ενός μοναδικού, συστηματικού κριτηρίου ομαδοποίησης. Ορισμένα παραδείγματα συχνά απαντώμενων κατηγοριοποιήσεων είναι τα ακόλουθα ^{3,8,9}:

1. Ταξινόμηση βάσει σύστασης: αναφέρεται στους διαφορετικούς τύπους υλικών που συνδυάζονται π.χ. οργανικά-ανόργανα (αναφέρονται ως "μαλακά" -soft- και "σκληρά" -hard- υλικά, αντίστοιχα ^{8,10}), πολυμερή-μεταλλικά και πολυμερή-κεραμικά υλικά, υλικά βασισμένα σε διαφορετικές μορφές άνθρακα (π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα και γραφένιο), βιοϋβρίδια που ενσωματώνουν βιολογικά συστατικά (π.χ. ένζυμα ή ζωντανά κύτταρα) με συνθετικά υλικά κ.λπ. Συνηθέστερα, πρώτη αναφέρεται η φάση που θεωρείται ως η επικρατούσα στο υβρίδιο, αν και το σημείο αυτό είναι πολλές φορές διφορούμενο ². Ο συνδυασμός υλικών διαφορετικής φύσης προσφέρει τη δυνατότητα εκμετάλλευσης των διαφορετικών πλεονεκτημάτων κάθε κατηγορίας. Έτσι, αναφορικά με τα οργανικά-ανόργανα συστήματα, οι οργανικές ενώσεις είναι πολλές φορές φθηνότερες, πιο ευέλικτες, βιώσιμες και ανακυκλώσιμες, έχουν ιδιαίτερες οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες και υπόκεινται σε απλές διεργασίες επεξεργασίας. Στον αντίποδα, οι ανόργανες ενώσεις συνήθως προσφέρουν θερμική και μηχανική σταθερότητα και κατά κανόνα πλεονεκτούν σε σχέση με χαρακτηριστικά όπως η διηλεκτρική σταθερά ¹¹, η κινητικότητα των φορέων φορτίου, οι μαγνητικές ιδιότητες κ.ά. ^{10,12}
2. Ταξινόμηση βάσει φύσης αλληλεπίδρασης: αναφέρεται στις ποικίλες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών μερών και ορίζει δύο βασικές υποκατηγορίες, η πρώτη εκ των οποίων (Class I) περιλαμβάνει υβρίδια που αποτελούνται από υλικά που αναπτύσσουν ασθενείς μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις, τουλάχιστον από την άποψη της τροχιακής

επικάλυψης (van der Waals, π-π, ηλεκτροστατικές -δυνάμεις Coulomb, διπόλου-διπόλου-, δεσμούς υδρογόνου), ενώ η δεύτερη (Class II) αυτά που αναπτύσσουν ισχυρές (ομοιοπολικούς, ιοντικούς ή οξεοβασικούς δεσμούς τύπου Lewis). Παρότι, αρχικά, ο σχηματισμός ενός υβριδικού υλικού θεωρήθηκε ότι συνδέεται με νεοσύστατους χημικούς δεσμούς και δημιουργία νέων τροχιακών με την συμμετοχή των διαφορετικών μερών, έκτοτε έχει γίνει αποδεκτό ότι αυτό δεν είναι απαραίτητο. Ωστόσο, πλην της συμμετοχής σε χημική αντίδραση και της σύνδεσης μέσω διαφόρων φυσικών, μη-ομοιοπολικών, αλληλεπιδράσεων όπως οι παραπάνω, υπάρχει και η περίπτωση του μηχανικού εγκλεισμού ενός συστατικού μέσα σε ένα άλλο (mechanical confinement), καθώς και της επιφανειακής τροποποίησης (surface modification) ^{2-4,7,10,13,14}.

3. Ταξινόμηση βάσει κλίμακας μεγέθους: αναφέρεται στην ύπαρξη δύο ή και περισσότερων διακριτών φάσεων στην μικροκλίμακα (micro-hybrids), νανοκλίμακα (nano-hybrids) ή μακρο-μικροκλίμακα (macro-micro hybrids).
4. Ταξινόμηση βάσει λειτουργικότητας: αναφέρεται στις διαφορετικές ιδιότητες που τροποποιούνται κατά τον υβριδισμό και κατ' επέκταση στη νέα ή βελτιωμένη λειτουργικότητα που αποκτά το σύστημα. Στην λογική αυτή μπορούν να διακριθούν δύο μεγάλες ομάδες, τα δομικά (structural) και τα λειτουργικά (functional) υβριδικά υλικά. Στην πρώτη εντάσσονται οι περιπτώσεις όπου σκοπός του συνδυασμού υλικών είναι ο υβριδισμός της μακροσκοπικής δομής και η δομική ενίσχυση, προς βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων όπως η αντοχή, η σκληρότητα, το βάρος κ.λπ. Συνήθως τέτοια υλικά βασίζονται στον κανόνα της ανάμειξης, δηλαδή οι ιδιότητές τους μπορούν να γίνουν κατανοητές από τον συνδυασμό των ιδιοτήτων των επιμέρους συστατικών και εκμεταλλεύονται τα ιδιαίτερα πλεονεκτήματά τους προς βελτίωση του συνόλου και ελάττωση των αδυναμιών. Η δεύτερη ομάδα περιλαμβάνει υλικά τα οποία σχεδιάζονται με στόχο την εκδήλωση νέων ή υπερ-ενισχυμένων λειτουργιών που απουσιάζουν από τα αρχικά μέρη, συχνά για να εξυπηρετήσουν συγκεκριμένες εφαρμογές. Έχουν εξειδικευμένες ιδιότητες, όπως ιδιαίτερη ηλεκτρική ή θερμική αγωγιμότητα, τροποποιημένες οπτικές ιδιότητες κ.λπ. ή χαρακτηρίζονται ως "έξυπνα" υλικά (smart hybrids), παρέχοντας συγκεκριμένη απόκριση σε ένα εξωτερικό ερέθισμα (θερμοκρασία, φως, ηλεκτροστατικό πεδίο κ.λπ.). Μία συγγενής κατηγοριοποίηση που έχει προταθεί κάνει διάκριση ανάλογα με τον τύπο του υβριδισμού και τις διαφορετικές έννοιες που μπορεί να λάβει κάθε φορά, ορίζοντας τρεις κατηγορίες, τα δομικά υβριδισμένα (structurally-hybridized) και λειτουργικά υβριδισμένα (functionally-hybridized) υλικά, στην ανωτέρω λογική, και μία τρίτη, τα υλικά υβριδισμένα στην βάση δημιουργίας χημικών δεσμών (materials hybridized in chemical-bond) ^{2,3,13}.
5. Ταξινόμηση βάσει εφαρμογών: αναφέρεται στους τομείς εφαρμογών των υβριδικών υλικών στους οποίους συνηθέστερα συγκαταλέγονται η (όπτο)ηλεκτρονική (ηλεκτρονικά εξαρτήματα, φωτοανιχνευτές, LEDs, τρανζίστορς πεδίου, φωτοβολταϊκά) ¹⁵, η ενέργεια (αποθήκευση και μετατροπή π.χ. μπαταρίες, υπερπυκνωτές, ηλιακά κελιά και κυψέλες καυσίμων), η βιοϊατρική (χορήγηση φαρμάκων, ιατρικά εμφυτεύματα), η αυτοκινητοβιομηχανία και η αεροδιαστημική (ελαφριά, αλλά ανθεκτικά, δομικά υλικά).
6. Ταξινόμηση βάσει μεθόδου επεξεργασίας: αναφέρεται στη συνθετική οδό, η οποία μπορεί να ακολουθεί δύο διαφορετικές γενικές προσεγγίσεις, είτε αυτή των δομικών στοιχείων (building block approach), όπου προσχηματισμένα είδη συνθέτουν ένα τελικό υβριδικό υλικό -ενδεχομένως διατηρώντας την αρχική τους ακεραιότητα-, είτε αυτή της in situ σύνθεσης μίας ή περισσότερων εκ των δομικών μονάδων του υβριδίου από πρόδρομα συστατικά. Παραδείγματα πιο συγκεκριμένων μεθόδων που χρησιμοποιούνται είναι η συμβατική μέθοδος υδρολύματος-πηκτικής (sol-gel), ο πολυμερισμός in-situ, η ηλεκτροκρυστάλλωση, η σύνθεση υποβοηθούμενη μέσω εκμαγείου (template-assisted synthesis), μέθοδοι που βασίζονται στη διαδοχική εναπόθεση εναλλασσόμενων στρωμάτων επί υποστρώματος (δίνονται αναλυτικότερα

στη συνέχεια), η επιφανειακή λειτουργικοποίηση (surface functionalization), η φυσική ανάμειξη (blending) και διάφορες τεχνικές υδροθερμικής (hydrothermal) και υγρής χημείας (wet chemistry) ^{4,10,12}.

7. Άλλες ταξινομήσεις βάσει κριτηρίων, όπως η πηγή προέλευσης, η δομή και η ομοιογένεια ή ετερογένεια ⁴ του συστήματος, απαντώνται επίσης.

Όπως υπονοείται από το εύρος των πιθανών ταξινομήσεων, ο χαρακτηρισμός “υβριδικό υλικό” δεν είναι αυστηρώς ορισμένος με τρόπο καθολικά αποδεκτό από την επιστημονική κοινότητα και αρκετές φορές δίνονται σε αυτόν διαφορετικές προσεγγίσεις και ερμηνείες, ιδιαιτέρως κατά την προσπάθεια διάκρισης μεταξύ υβριδικών και σύνθετων υλικών (composite materials). Σε ένα βαθμό αυτό το φαινόμενο είναι κατανοητό, δεδομένου ότι οι συγκεκριμένοι τομείς έρευνας και τεχνολογίας έχουν έναν κοινό κύριο στόχο (την περιγραφή και κατανόηση υλικών που συνδυάζουν πολλαπλά συστατικά για να επιτύχουν συγκεκριμένες ιδιότητες ή λειτουργίες), βρίσκονται υπό συνεχή εξέλιξη και είναι ουσιαστικά διεπιστημονικοί, συνδυάζοντας συχνά γνώσεις και έννοιες από τομείς όπως η χημεία, η επιστήμη των υλικών, η φυσική και η μηχανική. Εν κατακλείδι, τα όρια μεταξύ των κατηγοριών μπορεί να είναι ασαφή, οριζόμενα κατά κανόνα από το πλαίσιο στο οποίο χρησιμοποιούνται εντός ενός συγκεκριμένου τομέα έρευνας ή βιομηχανίας που εστιάζει σε διαφορετικές πτυχές των υλικών, λόγω ιδιαίτερης στοχοθεσίας ή απαιτήσεων. Τα κριτήρια που εισάγονται για τον ορισμό και την διάκριση των υβριδικών υλικών συνηθέστερα σχετίζονται με:

- Το μέγεθος. Τα υβριδικά υλικά συνδέονται συχνά με επιμέρους συστατικά τα οποία βρίσκονται σε νανομετρική ή μοριακή κλίμακα, ενώ τα σύνθετα υλικά καλύπτουν ένα ευρύτερο φάσμα διαστάσεων και θεωρούνται πιο συχνά ως μακροσκοπικοί συνδυασμοί ^{1,2,4,14}. Έτσι, παραδείγματος χάριν η IUPAC στον ισχύον ορισμό που δίνει για τα υβριδικά υλικά ως “υλικά που αποτελούνται από ένα οικείο μείγμα ανόργανων συστατικών, οργανικών συστατικών ή και των δύο τύπων συστατικών” προσθέτει σημείωση που αναφέρει ότι “τα συστατικά *συνήθως* αλληλοδιδραστίζονται σε κλίμακες μικρότερες από 1 μm ” ^{14,16} (διευκρινίζεται ότι ο ορισμός βασίζεται σε σύσταση του 2007 ¹⁷).
- Την εκδήλωση, ή μη, νέων ιδιοτήτων και την φύση των συστατικών. Υπό την οπτική αυτή ο χαρακτηρισμός ενός υλικού ως “υβριδικό” προϋποθέτει την εκδήλωση μίας νέας ιδιότητας που δεν ενυπάρχει στα αρχικά υλικά, αλλά προκύπτει κατά το συνδυασμό τους, ανεξαρτήτως του εάν διατηρούνται μεμονωμένα χαρακτηριστικά τους. Στην περίπτωση αυτή, τα επιμέρους συστατικά είναι, κατά κανόνα, διαφορετικής φύσης π.χ. οργανικές και ανόργανες ενώσεις, αλλά το μέγεθός τους ή ο τύπος της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης (δηλαδή η ύπαρξη ή όχι χημικού δεσμού) δεν λαμβάνεται υπόψιν. Στον αντίποδα, ένα σύνθετο υλικό απαρτίζεται από δύο ή περισσότερα διακριτά υλικά με διαφορετικές φυσικές ή/και χημικές ιδιότητες, οι οποίες εξακολουθούν να εκδηλώνονται και παραμένουν αμετάβλητες κατόπιν της ανάμειξης, οδηγώντας σε ένα υλικό με συνδυαστικά και συνολικά βελτιωμένα χαρακτηριστικά, όπως μηχανική αντοχή, θερμική σταθερότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα κ.λπ. Τυπικά προκύπτουν όταν ένα μέσο ενίσχυσης, υπό την μορφή ινών, σωματιδίων, νιφάδων κ.λπ., ενσωματώνεται σε μία μήτρα, συνηθέστερα πολυμερική, κεραμική, μεταλλική ή βασισμένη στον άνθρακα ¹. Ενδεικτικό των ασαφών ορίων μεταξύ των ορισμών είναι το γεγονός ότι τα νανοσύνθετα (nanocomposites) ταξινομούνται συνήθως στα σύνθετα υλικά, όπου ένα ή περισσότερα από τα συστατικά τους τυχαίνει να βρίσκονται στη νανοκλίμακα (δηλαδή να διαθέτουν μια διάσταση μικρότερη από 100 nm) ¹, αλλά ορισμένοι ειδικοί τα αναφέρουν ως υβριδικά υλικά, δίνοντας έμφαση στις αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν σε αυτή την κλίμακα μεγέθους και μπορεί να οδηγήσουν σε συνεργιστικά αποτελέσματα και αναδυόμενες ιδιότητες που δεν είναι αποκλειστικά αποτέλεσμα του μακροσκοπικού συνδυασμού των συστατικών ³.

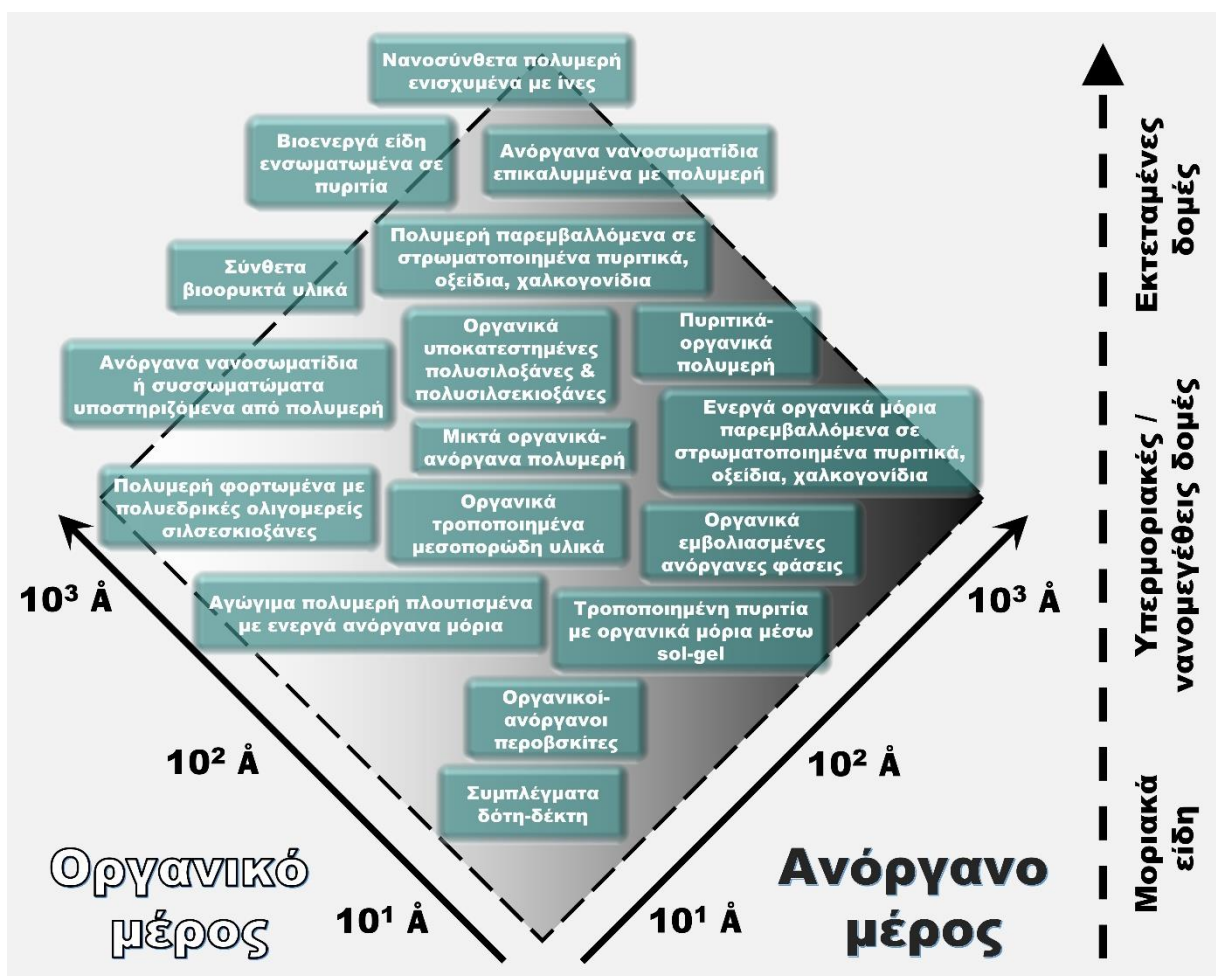
Ένα επιπλέον παράδειγμα μπορούν να αποτελέσουν τα υλικά που συντίθενται στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας: συγκεκριμενοποιώντας τα ανωτέρω, μπορεί να ειπωθεί ότι πραγματοποιείται σύνθεση νέων υλικών που εντάσσονται στην κατηγορία των ανόργανων-οργανικών υβριδικών συστημάτων, δεδομένου ότι συνδυάζουν ανόργανους ημιαγωγούς (CdSe, ZnCdSe) και οργανικές ενώσεις (μεταλλοκένια, φυσικά ή ημισυνθετικά προϊόντα). Ταυτόχρονα, ωστόσο, μπορεί να θεωρηθεί ότι οι παρασκευαζόμενοι ημιαγωγοί αποτελούν λειτουργικά υβριδικά υλικά, καθώς σχεδιάζονται με στόχο την τροποποίηση των οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους για χρήση σε συγκεκριμένες εφαρμογές, ειδικότερα (οπτο)ηλεκτρονικές και ενεργειακές. Επίσης, βάσει των αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού που παρατίθενται στην συνέχεια (υπολογιζόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών και δεδομένα SEM) μπορούν να ενταχθούν στα νανο-υβριδικά υλικά, ενώ αποτελούν κατά κανόνα ετερογενή συστήματα, λόγω της πολυστρωματικής δομής τους ή της ύπαρξης διακριτών περιοχών συγκέντρωσης άνθρακα στην επιφάνειά τους. Σε κάθε περίπτωση, ανεξαρτήτως της ένταξης σε μία ορισμένη κατηγορία, το βασικότερο σημείο είναι ο σχηματισμός ενός υβριδικού συστήματος με ξεκάθαρα ενισχυμένη φωτοαπόκριση σε σχέση με τους αρχικούς ανόργανους ημιαγωγούς (Δη έως και +450%), παρά το γεγονός ότι η αξιοποιούμενες οργανικές ενώσεις δεν εκδηλώνουν, μεμονωμένα, αξιόλογη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά στις εφαρμοζόμενες συνθήκες. Εμφανίζεται, δηλαδή, μια νέα ιδιότητα του συνόλου, η οποία δεν παρατηρείται στα αρχικά υλικά, ως αποτέλεσμα του συνεργιστικού συνδυασμού των μερών του.

Η διάκριση με βάση την λειτουργικότητα προς εξυπηρέτηση ενός συγκεκριμένου σκοπού, αν και γενική, χρησιμοποιείται συχνά από τους ερευνητές και, ενδεχομένως, αποτελεί ένα πραγματικά ικανοποιητικό κριτήριο σε ένα τόσο διευρυμένο πεδίο. Στις μέρες μας, η ανάπτυξη νέων υλικών επικεντρώνεται στο σχεδιασμό συστημάτων με ιδιότητες που μπορούν να προβλεφθούν και να ελεγχθούν, διότι στοχεύουν -εκ των προτέρων- σε προκαθορισμένες τεχνολογικές εφαρμογές. Αυτό σημαίνει ότι, για την έρευνα που διεξάγεται στον τομέα της Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, η έννοια των λειτουργικών υβριδικών υλικών, στα οποία ο τελικός σκοπός είναι να κατασκευαστεί ένα σύστημα με συγκεκριμένες ιδιότητες που να διαθέτει την κατάλληλη λειτουργικότητα ώστε να αποτελέσει την βάση για την κατασκευή ειδικών τεχνολογικών ειδών, συστημάτων και συσκευών, είναι ιδιαίτερης σημασίας.

Εν κατακλείδι, μπορούμε να πούμε ότι στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας ενδιαφέρει εξαιρετικά η ομάδα υλικών που ορίζονται ως Λειτουργικά Υβριδικά Υλικά (Functional Hybrid Materials), αποτελούμενα από οργανικά και ανόργανα συστατικά, συνδυαζόμενα με σκοπό (i) τη δημιουργία μίας εντελώς νέας συμπεριφοράς του υλικού ή τη σημαντική ανάδειξη/ενίσχυση επιθυμητών ιδιοτήτων και λειτουργιών, όπως βελτιωμένων χημικών, ηλεκτροχημικών, μαγνητικών ή ηλεκτρονικών χαρακτηριστικών, και (ii) την ταυτόχρονη μείωση ή πλήρη καταστολή ανεπιθύμητων ιδιοτήτων ή επιδράσεων². Ακόμη, χρήσιμη εδώ είναι και μία περιγραφή που έχει δοθεί για υβριδικά υλικά από άποψη μηχανικής, η οποία κατατάσσει σε αυτά πολυστρωματικές δομές με τουλάχιστον δύο υλικά που ανήκουν σε διαφορετικές βασικές χημικές ομάδες και παρουσιάζουν ομοιογένεια σε μακροσκοπικό επίπεδο, αλλά είναι ετερογενή ή σχεδόν ομοιογενή από μικροσκοπική άποψη¹⁴. Τέτοια συστήματα πολλαπλών συστατικών εκτείνονται από τη νανο- έως τη μακρο-κλίμακα, περιλαμβάνοντας λεπτά νανομετρικά φιλμ, αλλά και πολυστρωματικές δομές με υμένια πάχους μικρομέτρων^{6,10}.

Όμως, ακόμα και αναφορικά με αυτή την ειδικότερη κατηγορία των λειτουργικών ανόργανων-οργανικών υβριδικών υλικών, αναγνωρίζεται μία τεράστια ποικιλομορφία σε σχέση με τις εφαρμοζόμενες στρατηγικές σύνθεσης, την ενέργεια συσχέτισης και την μικροδομική διάταξη μεταξύ οργανικών και ανόργανων τμημάτων, καθώς και τη χημική

τους φύση, δεδομένου ότι περιλαμβάνουν από μοριακά και υπερμοριακά είδη έως εκτεταμένες στερεές και ορυκτές φάσεις ή υλικά φυσικής/βιολογικής προέλευσης. Οι μέθοδοι παρασκευής που εφαρμόζονται για την υλοποίηση τέτοιων συστημάτων συνδέονται με διάφορες τεχνικές, συμπεριλαμβανομένων διαδικασιών παρεμβολής οργανικών ενώσεων μεταξύ στρωμάτων ανόργανων στερεών (layered solids), αγκύρωσης ή εμβολιασμού οργανικών ειδών (μορίων, τμημάτων, λειτουργικών ομάδων) σε ανόργανες στερεές επιφάνειες, ανάπτυξης οργανικών-ανόργανων δικτύων μέσω διεργασιών υδρολύματος-πηκτικής (sol-gel), έγκλεισης οργανικών ειδών εντός των πόρων ανόργανων μητρών (π.χ. ζεόλιθων και μεσοπορωδών στερεών), αυτοσυναρμολόγησης οργανικών μορίων στην επιφάνεια μικρών σωματιδίων κ.ά. Στην **Εικόνα II.1.1** παρουσιάζονται παραδείγματα γενικών τύπων ανόργανων-οργανικών υβριδικών υλικών και γίνεται εμφανής η παρατηρούμενη ποικιλομορφία τόσο αναφορικά με τα εμπλεκόμενα είδη, όσο και με τα μεγέθη αυτών (καταγράφονται από μοριακοί έως εκτεταμένοι οργανικοί-ανόργανοι συνδυασμοί) ^{2,3}.



Εικόνα II.1.1. Αντιπροσωπευτικοί γενικοί τύποι ανόργανων-οργανικών υβριδικών υλικών, διατεταγμένοι σύμφωνα με τις, κατά προσέγγιση, διαστάσεις των οργανικών και ανόργανων συστατικών τους (μετάφραση και αναπαραγωγή από ²).

Τέτοια υβρίδια θεωρούνται ως καινοτόμα προηγμένα υλικά και εμφανίζουν χρήσιμες λειτουργίες ως: αισθητήρες (οπτικοί χημικοί αισθητήρες, αισθητήρες αερίων και βιοαισθητήρες), ακουστικοί, θερμικοί ή ηλεκτρικοί μονωτές, διακοσμητικές, αντανάκλαστικές ή προστατευτικές (αντιδιαβρωτικές, αντιχαρακτικές) μεμβράνες/επικαλύψεις, υβριδικές χρωστικές, υλικά συσκευασίας, εξαρτήματα

αυτοκινήτων, φράγματα αερίων, συστατικά προϊόντων περιποίησης, (βιο,φώτο)καταλύτες, ιατρικά μέσα (σκιαγραφικά MRI, αντικαρκινικά νανοσωματίδια, οδοντιατρικά προϊόντα, βιοκάψουλες ελεγχόμενης αποδέσμευσης) ή βελτιωμένα οπτικά, ενεργειακά, ηλεκτρονικά ή ηλεκτροχημικά συστήματα (υπερπυκνωτές, OLEDs, μικροφακοί και κυματοδηγοί, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, ηλεκτρόδια για ηλιακά κύτταρα, κυψέλες καυσίμων) κ.ά. Επί παραδείγματι, έχουν σχεδιαστεί υβριδικά υλικά που εμφανίζουν εξαιρετική απόδοση ως λέιζερ, καλή φωτοσταθερότητα, πολύ γρήγορη φωτοχρωμική απόκριση, πολύ υψηλή και σταθερή μη γραμμική οπτική απόκριση ή είναι πρωτότυποι αισθητήρες pH και δίοδοι ηλεκτροφωταύγειας κλπ. Επίσης, εμφανίζουν συχνά πολυλειτουργικότητα (multifunctionality) που τα καθιστά κατάλληλα για περισσότερες από μία εφαρμογές ^{2,3,5-7,10,18}.

II.1.2. Υβριδικές δομές χαλκογενιδίων για ενεργειακές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές

Όσον αφορά στις λειτουργικές ανόργανες-οργανικές υβριδικές δομές που περιλαμβάνουν χαλκογενίδια και σχεδιάζονται για χρήση σε ενεργειακές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, στην βιβλιογραφία απαντώνται πολλές ενδιαφέρουσες περιπτώσεις. Επί παραδείγματι, η έρευνα γύρω από το σχηματισμό υβριδικών δομών CdSe με αγώγιμα οργανικά πολυμερή είναι αρκετά αναπτυσσόμενη. Ενδεικτικά αναφέρεται η σύνθεση υβριδικών υμενίων μονοκρυσταλλικών νανοσυρμάτων του συγκεκριμένου ημιαγωγού με πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο) (P₃HT:CdSe NW) για φωτοανιχνευτές¹⁹ και κβαντικών κουκίδων CdSe επί υμενίων ηλεκτροπολυμερών πολυαιθυλενοδιοξυθειοφαίνιου που περιέχουν φουλερένιο C₆₀ (buckminsterfullerene) ως ομάδα δέκτη ηλεκτρονίων (CdSe-QDs/PEDOT-C₆₀) για οπτοηλεκτρονικές συσκευές²⁰. Η χρήση διαφόρων παραγώγων πολυθειοφαίνιου, πολυφαινυλενοβινυλενίου και πολυβενζοθειαδιαζολίου είναι αρκετά συνηθισμένη. Σε αυτή την κατηγορία συγκαταλέγονται υβρίδια όπως MEH-PPV:CdSe, PCPDTBT:CdSe, PCDTBT:PCBM:CdSe, PEDOT/PSS:ZnSSe, PPV:CdTe, OC₁C₁₀-PPV:CdSe, P₃HT:CdSe/PbS, POT:CdSe κα, όπου η βασική δομή έχει τη μορφή νανοκρυστάλλων, νανοράβδων, νανοσωματιδίων και άλλων νανοδομών και περιγράφονται ως κατάλληλα για φωτοβολταϊκές εφαρμογές²¹⁻³¹.

Εκτός από τον τομέα των οργανικών πολυμερών, σχετικά πρόσφατα, αναφέρθηκε η επιτυχής κατασκευή φωτοανιχνευτή που βασίζεται σε συνδυασμό υβριδικών συστοιχιών μικροσυρμάτων περοβσκιτικού αλογονιδίου με ενιαία νανοζώνη CdSe (CH₃NH₃PbI₃ MAs/single CdSe NB) με πολύ ικανοποιητική οπτοηλεκτρική απόδοση³². Επίσης, έχουν συντεθεί υβριδικά σύνθετα υλικά ZnSe-χρωστικής φθαλοκυανίνης (F₁₆ZnPc), όπου τα οργανικά μόρια ενσωματώνονται (συναποτίθενται) σε μήτρα του ημιαγωγού μέσω PVD, προς διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης του, επίσης για φωτοβολταϊκές εφαρμογές^{11,33}. Ολιγομερή χρωστικών αυτής της κατηγορίας (ZnPc) έχουν συνδυαστεί και με κβαντικές κουκκίδες CdS QDs με εφαρμογή μίας απλής μεθόδου συν-καθίζησης που οδηγεί σε σταθερά, ομοιογενή υβρίδια με αυξημένη απορρόφηση στο ερυθρό για χρήση σε ηλιακά κύτταρα³⁴, αλλά και με νανοκρυστάλλους CdSe προς κατασκευή οπτικών τρανζίστορ³⁵. Ακόμη, έχουν κατασκευαστεί υβριδικές δίοδοι εκπομπής βασισμένες σε πολυστρωματικές δομές κολλοειδών ημιαγώγιμων νανοεπίπεδων (nanoplatelets) CdSe και αζωτούχων οργανικών ενώσεων με πολλαπλούς αρωματικούς δακτυλίους (TAZ, TPD) που λειτουργούν ως στιβάδες μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπών³⁶. Άλλες χρωστικές που έχουν συνδυαστεί με νάνο-ZnSe, οδηγώντας σε αλλαγές στη μορφολογία και το φάσμα απορρόφησης των συστημάτων που προτείνονται για φωτονικές εφαρμογές μη γραμμικής οπτικής μεταγωγής (οπτικοί περιοριστές, διακόπτες, παλμικοί συμπιεστές κ.λπ.), είναι ορισμένα αρυλο-υποκατεστημένα παράγωγα του 4,4-διφθορο-4-βόρα-3a,4a-διαζα-s-ινδακενίου (BODIPY)³⁷.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει, εδώ, η σύνθεση στερεού διαλύματος Zn_xCd_{1-x}Se-διαιθυλενοτριαμίνης (diethylenetriamine, DETA) ελεγχόμενου ενεργειακού διακένου, μέσω συμβατικής υδροθερμικής μεθόδου ενός σταδίου, για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Οι ερευνητές αναφέρουν ότι η αναλογία Zn/Cd σε έχει σημαντική επίδραση στη μορφολογία, την απορρόφηση φωτός και τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υβριδικού υλικού. Καταλήγουν στο σχεδιασμό ενός σύνθετου συστήματος NiS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se-DETA με χρήση NiS ως συγκαταλύτη, το οποίο έχει μορφολογία που μοιάζει με "αχινό", καλή ικανότητα απορρόφησης ορατού φωτός, μεγάλη ειδική επιφάνεια και βελτιωμένη ταχύτητα διαχωρισμού των φωτοεπαγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, καταγράφοντας έτσι έναν εξαιρετικό ρυθμό παραγωγής υδρογόνου κατά την έκθεση στο φως. Θεωρείται ότι η DETA πρωτονιώνεται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, σχηματίζοντας θετικά φορτισμένα ιόντα αμίνης τα οποία εισάγονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του ανόργανου υλικού και λειτουργούν ως σημεία σύνδεσης και πρότυπα ανάπτυξης του

ημιαγωγού, ο οποίος αποκτά την παρατηρούμενη ειδική μορφολογική δομή³⁸. Η χρήση DETA αναφέρεται σε συνδυασμό με CdSe για την ίδια λειτουργία^{39,40}, καθώς και για φωτοκαταλυτική αναγωγή CO₂ σε δομές που ενδέχεται να περιλαμβάνουν περαιτέρω υλικά, όπως νιτρίδια του άνθρακα (g-C₃N₄)^{41,42}, αλλά και σε συνδυασμό με ZnSe⁴³. Αναφέρονται, επίσης, ημιαγώγιμες δομές ZnSe/g-C₃N₄⁴⁴, ZnSe(en)_{0.5}⁴⁵ και ZnSe(en)_{0.5}/TiO₂ NR⁴⁶, ZnSe(dbn)_{0.5}, ZnSe(hda)_{0.5}, ZnSe(pda)_{0.5}⁴⁷, ZnSe(ba) και ZnSe(oa)⁴⁸, Zn_xCd_{1-x}Se(pda)_{0.5} και ZnS_ySe_{1-y}(pda)_{0.5} (x, y = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)⁴⁹. Τέτοια υβρίδια αμινών (en: ethylenediamine -αιθυλενοδιαμίνη-, dbn: 1,4-diaminobutane -1,4-διαμινοβουτάνιο-, hda: 1,6-hexanediamine -1,6-εξανοδιαμίνη-, pda: 1,3-propanediamine -1,3-προπανοδιαμίνη-, ba: butylamine -βουτυλαμίνη-, oa: octylamine -οκτυλαμίνη-) διαθέτουν συνήθως ομοιόμορφες και περιοδικές τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές και παρουσιάζουν ισχυρό φαινόμενο κβαντικού περιορισμού (Quantum Confinement Effect, QCE). Οι αζωτούχες ενώσεις πυριδίνη και υδραζίνη έχουν επίσης δοκιμαστεί δίνοντας ποικίλες υβριδικές νανοδομές (νανοφύλλα, νανοσύρματα, νανοζώνες και νανοιφάδες αναλόγως της σύστασης και των παρασκευαστικών συνθηκών) της μορφής (ZnSe)(N₂H₄)_{0.5}⁵⁰, (ZnSe)(N₂H₄)_x(C₅H₅N)_y και (ZnSe)(C₅H₅N)_y⁵¹.

II.1.3. Πειραματικές τεχνικές σχηματισμού υβριδικών συστημάτων

Όπως αναφέρεται σε προηγούμενο υποκεφάλαιο (I.1.1), οι συνθετικές προσεγγίσεις που απαντώνται στη βιβλιογραφία για τη δημιουργία υβριδικών υλικών εμφανίζουν μία πολύ μεγάλη ποικιλομορφία. Ωστόσο, στην παρούσα εργασία γίνεται εφαρμογή συγκεκριμένων τεχνικών και μεθοδολογιών, οι οποίες παρατίθενται αναλυτικά στη συνέχεια σε συνδυασμό με δεδομένα για το ευρύτερο πλαίσιο στο οποίο εντάσσονται, δηλαδή το σχηματισμό πολυστρωματικών υβριδικών δομών και τη συναπόθεση.

II.1.3.1. Εναπόθεση πολλαπλών στρωμάτων

II.1.3.1.1. Γενικά

Η δημιουργία πολυστρωματικών δομών μέσω της διαδοχικής απόθεσης στρωμάτων διαφορετικών υλικών πάνω σε ένα υπόστρωμα αποτελεί μια ιδιαίτερως ευέλικτη τεχνική για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί για να εξυπηρετήσει διάφορες εφαρμογές και ανάγκες. Χρησιμοποιείται για τη κατασκευή υλικών με ποικίλες αρχιτεκτονικές, μεγέθη, σχήματα και λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένων λεπτών υμενίων και ποικίλων υβριδικών ανόργανων-οργανικών (νανο)δομών, αξιοποιώντας μία πληθώρα διαφορετικών δομικών στοιχείων, από πολυμερή, βιομόρια και μικρο- ή νάνο-κρυσταλλικά υλικά έως προσανατολισμένα μόρια ή ιόντα κ.ά. Τέτοια είδη αποτίθενται εναλλάξ πάνω σε μια επιφάνεια, δημιουργώντας ένα πολυστρώμα (multi-layer) με επιθυμητές ιδιότητες, σύνθεση, δομή και διαστάσεις. Τα διαφορετικά στρώματα οργανώνονται και συγκρατούνται μεταξύ τους είτε λόγω πρόκλησης χημικών αντιδράσεων και δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών, είτε λόγω ανάπτυξης άλλων αλληλεπιδράσεων, όπως ηλεκτροστατικών, π-π, ξενιστή-ξενιζομένου (host-guest), μεταφοράς φορτίου, συντονισμού, στερικών, υδρόφοβων/υδρόφιλων και βιοειδικών αλληλεπιδράσεων, ή δεσμών υδρογόνου και δυνάμεων van der Waals. Ουσιαστικά, η μόνη προϋπόθεση για την αξιοποίηση μίας αλληλεπίδρασης στην ανάπτυξη πολυστρωματικών δομών είναι η διασφάλιση της χημικής και μηχανικής ακεραιότητας του συνόλου⁵².

Πολλές μέθοδοι παρασκευής έχουν εισαχθεί, προσαρμοστεί και τροποποιηθεί για την δημιουργία συστημάτων πολλαπλών στρωμάτων, προκειμένου να καταστεί δυνατή η επεξεργασία μίας μεγάλης ποικιλίας λειτουργικών υλικών⁵³. Έτσι, η υλοποίηση τέτοιων δομών μπορεί να γίνει μέσω διαδοχικής (επαναληπτικής ή συνδυαστικής) εφαρμογής διαφόρων τεχνικών, που περιλαμβάνουν:

- Επίστρωση εμβάπτισης (dip coating): απόθεση του επιθυμητού υλικού στην επιφάνεια υποστρώματος ή πρότερα σχηματισμένου στρώματος κατόπιν εμβάπτισης και ανύψωσής του σε ανάλογο διάλυμα ή διασπορά.
- Περιστροφική επίστρωση (spin coating): ενστάλαξη διαλύματος ή διασποράς του επιθυμητού υλικού σε υπόστρωμα ή πρότερα σχηματισμένο στρώμα, το οποίο αναγκάζεται σε περιδίνηση με σταθερή ταχύτητα, έως ότου επιτευχθεί η κατανομή λεπτού και ομοιόμορφου υμενίου στην επιθυμητή επιφάνεια, καθώς και η πλήρης εξάτμιση του διαλύτη. Πρόκειται για μία γνωστή τεχνική, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απόθεση διαφόρων υλικών, συμπεριλαμβανομένων πολυμερών, μετάλλων, οργανικών και ανόργανων ημιαγωγών, κεραμικών υλικών κ.ά. Εισάγει πολύπλοκες, στενές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών μερών, λόγω της ταυτόχρονης ανάπτυξης δυνάμεων συνοχής, οι οποίες είναι αυτές που εξασφαλίζουν την πρόσφυση μεταξύ των στρωμάτων (συνήθως ηλεκτροστατικές, van der Waals και υδρόφοβες/υδρόφιλες αλληλεπιδράσεις), αλλά και φυγόκεντρων ή οπισθελκουσών δυνάμεων που οφείλονται στην κίνηση του υποστρώματος, στη ροή (ξιώδες) του διαλύματος επίστρωσης και του αέρα, καθώς και στην εξάτμιση του

διαλύτη. Τα φαινόμενα αυτά συμβάλλουν στην εκρόφηση ασθενώς συνδεδεμένου υλικού από την επιφάνεια και οδηγούν σε πλεονεκτικά αποτελέσματα για τη σχηματιζόμενη δομή σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους εμβάπτισης από άποψη κάλυψης, πάχους και αλληλοδιείσδυσης των διαφορετικών στρωμάτων. Έτσι, αποδίδονται υμένα με καλύτερη οργάνωση και μειωμένη τραχύτητα, κατά κανόνα πιο γρήγορα και με χρήση μικρότερης ποσότητας πρώτων υλών. Ωστόσο, η τεχνική προϋποθέτει προσεκτικό έλεγχο της ταχύτητας περιστροφής και της συγκέντρωσης του διαλύματος, καθώς αυτές οι δύο παράμετροι επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το πάχος και την μορφολογία των εναποτιθέμενων στρωμάτων ^{52,54,55}. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρά την ανάπτυξη πληθώρας τεχνικών, ενδεχομένως πιο σύγχρονων και εξευγενισμένων, η spin coating χρησιμοποιείται ακόμα ευρέως για την απόθεση του οργανικού στρώματος κατά τη σύνθεση οργανικών και υβριδικών δομών για φωτοβολταϊκές διατάξεις. Έτσι, αποτελεί πιθανότατα την πιο διαδεδομένη παρασκευαστική οδό εξ αυτών που σχετίζονται με διεργασίες διαλυμάτων (solution processes), αναφορικά με μικρής κλίμακας υμένα υλικών σε επίπεδο εργαστηρίου. Στο γεγονός αυτό συμβάλλουν παράγοντες όπως το χαμηλό κόστος, η ταχύτητα και η ευκολία εφαρμογής, η οποία γίνεται υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες και χωρίς ιδιαίτερο/ακριβό εξοπλισμό ⁵⁶⁻⁵⁸.

- Συναρμολόγηση στρώμα-προς-στρώμα (Layer-by-Layer, LbL, assembly): δημιουργία πολυστρωμάτων εξαιρετικά λεπτών υμενίων σε συμπαγή στήριξη, μέσω εναλλασσόμενης έκθεσης σε διάλυμα ή διασπορά των επιθυμητών ειδών, τα οποία είναι, κατά κανόνα, αντίθετα φορτισμένα και συγκροτούνται μέσω ηλεκτροστατικής αυτοσυναρμολόγησης (Electrostatic Self-Assembly, ESA). Η τεχνική εισήχθη πριν από περίπου τρεις δεκαετίες και εδραιώθηκε στη βάση της σύνθεσης πολυστρωμάτων πολυηλεκτρολυτών, οι οποίοι συνδέονται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Τέτοιες δομές αναπτύσσονται, παραδοσιακά, μέσω απλής εμβάπτισης σε κατάλληλα διαλύματα, συνηθέστερα υδατικά. Ωστόσο, στις μέρες μας, ο σχεδιασμός πολυστρωματικών δομών μέσω LbL έχει ξεπεράσει τα στενά όρια των ανωτέρω παραμέτρων και την κλασική λογική πολυανιόν-πολυκατιόν, διευρύνοντας τον κατάλογο των χρησιμοποιούμενων δομικών στοιχείων και τεχνικών. Έτσι, πλέον συμπεριλαμβάνονται ποικίλα χημικά είδη, φορτισμένα ή μη, όπως κολλοειδή σωματίδια, πολυμερή, νανοϋλικά (νανοδομές γραφενίου -GR- και οξειδίου του γραφενίου -GO-, νανοσωλήνες άνθρακα, κεραμικά, μεταλλικά -Au, Ag, Pd, Pt- και ημιαγώγιμα -CdS, CdSe, CdTe, ZnS, PbS, HgTe, TiO₂- σωματίδια κ.ά.), χρωστικές, βιομόρια (πρωτεΐνες και πεπτίδια, πολυσακχαρίτες, νουκλεϊκά οξέα, λιπίδια κ.λπ.) και άλλα είδη υψηλού μοριακού βάρους, ακόμη κι ιοί ή κύτταρα ^{53-55,59-61}. Κατ' επέκταση, μεταξύ των στρωμάτων αναπτύσσονται πολλές άλλες εκ των προαναφερθέντων αλληλεπιδράσεων, πλην της ηλεκτροστατικής, αναλόγως της φύσης των εμπλεκόμενων μερών. Επίσης, πολλές φορές κρίνεται σκόπιμη η αξιοποίηση περαιτέρω τεχνικών πέραν της εμβάπτισης ή ο συνδυασμός τους με αυτή π.χ. ψεκασμός, spin coating, ηλεκτροαπόθεση ⁶², πολυμερισμός in situ ⁵⁵ κ.ά. Έτσι, μέσω LbL έχουν αναπτυχθεί δομές που κυμαίνονται από επίπεδες μεμβράνες έως νανο- και μικρο-κάψουλες και έχουν κατασκευαστεί (βιο)αισθητήρες, καρδιαγγειακές συσκευές, εμφυτεύματα, αγώγιμα στρώματα, επιλεκτικές μεμβράνες, DSSCs, λεπτά υμένα εκπομπής φωτός, ηλεκτροχρωμικά φιλμ, φωτονικά συστήματα, μη γραμμικές οπτικές συσκευές, αντιανακλαστικές επικαλύψεις, βιοϊατρικά εργαλεία κ.ά. ^{52,63,64}
- Ηλεκτροαπόθεση: ηλεκτροχημική σύνθεση του επιθυμητού υλικού επί υποστρώματος ή πρότερα σχηματισμένου στρώματος, στο πλαίσιο των βασικών αρχών που περιγράφονται αναλυτικά στην Ενότητα I. Η τεχνική αυτή πλεονεκτεί από άποψη ταχύτητας, πυκνότητας των λαμβανόμενων υμενίων και δυνατότητας ελέγχου του πάχους και της τραχύτητάς τους, σε σύγκριση με πολλές άλλες συμβατικές προσεγγίσεις συναρμολόγησης ⁵⁵. Είναι κατάλληλη για εναπόθεση πολυστρωματικών

δομών σε μακροσκοπικές επιφάνειες ή κολλοειδή σωματίδια ⁵² και μπορεί να εφαρμοστεί σε μικρά ή ιδιαίτερου σχήματος υποστρώματα. Απαιτεί, ωστόσο, κατάλληλο εξοπλισμό και τεχνογνωσία. Έχει καθιερωθεί ως μια αποτελεσματική και γρήγορη προσέγγιση και κατά τη συναρμολόγηση LbL π.χ. για τη σύνθεση πολυστρωματικών σύνθετων μεμβρανών γραφενίου-μετάλλου ⁵⁴ ή μεταλλικών ετεροδομών Pt/Pd ⁶⁵.

- Ψεκασμό (spray deposition): απόδοση του επιθυμητού υλικού υπό μορφή λεπτών σταγονιδίων (σπρέι) και κατεύθυνση/κατάθεσή του πάνω σε υπόστρωμα ή πρότερα σχηματισμένο στρώμα. Η μέθοδος είναι εφαρμόσιμη όχι μόνο σε 2D αλλά και σε 3D υποστρώματα και οι δομικές ιδιότητες των πολυστρωματικών μεμβρανών που λαμβάνονται μπορούν να συντονιστούν ρυθμίζοντας το ρυθμό ροής, την απόσταση δείγματος από το ακροφύσιο και το χρόνο αποστράγγισης. Η τραχύτητα και το πάχος των πολλαπλών στρωμάτων που λαμβάνονται με ψεκασμό είναι σημαντικά μικρότερα από αυτά των μεμβρανών που λαμβάνονται με εμβάπτιση ^{52,54,55,57,66}.
- Διεργασίες sol-gel και συνδυασμός αυτών με άλλες τεχνικές όπως spin coating ⁶⁷⁻⁶⁹, αυτοσυναρμολόγηση μέσω διεργασιών πέραν αυτών που παρατηρούνται κατά την συναρμολόγηση LbL π.χ. συγκρότηση αυτοσυναρμολογούμενων μονοστιβάδων (Self-Assembled Monolayers, SAMs) ή εναπόθεση Langmuir-Blodgett ⁷⁰, εναπόθεση από χημικό λουτρό (Chemical Bath Deposition, CBD) ^{55,69,70} κ.ά. Όλες οι τεχνικές που έχουν αναφερθεί έως εδώ δύναται να χρησιμοποιηθούν για το σχηματισμό τόσο ανόργανων, όσο και οργανικών, λεπτών υμενίων σε πολυστρωματικές δομές.
- Περαιτέρω τεχνικές που σχετίζονται περισσότερο με την ανάπτυξη ανόργανων λεπτών υμενίων, συμπεριλαμβανομένων χαλκογενιδίων, δεδομένου ότι οι έντονες συνθήκες που επιβάλλουν συνήθως δεν επιτρέπουν τη χρήση οργανικών ουσιών, για την προσαρμογή των οποίων γίνεται συνδυασμός με κάποια από τις προαναφερθέντες τεχνικές π.χ. spin coating, dip coating, ηλεκτροαπόθεση, αυτοσυναρμολόγηση κ.λπ. Εδώ εντάσσονται περιπτώσεις όπως η SILAR, η υδροθερμική και διαλυτοθερμική σύνθεση hydrothermal/solvothermal synthesis) και οι διαδεδομένες μέθοδοι φυσικής και χημικής εναπόθεσης ατμών (PVD, CVD) με τις διάφορες παραλλαγές και υποκατηγορίες τους, όπως θερμική εξάχνωση, ψεκασμός, MBE, απόθεση ατομικού στρώματος (Atomic Layer Deposition, ALD), μεταλλο-οργανική επιταξία φάσης αερίου (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE) κ.λπ. ^{58,66,69-71}

II.1.3.1.2. Πειραματική διαδικασία

Σε πολλές περιπτώσεις, ένας συνδυασμός τεχνικών μπορεί να αποδειχθεί η πιο χρήσιμη στρατηγική στη δημιουργία υβριδικών συστημάτων, ιδιαίτερα όταν επιδιώκονται διαφορετικές ιδιότητες στα στρώματα (π.χ. πάχος, μορφολογία) ή χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα οργανικά και ανόργανα υλικά με πιθανόν μεγάλες διαφορές στις ιδιότητές τους και, συνεπώς, στη συμβατότητά τους με τις διάφορες προσεγγίσεις. Συγκεκριμένα εδώ, για την σύνθεση των υβριδικών ημιαγωγών πολλαπλών στρωμάτων (multi-layered hybrid semiconductors) συνδυάζονται οι τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης και spin coating, όπως σχηματικά αναπαρίσταται και στην **Εικόνα II.1.2**.

Αναλυτικότερα, ακολουθούνται τα κάτωθι βήματα:

- **Βήμα 1.** Σύνθεση του πρώτου, εσωτερικού, ημιαγωγικού στρώματος (inner semiconductive layer): Ένα λεπτό υμένιο του επιθυμητού ημιαγωγού (Zn,Cd)Se σχηματίζεται ηλεκτροχημικά επί υποστρώματος τιτανίου. Ακολουθούνται οι αρχές που περιγράφονται στην **Ενότητα I** και αξιοποιούνται τα εξαγόμενα σε αυτή συμπεράσματα σχετικά με τις συνθήκες απόθεσης και τις εφαρμοζόμενες παραμέτρους.

- **Βήμα 2.** Προσθήκη του ενδιάμεσου οργανικού στρώματος (*intermediate organic layer*) και δημιουργία δομής διπλού στρώματος (*Double-Layered structure, DL*):

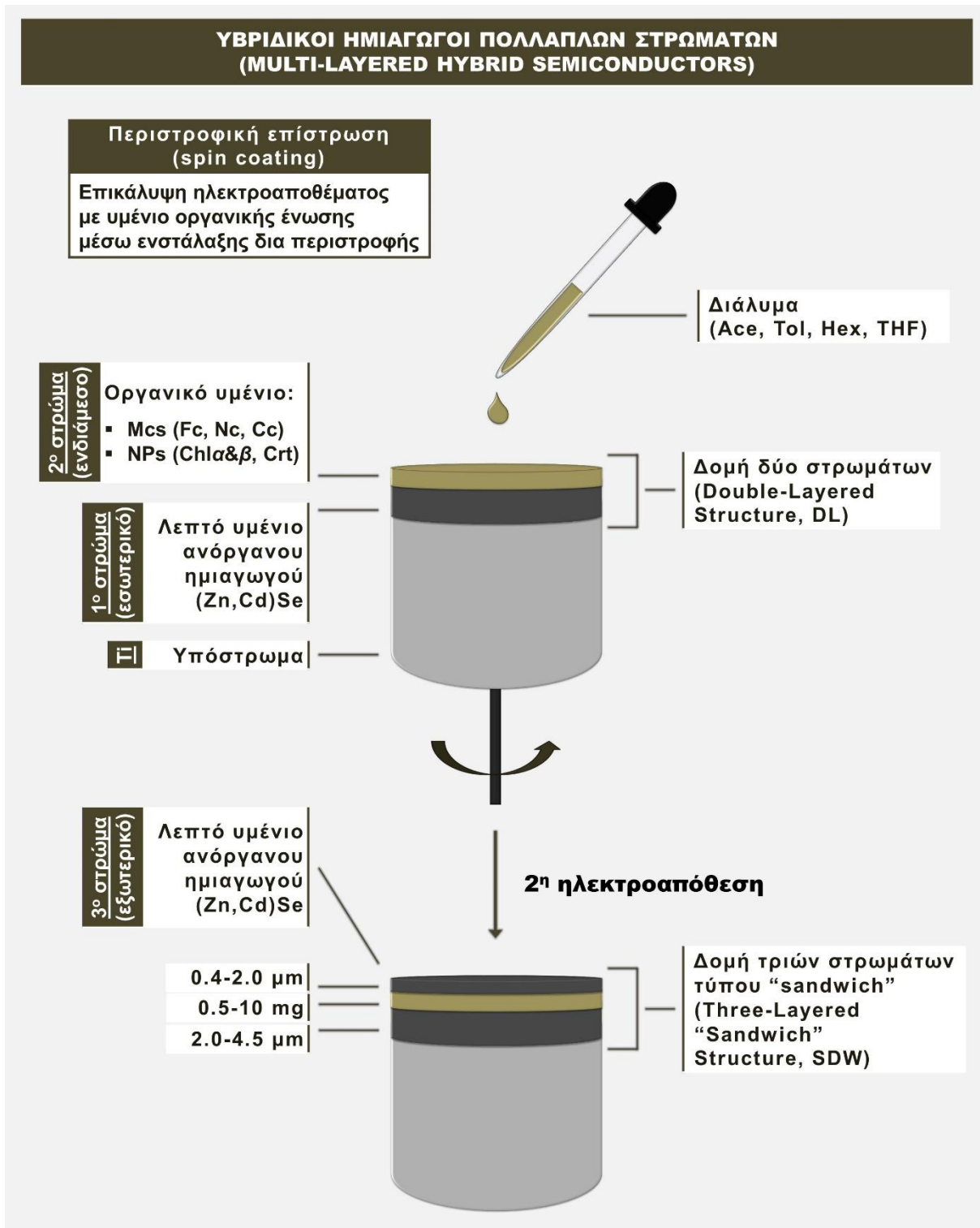
Η επιλεγμένη οργανική ένωση διαλύεται σε κατάλληλο πτητικό διαλύτη και, κατόπιν, το διάλυμα αυτής ενσταλάζεται επί του πρότερα σχηματισμένου μονοστρώματος ημιαγωγού, καθώς αυτό περιστρέφεται, εξασφαλίζοντας με αυτόν τον τρόπο την ομοιόμορφη κατανομή του οργανικού υλικού στην επιφάνειά του. Η περιστροφή πραγματοποιείται με κάθετη προσαρμογή του δοκιμίου στον άξονα ηλεκτρικού αναδευτήρα μέσω του σπειρώματος της οπίσθιας πλευράς, ούτως ώστε η επιφάνεια του ημιαγωγού να είναι ελεύθερη και προσβάσιμη για επεξεργασία. Η επιλογή του διαλύτη, της συγκέντρωσης του διαλύματος, καθώς και της ταχύτητας περιστροφής (~100-500 rpm), γίνεται εμπειρικά για κάθε οργανική ένωση ξεχωριστά, προκειμένου να εξασφαλίζονται: i. η πλήρης διαλυτοποίησή της ή η ομοιογενής διασπορά της, ii. η ομαλή εξάπλωση του διαλύματος στην επιφάνεια του ημιαγωγού και ο σχηματισμός ενός ομοιόμορφου υμενίου μετά την εξάτμιση του διαλύτη, iii. η δυνατότητα πλήρους απομάκρυνσης του διαλύτη σε θερμοκρασία δωματίου ή κατόπιν ήπιας θέρμανσης, iv. η ελαχιστοποίηση των απωλειών σε οργανική ύλη, λόγω του αναπόφευκτου μερικού εκτοπισμού του διαλύματος κατά την περιστροφή και v. η δυνατότητα ελέγχου του πάχους των προκύπτων οργανικών υμενίων.

Έτσι, για τις εξεταζόμενες ενώσεις επιλέγονται οι διαλύτες: τολουόλιο (*Toluene, Tol*) για το φερροκένιο ($10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), εξάνιο (*Hexane, Hex*) για το νικελοκένιο ($1.6 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), τετραϋδροφουράνιο (*Tetrahydrofuran, THF*) για το χρωμοκένιο ($1.6 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) και ακετόνη (*acetone, Ace*) για το β-καροτένιο ($2.0 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) και τις χλωροφύλλες α και β ($1.6 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$). Αντιδραστήρια: *Sigma-Aldrich, Bis(cyclopentadienyl)iron 98%, CAS: 102-54-5, FW: 186.03* · *Alfa Aesar, Bis(cyclopentadienyl)nickel, dry, > 98.0%, CAS: 1271-28-9, FW: 188.9* · *Alfa Aesar, Bis(cyclopentadienyl)chromium, sublimed, 97+%, CAS: 1271-24-5, FW: 182.19*. Οι χλωροφύλλες και το καροτένιο απομονώνονται από φυσικές πηγές (βλ. §II.3.3.1).

Η απόλυτη ποσότητα που χρησιμοποιείται προσδιορίζεται μετά από την διεξαγωγή προκαταρκτικών πειραμάτων, βάσει του σημείου μεγιστοποίησης της απόδοσης φωτοηλεκτροχημικών κελιών που αξιοποιούν τις σχηματιζόμενες φωτοανόδους τριών στρωμάτων. Τα δείγματα δύο στρωμάτων (*Double-Layers, DLs*) χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη δειγμάτων τριών στρωμάτων, ως ακολούθως, ή χαρακτηρίζονται/μελετώνται και ανεξάρτητα, εφόσον αυτό καθίσταται δυνατό, προκειμένου να εξυπηρετηθούν σκοποί σύγκρισης μεταξύ των δομών και εξαγωγής συμπερασμάτων.

- **Βήμα 3.** Σύνθεση του δεύτερου, εξωτερικού, ημιαγωγικού στρώματος (*outer semiconductive layer*) και δημιουργία δομής τριών στρωμάτων (*three-layered "Sandwich" structure, SDW*):

Ένα επιπλέον λεπτό υμένιο ημιαγωγού αποτίθεται ηλεκτροχημικά επί του οργανικού στρώματος. Στην διεργασία αυτή το πραγματικό υπόστρωμα ανάπτυξης του (Zn,Cd)Se αποτελεί πλέον η δομή DL και όχι το καθαρό τιτάνιο. Επομένως, της απόθεσης προηγείται βολταμετρική μελέτη του εκάστοτε συστήματος, προκειμένου να προσδιοριστούν ενδεχόμενες μεταβολές και ιδιαιτερότητες που προκύπτουν από τον σχηματισμό του ημιαγωγού στην επιφάνεια του οργανικού υμενίου. (Σημ. στην περίπτωση του φερροκενίου -και μόνο- του βήματος 3 προηγείται διατήρηση των DL δειγμάτων εντός κλιβάνου στους 75°C για τουλάχιστον 12 ώρες). Οι γενικές αρχές που ακολουθούνται για την απόθεση των ημιαγωγών είναι αυτές που έχουν δοθεί στην **Ενότητα I**. Ωστόσο, γίνεται ανά περίπτωση προσαρμογή του χρόνου απόθεσης/πάχους του εξωτερικού υμενίου με σκοπό την μεγιστοποίηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης των συστημάτων.



Εικόνα II.1.2. Σχηματισμός υβριδικών δομών δύο (Double-Layered Structure, DL) και τριών (Three-Layered "Sandwich" Structure, SDW) στρωμάτων μέσω συνδυασμού των τεχνικών της ηλεκτροαπόθεσης και περιστροφικής επίστρωσης (spin coating).

II.1.3.2. Συναπόθεση

Πλην της μεθόδου εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων με συνδυασμό των τεχνικών ηλεκτροαπόθεσης και spin coating, για την ανάπτυξη υβριδικών ημιαγωγών επιχειρείται και η σύνθεση σε ένα στάδιο, μέσω ηλεκτροχημικής συναπόθεσης ή ηλεκτροσυναπόθεσης. (electrochemical codeposition/electro-codeposition, ECD). Η προσέγγιση αυτή εγγυάται στην προσθήκη του επιθυμητού οργανικού είδους στο ηλεκτροχημικό λουτρό απόθεσης του εκάστοτε ημιαγωγού με σκοπό την απευθείας ενσωμάτωσή του στο αναπτυσσόμενο κρυσταλλικό πλέγμα κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής σύνθεσης, που έχει ως αποτέλεσμα την ταυτόχρονη ένταξη οργανικού και ανόργανου μέρους σε μία δομή.

Σε ένα γενικό πλαίσιο, κατά την προσθήκη μίας οργανικής ένωσης στο ηλεκτροχημικό λουτρό απόθεσης ενός άλλου υλικού, π.χ. μίας μεταλλικής επικάλυψης ή ενός ημιαγωγίμου υμενίου ή μίας πολυμερικής μεμβράνης, μία σειρά από φαινόμενα και αλληλεπιδράσεις μπορούν να παρατηρηθούν. Ορισμένες εξ αυτών μπορούν να οδηγήσουν στην ενσωμάτωση της οργανικής ένωσης σε μία υβριδική δομή και άλλες στη σημαντική τροποποίηση του μικροπεριβάλλοντος ή/και του μηχανισμού απόθεσης του αρχικού υλικού, με αποτέλεσμα μεταβολή των ιδιοτήτων του. Έτσι, μπορούμε να διακρίνουμε ορισμένες περιπτώσεις ιδιαίτερου ενδιαφέροντος:

- Ταυτόχρονη ηλεκτροκρυστάλλωση, δηλαδή συμμετοχή της οργανικής ένωσης (ή ενδιάμεσων προϊόντων αυτής) σε ηλεκτροδιακές αντιδράσεις με αποτέλεσμα την απόθεση προϊόντων οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια του χρησιμοποιούμενου υποστρώματος.
- Ενσωμάτωση της οργανικής ένωσης στην αναπτυσσόμενη δομή, χωρίς άμεση συμμετοχή της σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις⁷². Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής σύνθεσης ενός υλικού, όπως π.χ. στην περίπτωση απόθεσης ενός λεπτού υμενίου μετάλλου ή ημιαγωγού, μία οργανική ένωση που βρίσκεται στο λουτρό μπορεί να προσροφηθεί στη σχηματιζόμενη επιφάνεια (πιθανώς και να διαχυθεί εντός αυτής π.χ. λόγω ύπαρξης βαθμίδας συγκέντρωσης) και με αυτό τον τρόπο να ενταχθεί στο αναπτυσσόμενο δομικό πλέγμα ενός υλικού-μήτρας. Στη διεργασία αυτή ενδέχεται να συμβάλλουν διάφορες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο υλικών που έχουν ως αποτέλεσμα την φυσική απορρόφηση της οργανικής ένωσης (δυνάμεις van der Waals, υδροφοβικές, π-π αλληλεπιδράσεις κα)⁷³, ενώ είναι, επίσης, δυνατή η πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων μεταξύ των οργανικών ομάδων μίας ένωσης/πρόσθετου και των επιφανειακών ομάδων ενός συντιθέμενου αποθέματος που οδηγούν σε σύνδεση. Η ενσωμάτωση μορίων σε ένα αναπτυσσόμενο κρύσταλλο (ή άλλη δομή π.χ. πολυμερική, άμορφη) μπορεί να είναι αποτέλεσμα φυσικής παγίδευσης και εγκλεισμού τους, εφόσον υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες, δηλαδή το μέγεθος και η δομή των μορίων το επιτρέπει και ο ρυθμός απόθεσης είναι αρκετά γρήγορος ώστε αυτά να εγκλωβίζονται από το υλικό-μήτρα⁷⁴. Η ύπαρξη ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης, στην περίπτωση που το πρόσθετο και η επιφάνεια του ηλεκτροδίου όπου αναπτύσσεται ένα υλικό έχουν αντίθετα φορτία, μπορεί να προωθήσει την ενσωμάτωση της οργανικής ένωσης στην επιφάνεια του αποθέματος. Αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσαρμογή οργανικών ενώσεων σε υβριδικά συστήματα όταν δεν δύνανται να υποστούν άμεση ηλεκτροχημική απόθεση ή δεν μπορούν να εφαρμοστούν οι κατάλληλες συνθήκες για αυτό, ταυτόχρονα με την απόθεση ενός άλλου επιθυμητού υλικού. Τέλος, μία προσροφημένη ουσία ενδέχεται, εν συνεχεία, να εκροφηθεί, προκαλώντας τη δημιουργία ατελειών εντός μίας (κρυσταλλικής) δομής.
- Συμμετοχή της οργανικής ένωσης στο μηχανισμό και στην κινητική της απόθεσης π.χ. μέσω συμπλοκοποίησης με ένα ή περισσότερα εκ των ηλεκτροχημικά ενεργών ειδών^{75,76} (π.χ. με μεταλλικά ιόντα, όπως στην περίπτωση των κιτρικών ιόντων που δόθηκε στην §I.3.3.3.1) ή μέσω πρόκλησης μεταβολών στο pH⁷⁷.

- Άλλες αλληλεπιδράσεις. Ανάλογα με την φύση των εμπλεκόμενων ενώσεων, αλληλεπιδράσεις όπως αυτές που προαναφέρθηκαν (ηλεκτροστατικές, φυσικές, χημικές) μπορούν, επίσης, να αναπτυχθούν μεταξύ οργανικού προσθέτου και υποστρώματος με συνέπειες στην ανάπτυξη του υλικού. Μία οργανική ένωση μπορεί να δρα ως επιφανειοδραστική ουσία και να αυξάνει ή να μειώνει την επιφάνεια επαφής ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου, να διευκολύνει ή να παρεμποδίζει την μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρενεργών ειδών ^{73,76,78}. Ακόμη, μπορεί να συσσωρευτεί στην ενεργή επιφάνεια ή/και να σχηματίζει αυτοσυναρμολογούμενες δομές, όπως μικύλλια, που να λειτουργήσουν ως πρότυπα και πυρήνες ανάπτυξης του ετέρου υλικού γύρω τους ^{79,80}. Η προσρόφηση ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (είτε αυτά είναι ιόντα, είτε μόρια), ενδέχεται να έχει επίδραση στο δυναμικό της στιβάδας Helmholtz, δεδομένου ότι αυτό σχετίζεται στενά με την κατανομή φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, μεταβάλλοντας το ρυθμό των αντιδράσεων ⁷⁶. Μέσω τέτοιων αλληλεπιδράσεων ενδεχομένως να προωθηθεί η ανάπτυξη συγκεκριμένων κρυσταλλικών δομών και προσανατολισμών και να επηρεαστούν παράμετροι όπως το μέγεθος των κόκκων, η πρόσφυση και η δομική ακεραιότητα του τελικού υλικού. Ταυτόχρονα, ένα οργανικό πρόσθετο είναι πιθανό να προωθήσει ή να καταστέλλει/παρεμποδίζει την πραγματοποίηση αντιδράσεων, κύριων ή παράπλευρων -όπως η αναγωγή του υδρογόνου- και την δημιουργία ανεπιθύμητων φάσεων, κρυσταλλικών ατελειών και πόρων ^{73,76}. Εν κατακλείδι, είναι δυνατό, μέσω διάφορων μηχανισμών, η παρουσία μίας οργανικής ένωσης να επηρεάσει άμεσα (θετικά ή αρνητικά) τόσο το ρυθμό απόθεσης, όσο και την ποιότητα και τη σύσταση των λαμβανόμενων υμενίων ^{77,78,81,82}. Παρότι η χρήση οργανικών αντιδραστηρίων στην ηλεκτροαπόθεση είναι μία κοινή πρακτική πολλών ετών, η δράση τους συνηθίζεται να ερμηνεύεται και να γίνεται γενικά κατανοητή από την άποψη της προσρόφησης τους στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενώ ο ακριβής τρόπος με τον οποίο μικρές ποσότητες οργανικών ιοντικών και μοριακών ειδών επηρεάζουν κάθε φορά το απόθεμα παραμένει σε μεγάλο βαθμό ασαφές, ακόμα και στη σχετικά απλή περίπτωση της απόθεσης ενός μετάλλου από τα πρόδρομα ιόντα του ^{73,81,83}.

Εν γένει, οι πιθανές αλληλεπιδράσεις και διεργασίες είναι πάρα πολλές, δεδομένου ότι εξαρτώνται από την ιδιαίτερη φύση των συμμετεχόντων ειδών και τις εφαρμοζόμενες παρασκευαστικές συνθήκες. Σε κάθε περίπτωση, η ενσωμάτωση οργανικών ενώσεων σε μία ανόργανη δομή πολλές φορές έχει ως αποτέλεσμα να τροποποιηθούν οι ιδιότητες του προκύπτοντος υλικού, με βελτίωση των μηχανικών, χημικών και φωτοηλεκτρικών χαρακτηριστικών του, όπως καταδεικνύεται και από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Οι οργανικές ενώσεις έχουν την ικανότητα να εισάγουν φορείς φορτίου και να μεταβάλλουν το ενεργειακό διάκενο των ημιαγωγών, να επηρεάσουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα και τις οπτικές ιδιότητές τους (π.χ. απορρόφηση) και να καθορίσουν την μορφολογία, την κρυσταλλικότητα και τη μικροδομή τους.

Σε ένα ενδιαφέρον παράδειγμα, μέσω συναπόθεσης έχουν παρασκευαστεί υβρίδια ZnO/χρωστικής για DSSCs με προσθήκη διαφόρων υδατοδιαλυτών φωτοευαίσθητων ενώσεων [ηωσίνη Υ, μπλε της τετραβρωμοφαινόλης, φωσφορική ριβοφλαβίνη, Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ κα] κατά τη διάρκεια της καθοδικής απόθεσης του ημιαγωγού ⁸⁴. Η καθοδική ηλεκτροαπόθεση νανοσύνθετων υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου/χιτοζάνης έχει, επίσης, διερευνηθεί με πιθανή εφαρμογή σε ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες ⁸⁵. Πιο πρόσφατα, μέσω συναπόθεσης, έχουν συντεθεί και περισσότερο εξευγενισμένες δομές με αξιόλογη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά, όπως υβριδικοί νανοσωλήνες TiO₂ (TNT) της μορφής TNT-GR-Co(OH)₂ μέσω συναπόθεσης γραφενίου και άλατος κοβαλτίου με υψηλή θερμική σταθερότητα, αυξημένη ικανότητα απορρόφησης ορατού φωτός και εξαιρετική φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά, ιδιότητες χρήσιμες για εφαρμογές για φωτοηλεκτροχημικής διάσπασης νερού ⁸⁶. Η βελτίωση αναφέρεται ότι σχετίζεται κυρίως με την ικανότητα συλλογής του γραφενίου στο ορατό φως και την συνεργιστική επίδραση

των εμπλεκόμενων υλικών στον ανασυνδυασμό των φωτοεπαγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών⁸⁶. Επιπλέον, έχουν παρασκευαστεί ομοιογενείς υβριδικές οργανικές-ανόργανες συστοιχίες νανοσυρμάτων CdS/πολυ(ρ-φαινυλενοβινυλενίου) (PPV) μέσω ηλεκτροχημικής συναπόθεσης υποβοηθούμενης μέσω εκμαγείου (template-assisted) με αξιοσημείωτα βελτιωμένη φωτοηλεκτρική απόκριση για κατασκευή πράσινων φωτοανιχνευτών υψηλής ευαισθησίας και ταχύτητας⁸⁷.

Προς διευκόλυνση, στον ακόλουθο **Πίνακα II.1.1** συγκεντρώνονται βασικά δεδομένα (συνθετικές παράμετροι, ενεργειακό διάκενο, συντελεστές φωτοβολταϊκής απόδοσης και πλήρωσης, γραμμομοριακά κλάσματα x και y) για τα πλέον χαρακτηριστικά υβριδικά (ανόργανα-οργανικά) δείγματα που συντέθηκαν και μελετήθηκαν στα πλαίσια της διατριβής και παρουσιάζονται αναλυτικά στα ακόλουθα **Κεφάλαια II.2** και **II.3**.

Πίνακας II.1.1. Συγκεντρωτικός πίνακας βασικών δεδομένων των παρουσιαζόμενων υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) δειγμάτων ημιαγωγών της γενικής μορφής (Zn,Cd)Se με φερροκένιο (Fc), νικελοκένιο (Nc), χρωμοκένιο (Cc), χλωροφύλλη α (ChIα), χλωροφύλλη β (ChIβ), β-καροτένιο, χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου (CCN) και ανθοκυανίνες (ANCs). Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει pH 2.2, θερμοκρασία 85 °C, WE r.r. 500 rpm. OE: Οργανική Ένωση, SL: Single-Layer (μονόστρωμα), DL: Double-Layered (δύο στρωμάτων), SDW: "Sandwich"/Three-Layered (τύπου "σάντουιτς"/τριών στρωμάτων), IRS: Inorganic Reference Sample (ανόργανο δείγμα αναφοράς παρασκευασμένο σε όμοιες συνθήκες, βλ. Ενότητα I), ECD: Electro-CoDeposition (ηλεκτρο-συναπόθεση), MLD: Mylti-Layer Deposition (εναπόθεση πολλαπλών στρωμάτων), Tol: Toluene (τολουόλιο), Hex: Hexane (εξάνιο), THF: Tetrahydrofuran (τετραϋδροφουράνιο), Ace: acetone (ακετόνη).

I.D.	Ημ/γός	OE	m ή C ή % w/v OE	Μέθοδος	Τύπος	[ZnSO ₄] (M)	[CdSO ₄] (M)	[H ₂ SeO ₃] (M)	V _{απόθεσης} (V vs.SSE)	h ₁ /h ₂ (μm)	x	E _g (eV)	η (%)	Δη (vs.IRS)	FF
II.1	CdSe	Fc	10 mg	MLD	SDW	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	3.9/0.75	-	1.66/2.43	1.86	+235%	0.317
II.2	CdSe	Nc	0.8 mg	MLD	SDW	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	4.1/0.82	-	1.66	1.17	+110%	0.359
II.3	CdSe	Cc	0.8 mg	MLD	SDW	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	3.6//0.85	-	1.69/2.26	1.28	+130%	0.286
II.4	ZnCdSe	Fc	10 mg	MLD	SDW	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	2.8-3.5/ 0.83-1.02	0.20	1.72/2.11	0.657	+79%	0.415
II.5	ZnCdSe	Fc	10 mg	MLD	SDW	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.25	2.6-3.2/ 1.14-1.41	0.27	1.93	0.613	+73%	0.360
II.6	ZnCdSe	Nc	0.8 mg	MLD	SDW	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	2.8-3.4/ 0.78-0.97	0.30	1.77	0.432	+17%	0.385
II.7	ZnCdSe	Nc	0.8 mg	MLD	SDW	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.25	2.9-3.6/ 0.57-0.70	0.32	1.90	0.357	-	0.404
II.8	ZnCdSe	Cc	0.8 mg	MLD	SDW	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	3.6-4.5/ 0.45-0.55	0.18	1.75/2.07	0.621	+69%	0.311
II.9	ZnCdSe	Cc	0.8 mg	MLD	SDW	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.25	3.1-3.9/ 0.47-0.58	0.25	1.79/2.17	0.516	+45%	0.343
II.10	CdSe & ZnCdSe	Fc	10 mg	MLD	SDW	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	3.6	0.18	1.63	0.276	-11.0%	0.337
						0.2	0.1x10 ⁻³	0.1x10 ⁻³	-1.10	1.2-1.5					
II.11	CdSe & ZnCdSe	Fc	10 mg	MLD	SDW	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	3.7	0.15	1.62/2.01	0.541	+34.2%	0.379
						0.2	0.25x10 ⁻³	0.25x10 ⁻³	-1.10	1.4-1.7					
II.12	CdSe & ZnCdSe	Fc	10 mg	MLD	SDW	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	4.3	0.06	1.62/1.93	0.674	+58.6%	0.351
						0.2	0.50x10 ⁻³	0.50x10 ⁻³	-1.10	1.4-1.8					
II.13	ZnCdSe	Na ₂ C ₂ O ₄	2 mM	ECD	SL	0.2	0.1x10 ⁻³	0.1x10 ⁻³	-1.10	1.5-1.9	0.19	1.79	0.302	-8.32%	0.326
II.14	CdSe & ZnCdSe	Fc/Na ₂ C ₂ O ₄	10 mg/2mM	MLD/ ECD	SDW	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	2.2	0.17	1.68/2.01	0.349	+12.5%	0.319
						0.2	0.1x10 ⁻³	0.1x10 ⁻³	-1.10	1.1-1.4					

(Πίνακας II.1.1 συνέχεια)

II.15	ZnCdSe	Na ₂ C ₂ O ₄	2 mM	ECD	SL	0.2	0.25x10 ⁻³	0.25x10 ⁻³	-1.10	2.2-2.7	0.16	1.73/2.07	0.539	+33.7%	0.323
II.16	CdSe & ZnCdSe	Fc	10 mg/ 2mM	MLD	SDW	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	2.1	0.07	1.69/2.66	0.779	+93.3%	0.365
						0.2	0.25x10 ⁻³	0.25x10 ⁻³	-1.10	1.4-1.7					
II.17	ZnCdSe	Na ₂ C ₂ O ₄	2 mM	ECD	SL	0.2	0.5x10 ⁻³	0.5x10 ⁻³	-1.10	2.4-3.0	0.14	1.65/2.08	0.703	+65.4%	0.361
II.18	CdSe & ZnCdSe	Fc	10 mg/ 2mM	MLD	SDW	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	2.2	0.06	1.68/2.47	1.96	+361%	0.345
						0.2	0.5x10 ⁻³	0.5x10 ⁻³	-1.10	2.0-2.4					
II.19	CdSe	Fc	1.0 mM	ECD	SL	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	4.1	-	1.72	0.664	+19.4%	0.349
II.20	CdSe	Nc	4.0 mg/100 mL	ECD	SL	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	2.7	-	1.82	0.186	-66.5%	0.289
II.21	CdSe	Cc	4.0 mg/100 mL	ECD	SL	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	3.2	-	1.73/2.33	1.33	+139%	0.298
II.22	ZnCdSe	Fc	1.0 mM	ECD	SL	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	2.0-2.4	-	1.95	0.421	+14.4%	0.390
II.23	ZnCdSe	Nc	4.0 mg/100 mL	ECD	SL	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	2.1-2.6	-	1.98	0.231	-37.2%	0.312
II.24	ZnCdSe	Cc	4.0 mg/100 mL	ECD	SL	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	2.8-3.5	0.19	1.86	0.842	+129%	0.321
II.25	CdSe	ChI _a	0.8 mg	MLD	DL	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	3.9	-	1.66/1.89	0.390	-29.9%	0.374
II.26	CdSe	ChI _a	0.8 mg	MLD	SDW	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	3.1/0.69	-	1.66/1.89	0.950	+70.9%	0.304
II.27	CdSe	Crt	1.0 mg	MLD	DL	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	3.7	-	1.67/2.42	0.608	+9.35%	0.337
II.28	CdSe	Crt	1.0 mg	MLD	SDW	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	4.2/0.38	-	1.67/2.40	1.67	+200%	0.401
II.29	ZnCdSe	ChI _a	0.8 mg	MLD	DL	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	3.0-3.7	0.31	1.89	0.185	-49.5%	0.402
II.30	ZnCdSe	ChI _a	0.8 mg	MLD	SDW	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	2.2-2.7/ 0.53-0.66	0.30	1.83/1.89	1.12	+205%	0.367
II.31	ZnCdSe	Crt	1.0 mg	MLD	DL	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	3.1-3.8	0.29	1.82/2.54	0.387	+5.16%	0.404
II.32	ZnCdSe	Crt	1.0 mg	MLD	SDW	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	2.4-3.0/ 0.74-0.91	0.25	1.82/2.58	2.07	+463%	0.336
II.33	CdSe	ChI _a	0.05 mM	ECD	SL	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	3.6	-	1.66/ 1.77/1.88	0.509	-8.45%	0.336
II.34	ZnCdSe	ChI _a	0.05 mM	ECD	SL	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	1.9-2.4	0.25	1.78/1.88	0.686	+86.4%	0.353
II.35	CdSe	CCN	2.0 mM	ECD	SL	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	3.9	-	1.73/1.61	3.04	+447%	0.394
II.36	ZnCdSe	CCN	2.0 mM	ECD	SL	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	2.6-3.2	0.31	1.94/1.98	1.05	+185%	0.366
II.37	CdSe	ANCs	1.0 mM	ECD	SL	-	0.2	2x10 ⁻³	-1.00	4.2	-	1.67/1.99	1.14	+105%	0.298
II.38	ZnCdSe	ANCs	1.0 mM	ECD	SL	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.20	3.1-3.8	0.20	1.88	1.20	+226%	0.465
II.39	ZnCdSe	ANCs	1.0 mM	ECD	SL	0.2	0.2x10 ⁻³	0.2x10 ⁻³	-1.25	3.1-3.8	0.24	1.99	0.855	+141%	0.378

II.1.4. Βιβλιογραφία κεφαλαίου

1. Gu H, Liu C, Zhu J, et al. Introducing advanced composites and hybrid materials. *Adv Compos Hybrid Mater*. 2018;1(1):1-5. doi:10.1007/s42114-017-0017-y
2. Ajayan PM, Schadler LS, Braun PV. *Functional Hybrid Materials*. (Gómez-Romero P, Sanchez C, eds.). Wiley-VCH; 2003. doi:10.1002/3527602372
3. Vargas-Bernal R. Introductory Chapter: Hybrid Nanomaterials. In: *Hybrid Nanomaterials - Flexible Electronics Materials*. IntechOpen; 2020. doi:10.5772/intechopen.92012
4. Mobin R, Rangrez TA, Chisti HTN, Inamuddin, Rezakazemi M. Organic-Inorganic Hybrid Materials and Their Applications. In: Jafar Mazumder M, Sheardown H, Al-Ahmed A, eds. *Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. Springer; 2019:1135-1156. doi:10.1007/978-3-319-95987-0_33
5. Fahmi A, Pietsch T, Mendoza C, Cheval N. Functional hybrid materials. *Materials Today*. 2009;12(5):44-50. doi:10.1016/S1369-7021(09)70159-2
6. Lebeau B, Innocenzi P. Hybrid materials for optics and photonics. *Chem Soc Rev*. 2011;40(2):886. doi:10.1039/c0cs00106f
7. Gomez-Romero P. Hybrid Organic-Inorganic Materials—In Search of Synergic Activity. *Advanced Materials*. 2001;13(3):163-174. doi:10.1002/1521-4095(200102)13:3<163::AID-ADMA163>3.0.CO;2-U
8. Saleh TA. Synthesis of hybrid materials: methods and classification. In: *Polymer Hybrid Materials and Nanocomposites*. Elsevier; 2021:177-212. doi:10.1016/B978-0-12-813294-4.00002-9
9. Saleh TA. Hybrid materials: fundamentals and classifications. In: *Polymer Hybrid Materials and Nanocomposites*. Elsevier; 2021:147-176. doi:10.1016/B978-0-12-813294-4.00001-7
10. Saveleva MS, Eftekhari K, Abalymov A, et al. Hierarchy of Hybrid Materials—The Place of Inorganics-in-Organics in it, Their Composition and Applications. *Front Chem*. 2019;7(APR). doi:10.3389/fchem.2019.00179
11. Mayer T, Weiler U, Mankel E, et al. Organic-inorganic hybrid composites for photovoltaics: Organic guest molecules embedded in $\mu\text{-Si}$ and ZnSe host matrices. *Renew Energy*. 2008;33(2):262-266. doi:10.1016/j.renene.2007.05.037
12. Rejab MRBM, Hamdan MHBM, Quanjin M, Siregar JP, Bachtiar D, Muchlis Y. Historical Development of Hybrid Materials. In: *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. Vol 1-5. Elsevier; 2020:445-455. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.10546-6
13. Nanko M. Definitions and Categories of Hybrid Materials. *Adv in Tech of Mat and Mat Proc J*. 2009;11(1):1-8. doi:10.2240/azojomo0288
14. Aksit M, Altstädt V. Hybrid Materials-Historical Perspective and Current Trends. *OJ Rev & Res*. 2020;2(3):1-17. doi:10.31031/COJRR.2020.02.000539
15. Xu X, Sun L, Shen K, Zhang S. Organic and hybrid organic-inorganic flexible optoelectronics: Recent advances and perspectives. *Synth Met*. 2019;256. doi:10.1016/j.synthmet.2019.116137
16. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed. (the "Gold Book")*. Online Version (2019-) Created by Chalk SJ. (McNaught AD, Wilkinson A, eds.). Blackwell Scientific Publications; 1997. doi:10.1351/goldbook
17. Alemán J V., Chadwick A V., He J, et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure and Applied Chemistry*. 2007;79(10):1801-1829. doi:10.1351/pac200779101801
18. Faustini M, Nicole L, Ruiz-Hitzky E, Sanchez C. History of Organic-Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Adv Funct Mater*. 2018;28(27):1704158. doi:10.1002/adfm.201704158
19. Wang X, Song W, Liu B, et al. High-Performance Organic-Inorganic Hybrid Photodetectors Based on P3HT:CdSe Nanowire Heterojunctions on Rigid and Flexible Substrates. *Adv Funct Mater*. 2013;23(9):1202-1209. doi:10.1002/adfm.201201786
20. Otero M, Dittrich T, Rappich J, et al. Photoinduced charge separation in organic-inorganic hybrid system: C60-containing electropolymer / CdSe-quantum dots. *Electrochim Acta*. 2015;173:316-322. doi:10.1016/j.electacta.2015.05.029
21. Liu R. Hybrid organic/inorganic nanocomposites for photovoltaic cells. *Materials*. 2014;7(4):2747-2771. doi:10.3390/ma7042747
22. Tan F, Qu S, Wang L, Jiang Q, Zhang W, Wang Z. Core/shell-shaped CdSe/PbS nanotetrapods for efficient organic-inorganic hybrid solar cells. *J Mater Chem A Mater*. 2014;2(35):14502-14510. doi:10.1039/c4ta02469a
23. Sharma SN, Kumar U, Vats T, et al. Hybrid organic-inorganic (MEH-PPV/P3HT:CdSe) nanocomposites: linking film morphology to photostability. *EPJ Appl Phys*. 2010;50(2):20602. doi:10.1051/epjap/2010041
24. Mohammed KA, Alebadi SN, Ziadan KM, AL-Kabbi AS, Alrubaie AJ, Hussein HM. Organic-inorganic hybrid material: synthesis, characterization for solar cell application. *J Ovonic Res*. 2022;18(1):75-82. doi:10.15251/JOR.2022.181.75

25. Mohammed KA, Ziadan KM, AL-Kabbi AS, Zbibah RS, Alrubaie AJ. Conducting Polymer/CdSe Hybrid as Bulk Heterojunction Solar Cell. *Acta Phys Pol A*. 2022;141(3):198-203. doi:10.12693/APhysPolA.141.198
26. Pepe Y, Akkoyun S, Bozkurt B, Karatay A, Ates A, Elmali A. Investigation of the wavelength dependent nonlinear absorption mechanisms of polyvinylpyrrolidone and cadmium selenide hybrid nanofibers. *Opt Laser Technol*. 2023;164:109497. doi:10.1016/j.optlastec.2023.109497
27. Milliron DJ, Gur I, Alivisatos AP. Hybrid Organic–Nanocrystal Solar Cells. *MRS Bull*. 2005;30(1):41-44. doi:10.1557/mrs2005.8
28. Mohammed KA, Ziadan KM, AL-Kabbi AS, Zabibah RS, Alrubaie AJ. Novel Metal Chalcogenide–Conducting Polymer Hybrid Material for Electronic Memory Devices. *Int J Nanosci*. 2021;20(06). doi:10.1142/S0219581X21500599
29. Upadhyay DC, Upadhyay RK, Jit S. PCDTBT:PCBM:CdSe Tetrapod Shaped Nanocrystals Hybrid Nanocomposites Based UV-Visible Photodetectors. *Photon Technol Lett*. 2021;33(14):691-694. doi:10.1109/LPT.2021.3088219
30. Ichikawa Y, Tanaka K, Nakagawa K, et al. High-Gain Ultraviolet Avalanche Photodiodes Using a ZnSe-Based Organic–Inorganic Hybrid Structure. *J Electron Mater*. 2020;49(8):4589-4593. doi:10.1007/s11664-020-07970-w
31. Abe T, Inoue R, Fujimoto T, et al. Development of ZnSe-based organic–inorganic hybrid UV-APDs array. *Phys Status Solidi B*. 2016;13(7-9):677-682. doi:10.1002/pssc.201510273
32. Ren W, Tan Q, Wang Q, Liu Y. Hybrid organolead halide perovskite microwire arrays/single CdSe nanobelt for a high-performance photodetector. *J Chem Eng*. 2021;406:126779. doi:10.1016/j.cej.2020.126779
33. Mayer T, Weiler U, Mankel E, Jaegermann W. Bulk Sensitization of Inorganic Semiconductors with Organic Guest Molecules: Zinc Phthalocyanines Embedded in μ -Si and ZnSe Host Matrices. In: *2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*. IEEE; 2006:190-193. doi:10.1109/WCPEC.2006.279414
34. El-Sayed A, Mahdy IA, Ibraheem F, Mahmoud EA, Ortega JE, Rogero C. Harvesting multiple optical energies using ZnPc/CdS-QDs hybrid organic/inorganic semiconductors. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2020;31(15):12735-12742. doi:10.1007/s10854-020-03825-6
35. Kumar K, Liu Q, Hiller J, et al. Fast, Infrared-Active Optical Transistors Based on Dye-Sensitized CdSe Nanocrystals. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019;11(51):48271-48280. doi:10.1021/acsami.9b18236
36. Vitukhnovsky AG, Lebedev VS, Selyukov AS, Vashchenko AA, Vasiliev RB, Sokolikova MS. Electroluminescence from colloidal semiconductor CdSe nanoplatelets in hybrid organic–inorganic light emitting diode. *Chem Phys Lett*. 2015;619:185-188. doi:10.1016/j.cplett.2014.12.002
37. Divyasree MC, Shiju E, Dijo P, Chandrasekharan K. ZnSe-BODIPY hybrid system for nonlinear optical switching applications. *Mater Chem Phys*. 2019;232:311-318. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.04.045
38. Li X, Mei F, Zhang J, Dai K, Liang C. Noble-metal-free NiS decorated organic-inorganic hybrid $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ -diethylenetriamine solid solution for hydrogen evolution. *Appl Surf Sci*. 2020;507. doi:10.1016/j.apsusc.2019.145213
39. Hu T, Li Z, Lu L, et al. Inorganic-organic CdSe-diethylenetriamine nanobelts for enhanced visible photocatalytic hydrogen evolution. *J Colloid Interface Sci*. 2019;555:166-173. doi:10.1016/j.jcis.2019.07.087
40. Mei F, Zhang J, Dai K, Zhu G, Liang C. A Z-scheme Bi₂MoO₆/CdSe-diethylenetriamine heterojunction for enhancing photocatalytic hydrogen production activity under visible light. *Dalton Transactions*. 2019;48(3):1067-1074. doi:10.1039/c8dt04578j
41. Huo Y, Zhang J, Dai K, Liang C. Amine-Modified S-Scheme Porous g-C₃N₄/CdSe–Diethylenetriamine Composite with Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Activity. *ACS Appl Energy Mater*. 2021;4(1):956-968. doi:10.1021/acsaem.0c02896
42. Li X, Zhang J, Huo Y, Dai K, Li S, Chen S. Two-dimensional sulfur- and chlorine-codoped g-C₃N₄/CdSe-amine heterostructures nanocomposite with effective interfacial charge transfer and mechanism insight. *Appl Catal B*. 2021;280. doi:10.1016/j.apcatb.2020.119452
43. Yao W, Yu SH, Huang XY, et al. Nanocrystals of an Inorganic–Organic Hybrid Semiconductor: Formation of Uniform Nanobelts of [ZnSe](Diethylenetriamine)_{0.5} in a Ternary Solution. *Adv Mater*. 2005;17(23):2799-2802. doi:10.1002/adma.200501343
44. Bigdeli Tabar M, Azimi H, Yousefi R. The Se role as a mediator to enhance the photocatalytic performance of the ZnSe/g-C₃N₄ nanocomposites. *Appl Surf Sci*. 2023;622:156912. doi:10.1016/j.apsusc.2023.156912
45. Nazzal A, Fu H. Organic-inorganic hybrid semiconductor ZnSe (C₂H₈N₂)_{1/2} under hydrostatic pressure. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 2005;72(7). doi:10.1103/PhysRevB.72.075202
46. Patil RP, Mahadik MA, Chae WS, Jang JS. Understanding systematic growth mechanism of porous Zn_{1-x}Cd_xSe/TiO₂ nanorod heterojunction from ZnSe(en)_{0.5}/TiO₂ photoanodes for bias-free solar hydrogen evolution. *J Colloid Interface Sci*. 2023;644:246-255. doi:10.1016/j.jcis.2023.04.054
47. Huang X, Li J. [ZnSe(dbn)_{1/2}] and [ZnSe(hda)_{1/2}]: Two new members of inorganic-organic hybrid semiconductor nanocomposites exhibiting a strong quantum confinement effect. In: *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. Vol 728. Materials Research Society; 2002:17-22. doi:10.1557/proc-728-s1.7

48. Yan M, Collins SM, Midgley PA, Feldblyum JI. Factors Governing the Chemical Stability of Shear-Exfoliated ZnSe(alkylamine) II–VI Layered Hybrids. *Chem Mater*. 2020;32(6):2379-2388. doi:10.1021/acs.chemmater.9b04800
49. Luberdá-Durnás K, Sanz-Camacho P, González-Guillén A, Mucha D, Bielańska E, Łasocha W. Characterisation of organic-inorganic hybrid materials of the types Zn Cd Se(1,3-diaminopropane)1/2 and ZnS Se (1,3-diaminopropane)1/2. *Mater Res Bull*. 2018;100:18-25. doi:10.1016/j.materresbull.2017.11.055
50. Chen YC, Liu TC, Hsu YJ. ZnSe-0.5N₂H₄ Hybrid Nanostructures: A Promising Alternative Photocatalyst for Solar Conversion. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015;7(3):1616-1623. doi:10.1021/am507085u
51. Liu L, Song H, Fan L, et al. Inorganic-organic hybrid semiconductor nanomaterials: (ZnSe)(N₂H₄)_x(C₅H₅N)_y. *Mater Res Bull*. 2009;44(6):1385-1391. doi:10.1016/j.materresbull.2008.11.023
52. Guzmán E, Rubio RG, Ortega F. A closer physico-chemical look to the Layer-by-Layer electrostatic self-assembly of polyelectrolyte multilayers. *Adv Colloid Interface Sci*. 2020;282:102197. doi:10.1016/j.cis.2020.102197
53. Lipton J, Weng GM, Röhr JA, Wang H, Taylor AD. Layer-by-Layer Assembly of Two-Dimensional Materials: Meticulous Control on the Nanoscale. *Matter*. 2020;2(5):1148-1165. doi:10.1016/j.matt.2020.03.012
54. Xiao FX, Pagliaro M, Xu YJ, Liu B. Layer-by-layer assembly of versatile nanoarchitectures with diverse dimensionality: a new perspective for rational construction of multilayer assemblies. *Chem Soc Rev*. 2016;45(11):3088-3121. doi:10.1039/C5CS00781J
55. Kulandaivalu S, Sulaiman Y. Recent Advances in Layer-by-Layer Assembled Conducting Polymer Based Composites for Supercapacitors. *Energies (Basel)*. 2019;12(11):2107. doi:10.3390/en12112107
56. Socol M, Preda N. Hybrid Nanocomposite Thin Films for Photovoltaic Applications: A Review. *Nanomater*. 2021;11(5):1117. doi:10.3390/nano11051117
57. Zang C, Xu M, Zhang L, Liu S, Xie W. Organic-inorganic hybrid thin film light-emitting devices: interfacial engineering and device physics. *J Mater Chem C Mater*. 2021;9(5):1484-1519. doi:10.1039/D0TC05059H
58. Philip A, Ghiyasi R, Karppinen M. Photoactive Thin-Film Structures of Curcumin, TiO₂ and ZnO. *Molecules*. 2021;26(11):3214. doi:10.3390/molecules26113214
59. Kotov NA, Liz-Marzán LM. Organization of Layer-By-Layer Assembled Nanocomposites. In: *Nano Mater*. Springer US; 2004:273-301. doi:10.1007/0-306-48108-1_13
60. Kudaibergenov S, Tatykhanova G, Bakranov N, Tursunova R. Layer-by-Layer Thin Films and Coatings Containing Metal Nanoparticles in Catalysis. In: *Thin Film Processes - Artifacts on Surface Phenomena and Technological Facets*. InTech; 2017. doi:10.5772/67215
61. Zhao S, Caruso F, Dähne L, et al. The Future of Layer-by-Layer Assembly: A Tribute to ACS Nano Associate Editor Helmuth Möhwald. *ACS Nano*. 2019;13(6):6151-6169. doi:10.1021/acs.nano.9b03326
62. de Lima LF, Pereira EA, Ferreira M. Electrochemical sensor for propylparaben using hybrid Layer-by-Layer films composed of gold nanoparticles, poly(ethylene imine) and nickel(II) phthalocyanine tetrasulfonate. *Sens Actuators B Chem*. 2020;310:127893. doi:10.1016/j.snb.2020.127893
63. Wågberg L, Erlandsson J. The Use of Layer-by-Layer Self-Assembly and Nanocellulose to Prepare Advanced Functional Materials. *Adv Mater*. 2021;33(28):2001474. doi:10.1002/adma.202001474
64. Lipton J, Weng GM, Röhr JA, Wang H, Taylor AD. Layer-by-Layer Assembly of Two-Dimensional Materials: Meticulous Control on the Nanoscale. *Matter*. 2020;2(5):1148-1165. doi:10.1016/j.matt.2020.03.012
65. Ariga K, Ahn E, Park M, Kim B. Layer-by-Layer Assembly: Recent Progress from Layered Assemblies to Layered Nanoarchitectonics. *Chem Asian J*. 2019;14(15):2553-2566. doi:10.1002/asia.201900627
66. Abu-Thabit NY, Makhlof ASH. Fundamental of smart coatings and thin films: synthesis, deposition methods, and industrial applications. In: *Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications*. Elsevier; 2020:3-35. doi:10.1016/B978-0-12-849870-5.00001-X
67. Varghese J, Vinodkumar R. Effect of CuO on the photoluminescence quenching and photocatalytic activity of ZnO multilayered thin films prepared by sol-gel spin coating technique. *Mater Res Express*. 2019;6(10):106405. doi:10.1088/2053-1591/ab3596
68. Sabah FA, Razak IA, Kabaa EA, Zaini MF, Omar AF. Characterization of hybrid organic/inorganic semiconductor materials for potential light emitting applications. *Opt Mater (Amst)*. 2020;107:110117. doi:10.1016/j.optmat.2020.110117
69. Srivastava A, Tripathi M, Awasthi K, Banerjee S, eds. Methods of Thin Film Deposition. In: *Materials Science: A Field of Diverse Industrial Applications*. Bentham Science Publishers; 2023:11-19. doi:10.2174/97898150512471230101
70. Sharma D, Gaikwad P, Choudhury S, Betty CA. Chalcogenide thin film multilayer structure for solar cell applications. *Vacuum*. 2019;159:141-143. doi:10.1016/j.vacuum.2018.10.034
71. Kim Y, Woo WJ, Kim D, et al. Atomic-Layer-Deposition-Based 2D Transition Metal Chalcogenides: Synthesis, Modulation, and Applications. *Adv Mater*. 2021;33(47). doi:10.1002/adma.202005907

72. Mitzithra C, Chountoulesi E, Hamilakis S, Kordatos K, Kollia C, Loizos Z. Development of new CdTe based hybrid semiconducting layers produced in one step by electro-codeposition. *Semicond.* 2013;47(10):1303-1307. doi:10.1134/S1063782613100229
73. Zavarine IS, Khaselev O, Zhang Y. Spectroelectrochemical Study of the Effect of Organic Additives on the Electrodeposition of Tin. *J Electrochem Soc.* 2003;150(4):C202. doi:10.1149/1.1554724
74. Elboughdiri N. Electrolytic Co-Deposition Mechanisms, Texture Layers, and Residual Stresses in Nanocomposite Coatings Processes: A Review. *Adv Chem Engineer Sci.* 2023;13(02):79-92. doi:10.4236/aces.2023.132007
75. Ding L, Chen C, Li Q, et al. Effects of four carboxyl-containing additives on imitation gold electroplating Cu-Zn-Sn alloys in an HEDP system. Published online 2020. doi:10.20944/preprints202007.0276.v1
76. Franklin TC. Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes. *Surf Coat Technol.* 1987;30(4):415-428. doi:10.1016/0257-8972(87)90133-2
77. Riemer S, Sun M, Tabakovic I. Role of p-Hydroxybenzhydrazide Additive in Electrodeposition of Thin NiP Film Used as a Nonmagnetic Spacer in Laminated (CoFe/NiP) Nano Structures. *J Electrochem Soc.* 2016;163(6):D239-D246. doi:10.1149/2.0461606jes
78. Zangari G. Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology. *Coatings.* 2015;5(2):195-218. doi:10.3390/coatings5020195
79. Michaelis E, Wöhrle D, Rathousky J, Wark M. Electrodeposition of porous zinc oxide electrodes in the presence of sodium laurylsulfate. *Thin Solid Films.* 2006;497(1-2):163-169. doi:10.1016/j.tsf.2005.10.072
80. Herman DJ, Goldberger JE, Chao S, Martin DT, Stupp SI. Orienting periodic organic-inorganic nanoscale domains through one-step electrodeposition. *ACS Nano.* 2011;5(1):565-573. doi:10.1021/nn102697r
81. Schmitz EPS, Quinaia SP, Garcia JR, de Andrade CK, Lopes MC. Influence of Commercial Organic Additives on the Nickel Electroplating. *Int J Electrochem Sci.* 2016;11(2):983-997. doi:10.1016/S1452-3981(23)15899-8
82. Sun Z, He G, Zhao Z, He X, Zhao H. Research Progress of Electroplated Micropore for Interconnection Technology. *J Phys Conf Ser.* 2023;2430(1):012011. doi:10.1088/1742-6596/2430/1/012011
83. Zeng TW, Yen SC. Effects of Additives in an Electrodeposition Bath on the Surface Morphologic Evolution of Electrodeposited Copper. *Int J Electrochem Sci.* 2021;16(2):210245. doi:10.20964/2021.02.40
84. Yoshida T, Zhang J, Komatsu D, et al. Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films. *Adv Funct Mater.* 2009;19(1):17-43. doi:10.1002/adfm.200700188
85. Li Y, Wu K, Zhitomirsky I. Electrodeposition of composite zinc oxide–chitosan films. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2010;356(1-3):63-70. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.12.037
86. Darrudi M, Tavakol H, Momeni MM. Electrochemical co-deposition of cobalt and graphene, produced from recycled polypropylene, on TiO₂ nanotube as a new catalyst for photoelectrochemical water splitting. *Int J Hydrogen Energy.* 2023;48(9):3495-3510. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.10.145
87. Lin H, Chen K, Li M, et al. Constructing a Green Light Photodetector on Inorganic/Organic Semiconductor Homogeneous Hybrid Nanowire Arrays with Remarkably Enhanced Photoelectric Response. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2019;11(10):10146-10152. doi:10.1021/acsami.8b20340

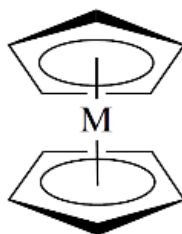
Κεφάλαιο II.2

**Υβριδικά συστήματα
μεταλλοκενίων**

II.2.1. Μεταλλοκένια: Βασικές έννοιες, ιδιότητες και εφαρμογές

II.2.1.1. Εισαγωγή

Μια ιδιαίτερη κατηγορία ενώσεων στην οργανομεταλλική χημεία, οι ενώσεις τύπου “sandwich”, σχηματίζονται όταν ένα μέταλλο περικλείεται μεταξύ δύο επίπεδων κυκλικών οργανικών υποκαταστατών, οι οποίοι διαθέτουν απεντοπισμένα π-ηλεκτρονιακά συστήματα. Αυτοί οι υποκαταστάτες μπορεί να έχουν τον γενικό τύπο C_nH_n ή να είναι αντίστοιχα υποκατεστημένα ή ετεροκυκλικά παράγωγα [π.χ. BC_nH_{n+1} , $C_n(CH_3)_n$]. Τα μεταλλοκένια (metallocenes, Mcs) είναι μία ειδική κατηγορία ενώσεων “sandwich” (**Εικόνα II.2.1**), που τυπικά αποτελούνται από δύο κυκλοπενταδιενυλικούς δακτυλίους (ανιόν του κυκλοπενταδιενίου ή κυκλοπενταδιενύλιο ή κυκλοπενταδιενυλο ανιόν, Cp, C_5H_5), δεσμευμένους σε ένα μεταλλικό κέντρο (M) στην κατάσταση οξειδωσης II, με τον προκύπτοντα γενικό τύπο $(C_5H_5)_2M$, όπου M: Cr, Fe, Co, Ni, Pb, Zr, Ru, Rh, Sm, Ti, V, Mo, W και Zn. Τα μεταλλοκένια καλούνται επίσης δις-(κυκλοπενταδιενυλο) μεταλλικά σύμπλοκα.



Εικόνα II.2.1. Γενική δομή “sandwich” των μεταλλοκενίων (M: Cr, Fe, Co, Ni, κ.ά.)¹.

Παρά τον σχετικά αυστηρό ορισμό που δίνεται στα μεταλλοκένια από την IUPAC, η οποία αποδίδει την χαρακτηριστική κατάληξη “-κένιο” σε ενώσεις “sandwich” που περιλαμβάνουν ένα κεντρικό μεταλλικό άτομο του τομέα d (d-block) και δύο ανιόντα κυκλοπενταδιενυλίου, τα οποία σχηματίζουν παράλληλα επίπεδα με ίσα μήκη και ισχύ δεσμών, η χρήση του όρου έχει πλέον διευρυνθεί. Έτσι, ο όρος “μεταλλοκένιο” απαντάται στην διεθνή βιβλιογραφία αναφορικά με ενώσεις όπως το μαγνανοκένιο ή το διχλωριούχο τιτανοκένιο (Cr_2TiCl_2), όπου οι αρωματικοί δακτύλιοι δεν είναι παράλληλοι, ή για ενώσεις που δεν περιλαμβάνουν μέταλλα μετάβασης, όπως το βαροκένιο (Cr_2Ba). Υπάρχουν εξαιρέσεις, όπως το ουρανοκένιο $(C_8H_8)_2U$, στο οποίο ένα άτομο ουρανίου είναι τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο δακτυλίους κυκλοοκτατετραενυλίου, ενώ το μέταλλο μπορεί να λάβει επιπλέον υποκαταστάτες, ανάλογα με το σθένος του. Στοιχεία των κύριων ομάδων (IA, IIA, IIIA, IVA, VA) του περιοδικού πίνακα συνδέονται με περισσότερους του ενός κυκλοπενταδιενυλικούς δακτυλίους σχηματίζοντας μεταλλοκένια, ενώ ορισμένα σύμπλοκα μεταλλοκενίων ακτινιδών έχουν αναφερθεί ότι έχουν τρεις κυκλοπενταδιενυλικούς υποκαταστάτες σε ένα μονομεταλλικό σύμπλοκο και όλοι έχουν αναφερθεί ως η^5 -προσδεδεδέμενοι.

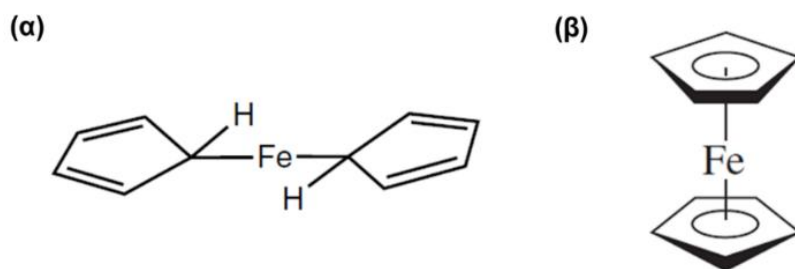
Στην περιγραφή των μεταλλοκενίων εισάγεται αναγκαστικά η έννοια της προσδεσιμότητας (“hapticity”), η οποία εκφράζει την ισοδυναμία των ατόμων άνθρακα του υποκαταστάτη και συμβολίζεται με το πρόθεμα η^n , όπου n ο αριθμός των ανθράκων του υποκαταστάτη που συνδέονται με το μέταλλο. Με αυτόν τον τρόπο προκύπτουν μονο- (η^1 -), δις- (η^2 -), τρις- (η^3 -), τετράκις- (η^4 -) ή πεντάκις- (η^5 -) κ.α. προσδεδεδέμενοι υποκαταστάτες, καθώς πολλοί από αυτούς μπορούν να συνδεθούν μέσω διαφορετικών ατόμων άνθρακα και να δώσουν πολύ-προσδεδεδέμενα (poly-hapto) σύμπλοκα. Έτσι, τα μεταλλοκένια μπορούν να καταταχθούν σε: 1. ενώσεις με δύο παράλληλους δακτυλίους (“sandwich”), 2. ενώσεις με έναν δακτύλιο (“half-sandwich”), 3. ενώσεις με περισσότερους

από δύο κυκλοπενταδιενυλικούς υποκαταστάτες και 4. κεκλιμένα (bent or tilted) μεταλλοκένια με πολυεπίπεδη δομή (multi-decker) ^{2,3}.

Τα μεταλλοκένια κατέχουν σημαντική θέση στην οργανομεταλλική χημεία για διάφορους λόγους. Καταρχήν, από ιστορική άποψη, η ανακάλυψη της δομής του φερροκενίου το 1952 υπήρξε αφετηρία μίας πραγματικής έκρηξης στη μελέτη της χημείας των οργανομεταλλικών συμπλόκων ⁴. Επίσης, τα μεταλλοκένια και τα παράγωγά τους μελετήθηκαν για κάποιο χρονικό διάστημα ως αντικροτικά πρόσθετα σε καύσιμα, λαμβάνοντας ιδιαίτερη προσοχή από τους χημικούς της βιομηχανίας ⁵, αλλά σήμερα, χρησιμοποιούνται ευρέως, ειδικά το φερροκένιο και τα παράγωγά του, σε ποικίλους τομείς όπως η επιστήμη των υλικών, η κατάλυση και η βιο-οργανομεταλλική χημεία ⁶.

II.2.1.2. Ιστορική αναδρομή

Η ανακάλυψη του φερροκενίου [συστηματική ονομασία δις-(πεντααπτοκυκλοπενταδιενυλο)σίδηρος(II) ή δις-(η^5 -κυκλοπενταδιενυλο)σίδηρος(II), (η^5 -C₅H₅)₂Fe, Cp₂Fe, συντμ. Fc], η οποία πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονα και ανεξάρτητα από δύο ερευνητικές ομάδες στις αρχές της δεκαετίας του 1950, αποτέλεσε σημείο καμπής για την χημεία των συμπλόκων των μετάλλων μετάβασης και σηματοδότησε την αρχή της σύγχρονης οργανομεταλλικής χημείας. Οι Kelly, Pauson και Miller ανακάλυψαν τυχαία το φερροκένιο, μία εξαιρετικά σταθερή πορτοκαλί ένωση, στην οποία όμως απέδωσαν λανθασμένα την δομή [(σ-C₅H₅)₂Fe] [Εικόνα II.2.2(α)], με δημοσίευσή τους στο περιοδικό Nature. Ωστόσο, η δομή αυτή σύντομα αμφισβητήθηκε, δεδομένης της αναπάντεχης σταθερότητας του Fc απέναντι στα οξέα και τις βάσεις, οι οποίες σε αυτήν την περίπτωση θα έπρεπε εύκολα να διασπούν τον δεσμό σιδήρου-άνθρακα ⁷. Εν τέλει, η αναγνώριση και επεξήγηση της ιδιαίτερης δομής του αρχετυπικού μεταλλοκενίου έγινε από τους Fischer, Wilkinson, Woodward και Dunitz, οι οποίοι απέδωσαν στο Fc την χαρακτηριστική δομή “sandwich” [Εικόνα II.2.2(β)], η οποία και γρήγορα επιβεβαιώθηκε με μελέτες περίθλασης ακτίνων Χ. Σε αντίθεση με τον Pauson, ο οποίος πρότεινε μία δομή 10 ηλεκτρονίων σθένους, οι Wilkinson και Woodward, λαμβάνοντας υπόψιν τον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων για τα σύμπλοκα των μετάλλων μετάβασης του Sidgwick, πρότειναν το 1952 μία απόλυτα συμμετρική δομή 18 ηλεκτρονίων σθένους με αρωματικές ιδιότητες. Σε αυτήν, εκατέρωθεν ενός κεντρικού ατόμου σιδήρου βρίσκονται δύο παράλληλοι κυκλοπενταδιενυλικοί δακτύλιοι, κάθε άτομο άνθρακα των οποίων συνεισφέρει ισοδύναμα στον δεσμό μετάλλου-υποκαταστάτη ⁴. Η ανακάλυψη αυτή, για την οποία οι Fischer και Wilkinson βραβεύτηκαν το 1973 με το βραβείο Nobel, εδραίωσε τη γνωστή σήμερα ως Οργανομεταλλική Χημεία ως ένα αυτοτελές επιστημονικό πεδίο σχετικό με τη μελέτη των ενώσεων που διαθέτουν άμεσους δεσμούς μετάλλου-άνθρακα. Το κοβαλτοκένιο, ισοηλεκτρονικό με το Fc, συντέθηκε επίσης το 1952, ακολουθούμενο από πολλά σύμπλοκα τύπου “sandwich” με άλλα μέταλλα. Έκτοτε, το κυκλοπενταδιενύλιο ως υποκαταστάτης διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του συγκεκριμένου επιστημονικού τομέα ³. Ο Woodward

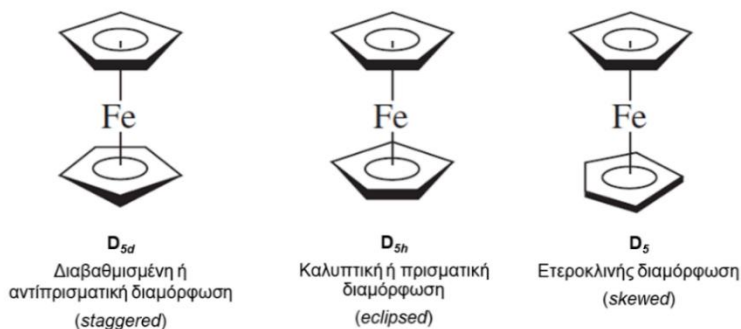


Εικόνα II.2.2. (α) FeCp₂: σ-δομή για το φερροκένιο, όπως προτάθηκε από τον Pauson το 1951, (β) π-δομή τύπου “sandwich” για το φερροκένιο, όπως προτάθηκε από τους Wilkinson και Fisher το 1952 ⁴.

ήταν, επίσης, εκείνος που έδωσε το όνομα “φερροκένιο” (“ferrocene”) στον δις-(πεντααπτοκυκλοπενταδιενυλο) σίδηρο(II), καθώς παρατήρησε την ομοιότητα που έδειχνε η ένωση αυτή, από άποψη χημικής δραστηριότητας, με το αρωματικό βενζόλιο (benzene), π.χ. κατά την ακυλίωση Friedel-Crafts. Η ονομασία αυτή οδήγησε στην συνέχεια στον γενικό όρο “μεταλλοκένια”, που χρησιμοποιείται για αντίστοιχα σύμπλοκα άλλων μετάλλων και όχι μόνον, όπως περιγράφηκε προηγουμένως ⁸.

II.2.1.3. Διαμόρφωση στο χώρο και ισομέρεια

Το Fc, όπως και όλα τα μεταλλοκένια και τα αρενικά σύμπλοκα, μπορεί να παρουσιάσει ισομέρεια αναφορικά με τη διαμόρφωσή του στο χώρο ⁷. Επειδή οι δύο κυκλοπενταδιενυλικοί δακτύλιοί του δύνανται να λάβουν δύο ακραίες σχετικές θέσεις, προκύπτουν τα αντίστοιχα στρωφομερή: ένα με διαβαθμισμένη (αντίπρισματική, staggered) και ένα με καλυπτική (εκλειπτική ή πρισματική, eclipsed) διαμόρφωση (**Εικόνα II.2.3**). Κάθε άλλη ενδιάμεση διαμόρφωση ονομάζεται ετεροκλινής (skewed). Σύμφωνα με δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ και ηλεκτρονίων, η διαβαθμισμένη διαμόρφωση των δακτυλίων με μία γωνία περιστροφής περίπου 36° φαίνεται να προτιμάται ελαφρώς σε σχέση με την καλυπτική ⁹ και έτσι στα περισσότερα εγχειρίδια αποδίδεται στο Fc συμμετρία D_{5d} . Ωστόσο, πιο πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η κρυσταλλική δομή του Fc στην στερεά κατάσταση είναι διαταραγμένη και η αναπαράσταση της δομής του ως διαβαθμισμένη ίσως να μην είναι έγκυρη, ενώ μελέτες περίθλασης ηλεκτρονίων καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι στην αέρια φάση το Fc απαντάται στην καλυπτική διαμόρφωση ^{10,11}, όπως και άλλα μεταλλοκένια, σαν το ρουθινοκένιο και το οσμοκένιο, τα οποία όμως τη διατηρούν και στην κρυσταλλική κατάσταση. Τα ερευνητικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ διαβαθμισμένης (συμμετρία D_{5d}) και καλυπτικής (συμμετρία D_{5h}) διαμόρφωσης σε διάλυμα είναι αμελητέα και το μικρό φράγμα περιστροφής γύρω από τον άξονα Fe-Cp ($4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ή και μικρότερη) την καθιστά γρήγορη και πρακτικά ελεύθερη ^{1,4,8,12,13}.



Εικόνα II.2.3. Διαφορετικές διαμορφώσεις του φερροκενίου ¹⁴.

Έρευνα του 2015 παρουσιάζει λεπτομερή περιγραφή των περιστροφικών αναπροσανατολισμών που υφίστανται οι δακτύλιοι κυκλοπενταδιενυλίου στο Fc στις τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις του, βάσει φασματοσκοπικών δεδομένων Οιωνεί Ελαστικής Σκέδασης Νετρονίων (QuasiElastic Neutron Scattering, QENS). Σημειώνεται ότι το Fc διαθέτει διαταραγμένη μονοκλινή κρυσταλλική δομή σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά απαντάται, επίσης, σε μία μετασταθή τρικλινή και μία σταθερή ορθορομβική φάση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, σε αντίθεση με παρόμοια οργανομεταλλικά σύμπλοκα όπως το ρουθενοκένιο ή το νικελοκένιο, η κρυσταλλική δομή του Fc παρουσιάζει έναν αξιοσημείωτο πολυμορφισμό. Είναι μονοκλινές σε θερμοκρασία δωματίου, διατηρώντας μία μέση διαβαθμισμένη (D_{5d}) διαμόρφωση που παρουσιάζει δυναμική περιστροφική

διαταραχή των μεμονωμένων δακτυλίων κυκλοπενταδιενυλίου (Cp), που τους επιτρέπει να βρίσκονται σε δύο διαφορετικές σχετικές διαμορφώσεις, στραμμένες κατά γωνία περίπου 30°. Ωστόσο, η δομή αυτή γίνεται μετασταθής κατά την ψύξη, οπότε και μετασχηματίζεται στην σταθερή, διατεταγμένη, πυκνή, ορθορομβική φάση με εκλειπτικούς δακτυλίους (D_{5h}) και αυξημένο φράγμα περιστροφής σε θερμοκρασίες μικρότερες των -31°C (242 K), αλλά και στην, επίσης μετασταθή, τρικλινή φάση, κάτω από τους -109°C (164 K). Στην τρικλινή φάση, οι δακτύλιοι είναι μεν διατεταγμένοι, αλλά το κάθε μόριο δεν βρίσκεται ούτε στην ακριβή διαβαθμισμένη, ούτε στην καλυπτική διαμόρφωση, αλλά χαρακτηρίζεται ως D_5 , με τους δακτυλίους να είναι στραμμένοι κατά 9° σε σχέση με την καλυπτική διαμόρφωση ¹⁵.

Τα δύο παράλληλα επίπεδα που σχηματίζουν οι υποκαταστάτες κυκλοπενταδιενυλίου στο Fc χωρίζονται από μία απόσταση 3.32 Å. Η απόσταση μεταξύ των δύο δακτυλίων Cp είναι συγκρίσιμη με την απόσταση van der Waals μεταξύ δύο αρωματικών δακτυλίων, που είναι 3.40 Å ⁹. Το νικελοκένιο (Nc), στο οποίο η απόσταση μεταξύ των δακτυλίων φαίνεται να είναι μεγαλύτερη, ευνοεί, επίσης, την διαβαθμισμένη διαμόρφωση, διαθέτει ασθενέστερους δεσμούς μετάλλου-άνθρακα και χαμηλότερο φράγμα περιστροφής από το Fc ⁸. Η διαφορά στην απόσταση μετάλλου-δακτυλίου σε Fc και Nc είναι σύμφωνη με τη θεωρητική εικόνα της σύνδεσης σε αυτά τα συστήματα, όπου τα επιπρόσθετα ηλεκτρόνια του νικελίου καταλαμβάνουν αντιδεσμικά τροχιακά (βλ. επόμενη ενότητα). Αυτός είναι ίσως ο λόγος για τον οποίο οι προσπάθειες εκτίμησης των ομοιοπολικών ακτίνων του νικελίου χρησιμοποιώντας την απόσταση Ni-C σε σύμπλοκα π- C_5H_5Ni δίνουν ανώμαλα αποτελέσματα ⁵. Μελέτη περίθλασης ηλεκτρονίων και ακτίνων-X δίνει στους δακτυλίους κυκλοπενταδιενυλίου στο χρωμοκένιο (Cc) και διάφορα υποκατεστημένα παράγωγά του συμμετρία D_{5d} , εντούτοις, η καλυπτική διαμόρφωση (συμμετρία D_{5h}) παραμένει πιθανή, λόγω του χαμηλού φράγματος περιστροφής (<3.8 k·Jmol⁻¹) ^{1,3}. Εν γένει, τα κρυσταλλικά δις-π-κυκλοπενταδιενυλικά σύμπλοκα των στοιχείων της πρώτης σειράς μετάβασης $(C_5H_5)_2M$ (όπου M: V, Cr, Co, Ni) είναι ισομορφικά με το μονοκλινές Fc ¹¹. Κύριες ενδομοριακές παράμετροι για ορισμένα μεταλλοκένια και υποκατεστημένα φερροκένια (υποθέτοντας μια συμμετρική D_{5d} δομή τύπου “sandwich”), δίνονται στον **Πίνακα II.2.1**.

Πίνακας II.2.1. Ενδομοριακές αποστάσεις σε ορισμένα π-κυκλοπενταδιενυλικά σύμπλοκα.

	M-C	C-C	C-H	Απόσταση δακτυλίων
Cp₂Fe (XRD)	2.045 ¹⁶	1.403 ¹⁶		3.32 ¹⁶
Cp₂Fe (IR)	2.068 ¹⁷	1.428 ¹⁷	1.082 ¹⁷	
Cp₂Fe (ED)	2.07 ¹⁶	1.43 ¹⁶		3.35 ¹⁶
Cp₂Fe (ED)	2.064 ⁵	1.440 ⁵	1.10 ⁵	
Cp₂Ni (XRD)	2.164 ¹⁸	1.381 ¹⁸		
Cp₂Ni (ED)	2.196 ⁵	1.430 ⁵	1.08 ⁵	3.4 ¹⁹
Cp₂Ni (ED)	2.185 ⁸			
Cp₂Ni (ED)	2.18 ¹⁶			
Cp₂Ni (XRD)	2.151 ²⁰	1.402 ²⁰		3.58 ²⁰
Cp₂Ru	2.21 ¹⁶	1.43 ¹⁶		3.68 ¹⁶
Cp₂Os	2.22 ¹⁶			3.71 ¹⁶
Cp₂Fe₂(CO)₆	2.11 ¹⁶	1.41 ¹⁶		
CpNi(NO)	2.11 ¹⁶			

II.2.1.4. Μοριακά τροχιακά και ηλεκτρονιακή κατανομή

Το Fc είναι μία διαμαγνητική ένωση 18 ηλεκτρονίων σθένους με καθαρά αρωματικό χαρακτήρα, τεκμηριωμένο ήδη από το 1952 (d^6 complex)⁹, όπου κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρει εξίσου στον δεσμό μεταξύ του υποκαταστάτη και του κεντρικού μεταλλικού ατόμου. Σε αυτή τη σύνδεση, τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν είναι αυτά των d-τροχιακών του σιδήρου και τα π-ηλεκτρόνια των p-τροχιακών των υποκαταστατών Cp^2 . Με άλλα λόγια, ο δεσμός μετάλλου-δακτυλίου στα μεταλλοκένια έχει αποδοθεί στην αλληλεπίδραση μεταξύ του d ατομικών τροχιακών (Atomic Orbitals, AOs) του μετάλλου και των π μοριακών τροχιακών (Molecular Orbitals, MOs) των δακτυλίων¹⁰.

Πολλές θεωρητικές προσεγγίσεις έχουν δοθεί σχετικά με τη δημιουργία και τη φύση των δεσμών στις οργανομεταλλικές ενώσεις τύπου “sandwich”, οι οποίες αν και παρουσιάζουν διαφορές σε σημαντικές λεπτομέρειες, ακολουθούν την ίδια βασική προσέγγιση. Η ακόλουθη ανάλυση αναφέρεται στο φερροκένιο, ως το “πρωτότυπο” μεταλλοκένιο της σειράς με γενικό τύπο $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$, αλλά μπορεί, με μικρές τροποποιήσεις να εφαρμοστεί και στην περίπτωση άλλων, αντίστοιχων, ενώσεων. Η κατανομή των ηλεκτρονίων στο Fc μπορεί να γίνει με βάση δύο οπτικές: στη μία περίπτωση μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σύμπλοκο του δισθενούς σιδήρου Fe(II) με δύο ανιόντα κυκλοπενταδιενυλίου έξι ηλεκτρονίων (C_5H_5^-), ενώ στην άλλη ως ένα ουδέτερο άτομο σιδήρου Fe(0) , γύρω από το οποίο συντάσσονται δύο, επίσης, ουδέτεροι υποκαταστάτες κυκλοπενταδιενίου (C_5H_5), οι οποίοι διαθέτουν 5 ηλεκτρόνια. Η πραγματικότητα είναι αρκετά πιο πολύπλοκη και απαιτεί ανάλυση των διαφόρων αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποκαταστάτη.

Βάσει των θεωρητικών αρχών, αναμένεται να αλληλοεπιδράσουν τα τροχιακά του κεντρικού μετάλλου και των δύο δακτυλίων C_5H_5 που διαθέτουν την κατάλληλη συμμετρία, με πιο ισχυρές να είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τροχιακών αντίστοιχης ενέργειας. Η περιγραφή του σχηματισμού των μοριακών τροχιακών που γίνεται εδώ ακολουθεί τη συμμετρία D_{5d} , καθώς η περίπτωση αυτή είναι η πιο κοινή στη βιβλιογραφία, δεδομένου ότι αυτή θεωρούνταν για πολλά χρόνια η σταθερότερη διαμόρφωση του μορίου¹⁴. Τα σύμπλοκα του κυκλοπενταδιενυλίου έχουν αντιμετωπιστεί ως σχηματιζόμενα από την ρίζα C_5H_5^- . Με άλλα λόγια, θεωρούνται ότι λειτουργούν ως υποκαταστάτες 5 ηλεκτρονίων όταν συνδέονται με ένα μέταλλο μετάβασης. Αυτή η ταξινόμηση είναι στην πραγματικότητα, όπως προαναφέρθηκε, μια τυπικότητα και τα σύμπλοκα θα μπορούσαν εξίσου καλά να θεωρηθούν ότι προέρχονται από τα αρωματικά ανιόντα των 6 ηλεκτρονίων C_5H_5^- και ένα μεταλλικό κατιόν που φέρει κατάλληλο θετικό φορτίο, ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων στο σύμπλοκο, φυσικά, παραμένει ο ίδιος¹¹.

Σε αυτήν την περίπτωση λοιπόν, τα ατομικά τροχιακά του σιδήρου χωρίζονται στις ομάδες a_{1g} ($4s$ και $3d_{z^2}$), a_{2u} ($4p_z$), e_{1g} ($3d_{yz}$ και $3d_{zx}$), e_{1u} ($4p_x$ και $4p_y$) και e_{2g} ($3d_{xy}$ και $3d_{x^2-y^2}$), οι οποίες μπορούν αλληλεπιδράσουν με τους κατάλληλους συνδυασμούς των π-τροχιακών των δακτυλίων Cp . Στις πιο διαδεδομένες προσεγγίσεις η αλληλεπίδραση με τα 4p τροχιακά συνήθως δεν λαμβάνεται υπόψιν. Τα ενεργειακά σταθερότερα μοριακά τροχιακά του συστήματος είναι τα a_{1g} και a_{2u} , σχετιζόμενα κυρίως με τους υποκαταστάτες, καθώς και τα δεσμικά, διπλά εκφυλισμένα e_{1g} τροχιακά, τα οποία καλύπτουν όλο το μόριο και είναι σε μεγάλο βαθμό υπεύθυνα για την σταθερότητά του. Όπως φαίνεται και στην **Εικόνα II.2.4**, στην οποία δίνεται ένα ποιοτικό διάγραμμα των μοριακών τροχιακών του φεροκενίου (για M: Fe), τα εναπομείναντα τέσσερα ηλεκτρόνια προερχόμενα από τους υποκαταστάτες τοποθετούνται στα μη δεσμικά e_{1u} τροχιακά. Αναφορικά με τα τροχιακά του μετάλλου, τα τροχιακά e_{2g} επηρεάζονται ελάχιστα, όπως και το $3d_{z^2}$ τροχιακό, το οποίο όμως αλληλεπιδρά με το τροχιακό $4s$ και τον συνδυασμό a_{1g} του υποκαταστάτη, με την ακριβή θέση του a_{1g} τροχιακού που προκύπτει να είναι σε ένα μικρό βαθμό αβέβαιη. Αυτά τα τροχιακά μπορούν να λάβουν συνολικά έξι ηλεκτρόνια και είναι ουσιαστικά μη δεσμικά

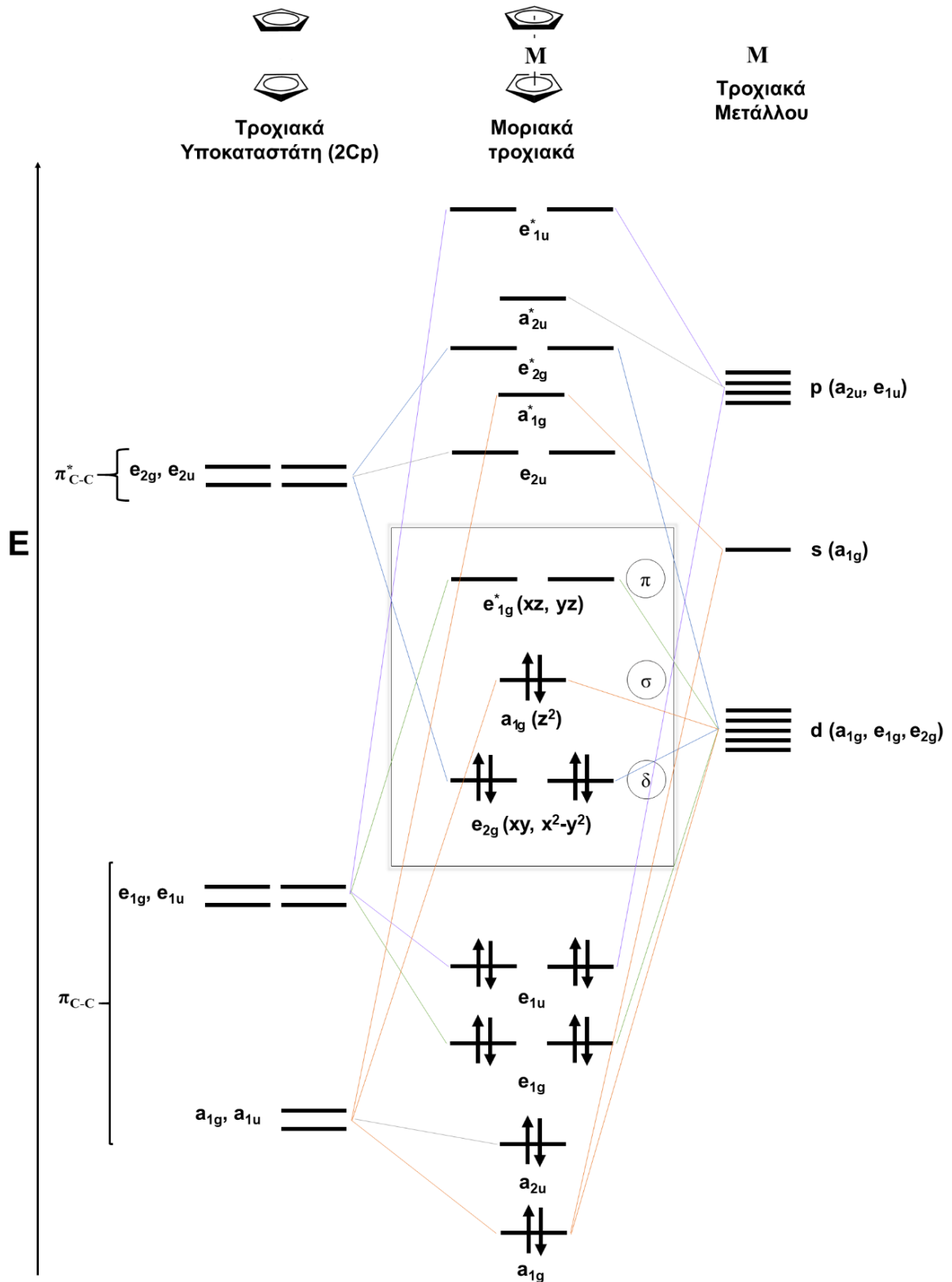
1. Με άλλα λόγια ο δεσμός μεταξύ των υποκαταστατών και του μετάλλου εδραιώνεται μέσω της αλληλεπίδρασης των HOMO τροχιακών e_{1g} και e_{1u} των δακτυλίων και των κενών d_{xz} , d_{yz} , p_x και p_y ατομικών τροχιακών του σιδήρου. Τα κατειλημμένα d_{z^2} , d_{xy} και $d_{x^2-y^2}$ τροχιακά του μετάλλου ουσιαστικά δεν εμπλέκονται σε αυτή τη διαδικασία ¹⁰.

Οι σχετικές ενέργειες των τριών κατειλημμένων τροχιακών υψηλότερης ενέργειας έχουν υπάρξει αμφιλεγόμενες ²¹. Αποτελέσματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδη ακτινοβολία (UPS, UV photoelectron spectroscopy) συνάδουν με την υποδεικνυόμενη σειρά, που τοποθετεί το τροχιακό με έντονο d_{z^2} χαρακτήρα ελαφρώς υψηλότερα ενεργειακά από το ζεύγος με d_{xy} και $d_{x^2-y^2}$ χαρακτήρα. Ωστόσο, υπάρχουν και αναφορές οι οποίες τοποθετούν το τροχιακό d_{z^2} χαμηλότερα από το εκφυλισμένο ζεύγος. Οι περισσότεροι υπολογισμοί σχετικά με τα μοριακά τροχιακά αποδίδουν συμμετρία a_{1g} και e_{2g} στα υψηλότερης ενέργειας κατειλημμένα τροχιακά του Fc, με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ τους να είναι πολύ μικρότερη αυτής μεταξύ των τροχιακών a_{1g} and e_{1g}^* . Οι πιο πρόσφατοι από αυτούς υποδεικνύουν την $e_{1g}^* > a_{1g} > e_{2g}$ με το σύνολο των τριών τροχιακών να έχουν κυρίαρχα d χαρακτήρα ⁵. Επίσης η σχετικές ενέργειες αυτών των τροχιακών μεταβάλλεται καθώς κινούμαστε από το νικελοκένιο προς το τιτανοκένιο και ενδέχεται η σειρά τους να είναι αντεστραμμένη σε περιπτώσεις άλλων μεταλλοκενίων ¹⁶.

Τα επόμενα στη σειρά τροχιακά που θα μπορούσαν να καταληφθούν από ενεργειακής σκοπιάς είναι τα διπλά εκφυλισμένα e_{1g}^* , τα οποία αποτελούν ένα αντιδεσμικό ζεύγος ²². Έτσι, το πλαίσιο της **Εικόνας II.2.4** υποδεικνύει τα HOMO (a_{1g}) και LUMO (e_{1g}^*) τροχιακά, τα οποία εμπλέκονται στην απομάκρυνση ή προσθήκη ενός ηλεκτρονίου, αντίστοιχα, καθώς και τα χαμηλότερης ενέργειας e_{2g} τροχιακά. Αξίζει να σημειωθεί ότι το HOMO (a_{1g}) τροχιακό του Fc είναι στην ουσία μη δεσμικό, συνεπώς, όταν ένα ηλεκτρόνιο απομακρυνθεί δεν θα προκύψει διαταραχή που μπορεί να οδηγήσει σε σπάσιμο του δεσμού. Τα HOMO και LUMO τροχιακά του Fc είναι επίσης αυτά με τον εντονότερο d-χαρακτήρα.

Στην περίπτωση του Fc δεσμικά και μη δεσμικά τροχιακά είναι ακριβώς συμπληρωμένα, αφήνοντας τα αντιδεσμικά τροχιακά κενά και η κατανομή των ηλεκτρονίων στα μοριακά τροχιακά του υπακούει τον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων για τις αρωματικές ενώσεις, κάτι το οποίο καθιστά τα μεταλλοκένια της ομάδας 8 του περιοδικού πίνακα τα σταθερότερα της σειράς MCr_2 . Η μονάδα αυτή είναι τόσο εγγενώς σταθερή που η ίδια δομή έχει υιοθετηθεί από πολυάριθμα μέταλλα της πρώτης σειράς μετάβασης, ακόμα και στην περίπτωση όπου η προκύπτουσα ένωση είναι παραμαγνητική και διαθέτει αριθμό ηλεκτρονίων σθένους (NVE) μικρότερο ή μεγαλύτερο από 18. Τα μεταλλοκένια των ομάδων 9 και 10 έχουν ένα ή δύο ηλεκτρόνια σε αντιδεσμικά τροχιακά ²³. Τα υπόλοιπα μεταλλοκένια αντιπροσωπεύονται, εν γένει, από το διάγραμμα της **Εικόνας II.2.4**, ωστόσο, τα ενεργειακά επίπεδα των τροχιακών μπορεί να μεταβληθούν ανάλογα με το κεντρικό μέταλλο. Παραδείγματος χάριν το κοβαλτοκένιο και το νικελοκένιο είναι δομικά παρόμοια με το Fc αλλά διαθέτουν 19 και 20 ηλεκτρόνια σθένους αντίστοιχα. Σε αυτές τις περιπτώσεις ενώσεων 19 ή 20 ηλεκτρονίων, καταλαμβάνονται τα ελαφρώς αντιδεσμικά τροχιακά e_{1g}^* (d_{yz} και d_{xz} χαρακτήρα) με ένα ή δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια, αντίστοιχα, με αποτέλεσμα η απόσταση μετάλλου-υποκαταστάτη να αυξάνεται και η χημική σταθερότητα να μειώνεται. Έτσι, πολλές από τις αντιδράσεις του κοβαλτοκενίου ή του νικελοκενίου χαρακτηρίζονται από την τάση τους να οδηγηθούν σε προϊόντα 18 ηλεκτρονίων.

Η κατανομή των ηλεκτρονίων στα τροχιακά δεν οδηγεί σε δομές χαμηλού spin, με εξαίρεση τις περιπτώσεις του Fc και του κοβαλτοκενίου. Στον **Πίνακα II.2.2** καταγράφεται η κατανομή ηλεκτρονίων στα υψηλότερης ενέργειας τροχιακά σθένους ορισμένων μεταλλοκενίων και των κατιόντων που προκύπτουν από αυτά, καθώς και άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Οι αυξημένες τιμές πειραματικής μαγνητικής ροπής που



Εικόνα II.2.4. Διάγραμμα μοριακών τροχιακών φερροκενίου (M=Fe) ²⁴⁻²⁶. Σημειώνεται ότι οι θέσεις των τροχιακών στο διάγραμμα είναι προσεγγιστικές.

Πίνακας 11.2.2. Ηλεκτρονιακή κατανομή και ιδιότητες ορισμένων μεταλλοκενίων και των αντίστοιχων κατιόντων τους ^{4,11,16}. *Η θεωρητική ($\mu = \sqrt{n(n+2)}$) και πειραματική μαγνητική ροπή δίνονται σε μαγνητόνες Bohr (μ_B).

Ηλεκτρονιακή κατανομή							
	NVE	e_{2g} (x^2-y^2, xy)	a'_{1g} (z^2)	e^*_{1g} (xz, yz)	Ασύζευκτα e^- (n)	$\mu = \sqrt{n(n+2)}$ (μ_B) [*]	μ πειραμ. (μ_B) [*]
[Cr ₂ Ti] ⁺	13	↑	—	==	1	1.73	2.29
[Cr ₂ V] ⁺	14	↑↑	—	==	2	2.83	2.86
Cr ₂ V	15	↑↑	↑	==	3	3.87	3.84
[Cr ₂ Cr] ⁺	15	↑↑	↑	==	3	3.87	3.81
Cr ₂ Cr	16	↑↑↑	↑	==	2	2.83	3.02
Cr ₂ Mn	17	↑↑	↑	↑↑	5	5.92	5.81
[Cr ₂ Fe] ⁺	17	↑↑↑	↑	==	1	1.73	2.26
Cr ₂ Fe	18	↑↑↑↑	↑	==	0	0	0
[Cr ₂ Co] ⁺	18	↑↑↑↑	↑	==	0	0	0
Cr ₂ Co	19	↑↑↑↑	↑	↑	1	1.73	1.76
[Cr ₂ Ni] ⁺	19	↑↑↑↑	↑	↑	1	2.73	1.82
Cr ₂ Ni	20	↑↑↑↑	↑	↑↑	2	2.93	2.86

παρατηρούνται αναφορικά με ορισμένα μεταλλοκένια ή τα κατιόντα τους και η συνεπαγόμενη ύπαρξη συνεισφοράς μαγνητικής ροπής λόγω της τροχιακής κίνησης (orbital contribution) στις περιπτώσεις αυτές, χρησιμοποιούνται προκειμένου να διευκρινιστεί η κατανομή ηλεκτρονίων που ακολουθείται στη θεμελιώδη κατάστασή τους. Έτσι, η αυξημένη μαγνητική ροπή που καταγράφεται π.χ. για το κατιόν του φερροκενίου, υποδεικνύει ότι ευνοείται η διαμόρφωση ${}^2E_{2g}[(a_{1g})^2(e_{2g})^3]$ έναντι της ${}^2A_{1g}[(e_{2g})^4(a_{1g})^1]$ ^{4,14,16,27}.

Ένα ευρύ πειραματικό έργο έχει αφιερωθεί στην διερεύνηση του ηλεκτρονιακού φάσματος απορρόφησης του Fc, το οποίο εμφανίζει έναν αριθμό ζωνών στο υπεριώδες και ορατό φάσμα, μεταξύ ~750 nm (13000 cm⁻¹) και 200 nm (50000 cm⁻¹), αλλά και σε χαμηλότερα μήκη κύματος. Η ανάθεση των ζωνών απορρόφησης στις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές μεταβάσεις έχει πραγματοποιηθεί βάσει διαφορετικών θεωρήσεων και μεθόδων. Στον **Πίνακα 11.2.3** παρουσιάζονται οι θέσεις των κύριων ζωνών απορρόφησης για το Fc στο υπεριώδες και ορατό φάσμα, καθώς και η απόδοσή τους στις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές μεταβάσεις, βάσει θεωρίας πεδίου υποκαταστατών (Ligand Field Theory, LF), αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων (Configuration Interaction, CI) απλών διεγέρσεων και αυτοσυνεπούς πεδίου (Self-Consistent Field-Χα-scattered wave, SCF-Χα-SW).

Σημειώνεται ότι η απόδοση των ζωνών στις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές μεταβάσεις βασίζεται σε μία ποιοτική διαδοχή των ενεργειακών επιπέδων, όπου στα HOMO και LUMO τροχιακά έχει αποδοθεί κυρίως 3d μεταλλικός χαρακτήρας και στην υπόθεση ότι η

διαδοχή των ηλεκτρονιακών διεγέρσεων αντανακλά στην διαδοχή των ενεργειακών επιπέδων. Έτσι, π.χ. βάσει της θεωρίας πεδίου υποκαταστατών, όπου θεμελιώδης θεωρείται η μονή S_0 κατάσταση συμμετρίας $^1A_{1g} [(e_{2g})^4(a_{1g})^2]$, η φωτοδιέγερση ενός ηλεκτρονίου των a_{1g} τροχιακών στα κενά e_{1g}^* τροχιακά παράγει μια διεγερμένη κατάσταση E_{1g} , ενώ οι διεγερμένες καταστάσεις E_{2g} και E_{1g} προκύπτουν από φωτοδιέγερση ενός ηλεκτρονίου από τα e_{2g} στα e_{1g}^* τροχιακά. Συνεπώς, αναμένονται τρεις επιτρεπόμενες λόγω spin μεταβάσεις: $^1A_{1g} \rightarrow a^1E_{1g}$, $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{2g}$ και $^1A_{1g} \rightarrow b^1E_{1g}$. Οι πρώτες δύο αλληλεπικαλυπτόμενες μεταβάσεις οδηγούν στη δημιουργία μίας κύριας ζώνης απορρόφησης στα ~ 440 nm στο φάσμα του Fc (η οποία πολλές φορές αναλύεται σε δύο υποζώνες, βλ. **Πίνακα II.2.3**), ενώ η τρίτη μετάβαση είναι υπεύθυνη για τη ζώνη στα ~ 325 nm. Και οι δύο ζώνες είναι αδύναμες λόγω του απαγορευμένου κατά Laporte d-d χαρακτήρα των μεταβάσεων, αλλά οι αντίστοιχες μεταβάσεις θεωρούνται ότι είναι η περισσότερο εμπλεκόμενες στις φωτοφυσικές διεργασίες του μορίου.

Επιπλέον, επειδή τέτοιες μεταβάσεις περιλαμβάνουν μια γωνιακή ανακατανομή πυκνότητας ηλεκτρονίων επικεντρωμένη στο μέταλλο και όχι μια μετατόπιση φορτίου μεταξύ του μετάλλου και των υποκαταστατών, οι ζώνες υφίστανται μόνο μικρές ενεργειακές μετατοπίσεις ως συνάρτηση της πολικότητας των διαλυτών. Έτσι, η πρώτη προαναφερθείσα ζώνη παρουσιάζεται στα 442 nm σε τετραϋδροφουράνιο ή μεθανόλη και στα 440 nm σε 95% αιθανόλη ή σε απρωτικούς διαλύτες, όπως το ισοοκτάνιο και το κυκλοεξάνιο. Οι παραπάνω ζώνες συνοδεύονται από αρκετές άλλες δευτερεύουσες ζώνες υψηλότερης ενέργειας, που αποδίδονται σε ενδομοριακή μεταφορά φορτίου ή άλλες διεργασίες, όπως παρουσιάζεται στον **Πίνακα II.2.3**.

Σε αντίθεση με την παραπάνω θεώρηση, σύμφωνα με την οποία η χαμηλότερη ενεργειακά d-d μετάβαση οφείλεται στη διέγερση $a_{1g} \rightarrow e_{1g}^*$, η μέθοδος αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων που λαμβάνει υπόψιν μόνο τις απλές διεγέρσεις (περιλαμβάνεται επίσης στον **Πίνακα II.2.3**), την αντιστοιχίζει στην διέγερση $e_{2g} \rightarrow e_{1g}^*$ ²⁸⁻³¹. Στην αυθόρμητη συσχέτιση που γίνεται με την αμφιβολία της σχετικής θέσης των τροχιακών a_{1g} και e_{2g} είναι χρήσιμο να γίνεται αντιληπτό ότι φασματοσκοπικά προσεγγίζονται οι ενεργειακές διαφορές των καταστάσεων και όχι των τροχιακών και ο σαφής φασματοσκοπικός προσδιορισμός του HOMO μπορεί να είναι δύσκολος, έως και αδύνατος. Επίσης σημαντικό είναι, λόγω του ιδιαίτερου ενδιαφέροντος που έχουν τα οξειδοαναγωγικά φαινόμενα στην παρούσα εργασία και των παρατηρήσεων που έγιναν σχετικά με την διαμόρφωση του κατιόντος του φερροκενίου, το ότι ο ιονισμός και η ηλεκτρονική διέγερση σε μία ουδέτερη κατάσταση μπορεί να είναι δύο πολύ διαφορετικές διαδικασίες. Σε κάθε περίπτωση, η ακριβής ταυτότητα του HOMO δεν είναι πρωταρχική ανησυχία²¹.

Παρά το γεγονός ότι διαθέτει πολλές πιθανά αντιδραστικές διεγερμένες καταστάσεις, το Fc δεν υφίσταται διάσπαση δεσμού μετάλλου-δακτυλίου ή οξειδοαναγωγικές μεταβολές σε μη αλογονωμένους διαλύτες όπως κυκλοεξάνιο, η ακετόνη και η μεθανόλη. Αυτή η έλλειψη αντιδραστικότητας υποδηλώνει ότι οι διεγερμένες καταστάσεις υφίστανται πολύ γρήγορη ηλεκτρονική και δονητική χαλάρωση στην αρχική κατάσταση. Η απουσία φωταύγειας από την Fc υποστηρίζει αυτήν την ερμηνεία. Γενικότερα, τα διαμαγνητικά μεταλλοκένια θεωρούνται ως σταθερά στο φως. Μέχρι σήμερα, η πιο αξιοσημείωτη φωτοχημική ιδιότητα των μεταλλοκενίων είναι η ικανότητα απόσβεσης (quenching) τριπλών διεγερμένων καταστάσεων. Το Fc βρέθηκε ότι είναι ανώτερος καταστολέας (quencher) ειδών των οποίων οι ενέργειες τριπλών καταστάσεων κυμαίνονται από 279 kJ·mol⁻¹ (τριφαινυλένιο) έως 178 kJ·mol⁻¹ (ανθρακένιο)²⁸. Η απόσβεση πραγματοποιείται με μεταφορά ενέργειας, στην οποία συμμετέχει το χαμηλότερο τριπλό επίπεδο του Fc, που κυμαίνεται γύρω στα 179 kJ·mol⁻¹. Οι δότες που έχουν τριπλές ενεργειακές καταστάσεις σημαντικά υψηλότερες από αυτές του Fc απενεργοποιούνται από αυτό με ρυθμό ελεγχόμενο από την διάχυση, ενώ εκείνοι με

Πίνακας 11.2.3. Θέσεις ζωνών απορρόφησης στο υπεριώδες και ορατό φάσμα για το φερροκένιο και ανάθεσή τους σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις ³². (α) Μεταφορά φορτίου (CT) από τον υποκαταστάτη (L) στο μέταλλο (M) ή από το μέταλλο (M) στον υποκαταστάτη (L).

Ζώνη		Διέγερση	Τύπος μετάβασης	Διεγερμένη κατάσταση ^(α)	Μέθοδος
cm ⁻¹	nm			¹ A _{1g} →	
13300	752	e _{2g} → e _{1g} [*]	d → d	¹ E _{2g}	SCF-Χα
14200	704	e _{2g} → e _{1g} [*]	d → d	¹ E _{1g}	SCF-Χα
14600-15100	662-685	e _{2g} → e _{1g} [*]	d → d	³ E _{1g} , ³ E _{2g}	CI
18900	529	a _{1g} → e _{1g} [*]	d → d	³ E _{1g}	LF
21200	472	e _{2g} → e _{1g} [*]	d → d	¹ E _{2g}	CI
21800	459	a_{1g} → e_{1g}[*]	d → d	¹E_{1g}	SCF-Χα
24000	417	e_{2g} → e_{1g}[*]	d → d	¹E_{2g}	LF
26700	375	e _{2g} → e _{1g} [*]	d → d	¹ E _{1g}	CI
30800	325	e_{2g} → e_{1g}[*]	d → d	¹E_{1g}	LF
36800	272	a _{1g} → e _{1g} [*]	d → d	³ E _{1g}	CI
44900	223	e _{1u} → e _{1g} [*]	L → M CT ^(α) (π → d)	¹ A _{1u}	SCF-Χα
46300	216	a _{1g} → e _{1g} [*]	d → d	¹ E _{1g}	CI
46300	216	e _{1u} → e _{1g} [*]	L → M CT ^(α) (π → d)	¹ E _{2u}	SCF-Χα
47700	210	e _{1u} → e _{1g} [*]	L → M CT ^(α) (π → d)	¹ A _{2u}	SCF-Χα
50000	200	e _{1u} → e _{1g} [*]	L → M CT ^(α)	¹ A _{2u}	LF
60700	165	e _{2g} → e _{2u}	M → L CT ^(α) (d → π [*])	¹ A _{1u} ,	SCF-Χα
61400	163	e _{2g} → e _{2u}	M → L CT ^(β) (d → π [*])	¹ E _{1u}	SCF-Χα
62000	161	e _{2g} → e _{2u}	M → L CT ^(α) (d → π [*])	¹ A _{2u} ,	SCF-Χα
≈73000	137	e _{1g} → e _{1g} [*]	L → M CT ^(α)	¹ A _{2g} , ¹ E _{2g}	CI
		e _{1u} → e _{1g} [*]	(π → d)	¹ A _{1u} , ¹ E _{2u}	CI
75500	132	a _{1g} → e _{2u}	M → L CT ^(α) (d → π [*])	¹ E _{2u}	SCF-Χα
≈82000	122	e _{2g} → e _{2g} [*]	M → L CT ^(α) (d → π [*])	¹ A _{1g} , ¹ A _{1g} , ¹ E _{1g}	CI
83800	119	e _{1u} → e _{1g} [*]	L → M CT ^(α) (π → d)	¹ A _{2u}	CI
84700	118	e _{1g} → e _{2g} [*]	π → π [*]	¹ E _{2g}	SCF-Χα
85800	117	e _{1g} → e _{2g} [*]	π → π [*]	¹ E _{1g}	SCF-Χα
117000	85.5	e _{2u} → e _{2g} [*]	π → π [*]	¹ E _{2u}	SCF-Χα

ενεργειακά χαμηλότερες τριπλές καταστάσεις έχουν χαμηλότερα ποσοστά εξουδετέρωσης. Έχει προταθεί ότι η μεταφορά ενέργειας λαμβάνει χώρα μέσω μιας πολύ παραμορφωμένης τριπλής κατάστασης του Fc³³.

Η ενεργειακά χαμηλότερη ζώνη απορρόφησης για το Nc βρίσκεται στην κόκκινη φασματική περιοχή, με μέγιστο στα $\sim 14.500 \text{ cm}^{-1}$ ή 690 nm³⁴. Το Nc έχει τρεις ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή 43.000 έως 28.000 cm^{-1} (230-360 nm) και μια λεπτομερής ανάλυση της καμπύλης απορρόφησης σε επτάκι σε χαμηλότερες τιμές ενέργειας δείχνει την παρουσία, με κάποια βεβαιότητα, τριών επιπλέον απορροφήσεων στα 23.450 cm^{-1} (426 nm), 16.900 cm^{-1} (592 nm) και 14.380 cm^{-1} (695 nm), καθώς και δύο πολύ χαμηλής έντασης, στα 19.150 cm^{-1} (522 nm) 11.700 cm^{-1} (855 nm). Το φάσμα έχει ερμηνευτεί με βάση ένα αξονικό πεδίο υποκαταστατών δομής “sandwich” με συμμετρία $D_{\infty h}$ και έχει γίνει προσπάθεια προσδιορισμού των μεταβάσεων και διάταξη των τροχιακών ενεργειών. Σύμφωνα με αυτήν η πειραματικά καθορισμένη σειρά είναι των τροχιακών $e_{1g} > a_{1g} > e_{2g}$ και οι ζώνες στα 426 nm, 592 nm και 695 nm αντιστοιχούν στις κύριες $d \rightarrow d$ μεταβάσεις, κατ’ αντιστοιχία με το Fc⁵.

Αναφορικά με το Cc, είναι γνωστό ότι η θεμελιώδης κατάσταση είναι συμμετρίας ${}^3E_{2g}[(e_{2g})^3(a_{1g})^1]$ και μόνο η χαμηλότερης συχνότητας απορρόφηση που εμφανίζεται στα $\sim 21.000 \text{ cm}^{-1}$ ή 475 nm έχει αποδοθεί με σιγουριά σε $d-d$ μετάβαση (${}^3E_{2g} \rightarrow {}^3E_{1g}, {}^3E_{2g}, {}^3A_{1g}$ και ${}^3A_{2g}$) και μπορεί να αντιστοιχιστεί σε μεταφορά ηλεκτρονίου από τα HOMO σε LUMO τροχιακό. Η απόδοση των ζωνών που εμφανίζονται στα $\sim 30.000 \text{ cm}^{-1}$ ή 335 nm και στα $\sim 43.000 \text{ cm}^{-1}$ ή 230 nm, είναι πιο σύνθετη, βάσει θεωρίας πεδίου, και ταξινομούνται ως μεταβάσεις μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο³⁵. Τέλος, τα υπέρυθρα φάσματα των κυκλοπεντενυλικών παραγώγων παρουσιάζουν ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά: μια ισχυρή, έντονη ζώνη μεταξύ 500 cm^{-1} και 600 cm^{-1} παρουσιάζεται σε όλα τα συστήματα και αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των αλλυλικών δεσμών C-C=C²².

Εν κατακλείδι, οι κύριες ζώνες απορρόφησης στο ορατό φάσμα προσδιορίζονται για το Fc στα (i) 2.70-2.73 eV, (ii) 2.94-2.97 eV (3?)(2.82 eV ως μία ζώνη 2.8?), (iii) 3.81-3.82 eV, για το Nc στα (i) 1.78-1.80 eV, (ii) 2.09-2.18 eV, (iii) 2.82-2.91 eV και για το Cc στα (i) 2.60 eV, (ii) 3.72 eV, (iii) 5.33 eV στις πηγές που εξετάστηκαν. Ο Schachtschneider και οι συνεργάτες του υπολόγισαν τις ενεργειακές διαφορές για τη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου μεταξύ των 3d επιπέδων στα 2.18 eV και 2.86 eV για το Fc, στα 1.42 eV και 1.67 eV για το Nc και στα 2.31 eV και 3.15 eV για το βαναδοκένιο³⁶. Οι παραπάνω τιμές είναι χρήσιμες ως αναφορά, κατά τον προσδιορισμό των θέσεων των αντίστοιχων μεταπτώσεων στα φάσματα ανάκλασης υμενίων των μεταλλοκενίων και υβριδικών ημιαγωγών που λαμβάνονται στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

II.2.1.5. Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες

Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες των μεταλλοκενίων είναι η ικανότητά τους να σχηματίζουν ενώσεις που “παραβιάζουν” τον κανόνα 18-ηλεκτρονίων, ο οποίος είναι τόσο συνήθης στην οργανομεταλλική χημεία. Ουδέτερες ενώσεις της γνωστής δομής “sandwich” είναι γνωστές για όλα τα μέταλλα της πρώτης σειράς μετάβασης μεταξύ του βαναδίου (V, 15 ηλεκτρονίων σθένους) και του νικελίου (Ni, 20 ηλεκτρόνια σθένους). Η ικανότητα προσαρμογής τους σε μια “μεταβλητή κατάληψη” των d -τροχιακών από ηλεκτρόνια, άρα η πιθανότητα απομόνωσης οργανομεταλλικών ενώσεων με το μέταλλο σε ασυνήθιστες οξειδωτικές καταστάσεις, καθώς και η ευαισθησία των οξειδοαναγωγικών δυναμικών στους υποκαταστάτες, που στα μεταλλοκενία δύναται να διαφοροποιηθούν, αποτέλεσαν κινητήριο δύναμη για την διερεύνηση αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων σε αυτά τα οργανομεταλλικά είδη.

Η βασική ηλεκτροχημική συμπεριφορά των απλών μεταλλοκενίων και δεκαμεθυλομεταλλοκενίων των μετάλλων της πρώτης σειράς μετάβασης έχει μελετηθεί και

είναι αρκετά ξεκάθαρη. Εν γένει, είναι δυνατή μία σειρά μεταφοράς ηλεκτρονίων, η οποία περιλαμβάνει τέσσερα ή περισσότερα μέλη, όπου το μέταλλο ανάγεται σταδιακά από το $M^{(IV)}$ στο $M^{(I)}$:



Αυτή η αλληλουχία αντιστρεπτών αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι μια γενική ιδιότητα των μεταλλοκενίων, τα οποία απαντώνται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις με μεταβαλλόμενο αριθμό d ηλεκτρονίων (NVE μεταξύ 14 και 20), διατηρώντας την χαρακτηριστική δομή "sandwich" ακόμα και όταν η σταθερότητα μειώνεται αρκετά, κάτι που συνήθως δεν ισχύει για άλλες οικογένειες ανόργανων και οργανομεταλλικών συμπλόκων. Μεταβολές δομής παρατηρούνται κατά το σχηματισμό d^1 (Cr_2V^{2+}) ή d^9 (Cr_2Ni) μεταλλοκενίων, αλλά οι ενδιάμεσες ηλεκτρονικές δομές (d^2 έως d^8) παραμένουν αμετάβλητες, ελλείψει ισχυρών διαλυτών ή άλλων υποκαταστατών. Πρέπει να αναφερθεί, ωστόσο, ότι η πλήρης σειρά είναι γνωστή μόνο για τα ακραία μεταλλοκένια και το Nc είναι το μόνο μεταλλοκένιο για το οποίο και τα τέσσερα ξεχωριστά ιόντα ανιχνεύονται ηλεκτροχημικά, αν και τα πιο ανηγμένα είδη είναι πολύ δραστήρια.

Ίσως, το πιο ενδιαφέρον συμπέρασμα είναι ότι η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση που συνήθως εκδηλώνεται από τα μεταλλοκένια είναι η d^6 (**Εικόνα II.2.4**). Έτσι, δεν αποτελεί έκπληξη ότι το ουδέτερο κοβαλτοκένιο και νικελοκένιο, όπου ένα ή δύο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το ελαφρώς αντιδεσμικό τροχιακό e_{1g}^* οξειδώνονται πιο εύκολα από το Fc. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε, τα HOMO και LUMO τροχιακά των μεταλλοκενίων της πρώτης σειράς μετάβασης έχουν κυρίαρχα χαρακτήρα μετάλλου. Συνεπώς, αν και ορισμένα τουλάχιστον από τα οξειδοαναγωγικά βήματα της παραπάνω σειράς μπορεί να θεωρηθεί ότι περιλαμβάνουν τροχιακά των υποκαταστατών, οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων των μεταλλοκενίων αντιπροσωπεύουν κυρίαρχα αλλαγές στην κατάσταση οξειδωσης των μετάλλων. Για το λόγο αυτό τα συγκεκριμένα μόρια μπορούν να διαθέτουν περισσότερα από 18 ηλεκτρόνια σθένους, κάτι το οποίο παύει να ισχύει για τις ενώσεις των μετάλλων της δεύτερης ή της τρίτης σειράς μετάβασης, όπως στην περίπτωση του ροδοκένιου, όπου η αναγωγή γενικά οδηγεί σε διμερισμό. Επιπλέον, για τον ίδιο λόγο και με ορισμένες εξαιρέσεις, υπάρχει μία γραμμική σχέση μεταξύ των δυναμικών αναγωγής ($E_{1/2}$) και των δυναμικών ιονισμού των αντίστοιχων μετάλλων ^{4,37-39}.

Ο προσδιορισμός των πρότυπων δυναμικών αναγωγής των ενώσεων είναι το "Ιερό Δισκοπότηρο" της ηλεκτροχημείας. Για την περιγραφή των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής των μεταλλοκενίων στη βιβλιογραφία, έναντι του πρότυπου δυναμικού αναγωγής (E^0), συχνά χρησιμοποιείται το δυναμικό μισού κύματος (half-wave potential, $E_{1/2}$), το οποίο εξαρτάται από το διαλύτη και προσδιορίζεται πειραματικά από μελέτες βολταμογραφίας. Σε αυτές, κάθε μετάβαση σε νέα οξειδωτική κατάσταση αντιστοιχεί σε ένα παρατηρούμενο κύμα και το δυναμικό μισού κύματος αντιπροσωπεύει το μέσο όρο των μέγιστων τιμών ανοδικού και καθοδικού δυναμικού ($E_{1/2} = (E_p^a + E_p^c)/2$) για ένα δεδομένο οξειδοαναγωγικό ζεύγος. Η σχέση που συνδέει τα δύο μεγέθη είναι η ακόλουθη:

$$E^0 = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \cdot \ln\left(\frac{D_{red}}{D_{ox}}\right)^{1/2} \quad (\text{Σχ. II.2.1})$$

και επειδή ο συντελεστής διάχυσης των ανηγμένων και οξειδωμένων μορφών συνήθως δεν είναι πολύ διαφορετικός, οπότε η τετραγωνική ρίζα του λόγου τους δεν είναι πολύ διαφορετική από την μονάδα (τουλάχιστον σε αντιστρεπτά συστήματα οξειδοαναγωγής όπως τα μελετούμενα, για τα οποία οι δομές των ανηγμένων και οξειδωμένων μορφών δεν είναι πολύ διαφορετικές), το δυναμικό μισού κύματος είναι μια εξαιρετική προσέγγιση του πρότυπου δυναμικού ^{40,41}. Το πρότυπο δυναμικό αναγωγής (E^0) για το ζεύγος $[Cr_2Fe]^+/[Cr_2Fe]$ (ή Fc^+/Fc) είναι +0.40 V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (vs.

NHE) σε νερό^{42,43} και η διεργασία συνδέεται με την απορρόφηση στα ~440 nm που παρατηρείται στο αντίστοιχο φάσμα²¹. Πολλές φορές γίνεται η παραδοχή ότι το E^0 διατηρεί αυτή την τιμή σε οποιοδήποτε διαλύτη⁴³ κάτι το οποίο δεν είναι πάντοτε ορθό. Στον **Πίνακα II.2.4** δίνονται τιμές $E_{1/2}$ για την αναγωγή ορισμένων μεταλλοκενίων στα διάφορα συστήματα διαλυτών, όπου έχουν μελετηθεί.

Πιο αναλυτικά, το Fc οξειδώνεται εύκολα και ταχύτατα σε συνθήκες περιβάλλοντος, είτε με χημικά, είτε με ηλεκτροχημικά μέσα, προς το αντίστοιχο σταθερό μονοσθενές διχρωϊκό κατιόν του φερροκενίου $[\text{Cr}_2\text{Fe}]^+$ ή φερρικένιο (ferricenium, ferricinium ή ferrocenium cation), το οποίο είναι βαθύ μπλε ή πράσινο σε αραιά διαλύματα και βαθυκόκκινο σε συμπυκνωμένα. Λόγω της ηλεκτροχημικής του αντιστρεπτότητας, το ζεύγος αυτό προτείνεται από την IUPAC και χρησιμοποιείται ως “εσωτερικό πρότυπο” (internal reference), σε συνδυασμό με ένα ψευδοηλεκτρόδιο αναφοράς (π.χ. σύρμα Pt βυθισμένο στον ηλεκτρολύτη), σε πολλά μη υδατικά συστήματα, για τα οποία δεν είναι διαθέσιμο ένα κατάλληλο RE για τον προσδιορισμό δυναμικών αναγωγής⁴⁰. Τα εσωτερικά πρότυπα υπερνικούν το πρόβλημα των διαβαθμίσεων του δυναμικού λόγω αλλαγών στα δυναμικά των υγρών συνδέσμων μεταξύ διαλύματος και ηλεκτροδίου αναφοράς. Για το σκοπό αυτό έχουν, επίσης, προταθεί παράγωγα του Fc και άλλων μεταλλοκενίων, όπως το δεκαμεθυλοφερροκένιο (decamethyl-ferrocene), το δεκαμεθυλοκοβαλτοκένιο (decamethylcobaltocene) και η ένωση and $[\text{Fe}(\text{Cp}^*(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6))]$ (όπου $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), τα οποία έχουν εκδηλώσει μικρότερη εξάρτηση του αντίστοιχου $E_{1/2}$ από τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη (DMF, ACN, THF, DME κ.λπ.), άρα μπορούν, εν δυνάμει, να αποτελέσουν ακόμα πιο αξιόπιστα εσωτερικά πρότυπα για τον προσδιορισμό δυναμικών οξειδοαναγωγής. Εν γένει, ωστόσο, η χρήση Fc κρίνεται ως επαρκής όταν γίνεται χρήση ενός μόνο διαλύτη και το δυναμικό οξειδωσής του θεωρείται ότι εμφανίζει μικρή εξάρτηση από την πολικότητα και αμελητέα εξάρτηση από το υλικό του ηλεκτροδίου εργασίας που χρησιμοποιείται για τις βολταμετρικές μετρήσεις. Έτσι, το Fc είναι πλέον μια δημοφιλής ένωση αναφοράς που χρησιμοποιείται ευρέως, όντας, ταυτόχρονα, φθινό, σταθερό και εύκολα διαθέσιμο, με μία κατάλληλη θέση δυναμικού αναγωγής στην ηλεκτροχημική κλίμακα. Σημειώνεται ότι το δυναμικό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση τυχόν υποκαταστατών στους δακτυλίους.

Η οξειδωση μετατρέπει το Fc από ήπιο δότη με το κεντρικό μεταλλικό άτομο στην οξειδωτική κατάσταση Fe(II) σε δέκτη στην κατάσταση Fe(III). Πράγματι, τόσο η ανηγμένη όσο και η οξειδωμένη μορφή του Fc είναι χαμηλού spin, συνεπώς η διαφορά στο μήκος δεσμού Fe-C μεταξύ αυτών των δύο ενώσεων δεν είναι μεγαλύτερη από 0.05 Å. Αν και τα άλατα του Fc αντιδρούν με πυρηνόφιλα και διοξειδία, αυτές οι αντιδράσεις συνήθως δεν διαταράσσουν το δυναμικό οξειδοαναγωγής, διότι είναι αργές αναφορικά με το σχετικά ταχύ χρονικό διάστημα της κυκλικής βολταμετρίας και το σύστημα παραμένει αντιστρεπτό. Άλατα του $[\text{Cr}_2\text{Fe}]^+$ βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σαν οξειδωτικοί παράγοντες ενός ηλεκτρονίου σε πολλούς διαλύτες και έχουν παρασκευαστεί με διάφορες μεθόδους, που όλες περιλαμβάνουν οξειδωση ενός ηλεκτρονίου του Fc. Το κατιόν του φερροκενίου σχεδόν πάντοτε συμπεριφέρεται ως ένα ήπιο οξειδωτικό ενός ηλεκτρονίου και οι ουδέτερες ενώσεις του φερροκενίου $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2]$, R = H, Me] ως ήπιοι αναγωγικοί παράγοντες^{41,42,44,45}. Τέλος, περαιτέρω οξειδωση σε κατιόντα όπως τα $[\text{Cr}_2\text{Fe}]^{2+}$ ή $[\text{Cp}_2^*\text{Fe}]^{2+}$ είναι δυνατή σε διαλύτες χαμηλών θερμοκρασιών (THF, SO_2), αλλά απαιτεί ειδικές συνθήκες και τεχνικές, όπως και στην περίπτωση των υπόλοιπων μεταλλοκενίων (βλ. **Πίνακα II.2.4**)³⁸.

Η ηλεκτροχημεία του Cc έχει επίσης εξεταστεί διεξοδικά. Η ουδέτερη ένωση, ένα μόριο 16 ηλεκτρονίων που βασίζεται στο $d^4 \text{Cr}^{2+}$, μπορεί να υποστεί οξειδωση, αλλά και αναγωγή ενός ηλεκτρονίου προς $[\text{Cr}_2\text{Cr}]^+$ και $[\text{Cr}_2\text{Cr}]^-$, αντίστοιχα. Μια ποικιλία πολαρογραφικών, βολταμετρικών και κουλομετρικών πειραματικών δεδομένων υποδεικνύουν ότι και οι δύο διεργασίες είναι ηλεκτροχημικά αντιστρεπτές, σε

Πίνακας 11.2.4. Δυναμικό μισού κύματος ($E_{1/2}$) αναγωγής μεταλλοκενίων σε διαφορετικούς διαλύτες. ^(α) 0.1 M TBAPF₆ ως υποστηρικτικός ηλεκτρολύτης, ^(β) 90% αιθανόλη με NaClO₄/HClO₄ ως υποστηρικτικό ηλεκτρολύτη, ^(γ) 0.1 M NaF, ^(δ) -42°C, ^(ε) -47°C, ^(στ) -70°C, ^(ζ) -40°C, Cp* = η⁵-C₅Me₅. Διαλύτες: διμέθυλοφορμαμίδιο (DMF), ακετονιτρίλιο (ACN), τετραϋδροφουράνιο (THF), διμεθοξυαιθάνιο (DME), διχλωρομεθάνιο (DCM), διμεθυλοσουλφοξειδίο (DMSO), νερό (H₂O), αιθανόλη (EtOH), ακετόνη (Ace).

	$E_{1/2}$ (V) σε διαλύτη										vs.	Πηγές
	DMF	ACN	THF	DCM	DMSO	DME	H ₂ O	EtOH	Ace	SO ₂		
[Cp ₂ Fe] ⁺⁰	0.470	0.382	0.547	0.475	0.435	0.580					SCE	41(α)
		0.45		0.60							SCE	45(α)
		0.49		0.69							SCE	45
								0.30			SCE	16(β)
		0.31									SCE	37,39
		0.416									Ag/AgCl	46(α)
									0.485		Ag/AgCl	46(α)
								0.43			SCE	21(α)
		0.38		0.42							SCE	41
							0.40				NHE	42,43
						0.16				SCE	42(γ)	
			0.56							SCE	42(α)	
								0.48		SCE	42(α)	
				0.46						SCE	42(α)	
	0.45									SCE	42(α)	
			0.45							SCE	38	
[Cp ₂ Fe] ^{0/-}			-3.06							SCE	38(δ)	
[Cp ₂ Fe] ^{2+/+}	3.5									SCE	4	
									2.03	SCE	38(δ)	
[Cp ₂ *Fe] ⁺⁰	-3.0									SCE	4	
	-0.125	-0.125	0.102	-0.070	-0.030	0.140				SCE	41(α)	
[Cp ₂ Ni] ⁺⁰								-0.21		SCE	16(β)	
		-0.09								SCE	37,39	
			0.01							SCE	38	
[Cp ₂ Ni] ^{0/-}		-1.66								SCE	37,39	
			-1.85							SCE	38	
[Cp ₂ Ni] ^{2+/+}		0.77								SCE	37,39	
			0.81							SCE	38	
[Cp ₂ Ni] ^{-2/-}			-3.04							SCE	38(ζ)	
[Cp ₂ Cr] ⁺⁰		-0.67								SCE	37,39	
[Cp ₂ Cr] ^{0/-}		-2.30								SCE	37,39	
[Cp ₂ *Co] ⁺⁰	-1.402	-1.525	-1.295	-1.497	-1.425	-1.260				SCE	41(α)	
		-0.94					-1.16			SCE	16	
							-0.918			SCE	37,39	
			-0.90							NHE	43	
										SCE	38	
[Cp ₂ *Co] ^{0/-}		-1.88								SCE	37,39	
			-2.04							SCE	38	
[Cp ₂ *Co] ^{-2/-}			-3.18							SCE	38(ε)	
[Cp ₂ *Co] ^{2+/+}			3.15							SCE	38(στ)	
[Cp ₂ Ti] ⁺⁰							-0.44			SCE	16	
[Cp ₂ V] ⁺⁰							-0.32			SCE	16	
			-0.55							SCE	37,39	
[Cp ₂ V] ^{0/-}			-2.74							SCE	37,39	
[Cp ₂ V] ^{2+/+}			0.59							SCE	37,39	
[Cp ₂ Ru] ⁺⁰		-1.41								SCE	39	
		-2.2								SCE	39	
[Cp ₂ Ru] ^{0/-}								0.22		SCE	16(β)	
[Cp ₂ Rh] ⁺⁰							-1.53			SCE	16	

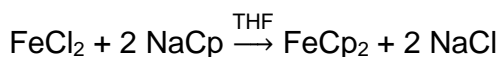
τετραϋδροφουράνιο, αλλά π.χ. σε ακετονιτρίλιο παρατηρούνται ακόλουθες αντιδράσεις, καθώς ο διαλύτης αντιδρά με το εξαιρετικά δραστικό ανιόν του Cc. Τα ηλεκτροχημικά δεδομένα και συγκεκριμένα η αντιστρεπτότητα των οξειδώσεων των ενώσεων Cr₂Cr και Cr₂V είναι συνεπή με το γεγονός ότι δεν υπάρχει καθόλου δομική μεταβολή στη μετάβαση από d⁴ σε d³ ή από d³ σε d² ενώσεις^{37,39}.

Το τελευταίο από τα σταθερά μεταλλοκένια που πρέπει να ληφθούν υπόψη, το Nc, έχει μια πολύ ενδιαφέρουσα συμπεριφορά. Μελέτες κυκλικής βολταμετρίας με χρήση υπερμικροηλεκτροδίων (ultramicroelectrodes) σε κατάλληλους διαλύτες χαμηλών θερμοκρασιών (SO₂, THF), όπου το εύρος δυναμικού λειτουργίας μπορεί να επεκταθεί για να επιτρέψει μελέτες που δεν είναι δυνατές με συμβατικά ηλεκτρόδια σε παραδοσιακές θερμοκρασίες, έχουν αποκαλύψει την ύπαρξη πέντε οξειδωτικών καταστάσεων, από δικατιόντα σε διανιόντα, όπως και στην περίπτωση του κοβαλτοκενίου⁴⁷. Έτσι, εκτός από τα ήδη γνωστά ζεύγη οξειδοαναγωγής Cr₂M^{0/+}, έχουν παρατηρηθεί επιπλέον αντιδράσεις που οδηγούν στα Cr₂M^{0/-}, Cr₂M^{-2/-} και Cr₂M^{+2/+}. Το βαναδοκένιο υποβάλλεται, επίσης, σε τρία στάδια μεταφοράς ηλεκτρονίων, αλλά το δικατιόν του βαναδοκενίου είναι πολύ δραστικό για να ανιχνευτεί μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Όπως ήδη σημειώθηκε, μόνο για τα τελευταία (Ni) και τα πρώτα (V) μεταλλοκένια έχει καταγραφεί μια ολοκληρωμένη τετραμελής σειρά μεταφοράς ηλεκτρονίων, καθώς σε αυτά τα σύμπλοκα αποφεύγεται η αναγωγή ή οξείδωση της σταθερής d⁶ διαμόρφωσης. Ωστόσο, τα περισσότερα οξειδωμένα ή ανηγμένα μεταλλοκένια (d¹ [Cr₂V]²⁺ και d⁹ [Cr₂Ni]) είναι εξαιρετικά δραστικά και υποβάλλονται σε γρήγορους χημικούς μετασχηματισμούς προς μια ποικιλία προϊόντων. Δεδομένου ότι η δομή των μεταλλοκενίων δεν «ανέχεται» πάνω από 20 ηλεκτρόνια, οι πιο ανηγμένες μορφές πιθανώς ενέχουν μερική αποδόμηση π.χ. με ολίσθηση τουλάχιστον ενός δακτυλίου Cr^{4,34}.

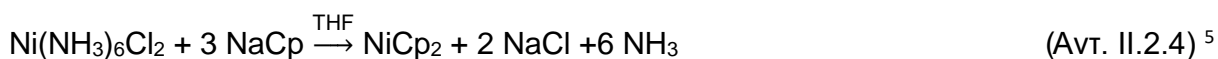
Σε συνήθεις συνθήκες, βολταμογραφικές, φασματοσκοπικές και χρωμοαμπερομετρικές μελέτες υποδεικνύουν ότι NiCr₂ και [NiCr₂]⁺ είναι ασταθή σε βασικά διαλύματα, αλλά το Nc οξειδώνεται αντιστρεπτά προς το βαθύ κίτρινο κατιόν του [NiCr₂]⁺ σε ουδέτερα και όξινα διαλύματα. Το δικατιόν με διαμόρφωση ευγενούς αερίου 18 ηλεκτρονίων που σχηματίζεται έπειτα από περαιτέρω οξείδωση παραμένει σταθερό για πολλές ώρες, αλλά οδηγείται, εν τέλει, σε αποσύνθεση. Η διεργασία είναι αντιστρεπτή στους -40°C σε ακετονιτρίλιο^{11,48,49}. Παρά το γεγονός ότι είναι το ηλεκτρονιακά πλουσιότερο γνωστό μεταλλοκένιο (20 ηλεκτρόνια σθένους), το Nc είναι, ταυτόχρονα, και το πιο εύκολο να αναχθεί. Ο συνολικός μηχανισμός αναγωγής δεν φαίνεται να εξαρτάται από τον διαλύτη, αλλά, δυστυχώς, δεν πρόκειται για μια αντιστρεπτή αντίδραση και η διαδικασία είναι πολύ περίπλοκη και περιλαμβάνει περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια. Ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι αργός, γεγονός που υποδηλώνει ότι συνοδεύεται από δομική παραμόρφωση της ένωσης και/ή αλλαγή στη διαλυτοποίηση, προκειμένου να εξισορροπηστεί η αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο μέταλλο. Το αντίστοιχο μονοανιόν είναι βραχύβιο σε θερμοκρασία δωματίου και, σε ηλεκτροχημικές μελέτες, έχει δώσει C₅H₅NiC₅H₇ ως τελικό προϊόν³⁷⁻³⁹.

II.2.1.6. Μέθοδοι παρασκευής, αντιδράσεις, βασικές φυσικές, χημικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες

Η αντίδραση μεταξύ αλάτων κυκλοπενταδιενυλίου και αλάτων των μεταβατικών μετάλλων παρέχει μια εύκολη συνθετική οδό για μια ποικιλία συμπλόκων τύπου “sandwich”¹², κατ’ αντιστοιχία της πιο διαδεδομένης μεθόδου παρασκευής για το Fc, που είναι η αντίδραση χλωριούχου σιδήρου με κυκλοπενταδιενυλο-νάτριο με τετραϋδροφουράνιο ή 1,2-διμεθοξυαιθάνιο ως διαλύτες (απόδοση 85%-90%):

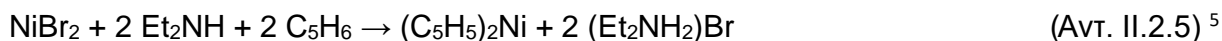


(Αντ. II.2.2)⁵⁰



Πολυάριθμα μεταλλοκενία έχουν παραληφθεί με χρήση TICp (κυκλοπενταδιενυλοθαλλίου) ως αντιδραστήριο μεταφοράς Cp, συμπεριλαμβανομένου του φερροκενίου, του κοβαλτοκενίου και του νικελοκενίου ¹, ενώ, ως πηγή χρωμίου στην παρασκευή χρωμοκενίου, έχει χρησιμοποιηθεί και η ένωση $[\text{Cr}_2(\mu\text{-OAc})_4]$ ³. Υποκατεστημένα φερροκενία μπορούν, επίσης, να παρασκευαστούν απευθείας με αντίδραση χλωριούχου σιδήρου με υποκατεστημένες κυκλοπενταδιενυλικές ενώσεις του μαγνησίου ή του λιθίου ⁵⁰.

Άλλες συνθετικές οδοί περιλαμβάνουν την χρήση αμινών για την παραγωγή κυκλοπενταδιενυλίου από κυκλοπενταδιένιο ⁵, έτσι π.χ. νικελοκενίο και κοβαλτοκενίο μπορούν να κατασκευαστούν από κυκλοπενταδιένιο και αλογονίδια των αντίστοιχων μετάλλων παρουσία διαιθυλαμίνης ¹⁶:



Παραδείγματα επιπρόσθετων, λιγότερο αποδοτικών μεθόδων είναι η άμεση αντίδραση μεταλλικού νικελίου και κυκλοπενταδιενίου προς παρασκευή νικελοκενίου ⁵, κυκλοπενταδιενίου και ατμών $\text{Cr}(\text{CO})_6$, σε αδρανή ατμόσφαιρα, στους 280-350°C προς Cc, μέσω $\text{Cr}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6$ ως ενδιάμεσο ^{16,51} κα.

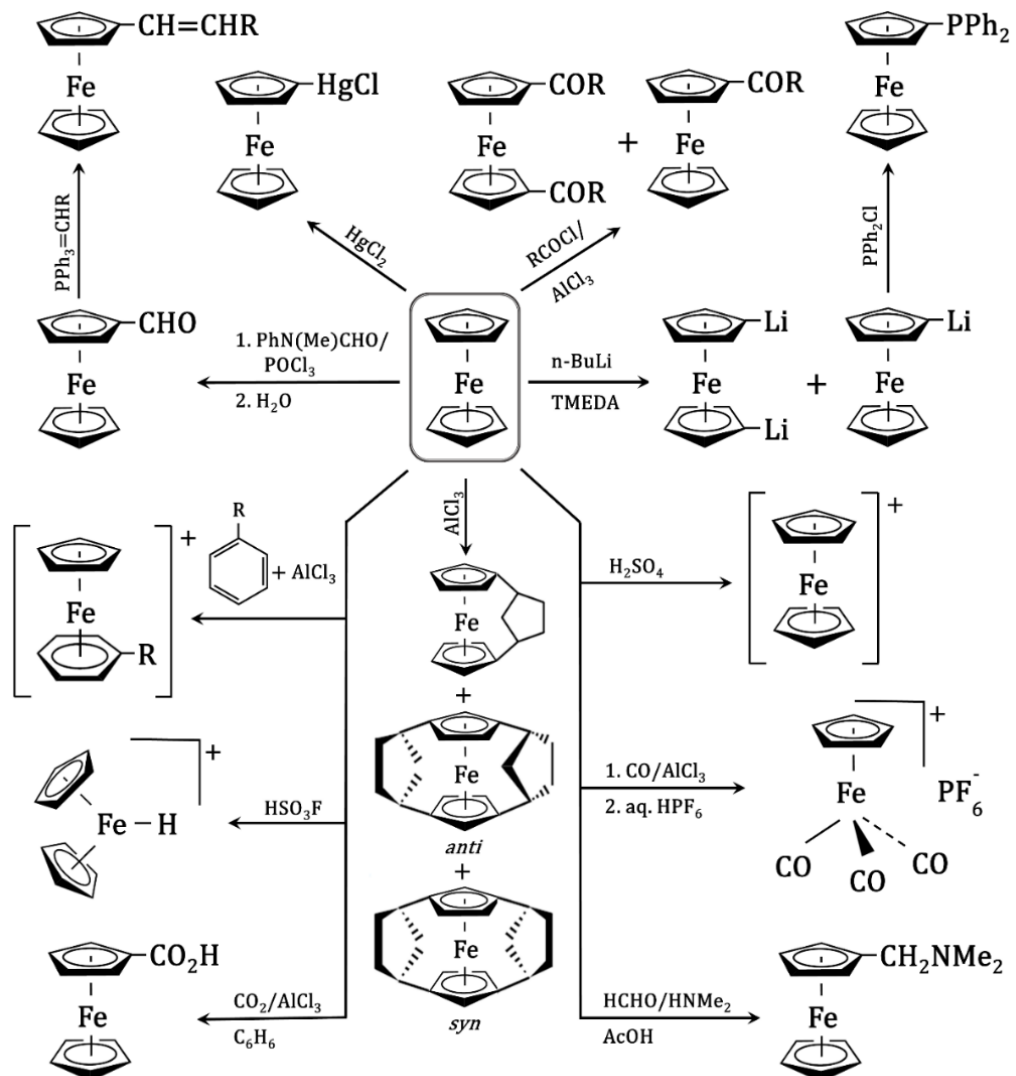
Το Fc χαρακτηρίζεται από πλούσια χημεία, που από πολλές απόψεις προσομοιάζει σε αυτή του βενζολίου, κάτι που του χάρισε και το όνομά του. Συμπεριφέρεται ως μία αρωματική, ηλεκτρονιακά πλούσια οργανική ένωση που εύκολα συμμετέχει σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης, οι οποίες είναι, εν γένει, πιο γρήγορες απ' ότι για το βενζόλιο, μία ένδειξη αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας στους δακτυλίους [αντιδρά περίπου 10^6 φορές ταχύτερα στην αλκυλίωση Friedel-Crafts και περίπου 10^9 φορές ταχύτερα με $\text{Hg}(\text{OAc})$]. Η σταθερότητα του πυρήνα του είναι επαρκώς υψηλή ώστε να δύναται να πραγματοποιηθεί μία ποικιλία αντιδράσεων χωρίς διάσπαση των δεσμών μετάλλου-δακτυλίου, κάτι που επιτρέπει την παρασκευή πολυάριθμων υποκατεστημένων φερροκενίων. Έτσι, το Fc εκδηλώνει υψηλή δραστηριότητα, συγκρίσιμη περισσότερο με αυτή των φαινολών, παρά του βενζολίου, υφίσταται ακυλίωση και αλκυλίωση Friedel-Crafts, φορμυλίωση Vilsmeier, αμινομεθυλίωση Mannich, υδραργύρωση, αρυλίωση με άλατα διαζωνίου, συμμετέχει σε αντιδράσεις αλδεϋδικής συμπύκνωσης με παραλαβή γεφυρωμένων παραγώγων φερροκενίου κ.λπ. Χαρακτηριστικές αντιδράσεις παρουσιάζονται συνοπτικά στην **Εικόνα II.2.5**.

Αξίζει να τονιστεί ότι οι χημικές ιδιότητες του Fc στο σύνολό τους, λαμβάνοντας υπόψιν την υψηλή δραστηριότητά του σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης, την ευκολία οξειδωσης προς το κατιόν του φερροκενίου $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ και την τάση σχηματισμού ενώσεων μεταφοράς φορτίου, που θα αναλυθεί στην συνέχεια, καταδεικνύουν την φύση του Fc ως δότη ηλεκτρονίων, κάτι το οποίο ενδιαφέρει ιδιαίτερα στην παρούσα εργασία ⁵².

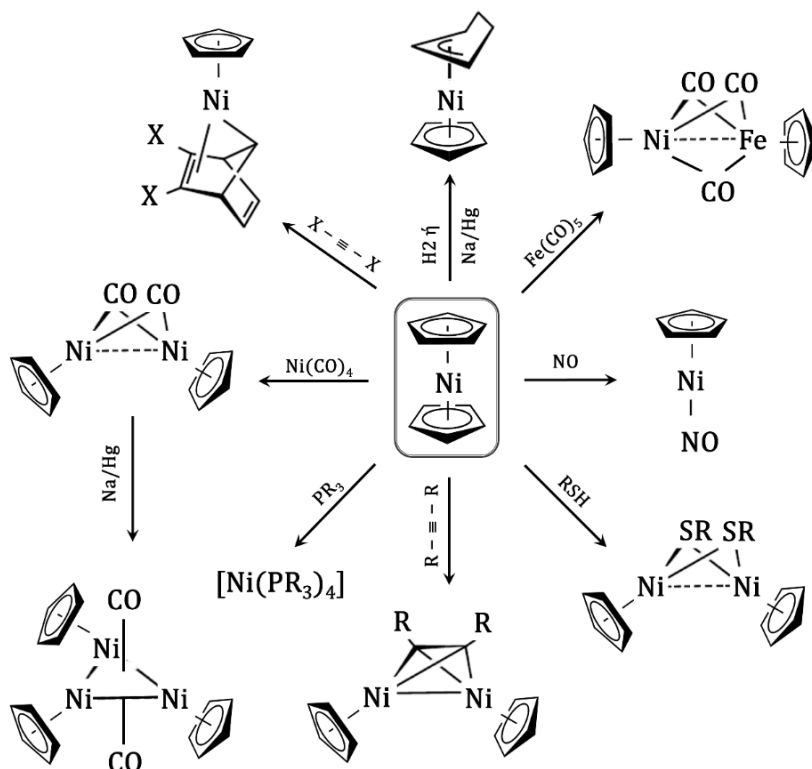
Ενώ το Fc είναι σταθερό στην ατμόσφαιρα στην στερεά κατάσταση ή διαλυμένο σε οργανικούς διαλύτες, όπως αλκοόλες, αιθέρες και βενζόλιο, σε αντίθεση με το τελευταίο οξειδώνεται από τον αέρα ή άλλους ήπιους οξειδωτικούς παράγοντες προς $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$, παρουσία υδατικού οξέος. Τα κατιόντα φερροκενίου είναι σταθερά ως άλατα, αλλά τα διαλύματά τους είναι ελαφρώς ευαίσθητα στο αέρα και το φως. Επομένως, το Fc είναι ένα φτωχό αναγωγικό και αντιδράσεις του με ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες, όπως πυκνό νιτρικό και θειικό οξύ ή ελεύθερα αλογόνα, οδηγούν σε αποσύνθεση παρά σε παραγωγή

νέων π-κυκλοπενταδιενυλικών παραγώγων (μέσω ηλεκτρονιόφιλης νίτρωσης, σουλφόνωσης ή αλογόνωσης). Έχει, όμως, υψηλή θερμική σταθερότητα, διασπάται σε θερμοκρασίες άνω των 470°C σε ατμόσφαιρα αζώτου, διατίθεται στο εμπόριο και είναι μη τοξικό και πολύ οικονομικό^{1,4,8,9,14,16,49,50,53,54}.

Σχετικά με άλλα μεταλλοκένια, τα οποία ενδιαφέρουν ιδιαίτερα στα πλαίσια αυτής της εργασίας, το Nc, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι μία σταθερή ένωση, παρότι αποτελεί σύστημα 20 ηλεκτρονίων. Η στερεά του μορφή είναι πηχική, αλλά όχι ιδιαίτερα ευαίσθητη στον αέρα, αλλά σε διάλυμα πρέπει να γίνεται χειρισμός εντός αδρανούς ατμόσφαιρας^{8,44}. Οι αντιδράσεις του Nc είναι ιδιαίτερες, επειδή συνήθως δεν διατηρούν την γεωμετρία “sandwich”, λόγω της παρουσίας δύο ηλεκτρονίων σε αντιδεσμικά τροχιακά, που αποδυναμώνουν τους δεσμούς Ni-Cp. Δύο είδη αντιδράσεων είναι οι πιο συχνές και περιλαμβάνουν είτε την υδρογόνωση ενός δακτυλίου Cp προς αλλύλιο (δομή 18 ηλεκτρονίων), είτε την εύκολη θερμική απώλεια ενός δακτυλίου Cp. Η τελευταία περίπτωση είναι και η πιο ενδιαφέρουσα, διότι οδηγεί ένα πολύ δραστικό θραύσμα 15 ηλεκτρονίων που αντιδρά με μια μεγάλη ποικιλία ακόρεστων υποστρωμάτων για να δώσει δομές 18 ηλεκτρονίων. Αντιδράσεις του Nc παρουσιάζονται στην **Εικόνα II.2.6**.

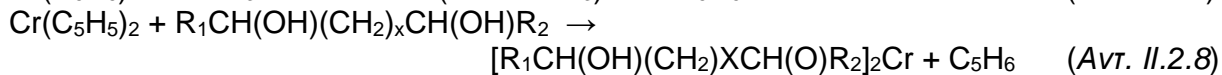
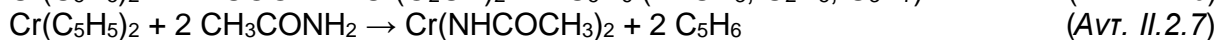
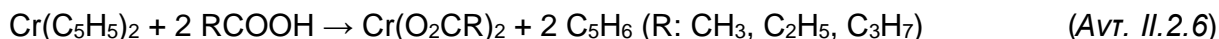


Εικόνα II.2.5. Χαρακτηριστικές αντιδράσεις φεροκενίου^{4,8,12,54}.



Εικόνα 11.2.6. Χαρακτηριστικές αντιδράσεις νικελοκενίου ^{4,19,55-57}.

Το Cc είναι, επίσης, ένα πτητικό και δραστικό στερεό. Είναι αδρανές στο νερό και τα άλατά του είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στον αέρα, ακόμη και πυροφορικά ¹, ωστόσο τα χρωμοκένια είναι, εν γένει, αρκετά σταθερά ώστε να επιτρέπουν την έρευνά τους με διαφορετικές δομικές τεχνικές και χημικές αντιδράσεις ³. Οι ενώσεις του Cc συμμετέχουν σε μια ποικιλία αντιδράσεων, οι οποίες περιλαμβάνουν τους υποκαταστάτες ή το κέντρο χρωμίου π.χ. ανταλλαγή ή μεταβολή υποκαταστατών, αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ή χωρίς απώλεια μίας μονάδας κυκλοπενταδιενυλίου και καταλυτικές αντιδράσεις. Η αντιδράσεις του Cc με διόλες, αλειφατικές αμίνες και καρβοξυλικά οξέα έχουν διερευνηθεί από τους Kalousouνα και συνεργάτες ⁵⁸⁻⁶⁰:



Ωστόσο, η χημεία τέτοιων ενώσεων δεν έχει μελετηθεί εκτενώς, κάτι που οφείλεται, εν μέρει, στις γενικές δυσκολίες που ενυπάρχουν στην παρασκευή τους και στις πειραματικές δυσκολίες που συχνά συναντώνται στο χειρισμό, τον καθαρισμό και χαρακτηρισμό μερικών από τις πιο δραστικές ενώσεις της κατηγορίας ⁵¹.

Αναφορικά με τα κρυσταλλικά συστήματα που ακολουθούνται, τα μεταλλικά δι-κυκλοπενταδιενυλικά σύμπλοκα τύπου "sandwich" του V, Cr, του Co και του Ni είναι ισομορφικά με το μονοκλινές Fc ⁷. Οι b και c άξονες στην μοναδιαία κυψελίδα του μονοκλινούς Nc είναι ελαφρώς μεγαλύτεροι από ότι για το Fc και αυτό ερμηνεύεται ως ένδειξη μεγαλύτερων αποστάσεων νικελίου-άνθρακα ²². Κρυσταλλικά, θερμοδυναμικά και άλλα βασικά δεδομένα για το Fc, το Nc και το Cc παρουσιάζονται στον **Πίνακα 11.2.5**. Σύγκριση των ενθαλπιών σχηματισμού δείχνει ότι ο δεσμός με τον μεταλλικό δακτύλιο είναι λιγότερο ισχυρός στο Nc και το Cc, σε σύγκριση με το Fc ¹⁶.

Πίνακας II.2.5. Βασικές φυσικές, θερμοδυναμικές και κρυσταλλογραφικές παράμετροι για επιλεγμένα μεταλλοκένια. $\Delta H_f^\circ(g)$: πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού (αέρια φάση), $\Delta H_f^\circ(s)$: πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού (στερεά φάση), r.t.: θερμοκρασία δωματίου, ΔH_c° : πρότυπη ενθαλπία καύσης, ΔH° : πρότυπη ενθαλπία ιονισμού, ΔG_f° : πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού, $S^\circ(s)$: πρότυπη εντροπία στερεού (1 bar), $S^\circ(g)$: πρότυπη εντροπία αερίου (1 bar), $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$: πρότυπη ενθαλπία εξάτμισης, PA: πρωτονιακή συγγένεια (Proton Affinity).

	Φερροκένιο	Νικελοκένιο	Χρωμοκένιο
Μοριακός Τύπος	C ₁₀ H ₁₀ Fe (Fc)	C ₁₀ H ₁₀ Ni, (Nc)	C ₁₀ H ₁₀ Cr (Cr)
Χρώμα	Πορτοκαλί	Σκούρο πράσινο	Σκούρο κόκκινο
M_r (gr·mol⁻¹)	186.04 ⁶¹	188.90 ⁶²	182.19 ^{62,63}
Πυκνότητα (g·cm⁻³)	1.49 ⁵⁴	1.47 ⁵	1.43 ⁶⁴
Σημείο τήξης (°C)	173–174 ^{50,54} , 173.9 ⁶⁵	173–174 ^{5,66}	173 ^{8,49,63,66}
Σημείο ζέσης (°C)	249 ^{50,54}	(εξάχνωση)	75–90 ⁶³ (υπό κενό, εξάχνωση)
Διαλύτες	Συνήθεις (π.χ. Et ₂ O, EtOH, PhH, Me ₂ CO) ⁵⁰	THF, n-C ₇ H ₁₆ ⁵¹	DMSO, EtOH, PhH, THF, Me ₂ CO, n-C ₇ H ₁₆ ^{51,63}
ΔHOMO-LUMO (eV)	5.26 (D _{5d}) ^{17,67}		
Θερμοδυναμικά δεδομένα			
ΔH_f^o(g) (kJ·mol⁻¹)	228.0±4.2 ⁶⁸ 214.64 ¹⁶ , 211.75 ¹⁶	346±4.2 ⁶⁸ 359.4 ¹⁶ 335.1±8.4 ⁵	248±2.5 ⁶⁸
ΔH_f^o(s) (kJ·mol⁻¹)	158±4 ⁶¹ 158±4.2 ⁶⁸	262±3 ⁶¹ 274.5±4.2 ⁶⁸ 262.8±2.1 ⁵	186±3 ⁶¹ 178.2±2.1 ⁶⁸
ΔH_c^o (kJ·mol⁻¹)	5891.5±4.2 ⁶⁸	5878.52±4.2 ⁶⁸	6112.8±2.1 ⁶⁸
ΔH^o (kJ·mol⁻¹)	656 ⁶¹ , 655 ⁴⁷	609 ⁶¹	538 ⁶¹
ΔH_{sub}^o (kJ·mol⁻¹)	73.5 ⁶¹ 72.4±1.3 ⁶⁸	72.4 ⁶¹ 72.4±1.3 ^{5,68}	72.8 ⁶¹ 73.2±0.8 ⁶⁸
ΔG_f^o (kJ·mol⁻¹)		-440.62 ⁵	-293 ⁶⁹
S_(s)^o (J·mol⁻¹·K⁻¹)	211.85 ⁷⁰	253.1 ⁶² , 235.6 ⁵	236 ⁷¹
S_(g)^o (J·mol⁻¹·K⁻¹)		385.8 ⁵	
ΔH_{vap}^o (kJ·mol⁻¹)	74.38±0.38 ⁷²		
PA (kJ·mol⁻¹)	863.6 ⁷³ , 865 ⁴⁷	935.7 ⁷³	
Κρυσταλλογραφικές παράμετροι			
Κρυσταλλικό σύστημα (r.t)	Μονοκλινές ^{70,74}	Μονοκλινές ¹⁸	Μονοκλινές ²⁰
Ομάδα χώρου	P2 ₁ /a ^{70,74,75}	P2 ₁ /a ^{18,76}	P2 ₁ /c ²⁰
a (Å)	10.519±0.012 ⁷⁴ 10.561 ⁷⁰ , 10.528 ⁷⁵	10.735 ¹⁸	5.787 ²⁰
b (Å)	7.585±0.009 ⁷⁰ 7.597 ⁷⁴ , 7.602 ⁷⁵	7.868 ¹⁸	7.816 ²⁰
c (Å)	5.902±0.009 ⁷⁰ 5.952 ⁷⁴ , 5.923 ⁷⁵	5.910 ¹⁸	10.788 ²⁰
B (°)	121.02 ⁷⁴ , 121.05 ⁷⁵	121.42 ¹⁸	124.05 ²⁰
z	2 ⁷⁵	2 ¹⁸	2 ²⁰
Μήκη δεσμών (D_{5d}) (Å)			
M-C	2.068 ¹⁷	2.164 ¹⁸	2.151 ²⁰
C-C	1.428 ¹⁷	1.381 ¹⁸	1.402 ²⁰
C-H	1.082 ¹⁷	0.93 ¹⁸	

II.2.1.7. Εφαρμογές

Οι περισσότερες από τις εφαρμογές που βρίσκουν σήμερα τα μεταλλοκένια (και ειδικότερα το Fc, του οποίου η χημεία είναι σαφώς η πιο αναπτυγμένη) ουσιαστικά βασίζονται στην οξειδοαναγωγική τους συμπεριφορά και ιδιότητες. Τα μεταλλοκένια, όπως περιγράφεται παραπάνω, είναι ηλεκτροενεργά μόρια, υπό την έννοια ότι μπορούν να υποστούν αντιστρεπτή οξειδωση ή αναγωγή και, άρα, να συμμετάσχουν σε διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων (electron transfer)⁷⁷. Ταυτόχρονα, το Fc και τα παράγωγά του -εφεξής, αναφέρονται με τον γενικό όρο “φερροκένια”- έχουν ορισμένα επιπλέον επιθυμητά χαρακτηριστικά που τα καθιστούν χρήσιμα σε διάφορες εφαρμογές: σε αντίθεση με τις περισσότερες οργανομεταλλικές ενώσεις, είναι, ως επί το πλείστον και ανάλογα με τις λειτουργικές ομάδες που ενσωματώνουν στο μόριό τους, διαλυτά στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, φθηνά και εμπορικά διαθέσιμα ή εύκολα να παρασκευαστούν, ενώ εμφανίζουν αυξημένη σταθερότητα στον αέρα, την υγρασία και στις υψηλές θερμοκρασίες^{9,78}. Έτσι, παρόλο που τα μεταλλοκένια ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά πριν από 70 χρόνια, η έρευνα γύρω από τις ενώσεις τους συνεχίζει με αμείωτο ενδιαφέρον, κυρίως λόγω των εφαρμογών που βρίσκουν στους τομείς της κατάλυσης, της ηλεκτροχημείας, της επιστήμης υλικών και της βιοϊατρικής χημείας.

▪ Φωτοστοιχεία, φωτοχημικές, οπτο-ηλεκτρονικές και φωτοβολταϊκές εφαρμογές

Τα μεταλλοκένια και ειδικά το Fc θεωρούνται σημαντικά χημικά συστατικά για οπτο-ηλεκτρονικά υλικά. Η φωτοχημική συμπεριφορά του Fc και των παραγώγων του είναι αντικείμενο αυξανόμενου ενδιαφέροντος, καθώς τέτοια υλικά μπορούν να ενεργήσουν ως φωτοευαίσθητοποιητές, καταστολείς διεγερμένων καταστάσεων και κέντρα οξειδοαναγωγής για τη διευκόλυνση ή ενεργοποίηση διεργασιών μεταφοράς ενέργειας και ηλεκτρονίων. Το Fc είναι αρκετά σταθερό κατά την έκθεση στην ορατή ακτινοβολία, ενώ η εύκολη και αναστρέψιμη απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου που το χαρακτηρίζει το καθιερώνει ως ισχυρό δότη, ο οποίος σταθεροποιεί γειτονικά συστήματα με έλλειψη ηλεκτρονίων. Επίσης, ως μόριο έχει την ικανότητα να φέρει μία ποικιλία υποκαταστατών και, έτσι, ένας από τους κύριους λόγους μελέτης των μεταλλοκενίων είναι η δυνατότητα εύκολης δομικής/λειτουργικής τροποποίησης και προσάρτησης σε μητρικά οπτο-ηλεκτρονικά συστήματα. Περαιτέρω ρύθμιση των ιδιοτήτων υλικών βασισμένων σε μεταλλοκένια μπορεί να επιτευχθεί μέσω μεταβολής της φύσης και της κατάστασης οξειδωσης του κεντρικού μετάλλου, καθώς και της γεωμετρίας του συμπλόκου⁷⁹.

Το φερροκένιο έχει μελετηθεί αναφορικά με την πιθανή χρήση του και σε φωτοστοιχεία (photocells) n-τύπου, όπως τα GaAs/Cp₂Fe⁺/Cp₂Fe και AlCl₃:BPC/υαλώδης άνθρακας. Οι Singh και οι συνεργάτες έδειξαν ότι μπορούν να κατασκευαστούν σταθερές φωτοηλεκτροχημικές συσκευές αυτού του τύπου με τάση ανοικτού κυκλώματος 680 mV⁴⁸. Επίσης, 1,3-δισ-υποκατεστημένα φερροκένια έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή φωτοενεργών μορίων, τα οποία αλλάζουν διαμόρφωση σαν συνέπεια διαμορφωτικών αλλαγών στα φωτοευαίσθητα τμήματά τους ή σε μη ομοιοπολικά συνδεδεμένους υποδοχείς/ξενιστές (hosts)⁴⁰. Τέλος, η αγωγιμότητα μοριακών συρμάτων έχει ενισχυθεί σημαντικά από την παρουσία μονάδων οξειδοαναγωγικά ενεργού Fc και φωτο-μεταβλητά μοριακά σύρματα (photo-switchable molecular wires) έχουν συντεθεί από τους Akita και συνεργάτες με γεφύρωση μερών {Ru/FeCp*(dppf)} σε διθειοερυθρίτολη (dithioerythritol, DTE), μέσω ενός συνδέτη ακετυλιδίου με αποπρωτονίωση του προδρόμου βινυλιδενίου⁴⁴.

Ένα προνομιακό πεδίο εφαρμογής είναι, επίσης, τα λεπτά υμένα (thin films) και οι αυτό-συναρμολογούμενες μονοστιβάδες (self-assembled monolayers, SAMs)

χρωμοφόρων για φωτοβολταϊκές συσκευές. Σε αυτά τα συστήματα το Fc χρησιμοποιείται συνήθως ως δότης ηλεκτρονίων για την προώθηση της μεταφοράς ηλεκτρονίων και τη σταθεροποίηση του διαχωρισμού των φορτίων. Επιλεγμένες αναφορές έχουν γίνει σε χρήση παραγώγων Fc σε ηλεκτρονικές συσκευές αποθήκευσης δεδομένων, σε OLEDs και στην ανάπτυξη συστημάτων τεχνητής φωτοσύνθεσης (artificial photosynthesis). Επίσης, νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNT) νοθευμένοι με μεταλλοκένια, τα οποία οδηγούν ως επί το πλείστον, αλλά όχι αποκλειστικά, σε υλικά με αγωγιμότητα τύπου n (n-doping), έχουν αποτελέσει αντικείμενο έρευνας και έχουν οδηγήσει σε προϊόντα με τροποποιημένες ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες^{80,81}, π.χ. για σχεδιασμό υβριδικών ηλιακών κελιών πυριτίου⁸². Με χρήση νανοσωλήνων άνθρακα που περιέχουν Fc έχει επιτευχθεί, επίσης, ενίσχυση της φωτο-επαγόμενης ανάφλεξης αερίων μιγμάτων μεθανίου/αέρα⁷⁹. Τέλος, αξιοσημείωτη ημιαγωγίμη συμπεριφορά, χρήσιμη σε οπτο-ηλεκτρονικές και φωτοβολταϊκές εφαρμογές, εμφανίζουν υβριδικά πολυμερή υλικά βασισμένα στο Fc, όπως αναλύεται στη συνέχεια. Σε ένα τέτοιο παράδειγμα, οργανικά p-n φωτοστοιχεία με φωτοαπόκριση σε ολόκληρο το ορατό φάσμα κατασκευάστηκαν με βάση πολυθειοφαίνια (polythiophenes) που εμπλουτίστηκαν με πλευρικές ομάδες Fc, κάτι που οδήγησε σε αξιοσημείωτη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης του αρχικού πολυμερούς⁴⁰.

▪ (Φωτο)αγωγή πολυμερή

Η σύνθεση πολυμερικών με βάση το Fc αποτελεί ένα πολύ ενδιαφέρον ερευνητικό πεδίο για τη σύνθεση υλικών που συνδυάζουν τα μοναδικά φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αυτού του μεταλλοκενίου με την εύκολη επεξεργασιμότητα. Το πρώτο τέτοιο υλικό, το πολύ(βινυλοφεροκένιο), αναφέρθηκε μόλις το 1955 και, έκτοτε, οι προσπάθειες ενσωμάτωσής Fc σε δομές πλευρικής αλυσίδας έχουν οδηγήσει σε μία ποικιλία υλικών υψηλού μοριακού βάρους, τόσο με οργανικές, όσο και με ανόργανες κύριες αλυσίδες⁷⁸ μέσω κλασικών οδών (κατιονικού, ριζικού ή ROMP πολυμερισμού). Σημειώνεται, ωστόσο, ότι πολυμερή που προέρχονται από οργανομεταλλικά μονομερή παραμένουν σε μεγάλο βαθμό εργαστηριακά υλικά⁴.

Το ενδιαφέρον για συζευγμένα πολυμερή με βάση το Fc προκύπτει από την προσδοκία ότι η εκτεταμένη σύζευξη θα οδηγήσει σε ενδιαφέροντα, εύκολα επεξεργάσιμα, και ηλεκτρικά αγωγή πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους, η ανάπτυξη των οποίων είναι επιθυμητή για τις περισσότερες εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής. Τα ηλεκτρικά αγωγή οργανικά πολυμερή, για τα οποία απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ το 2000, βασίζονται στην νόθευση πολυμερών με πρόσθετα που αποτελούν δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων και τα οργανομεταλλικά υλικά αποδείχθηκαν χρήσιμα στην παραγωγή πολυμερών n τύπου. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του Fc, τα απεντοπισμένα π-ηλεκτρόνια των δακτυλίων Cp είναι αυτά που καθιστούν αυτό και τα παράγωγά του χρήσιμα σε τέτοιου είδους εφαρμογές⁹. Έτσι, πολυεστέρες αρυλινιδίου που περιέχουν Fc και αποτελούν ημικρυσταλλικά πολυμερή διαλυτά σε πολικούς διαλύτες, σε μελέτες αγωγιμότητας έδειξαν συμπεριφορά ημιαγωγών τύπου n ($\sigma=3 \times 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου). Σε ένα άλλο παράδειγμα πολυ(1,1'-διεξυλοφεροκενυλένιο) με $M_r > 4000$, κατά την οξειδωσή του με 7,7,8,8-τετρακυανοκινοδιμεθάνιο ή τετρακυανοαιθυλένιο, παρουσίασε φωτοαγωγιμότητα και ενήργησε ως ημιαγωγός τύπου p, κάτι το οποίο έχει παρατηρηθεί και για μη υποκατεστημένα φεροκενυλένια⁷⁸.

Επιφανειακά περιορισμένες μονοστοιβάδες και πολυστοιβάδες παραγώγων του Fc παρουσιάζουν, επίσης, ενδιαφέρον στη χημεία, την ηλεκτροχημεία και τη φωτοηλεκτροχημεία τροποποιημένων ηλεκτροδίων. Μία νέα εξέλιξη αποτέλεσε η παρασκευή υμενίων διπλοστιβάδων (bilayer films) που περιέχουν ομάδες Fc ως ένα παράγοντα οξειδοαναγωγής. Οι ιδιότητες τέτοιων συγκροτημάτων και η συμπεριφορά τους ως διεπαφές αποκατάστασης (rectifying interfaces) έχουν μελετηθεί λεπτομερώς. Ακόμη,

έχουν παρασκευαστεί ηλεκτρόδια πολυμερισμένου βινυλοφεροκενίου και έχει ερευνηθεί η κινητική του μηχανισμού μεταφοράς φορτίου και ο ρυθμός αναγωγής των επιφανειακά δεσμευμένων κέντρων Fc σε διάλυμα, για χρήση σε φωτο-υποβοηθούμενη ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή CHCl και CCl⁴⁸.

Μεταξύ των καλύτερα μελετημένων πολυμερών αυτού του τύπου είναι τα πολυφεροκενυλοσιλάνια. Αυτά τα οργανοπυριτικά μεταλλο-πολυμερή που αποτελούνται από εναλλασσόμενες μονάδες Fc και οργανοπυριτίου σχηματίστηκαν, αρχικά, από παράγωγα του Fc που διαθέτουν κατάλληλες γέφυρες πυριτίου μεταξύ των δακτυλίων (ferrocenophanes), μέσω πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου²³, αλλά πλέον έχουν αναπτυχθεί πιο σύγχρονες μέθοδοι παρασκευής. Ανάλογα με τους υποκαταστάτες, είναι άμορφα ή κρυσταλλικά, διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες ή υδατικά μέσα, και έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες μεταφοράς οπών. Η μερική οξειδωσή τους οδηγεί σε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέχρι τις τιμές των ημιαγωγών (περίπου 10⁻³-10⁻⁴ S·cm⁻¹). Τέτοια πολυμερή έχουν παρασκευαστεί υπό την μορφή λεπτών υμενίων, ινών, νανο-πορωδών μεμβρανών και γέλης για χρήση ως υλικά μεταβλητού δείκτη διάθλασης και οξειδοαναγωγικά ενεργά συστήματα, ως πρόδρομοι σε νανοδομημένα μαγνητικά κεραμικά υλικά, χημειο-μηχανικοί αισθητήρες (chemomechanical sensors), ηλεκτρο-χρωμικά υλικά (electrochromic materials), μεσολαβητές ηλεκτροδίων (electrode mediators) κ.λπ. σε εφαρμογές νανοκατάλυσης, οπτοηλεκτρονικής, νανολιθογραφίας κ.ά.^{9,83} Έχει επίσης αναφερθεί η σύνθεση σειράς πολυφωσφαζενίων (polyphosphazenes) που φέρουν πλευρικές ομάδες Fc ή ρουθνοκενίου με πιθανές εφαρμογές σε συσκευές ημιαγωγών στερεάς κατάστασης ή ως διαμεσολαβητές ηλεκτροδίων (electrode mediator catalysts)⁷⁷. Οι Mallik et al. ανέφεραν ότι λεπτά υμένια πολυμεθακρυλικού μεθυλίου νοθευμένου με Fc, που περιείχαν μόρια χλωροφορμίου, παρουσίασαν ιδιότητες φωτομετατροπής. Τα αποτελέσματα συζητήθηκαν στη βάση σχηματισμού φωτοεπαγόμενων συμπλόκων μεταφοράς φορτίου του Fc με τα μόρια του χλωροφορμίου που ήταν περιορισμένα στα λεπτά υμένια του πολυμερούς⁴⁰.

▪ Κατάλυση

Η φράση "Επανάσταση των Μεταλλοκενίων" ("Metallocene Revolution") αναφέρεται στις τεράστιες αλλαγές που έγιναν στην παρασκευή και το σχεδιασμό πολυμερών ενώσεων (συγκεκριμένα πολυολεφινών) ως αποτέλεσμα της ανακάλυψης και ανάπτυξης καταλυτών βασισμένων σε μεταλλοκένια⁷⁸. Αρχικά, ο ενθουσιασμός για τα μεταλλοκένια περιοριζόταν στην ικανότητά τους να ομοιοπολυμερίζουν το αιθυλένιο με πρωτοφανείς ρυθμούς, αλλά τα επόμενα χρόνια κατέστη σαφές ότι οι καταλύτες μεταλλοκενίων, δίνουν την δυνατότητα για ορθολογικό σχεδιασμό και παρασκευή καταλυτών με στοχευμένες ιδιότητες (tailoring). Μέχρι το 2004 περίπου 10.000 άρθρα και περισσότερα από 4000 διπλώματα ευρεσιτεχνίας είχαν δημοσιευθεί για το θέμα του πολυμερισμού με καταλύτες μεταλλοκενίων μονής-πρόσδεσης (single-site catalysts), οι οποίοι έδωσαν την δυνατότητα λογικού ελέγχου της δομής των παραγόμενων πολυμερών.

Ο συνδυασμός υψηλής σταθερότητας και πλούσιας χημείας εξηγεί γιατί το Fc είναι ένα τόσο δημοφιλές δομικό στοιχείο για τη σύνθεση μίας ποικιλίας πολυλειτουργικών συνδετών (ligands), των οποίων οι εφαρμογές έχουν αυξηθεί και σήμερα αποτελούν σημαντική πρόοδο στο πεδίο της ομογενούς κατάλυσης^{4,25,78,84}.

Το Nc έχει χρησιμοποιηθεί, όχι μόνο ως πρόδρομη ένωση για άλλα κυκλοπενταδιενυλικά παράγωγα του νικελίου, αλλά και ως αντιδραστήριο για την προαγωγή διαφόρων αντιδράσεων (π.χ. ως βολικό πρόδρομο του Ni(PR₃)₄ σε καταλυτικούς σχηματισμούς δεσμού άνθρακα-άνθρακα)³⁴. Επίσης, το Cc, ενώ δεν είναι καταλυτικά ενεργό από μόνο του, όταν αποτεθεί επί πυριτίας (silica), δίνει έναν πολύ δραστικό και εκλεκτικό καταλύτη για τον πολυμερισμό του αιθυλενίου, γνωστό ως καταλύτη Union Carbide (Cr₂Cr/SiO₂). Ο συγκεκριμένος καταλύτης, μαζί με τον καταλύτη Phillips

(CrO₃/SiO₂), παραμένει ο καλύτερος καταλύτης βασισμένος σε χρώμιο για τον πολυμερισμό του αιθυλενίου με υψηλή δραστηριότητα [$>10^6 \text{g}_{\text{PE}} \cdot (\text{mol}_{\text{Met}})^{-1}$] ^{1,51,85,86}.

▪ Σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου και μη γραμμικά οπτικά υλικά

Η προνομιακή γεωμετρία του μορίου του Fc και των περισσότερων παραγώγων του (εφόσον δεν ενσωματώνουν υπερβολικά ογκώδεις υποκαταστάτες), η ικανότητά τους να υποστούν αντιστρεπτή οξειδωση ενός ή και δύο ηλεκτρονίων και η σταθερότητα των αντίστοιχων αλάτων που λαμβάνονται, τα καθιστούν κατάλληλες ενώσεις-δότες για το σχηματισμό συμπλόκων μεταφοράς φορτίου (charge-transfer complexes, CT). Επίσης, πρόσφατα το Fc έχει χρησιμοποιηθεί ως δότης σε χρωμοφόρα (NLO-phores) με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες (non-linear optical properties, NLO), στοχεύοντας στον διπλασιασμό της συχνότητας δέσμης φωτός που διέρχεται από αυτά ^{40,78}. Η εξαιρετικά πλούσια χημεία των φερροκενίων δίνει τη δυνατότητα στους συνθετικούς χημικούς να σχεδιάσουν νέα υλικά με βελτιωμένες μαγνητικές ή ηλεκτρικές ιδιότητες στη στερεά κατάσταση π.χ. ενσωματώνοντας αρκετά τμήματα δότη (ή δέκτη) σε καλά καθορισμένα συστήματα οξειδοαναγωγής πολλών σταδίων. Η συστηματική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων συμπλόκων CT, κυρίως του δεκαμεθυλοφεροκενίου από τον όμιλο Miller-Epstein, οδήγησε στην ανακάλυψη φερρομαγνητικών μοριακών υλικών και σε νέες πληροφορίες για τους μηχανισμούς μαγνητικής σύζευξης ⁵³. Επίσης, το Fc σχηματίζει σύμπλοκα CT με ενδεχόμενη ημιαγωγική συμπεριφορά, όταν συνδυάζεται με δέκτες ηλεκτρονίων ^{1,16,47}.

▪ Συστήματα ανίχνευσης και ηλεκτροχημικές εφαρμογές

Όπως προαναφέρθηκε, το Fc οξειδώνεται αντιστρεπτά από ήπια οξειδωτικά μέσα προς το δραστηκότερο βαθύ μπλε-πράσινο κατιόν του, το οποίο είναι μια εξαιρετική παγίδα ριζών, ενώ αυτή η ηλεκτροχημική διεργασία συνήθως διατηρεί ταχεία κινητική (αντιστρεπτικότητα) και σε μονο- και πολυ-φερροκενυλο ενώσεις. Η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του φερροκενίου επηρεάζεται έντονα από το περιβάλλον του και, κατ'επέκταση, το Fc αποτελεί έναν εξαιρετικό αισθητήρα και ελκυστικό μόριο για χρήση στη χημική ανίχνευση και άλλες, αντίστοιχες, τεχνολογίες. Το Fc έχει μελετηθεί για το σχεδιασμό νέων και ειδικών μοριακών συσκευών (molecular devices) υψηλής εκλεκτικότητας, όπως οι ηλεκτροχημικοί μοριακοί ανιχνευτές (electrochemically sensing molecules). Σε αυτές, λειτουργεί κυρίως ως μονάδα ανίχνευσης, της οποίας η οξειδοαναγωγική (ή φασματοσκοπική) απόκριση διαταράσσεται από την εγγύς δέσμευση άλλων χημικών ειδών (κατιοντικών, ανιοντικών ή ουδέτερων). Το Fc έχει αξιοποιηθεί, επίσης, σε δομές νανοκλίμακας στερεάς κατάστασης και σε πολυμερή για την κατασκευή συσκευών ανίχνευσης, αισθητήρων οξειδοαναγωγής, αισθητήρων αερίων κ.λπ. Συνθετική πρόκληση αποτελεί η ενσωμάτωση ενεργών οξειδοαναγωγικών μονάδων μεταλλοκενίων εκτός του Fc, όπως κοβαλοκένιο, νικελένιο, βαναδοκένιο ή χρωμοκένιο σε ανάλογες δομές ^{4,9,40,87}.

▪ Επιπλέον εφαρμογές

Μεταλλοκένια, όπως το φερροκένιο, το κοβαλοκένιο, το νικελοκένιο, το τιτανοκένιο, το βαναδοκένιο κ.ά. έχουν διερευνηθεί εκτενώς ως οργανικά ενεργά υλικά σε μπαταρίες οξειδοαναγωγικής ροής (redox flow batteries, RFBs), μία τεχνολογία πολλά υποσχόμενη για μελλοντικές εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας μεγάλης κλίμακας και τροφοδοσίας ηλεκτρικών οχημάτων ^{88,89}. Επίσης, έχουν εξεταστεί σε σχέση με βιοϊατρικές εφαρμογές, προς παρασκευή φαρμάκων, ενζυμικών σκευασμάτων, αντιαναιμικών, αντικαρκινικών, παραγόντων απεικόνισης κ.ά. ^{23,90-93}.

II.2.2. Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός

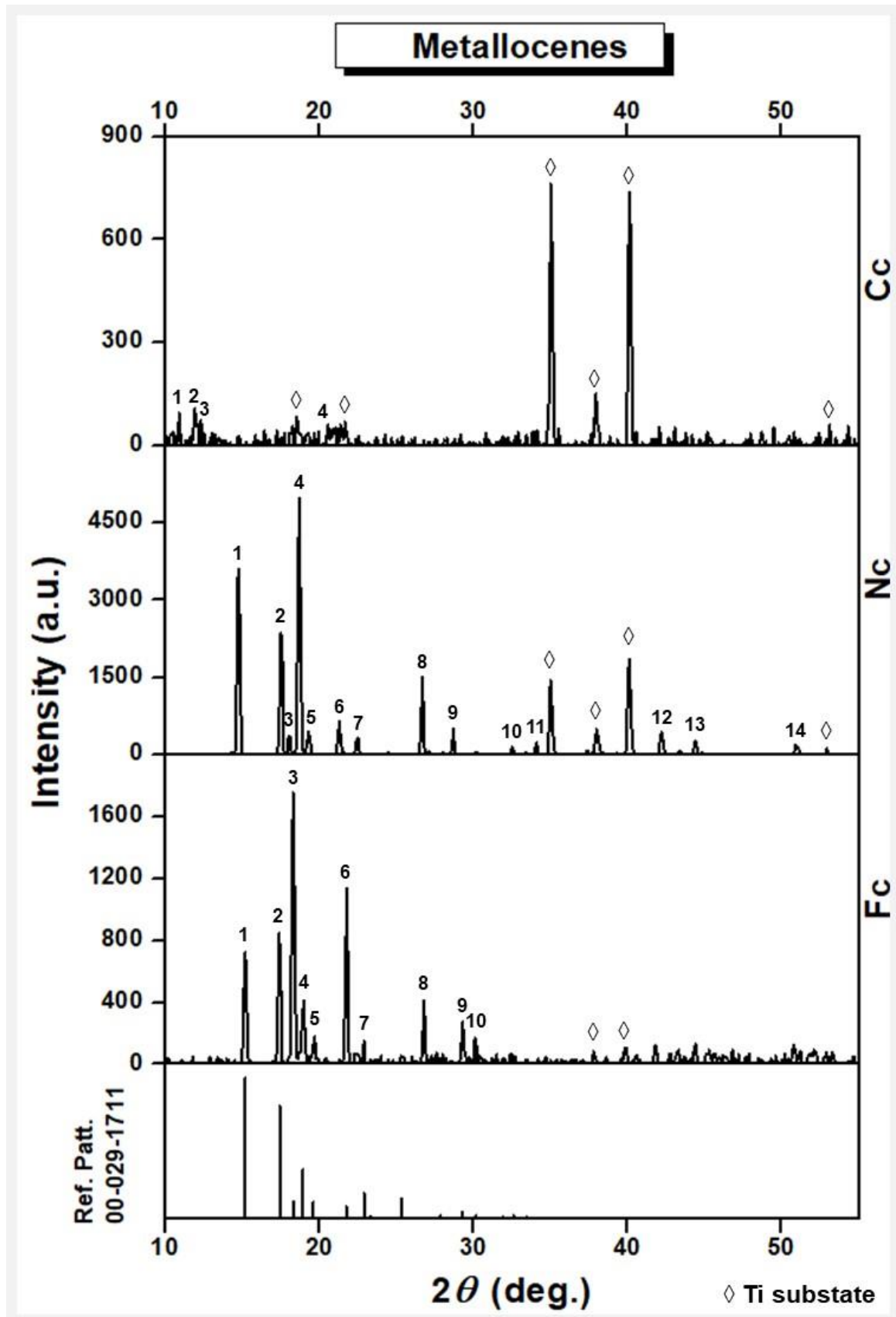
II.2.2.1. Χαρακτηριστικές ιδιότητες μελετώμενων μεταλλοκενίων

Προς διευκόλυνση της ερμηνείας των αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού των υβριδικών συστημάτων που παρουσιάζονται στη συνέχεια, κρίνεται σκόπιμη η μελέτη απλών μονοστρωμάτων των χρησιμοποιούμενων μεταλλοκενίων (Fc, Nc και Cc) επί υποστρωμάτων Ti σε συνθήκες όμοιες με τις εφαρμοζόμενες κατά την εξέταση λεπτών υμενίων των ημιαγωγών. Τα δείγματα Mc παρασκευάζονται μέσω spin coating, όπως περιγράφεται στην **§II.1.3.1** για την περίπτωση της σύνθεσης πολυστρωματικών ημιαγωγών, με απευθείας ενστάλαξη του διαλύματος του επιθυμητού μεταλλοκενίου επί του μεταλλικού δοκιμίου. Οι διαλύτες, οι οποίοι εν συνεχεία χρησιμοποιούνται και στη σύνθεση των ανάλογων υβριδίων, επιλέγονται εμπειρικά, με κριτήριο τη δυνατότητα ομαλής εξάπλωσης του προκύπτοντος διαλύματος Mc στην επιφάνεια του υποστρώματος/ημιαγωγού, ώστε να ληφθεί ένα, κατά το δυνατόν, ομοιόμορφο στρώμα της οργανικής ένωσης, καθώς και την εξασφάλιση της δυνατότητας άμεσης και πλήρους απομάκρυνσή τους από τα παρασκευαζόμενα δείγματα (πηκτικότητα). Έτσι, για την ανάπτυξη συστημάτων Fc χρησιμοποιείται διάλυμα της ένωσης σε τολουόλιο (Toluene, Tol), για συστήματα Nc διάλυμα εξανίου (Hexane, Hex), ενώ για συστήματα Cc διάλυμα τετραϋδροφουρανίου (Tetrahydrofuran, THF).

Από τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας των υποκυπτόντων αποθεμάτων, τα οποία δίνονται στην **Εικόνα II.2.7** και στον **Πίνακα II.2.6**, προκύπτει το συμπέρασμα ότι ανακλάσεις οφειλόμενες σε κρυστάλλους μεταλλοκενίου δύναται να παρατηρηθούν στην περίπτωση συστημάτων φερροκενίου και νικελοκενίου, αλλά όχι χρωμοκενίου, στο διάγραμμα του οποίου πρακτικά δεν καταγράφονται αξιοποιήσιμες κορυφές.

Πίνακας II.2.6. Λίστα βασικών κορυφών (υψηλότερης έντασης) που καταγράφονται στα διαγράμματα XRD μεταλλοκενίων αποτιθέμενων επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating.

	P.N.	2θ (deg.)	I (a.u.)		P.N.	2θ (deg.)	I (a.u.)		P.N.	2θ (deg.)	I (a.u.)
Φερροκένιο (Fc)	1	15.19	735.8	Νικελοκένιο (Nc)	1	14.76	3519	Χρωμοκένιο (Cc)	1	10.91	78.33
	2	17.42	862.8		2	17.53	2396		2	12.00	97.71
	3	18.31	1749		3	18.05	417.3		3	12.30	63.53
	4	18.96	424.7		4	18.70	4978		4	20.80	53.88
	5	19.67	123.8		5	19.31	455.4				
	6	21.78	1144		6	21.29	640.7				
	7	22.42	89.82		7	22.46	357.8				
	8	26.78	468.5		8	26.69	1555				
	9	29.30	325.7		9	28.70	504.5				
	10	30.14	224.1		10	32.50	170.3				
			11		34.09	235.9					
			12		42.21	438.2					
			13		44.40	271.9					
			14		50.95	191.6					



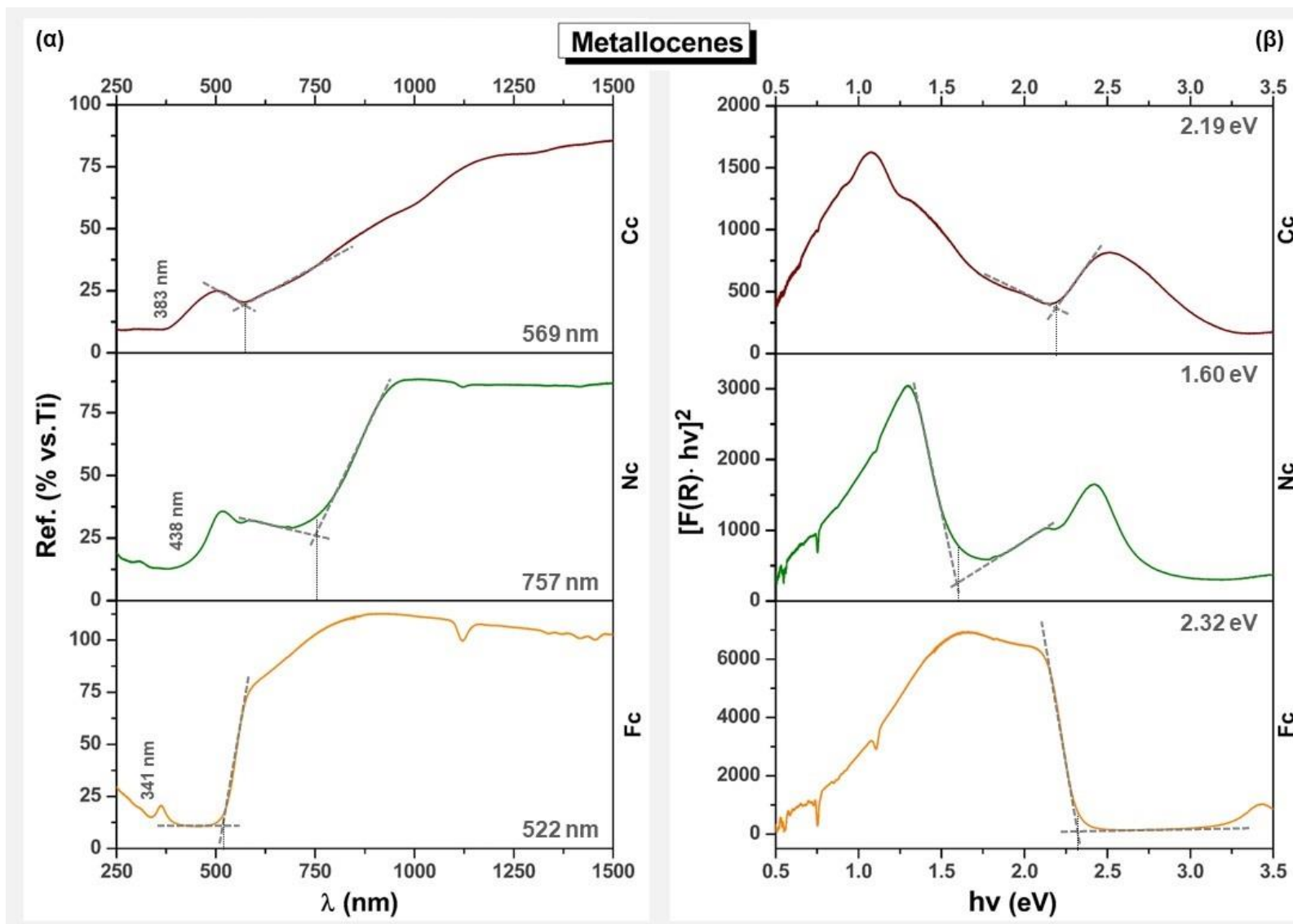
Εικόνα II.2.7. Διαγράμματα XRD μεταλλοκενίων αποτιθέμενων επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating. Στην περίπτωση του φερροκενίου (Fc) ταυτοποιούνται οι κορυφές μονοκλινούς δομής (Reference Pattern 00-029-1711). Οι κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα υποδεικνύονται με ◇.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που παρατίθενται στην **Εικόνα II.2.8**. Η γενική μορφή αυτών των φασμάτων, καθώς και των ανάλογων διαγραμμάτων T_{auc} , είναι συνεπής με τη βιβλιογραφία, η οποία σημειώνεται ότι είναι αρκετά περιορισμένη. Οι προσδιοριζόμενες τιμές ενεργειακού διακένου που δίνονται στον **Πίνακα II.2.7** παρουσιάζουν καλή ταύτιση μεταξύ των δύο εφαρμοζόμενων μεθόδων (DCF και K-M) και έχουν την αναμενόμενη τάξη μεγέθους. Αξίζει να αναφερθεί ότι, η χρήση του όρου “ενεργειακό διάκενο” είναι στην πραγματικότητα καταχρηστική στην περίπτωση των μεταλλοκενίων, οι οποίες δεν θεωρούνται τυπικές ημιαγωγίμες ενώσεις, δεν ακολουθείται το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών και ο εκτεταμένος απεντοπισμός των ηλεκτρονίων καθιστά δύσκολη τη διάκριση των HOMO και LUMO τροχιακών. Κατ’ επέκταση, δεν χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην βιβλιογραφία, αλλά εισάγεται περιορισμένα σε μελέτες στις οποίες τέτοια μόρια (κατά βάση το φερροκένιο) συνδυάζονται με άλλες ενώσεις -όπως γίνεται κι εδώ- σε δομές οπτικά ενεργών υλικών (π.χ. ημιαγωγών, αλάτων μεταφοράς φορτίου). Επομένως, η θετική αποτίμηση σχετικά με τον επιτυχή προσδιορισμό του “ενεργειακού διακένου” των Mcs στην συγκεκριμένη εργασία γίνεται λαμβάνοντας υπόψη τις αναφερόμενες τιμές για τις ζώνες απορρόφησης χαμηλής ενέργειας των Fc, Nc και Cc, καθώς και τα ελάχιστα παραδείγματα υπολογισμού ενεργειακού διακένου⁹⁴⁻⁹⁶ ή ενέργειας μετάβασης ενός ηλεκτρονίου μεταξύ των επιπέδων με χαρακτήρα HOMO-LUMO, για τις ενώσεις αυτές (βλ. **§II.2.1.4**). Στα παρουσιαζόμενα φάσματα ανάκλασης σημειώνονται, ακόμη, οι θέσεις ορισμένων δευτερευουσών μεταπτώσεων σχετικά υψηλής έντασης που ορισμένες φορές εντοπίζονται και σε φάσματα των υβριδικών συστημάτων των αντίστοιχων μεταλλοκενίων, προς εξυπηρέτηση σκοπών σύγκρισης.

Τέλος, σημειώνεται ότι εμφάνιση των δειγμάτων καθαρών μεταλλοκενίων (Ti-Mc) σε διάλυμα SPS, προκειμένου να πραγματοποιηθεί φωτοηλεκτροχημική μελέτη, οδηγεί σε πλήρη κατάρρευση του οργανικού στρώματος, λόγω της χαλαρής συγκράτησης του οργανικού στρώματος στο υπόστρωμα. Κατ’ επέκταση αυτή δεν είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί. Αναφορικά με συστήματα διπλού στρώματος (DLs) της μορφής (Zn,Cd)Se-Mc, όπου η πρόσφυση είναι βελτιωμένη λόγω της παρουσίας του ημιαγωγού, είναι γνωστό ότι αυτά χαρακτηρίζονται από μειωμένη φωτοαπόκριση σε σχέση με τους ανόργανους ημιαγωγούς στην περίπτωση του Fc^{97,98} και η παρασκευή τους δεν επαναλαμβάνεται, ενώ στην περίπτωση των Nc και Cc το διαβρωτικό περιβάλλον προκαλεί σταδιακή διάλυση/αποδόμηση του οργανικού υμενίου. Συνεπώς, η μελέτη που ακολουθεί περιορίζεται στα αποτελέσματα που λαμβάνονται για υβριδικά συστήματα τριών στρωμάτων τύπου “sandwich” (SDWs) της μορφής (Zn,Cd)Se-Mc-(Zn,Cd)Se και για ανάλογα συναποθέματα (Zn,Cd)Se/Mc που προκύπτουν κατόπιν προσθήκης Mc σε τυπικά λουτρά απόθεσης CdSe και ZnCdSe. Σημειώνεται ότι υβρίδια του τετραμερούς ημιαγωγού ZnCdTeSe δεν δύναται να ληφθούν, παρότι αυτό επιχειρήθηκε, καθώς η μειωμένη αγωγιμότητά του σε συνδυασμό με την επιπλέον παθητικοποίηση που εισάγει η επικάλυψη του ημιαγωγού από το οργανικό στρώμα, καθιστά αδύνατο το σχηματισμό του εξωτερικού ημιαγωγίμου λεπτού υμενίου.

Πίνακας II.2.7. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g μεταλλοκενίων αποτιθέμενων επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).

I.D.	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)
Fc	2.37	2.32
Nc	1.64	1.60
Cc	2.18	2.19

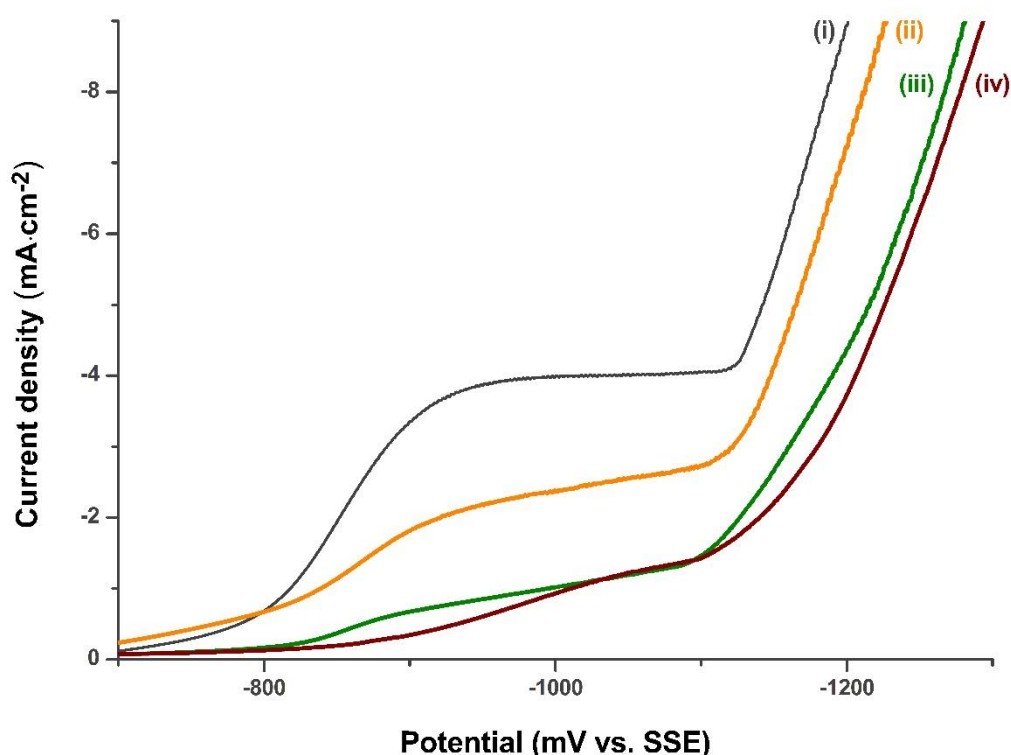


Εικόνα II.2.8. (α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για μεταλλοκένια αποτεθειμένα επί υποστρωμάτων Τι μέσω spin coating. Σημειώνονται οι τιμές λ_{max} (nm) και $h\nu$ (eV), αντίστοιχα, που υπολογίζονται από τα σημεία τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.

11.2.2.2. Υβριδικοί ημιαγωγοί (Zn,Cd)Se πολλαπλών στρωμάτων με μεταλλοκένια

11.2.2.2.1. Υβριδικά συστήματα της μορφής CdSe-Mc-CdSe

Οι παράμετροι σύνθεσης των υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe που παρασκευάζονται δίνονται στον **Πίνακα 11.2.8**. Τα ημιαγωγιμα υμένια CdSe λαμβάνονται από τυπικά ηλεκτρολυτικά λουτρά (CdSO_4 0.2 M, H_2SeO_3 2 mM, pH 2.2, 85 °C) υπό το βέλτιστο δυναμικό (-1.0 V vs. SSE), βάσει των αποτελεσμάτων της προηγούμενης Ενότητας, καθώς και της βολταμετρικής μελέτης που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 11.2.9**. Σε αυτήν, ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιούνται δοκίμια Ti επί των οποίων έχει αναπτυχθεί το εσωτερικό υμένιο CdSe (-1.0 V vs. SSE) και, εν συνεχεία, έχει αποθεθεί το στρώμα ενός μεταλλοκενίου μέσω spin coating (Fc, Nc, ή Cc), δεδομένου ότι ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη του εξωτερικού υμενίου CdSe λειτουργεί το σύστημα {Ti-CdSe-Mc}. Σε όλες τις περιπτώσεις, υπάρχει μείωση της πυκνότητας του ρεύματος που διέρχεται από το κελί (καμπύλες ii, iii iv), ως συνέπεια της μειωμένης αγωγιμότητας των νέων “υποστρωμάτων” (Ti-CdSe-Mc) σε σχέση με το καθαρό μέταλλο. Αυτό αντανακλάται και στις ελαττωμένες τιμές της μέσης πυκνότητας ρεύματος που καταγράφονται κατά τη διάρκεια απόθεσης του δεύτερου, εξωτερικού στρώματος CdSe (J_{av2}), συγκριτικά με αυτές της πρώτης απόθεσης (J_{av1}) (δίνονται στον Πίνακα 11.2.8). Πλην τούτου, το πλατό οριακού ρεύματος δεν διαφοροποιείται ιδιαίτερα για συστήματα Fc και Nc (μικρή ανοδική μετατόπιση κατά ~30 mV στην δεύτερη περίπτωση), άρα και το εύρος των πιθανών δυναμικών απόθεσης διατηρείται εντός των ορίων -0.90 V → -1.10 V vs. SSE που έχουν προσδιοριστεί για τον ανόργανο ημιαγωγό.



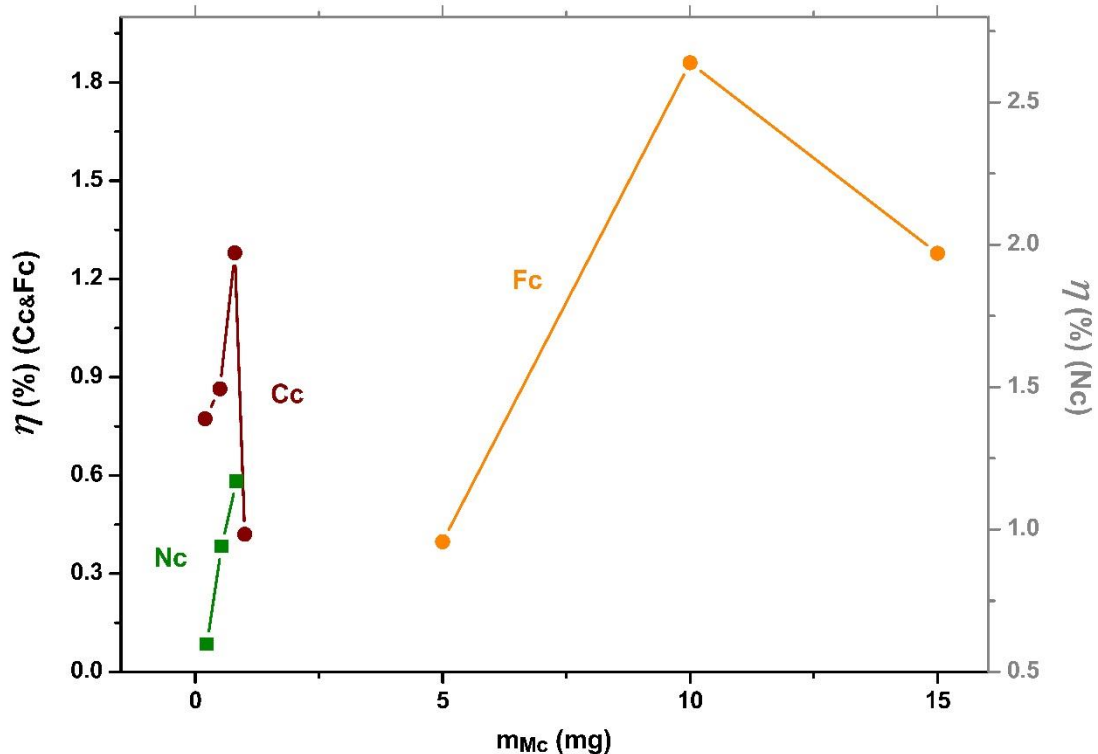
Εικόνα 11.2.9. Καμπύλη καθοδικής πόλωσης (s.r. $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, s.p. 0.5 mV) περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti-CdSe-Mc (500 rpm) σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης CdSe (CdSO_4 0.2 M, H_2SeO_3 2 mM, pH 2.2, 85 °C) για τα μεταλλοκένια: (ii) φερροκένιο (Fc), (iii) νικελοκένιο (Nc) και (iv) χρωμοκένιο (Cc). Ως αναφορά, συμπεριλαμβάνεται και η αντίστοιχη καμπύλη (i) που λαμβάνεται για απλό ηλεκτρόδιο Ti (απουσία αποθέματος επί του υποστρώματος).

Πίνακας II.2.8. Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe. Για την ηλεκτροαπόθεση των ημιαγωγίμων υμενίων χρησιμοποιούνται τυπικό λουτρό και συνθήκες (CdSO₄ 0.2 M, H₂SeO₃ 2 mM, pH 2.2, 85 °C, WE r.r. 500 rpm).

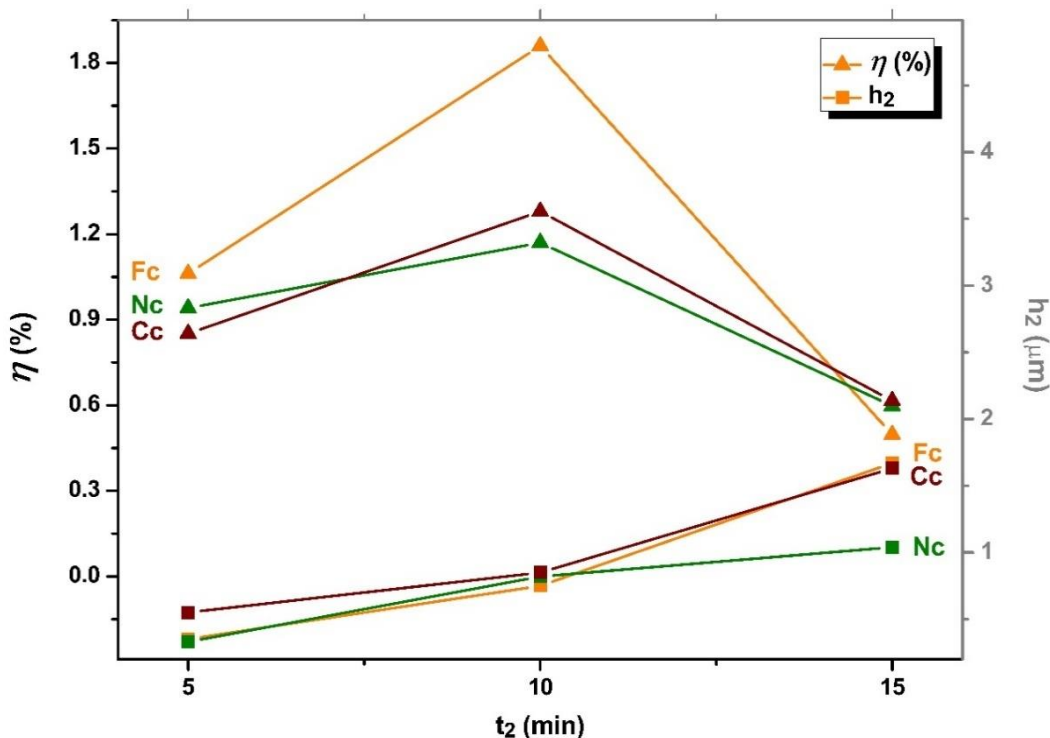
I.D.	Mc	m_{Mc} (mg)	$V_{dep.1,2}$ (V vs.SSE)	t_1 (min)	Q_1 (C)	J_{av1} (mA·cm ²)	h_1 (μ m)	t_2 (min)	Q_2 (C)	J_{av2} (mA·cm ²)	h_2 (μ m)
II.1	Fc	10	-1.0	15	7.5	-7.4	3.9	10	1.5	-2.2	0.75
II.2	Nc	0.8	-1.0	15	8.0	-7.9	4.1	10	1.6	-2.4	0.82
II.3	Cc	0.8	-1.0	15	7.0	-6.9	3.6	10	1.6	-2.4	0.85

Όσον αφορά στο σύστημα CdSe-Cc, το εύρος του πλατό εμφανίζεται μειωμένο κατά ~ 0.1 V και η απόθεση CdSe περιορίζεται στο καθοδικό άκρο (-1.00 V → -1.10 V vs. SSE). Σε κάθε περίπτωση, το επιλεγμένο δυναμικό των -1.00 V vs. SSE βρίσκεται εντός των προσδιοριζόμενων ορίων.

Η ποσότητα του μεταλλοκενίου που χρησιμοποιείται, η οποία ορίζεται στα 10 mg για το Fc και 0.8 mg για τα Nc και Cc. Οι τιμές αυτές επιλέγονται, κατόπιν πραγματοποίησης προκαταρκτικών πειραμάτων, με κριτήριο το σημείο μεγιστοποίησης της φωτοβολταϊκής απόδοσης φωτοηλεκτροχημικών κελιών που χρησιμοποιούν ως ενεργά ηλεκτρόδια εργασίας συστήματα CdSe-Mc-CdSe στα οποία έχουν εισαχθεί διαφορετικές ποσότητες Mcs. Η μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης τέτοιων υβριδικών συστημάτων συναρτήσει της μάζας του μεταλλοκενίου που ενσωματώνουν δίνεται στην **Εικόνα II.2.10.**



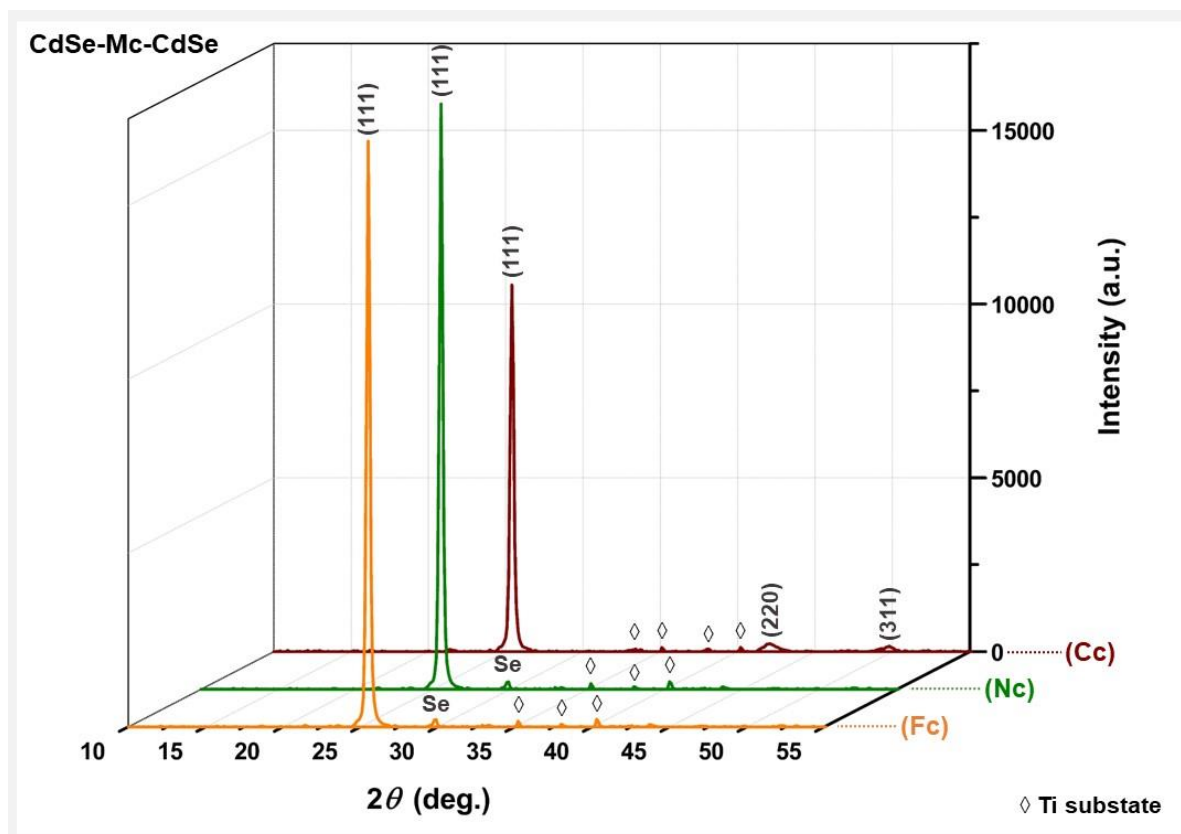
Εικόνα II.2.10. Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η (%) υβριδικών συστημάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe συναρτήσει της μάζας του μεταλλοκενίου που ενσωματώνουν (σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει $t_2=10$ min).



Εικόνα II.2.11. Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η (▲) και του πάχους του εξωτερικού στρώματος CdSe (■) συναρτήσει του χρόνου απόθεσής του (t_2) για υβριδικά συστήματα της μορφής CdSe-Mc-CdSe.

Παρατηρείται ότι η μεταβολή (%) vs. m_{Mc} είναι πιο ομαλή σε δομές Fc, ακολουθώντας μία πορεία μεγιστοποίησης-πτώσης, ενώ στην περίπτωση δομών Nc και Cc η απόδοση πρακτικά αυξάνεται συνεχώς, έως την ποσότητα εκείνη όπου περαιτέρω προσθήκη Mc τη μειώνει δραματικά (Cc) ή και καθιστά αδύνατον το σχηματισμό του εξωτερικού στρώματος (0.8→1.0 mg). Ένα σχετικά “παχύ” οργανικό υμένιο φαίνεται να παθητικοποιεί το σύστημα Ti-CdSe-Mc ως ηλεκτρόδιο εργασίας, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο ηλεκτροχημικός σχηματισμός του δεύτερου υμενίου CdSe επί αυτού. Το σημείο αυτό είναι ιδιαίτερος σημαντικό, καθώς τα δεδομένα υποδεικνύουν ότι το υβριδικό σύστημα πιθανότατα αναπτύσσεται μεταξύ του ενδιάμεσου οργανικού στρώματος και του εξωτερικού υμενίου, ενώ το εσωτερικό ημιαγωγίμο στρώμα διαδραματίζει περισσότερο το ρόλο ενός κατάλληλου υποστρώματος ανάπτυξης και σταθεροποίησης της πολυστρωματικής δομής. Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται και από τα αποτελέσματα που λαμβάνονται για τα συστήματα φυσικών προϊόντων που δίνονται στο **Κεφάλαιο II.3**, καθώς πάντοτε οι λειτουργικές, δομικές ή/και μορφολογικές διαφοροποιήσεις, όπου παρατηρούνται, απαιτούν την ανάπτυξη ενός εξωτερικού στρώματος ημιαγωγού (δηλαδή δεν παρατηρούνται για δομές DL) ή εντοπίζονται συγκεκριμένα σε αυτό. Σημειώνεται ότι μικρή απώλεια μάζας Mc μπορεί να παρατηρηθεί κατά την παρασκευαστική διαδικασία, καθώς μέρος του διαλύματος ενστάλαξης ενδέχεται να διαφύγει, λόγω περιστροφής του υποστρώματος κατά την διαδικασία του spin coating, παρότι δίνεται προσοχή ώστε να αποφευχθεί η υπερχειλίση, ή να αποκολληθεί κατά την εμβάπτιση του συστήματος DL στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Αυτός είναι ο λόγος που επιλέγεται να δοθεί η χρησιμοποιούμενη m_{Mc} έναντι του πάχους του οργανικού στρώματος, το οποίο δεν είναι επακριβώς γνωστό.

Επίσης, βάσει των προαναφερθέντων, σε τέτοιες πολυστρωματικές αρχιτεκτονικές σημαντικό ρόλο διαδραματίζει το πάχος του εξωτερικού υμενίου, το οποίο ελέγχεται μέσω κατάλληλης προσαρμογής του χρόνου απόθεσης του εξωτερικού ημιαγωγού. Όπως γίνεται αντιληπτό από το γράφημα της **Εικόνας II.2.11**, όπου παρουσιάζεται η μεταβολή



Εικόνα II.2.12. Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe. Αναγνωρίζονται κατά σειρά οι κορυφές (111), (220) και (311) zb-CdSe. Οι κορυφές του υποστρώματος Τι υποδεικνύονται με ◇.

της απόδοσης συναρτήσει του t_2 , η εκδήλωση βελτιστοποιημένων ιδιοτήτων (εδώ άνοδος του η) απαιτεί ένα ορισμένο πάχος υμενίου, προκειμένου να αναπτυχθεί επαρκώς ο ημιαγωγός και να σχηματιστεί το υβριδικό σύστημα. Ωστόσο, περαιτέρω άνοδος του χρόνου απόθεσης οδηγεί σε πλήρη κάλυψη του οργανικού στρώματος και υπέρμετρη αύξηση του πάχους του εξωτερικού υμενίου, με αποτέλεσμα οι ιδιότητες του συστήματος να προσομοιάζουν σε εκείνες του καθαρού ανόργανου ημιαγωγού. Κατά κανόνα σε συστήματα μεταλλοκενίων αυτό συμβαίνει για $h_2 > 1 \mu\text{m}$, ενώ βελτιστοποίηση του η παρατηρείται στην περιοχή $0.5 \leq h_2 \leq 1 \mu\text{m}$.

Από τα διαγράμματα XRD της **Εικόνας II.2.12** και τις εξαγόμενες παραμέτρους μικροδομής (**Πίνακας II.2.9**) για τα δείγματα βέλτιστης απόδοσης του **Πίνακα II.2.8** συμπεραίνεται ότι τα υβριδικά δείγματα έχουν κυβική δομή, χωρίς να καταγράφεται σημαντική μεταβολή της υψής, του μέσου μεγέθους των κρυσταλλινών ή άλλων παραμέτρων σε σχέση με τα αντίστοιχα ανόργανα υμένια CdSe. Η μόνη διαφοροποίηση έγκειται σε μία υπολογίσιμη μείωση της έντασης της ανάκλασης από τα επίπεδα (111), κατά 15-50%, ανάλογα με το σύστημα. Σημειώνεται ότι αυτή δεν συνοδεύεται από κρυστάλλωση του εξωτερικού στρώματος CdSe σύμφωνα με το εξαγωνικό σύστημα, παρότι η εμφάνιση σαφώς καθορισμένης δομής βουρτσίτη έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενες μελέτες του συστήματος CdSe-Fc-CdSe⁹⁸. Δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο η υψηλή ποιότητας κρυστάλλωσης κατά τον ισχυρό (111) προτιμώμενο προσανατολισμό της κυβικής δομής να καθιστά μη δυνατή την παρατήρηση μίας δευτερεύουσας συνυπάρχουσας εξαγωνικής φάσης, σε κάθε περίπτωση όμως αυτή δεν χαρακτηρίζει τα συγκεκριμένα δείγματα.

Πίνακας II.2.9. Παράμετροι μικροδομής υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

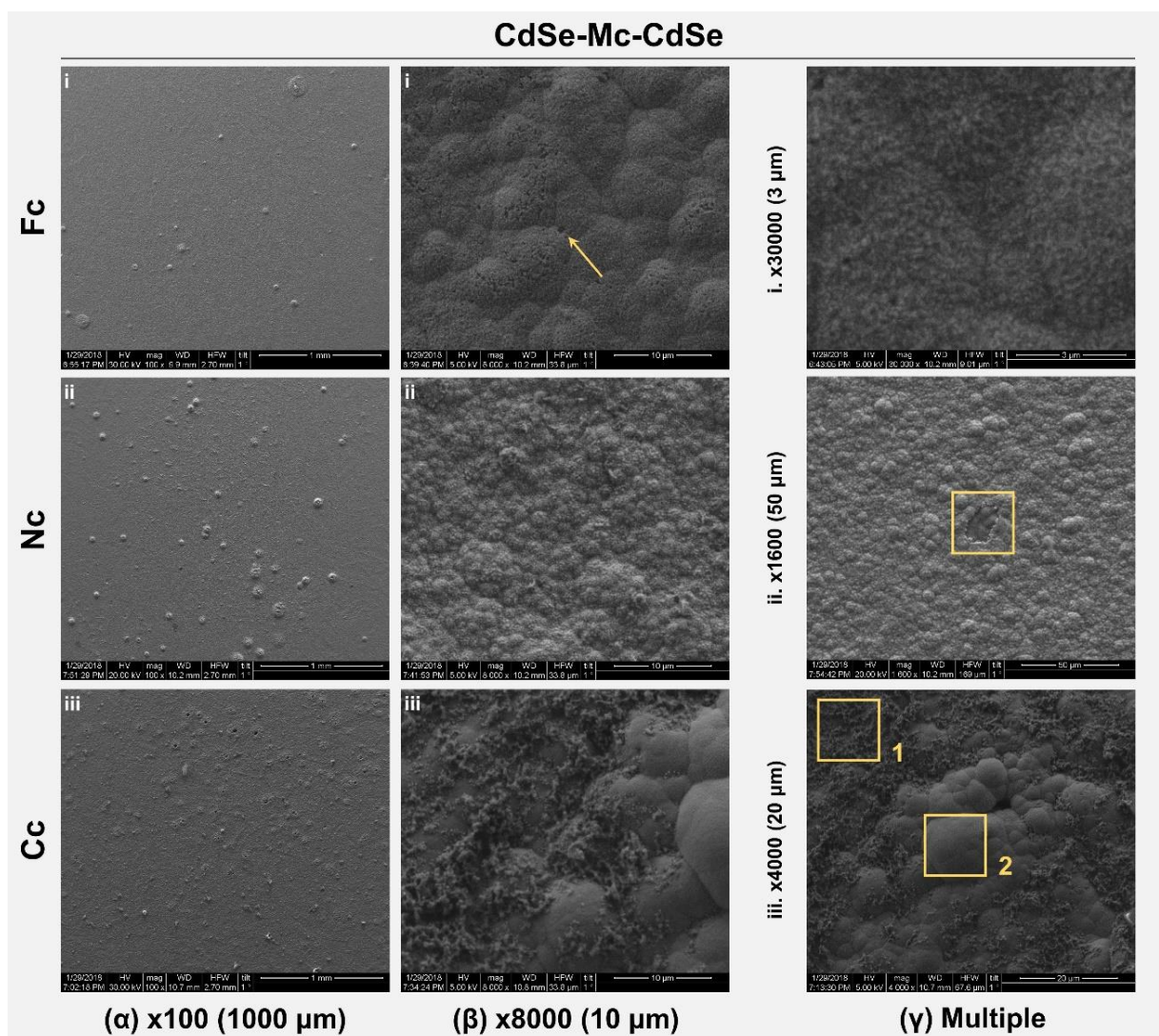
I.D.	Mc	2θ (111) (deg.)	I_{max} (a.u.)	$FWHM$ (deg.)	a_{111} (Å)	d_{111} (Å)	D_{111} (nm)	ε_{111} ($\times 10^{-3}$)	δ_{111} ($\times 10^{14}$ lines·m ⁻²)
II.1	Fc	25.51	16896	0.265	6.05	3.49	32.1	5.11	9.69
II.2	Nc	25.35	17837	0.285	6.09	3.51	29.8	5.54	11.25
II.3	Cc	25.41	10602	0.281	6.07	3.50	30.3	5.43	10.88

Η επιφανειακή μορφολογία όλων των αποθεμάτων εξακολουθεί, επίσης, να είναι τύπου cauliflower. Κατόπιν προσεκτικής παρατήρησης της **Εικόνας II.2.13**, διαπιστώνεται ότι το εξωτερικό στρώμα του ημιαγωγού αναπτύσσεται σχετικά ομοιόμορφα επί των δομών CdSe-Fc και CdSe-Nc, ακολουθώντας το μοτίβο των σφαιρικών συσσωματωμάτων διαμέτρου λίγων μικρομέτρων που ορίζεται από το υπάρχον εσωτερικό ανόργανο υμένιο. Το οργανικό στρώμα καλύπτεται πρακτικά πλήρως από κρυσταλλικούς κόκκους του ημιαγωγού μεγέθους ορισμένων δεκάδων, έως και λίγων εκατοντάδων, νανομέτρων. Τα παραπάνω γίνονται πιο εύκολα αντιληπτά σε σημεία τοπικής διαταραχής της μορφολογίας, όπως αυτό που δίνεται στην **Εικόνα II.2.13(γii)**, στις οποίες είναι εμφανής η δομή του στρώματος υποβάθρου. Στοιχειακή ανάλυση EDAX (spot ή reduced area, RA) σε τέτοιες περιοχές, όπου εντοπίζεται περιορισμένη αποκόλληση του εξωτερικού στρώματος [**Εικόνα II.2.13(γii)**] ή ύπαρξη οπών [**Εικόνα II.2.13(βi)**], αποκαλύπτει τοπικά αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα, καθώς στο σήμα που δέχεται ο ανιχνευτής συμβάλει σε μεγαλύτερο βαθμό το ενδιάμεσο οργανικό στρώμα (**Πίνακας II.2.10**). Στην περίπτωση των υβριδικών συστημάτων CdSe-Cc-CdSe η κάλυψη της επιφάνειας από το εξωτερικό υμένιο δεν είναι πλήρης και διακρίνονται δύο υποπεριοχές, μία υψηλής και μία χαμηλής συγκέντρωσης άνθρακα, οι οποίες διαφέρουν ιδιαίτερος μορφολογικά και σημειώνονται ως [1] και [2], αντίστοιχα, στην **Εικόνα II.2.13(γii)**.

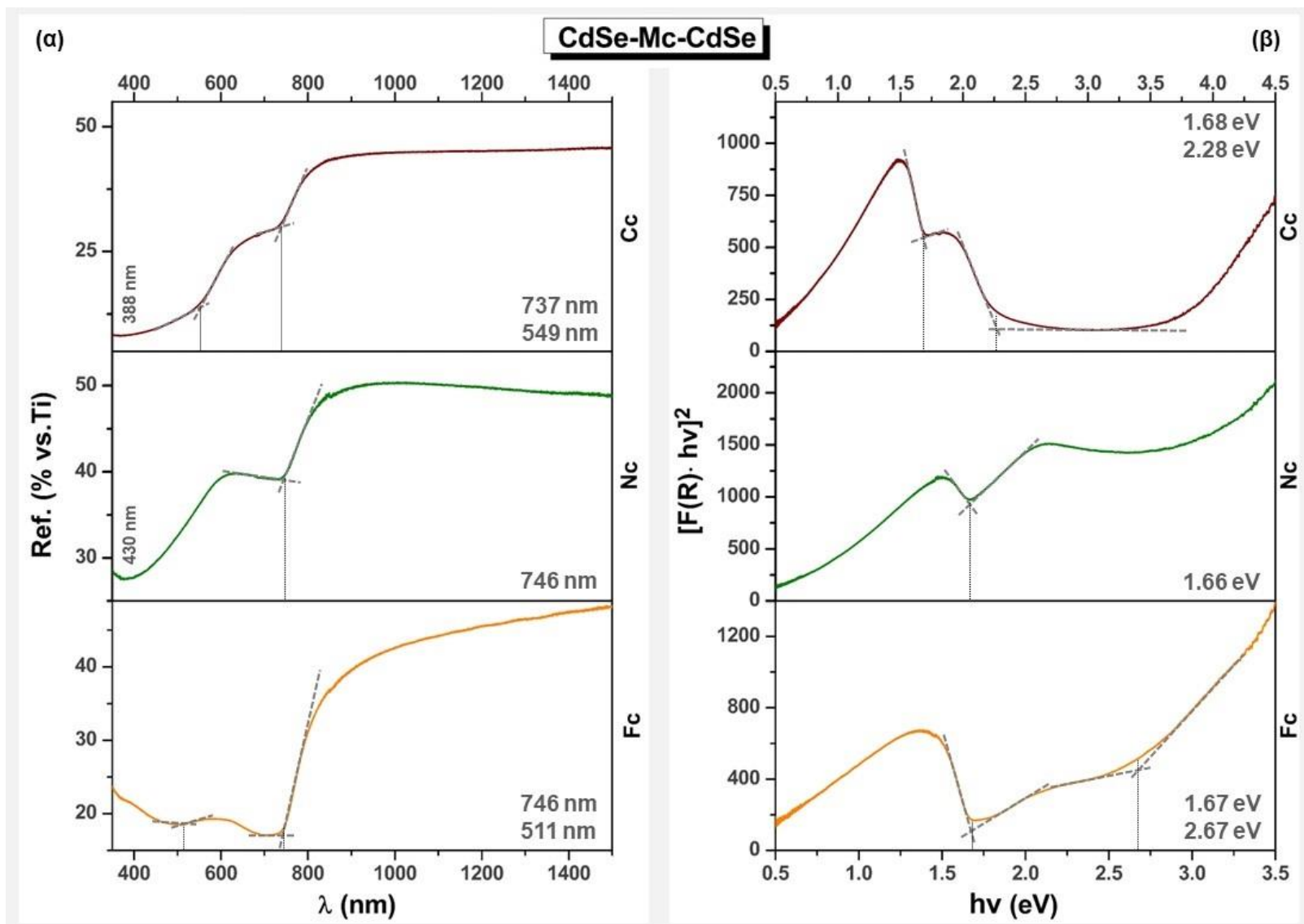
Πίνακας II.2.10. Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe (**Πίνακας II.2.8**) βάσει δεδομένων EDAX.

I.D.	Εξεταζόμενη περιοχή	Cd (At.%)	Se (At.%)	Ti (At.%)	O (At.%)	C (At.%)	S (At.%)	Ni (At.%)	Cr (At.%)	Δs (At.%)
II.1	Ευρεία (μαρx100)	39.64	60.36	-	-	-	-	-	-	0.52
	Σημειακή [II.2.13(βi) -spot-]	7.41	19.16	0.66	15.99	56.49	0.29	-	-	-
II.2	Ευρεία (μαρx100)	24.81	59.29	-	-	15.22	-	0.69	-	1.39
	Περιορισμένη [II.2.13(γii) -RA-]	3.40	8.75	-	-	87.49	-	0.36	-	-
II.3	Ευρεία (μαρx100)	22.50	31.59	-	-	44.72	-	-	1.29	0.40
	Περιορισμένη [II.2.13(γiii) -RA1-]	2.15	7.20	0.22	23.12	63.76	0.89	-	2.65	-
	Περιορισμένη [II.2.13(γiii) -RA2-]	39.23	42.91	-	-	17.11	-	-	0.75	-

Τα φάσματα ανάκλασης των υβριδικών συστημάτων CdSe-Fc-CdSe και CdSe-Cc-CdSe (**Εικόνα II.2.14**) χαρακτηρίζονται από την παρουσία δύο βασικών μεταπτώσεων, μία χαμηλότερης ενέργειας, περί τα 1.7 eV, που αναλογεί στον ανόργανο ημιαγωγό και μία υψηλότερης, περί τα 2.4 και 2.3 eV, αντίστοιχα, που αναλογεί στο μεταλλοκένιο. Για το υβριδικό σύστημα CdSe-Nc-CdSe αυτή η διάκριση δεν είναι δυνατή, λόγω της εγγύτητας των δύο τιμών (το ενεργειακό διάκενο του νικελοκενίου έχει υπολογιστεί στα 1.64 eV), είναι όμως ενδεικτική της συμβολής του Nc η παρουσία δευτερεύουσας μετάπτωσης στα 430 nm, η οποία εμφανίζεται και στο φάσμα του καθαρού μεταλλοκενίου (**Εικόνα II.2.8**). Η μικρότερη ένταση της μετάπτωσης που αντιστοιχεί στο δεύτερο ενεργειακό διάκενο για συστήματα CdSe-Fc-CdSe είναι ενδεικτική της πιο ομοιόμορφης ανάπτυξης που χαρακτηρίζει το εξωτερικό στρώμα CdSe σε αυτά τα συστήματα, συγκριτικά με εκείνα των Nc και Cc, όπως υποδεικνύεται και από τα προαναφερθέντα αποτελέσματα της εξέτασης σε SEM.



Εικόνα II.2.13. Μικρογραφίες SEM υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x100 με κλίμακα 1000 μm, (β) x8000 με κλίμακα 10 μm, (γ) i. x30000 με κλίμακα 3 μm και ii. x1600 με κλίμακα 50 μm και iii. x4000 με κλίμακα 20 μm. Υποδεικνύονται περιοχές ενδιαφέροντος.



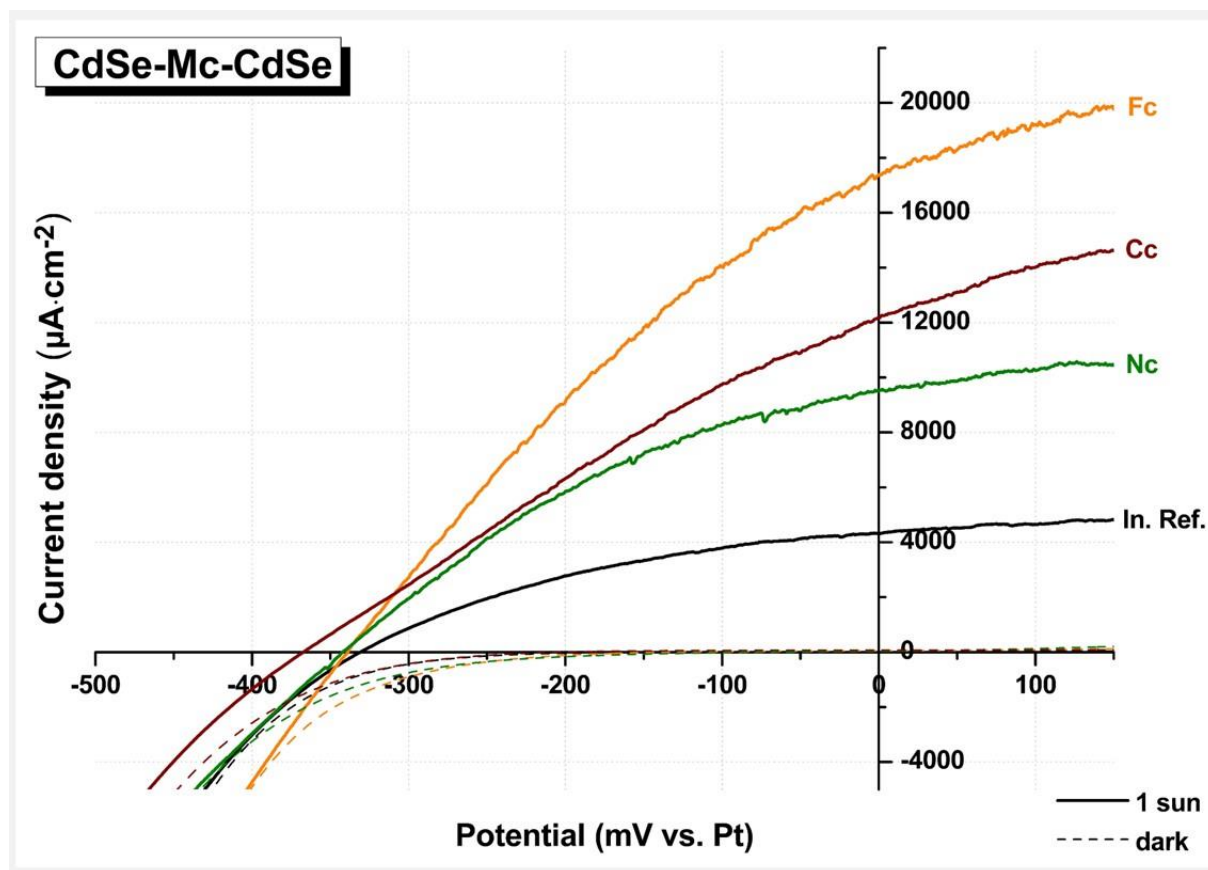
Εικόνα II.2.14. α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για υβριδικά αποθέματα τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe. Σημειώνονται οι τιμές λ_{max} (nm) και $h\nu$ (eV), αντίστοιχα, που υπολογίζονται από τα σημεία τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.

Πίνακας II.2.11. Εύρος ενεργειακού διακένου υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe, όπως υπολογίζεται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).

I.D.	Mc	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)
II.1	Fc	1.66	1.67
		2.43	2.67
II.2	Nc	1.66	1.66
II.3	Cc	1.69	1.68
		2.26	2.28

Στην **Εικόνα II.2.15** παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης (J - V) φωτοανόδων της μορφής CdSe-Mc-CdSe εντός PEC, ενώ στον **Πίνακα II.2.12** δίνονται οι αντίστοιχοι προσδιοριζόμενοι ηλεκτρονικοί παράμετροι. Μέγιστη απόδοση καταγράφεται για κελί που αξιοποιεί το υβριδικό σύστημα CdSe-Fc-CdSe, όπου η άνοδος του η ανέρχεται σε +235% σε σχέση με αυτά των κελιών απλών ανόργανων υμενίων CdSe. Η ενίσχυση της φωτοαπόκρισης των συστημάτων μπορεί να αποδοθεί στην ικανότητα των μεταλλοκενίων να λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων. Όπως προαναφέρθηκε, οι συγκεκριμένες οργανομεταλλικές ενώσεις διαθέτουν αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα, λόγω του π-συζυγισμένου συστήματος διπλών δεσμών των δακτυλίων τους. Για το λόγο αυτό, το φερροκενίο χρησιμοποιείται για την προώθηση μεταφοράς ηλεκτρονίων και την σταθεροποίηση διαχωρισμού φορτίων φορτίου σε διάφορες εφαρμογές, όπου κατά κανόνα συνδέεται με ενίσχυση του η ημιαγωγίου χαρακτήρα των μελετώμενων υλικών (**§II.2.1.7**). Άρα, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η εισαγωγή Mcs σε ημιαγωγιμες δομές συνεισφέρει στη δημιουργία ευκίνητων ηλεκτρονίων, που αποτελούν τους φορείς πλειοψηφίας στην περίπτωση των n-τύπου χαλκογενιδίων που εξετάζονται εδώ.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των υβριδικών συστημάτων τριών στρωμάτων των διαφορετικών μεταλλοκενίων μεταξύ τους, μπορούμε να πούμε ότι αυτά δεν ακολουθούν τα “αναμενόμενα”, αναφορικά με τη συμβολή του κάθε Mc στην ενίσχυση της φωτοαπόκρισης. Βάσει των πολωρογραφικών δεδομένων για τα αντίστοιχα μεταλλοκενία (**§II.2.1.5**, **Πίνακας II.2.4**), της ηλεκτρονιακής τους κατανομής (τα Nc και Cc διαθέτουν δύο ασύζευκτα e^- σε ελαφρώς αντιδεσμικά τροχιακά, **§II.2.1.4**, **Πίνακας II.2.2**) και της χημικής τους συμπεριφοράς (τάση Nc και Cc να σχηματίσουν προϊόντα 18 ηλεκτρονίων), θα μπορούσε να γίνει η υπόθεση ότι η τάση του χρωμοκενίου και του νικελοκενίου να προσφέρουν ηλεκτρόνια θα ήταν μεγαλύτερη από εκείνη του φερροκενίου, οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο σε επίτευξη μεγαλύτερων αποδόσεων φωτοηλεκτρικής μετατροπής. Στην πράξη κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται. Μάλιστα η εισαγωγή φερροκενίου έχει θετικότερη επίδραση στα ημιαγωγιμα συστήματα, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα των δομών του τριμερούς ημιαγωγού που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Είναι γεγονός ότι ο ακριβής τρόπος με τον οποίο ο υβριδισμός επηρεάζει το ηλεκτροστατικό πεδίο του ημιαγωγού και συμβάλλει στη δημιουργία και τη μεταφορά φορέων φορτίου στα συγκεκριμένα συστήματα δεν είναι επακριβώς γνωστός και η συμβολή κάθε οργανικής ένωσης δεν μπορεί να προβλεφθεί, αλλά διαπιστώνεται πειραματικά. Ενδεχομένως, η αποδοτικότητα του Fc να συνδέεται με την αρωματικότητα του συγκεκριμένου μεταλλοκενίου και τον πλήρη απεντοπισμό των ηλεκτρονίων σε αυτό, ιδιότητα που δεν διαθέτουν οι ενώσεις Nc και Cc, παρά του γεγονότος ότι περιλαμβάνουν κυκλικά ακόρεστα συστήματα.



Εικόνα 11.2.15. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης (*s.r.* $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) ηλεκτροδίων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe (Πίνακας 11.2.6) υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

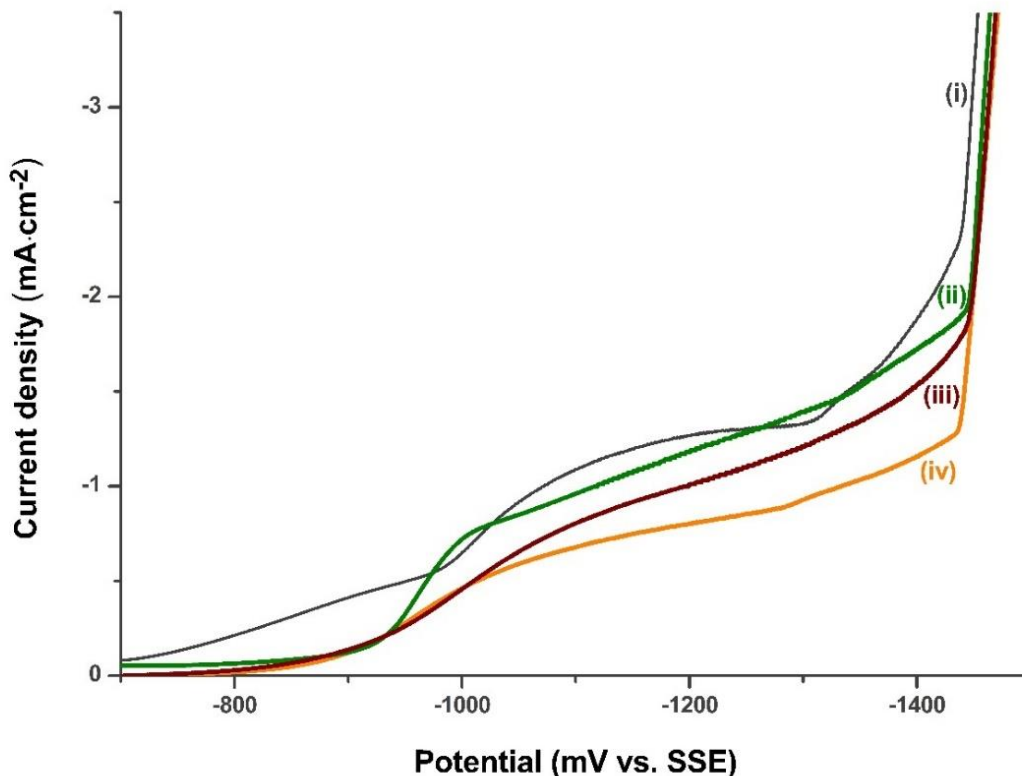
Πίνακας 11.2.12. Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

	Mc	J_{sc} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)	$\Delta\eta$ (vs. IRS)
11.1	Fc	17382	-339	0.317	1.86	+235%
11.2	Nc	9520	-342	0.359	1.17	+110%
11.3	Cc	12185	-367	0.286	1.28	+130%

II.2.2.2.2. Υβριδικά συστήματα ZnCdSe-Mc-ZnCdSe

Υβριδικά συστήματα τριών στρωμάτων του τριμερούς ημιαγωγού, της μορφής ZnCdSe-Mc-CdSe συντίθενται και μελετώνται κατ' αντιστοιχία με αυτά του CdSe. Κατόπιν λήψης καμπύλης πόλωσης για υπόστρωμα {Ti-ZnCdSe-Mc} σε επαφή με τυπικό λουτρό για όλα τα μεταλλοκένια (**Εικόνα II.2.16**), επιλέγεται να εξεταστούν δύο δυναμικά απόθεσης του ημιαγωγού, -1.20 V και -1.25 V vs. SSE , με στόχο τη διερεύνηση της βέλτιστης σχέσης φωτοβολταϊκής απόδοσης-περιεχομένου Zn στα παρασκευαζόμενα συστήματα. Λαμβάνοντας υπόψιν και τα δεδομένα του **Πίνακα II.2.13**, οι βασικές παρατηρήσεις που μπορούν να γίνουν είναι κοινές με την περίπτωση των συστημάτων CdSe: i. το εύρος δυναμικών απόθεσης διατηρείται ($-1.0\text{ V} \rightarrow -1.4\text{ V vs. SSE}$), με πολύ μικρή διεύρυνση σε ελαφρώς ανοδικότερα δυναμικά για το Nc, ii. διακρίνεται μικρή πτώση της έντασης του διερχόμενου ρεύματος κατά τη διάρκεια της απόθεσης του εξωτερικού στρώματος και iii. βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων επιτυγχάνεται για πάχος εξωτερικού στρώματος $0.5\text{-}1.0\text{ }\mu\text{m}$ (**Εικόνα II.2.17**).

Τα δείγματα είναι στο σύνολό τους κυβικής δομής και, κατά κανόνα, τυχαία προσανατολισμένα ή με μικρή προτίμηση κατά τον άξονα $[111]$ (**Εικόνα II.2.18**). Οι καταγραφόμενες κορυφές είναι μειωμένες σε ένταση σε σχέση με τα ανόργανα υμένα, περισσότερο σε συστήματα Nc και Cc και λιγότερο σε συστήματα Fc. Η πυκνότητα διαταραχών και η διεύρυνση των κορυφών είναι αυξημένες σε δείγματα Nc, καθώς και για

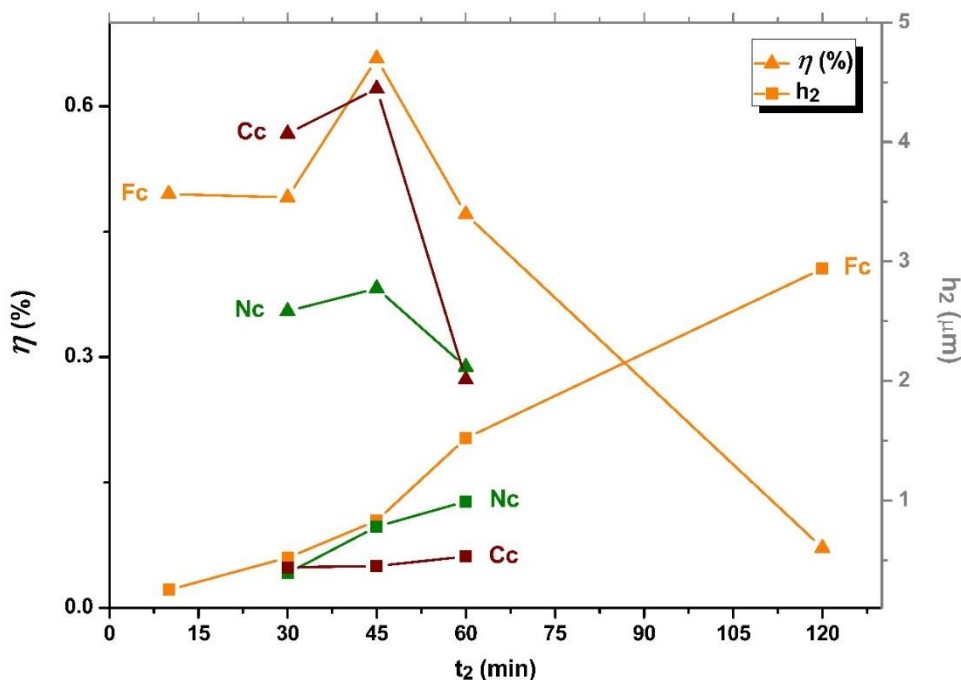


Εικόνα II.2.16. Καμπύλη καθοδικής πόλωσης (*s.r.* $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti-ZnCdSe-Mc (500 rpm) σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdSe ($\text{ZnSO}_4\text{ }0.2\text{ M}$, $\text{CdSO}_4\text{ }0.2\text{ mM}$, $\text{H}_2\text{SeO}_3\text{ }0.2\text{ mM}$, $\text{pH } 2.2$, $85\text{ }^\circ\text{C}$) για τα μεταλλοκένια (Mc): (ii) φερροκένιο -Fc-, (iii) νικελοκένιο -Nc- και (iv) χρωμοκένιο -Cc. Ως αναφορά, συμπεριλαμβάνεται και η αντίστοιχη καμπύλη (i) που λαμβάνεται για απλό ηλεκτρόδιο Ti (απουσία αποθέματος επί του υποστρώματος).

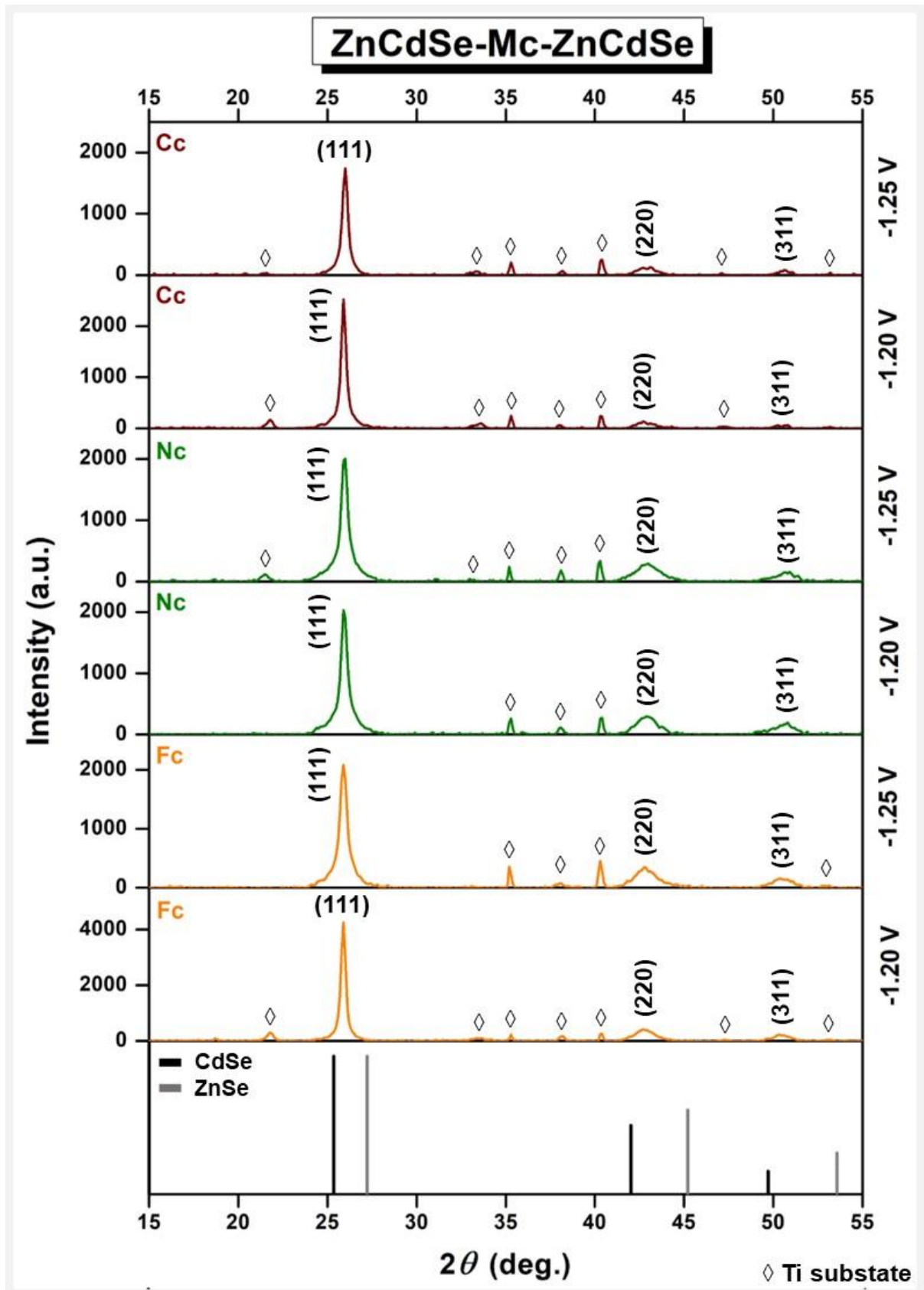
Πίνακας II.2.13. Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe. Για την ηλεκτροαπόθεση των ημιαγωγίμων υμενίων χρησιμοποιούνται τυπικό λουτρό και συνθήκες.

I.D.	Mc	m_{Mc} (mg)	$V_{dep.1,2}$ (V vs.SSE)	t_1 (min)	Q_1 (C)	J_{av1} (mA·cm ⁻²)	h_1 (μm)	t_2 (min)	Q_2 (C)	J_{av2} (mA·cm ⁻²)	h_2 (μm)
II.4	Fc	10	-1.20	120	6.8	0.83	2.8-3.5	45	2.0	0.65	0.83-1.02
II.5	Fc	10	-1.25	120	6.3	0.77	2.6-3.2	45	2.7	0.89	1.14-1.41
II.6	Nc	0.8	-1.20	120	6.6	0.81	2.8-3.4	45	1.9	0.61	0.78-0.97
II.7	Nc	0.8	-1.25	120	6.9	0.85	2.9-3.6	45	1.4	0.45	0.57-0.70
II.8	Cc	0.8	-1.20	120	8.7	1.07	3.6-4.5	45	1.1	0.35	0.45-0.55
II.9	Cc	0.8	-1.25	120	7.5	0.92	3.1-3.9	45	1.1	0.37	0.47-0.58

το σύνολο των αποθεμάτων που λαμβάνονται σε δυναμικό -1.25 V vs. SSE για όλα τα μεταλλοκένια, κάτι που ενδεχομένως επηρεάζει και τις εξαγόμενες τιμές μεγέθους κρυσταλλιτών που εμφανίζονται μειωμένες (**Πίνακας II.2.14**). Ανεξαρτήτως του βαθμού στον οποίο οι ελαττωμένες τιμές D_{111} αντανακλούν πραγματική μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών ή είναι αποτέλεσμα αυξημένου $FWHM$ λόγω κρυσταλλικών διαταραχών και εσωτερικών πλεγματικών τάσεων, οι μεταβολές αυτές ενδέχεται να έχουν αρνητική επίδραση στην φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά των συστημάτων, καθώς όλοι οι παραπάνω παράγοντες αποτελούν αίτια αύξησης της πιθανότητας επανασύνδεσης e⁻-h⁺. Τέλος, εντοπίζεται μία πολύ μικρή (~0.05°), αλλά σταθερή, μετατόπιση της ανάκλασης (111) σε μεγαλύτερες γωνίες, χωρίς αυτό να σχετίζεται με αυξημένη ενσωμάτωση ψευδαργύρου σε όλες τις περιπτώσεις, με βάση τα αποτελέσματα τις στοιχειακής ανάλυσης που δίνονται στον **Πίνακα II.2.15**. Το γραμμομοριακό κλάσμα x του Zn λαμβάνει



Εικόνα II.2.17. Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η (▲) και του πάχους του εξωτερικού στρώματος ZnCdSe (■) συναρτήσει του χρόνου απόθεσής του (t_2) για υβριδικά συστήματα της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe.



Εικόνα II.2.18. Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe. Αναγνωρίζονται κατά σειρά οι κορυφές (111), (220) και (311) zb-ZnCdSe εντός των ορίων 2θ που θέτουν οι διμερείς ημιαγωγοί CdSe (00-019-0191) και ZnSe (00-037-1463). Οι κορυφές του υποστρώματος Ti υποδεικνύονται με ◇.

Πίνακας II.2.14. Παράμετροι μικροδομής υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

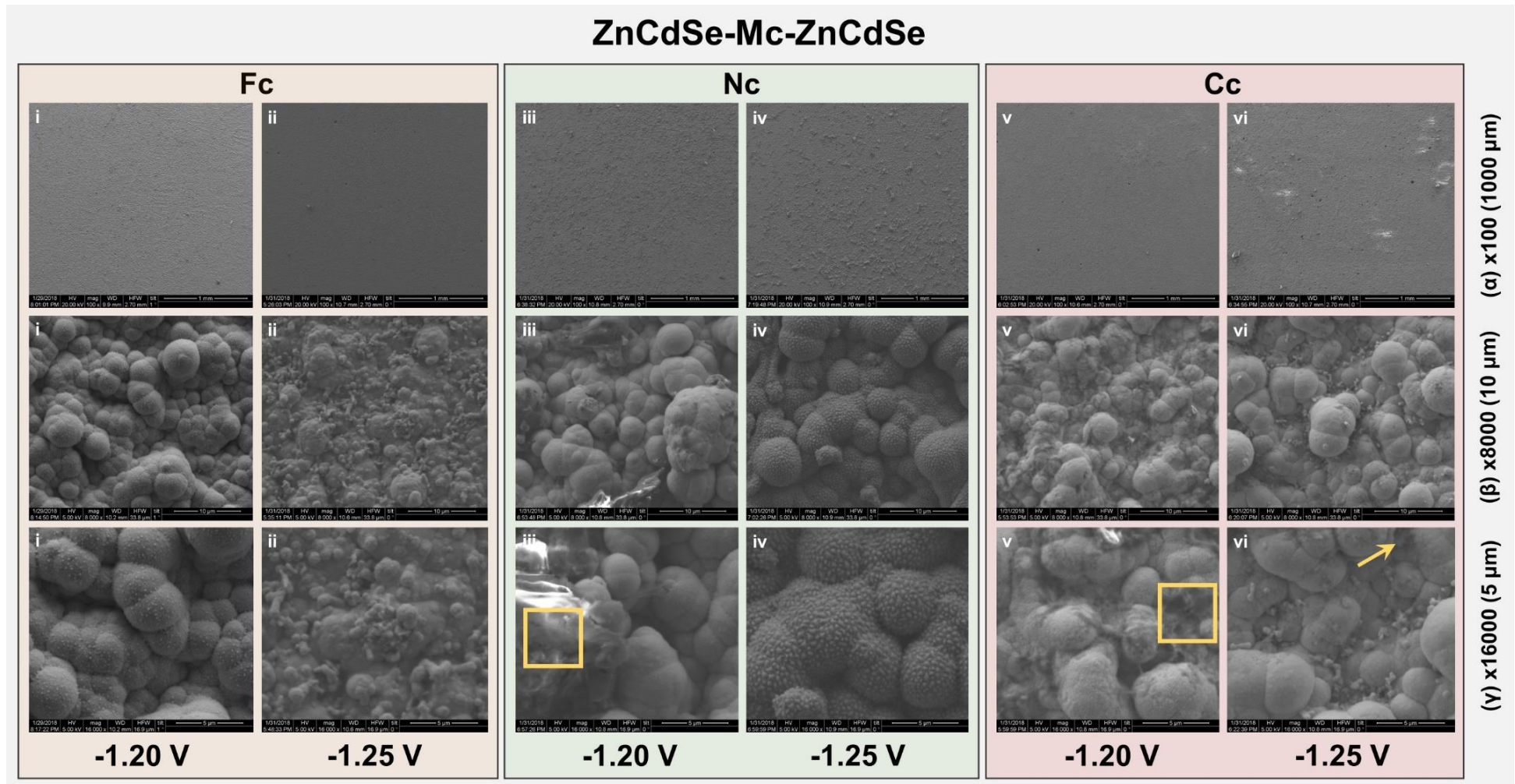
I.D.	Mc	$V_{dep.1,2}$ (V vs.SSE)	2θ (111) (deg.)	I_{max} (a.u.)	$FWHM$ (deg.)	a_{111} (Å)	d_{111} (Å)	D_{111} (nm)	ϵ_{111} ($\times 10^{-3}$)	δ_{111} ($\times 10^{14}$ lines·m ⁻²)
II.4	Fc	-1.20	25.89	4269	0.322	5.96	3.44	26.4	6.12	14.31
II.5		-1.25	25.90	2085	0.516	5.96	3.44	16.5	9.79	36.68
II.6	Nc	-1.20	25.94	2015	0.456	5.95	3.43	18.7	8.64	28.65
II.7		-1.25	25.96	1995	0.469	5.95	3.43	18.2	8.89	30.33
II.8	Cc	-1.20	25.90	2524	0.327	5.96	3.44	26.0	6.21	14.74
II.9		-1.25	26.00	1746	0.394	5.94	3.43	21.7	7.44	21.33

ικανοποιητικές τιμές, πλησίον αυτών των ανόργανων αποθεμάτων ZnCdSe για υβριδικά συστήματα Fc και Cc και κατά τι αυξημένες για συστήματα Nc. Τα δείγματα ZnCdSe-Mc-ZnCdSe εμφανίζουν, ως αναμένεται, μεγαλύτερο βαθμό επιφανειακής ανομοιομορφίας σε σχέση με τα δείγματα CdSe-Mc-CdSe, ιδιαίτερα σε δυναμικό απόθεσης -1.25 vs. SSE, και οι περιοχές αυξημένης συγκέντρωσης άνθρακα είναι πιο εύκολο να εντοπιστούν κατά την οπτική παρατήρηση (**Εικόνα II.2.19**).

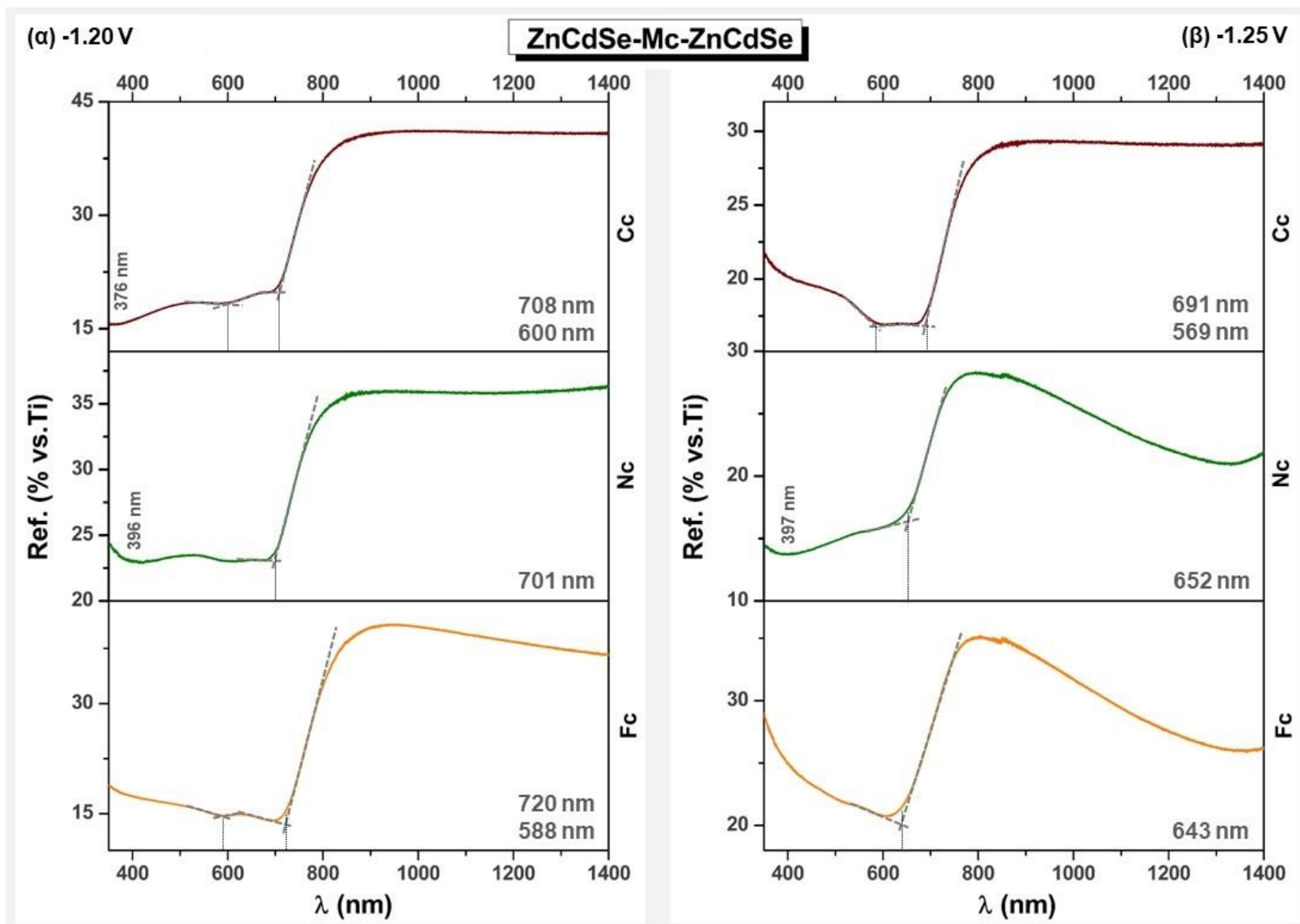
Στα φάσματα ανάκλασης των υβριδικών συστημάτων ZnCdSe που δίνονται στην **Εικόνα II.2.20**, έχουμε την εμφάνιση των αναμενόμενων βασικών και δευτερευόντων μεταπτώσεων, με εξαίρεση την περίπτωση του συστήματος ZnCdSe-Fc-ZnCdSe σε δυναμικό -1.25 V vs. SSE, πιθανότατα λόγω αυξημένου πάχους εξωτερικού υμενίου. Τα ανάλογα τροποποιημένα διαγράμματα Ταuc περιλαμβάνονται στην **Εικόνα II.2.21**. Οι υπολογιζόμενες τιμές διακένου (**Πίνακας II.2.16**) εμφανίζονται ελαττωμένες σε όλες τις περιπτώσεις πλην της προαναφερθείσας, λαμβάνοντας υπόψη το αυξημένο περιεχόμενο Zn για τα συστήματα Nc, σε σχέση με τα ανόργανα αποθέματα (1.81 eV και 1.92 eV για $V_{dep.}=-1.20$ V και -1.25 V vs. SSE, αντίστοιχα), κάτι το οποίο μπορεί να ερμηνευτεί μόνο στη βάση του σχηματισμού του υβριδικού συστήματος.

Πίνακας II.2.15. Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe (**Πίνακας II.2.13**) βάσει δεδομένων EDAX.

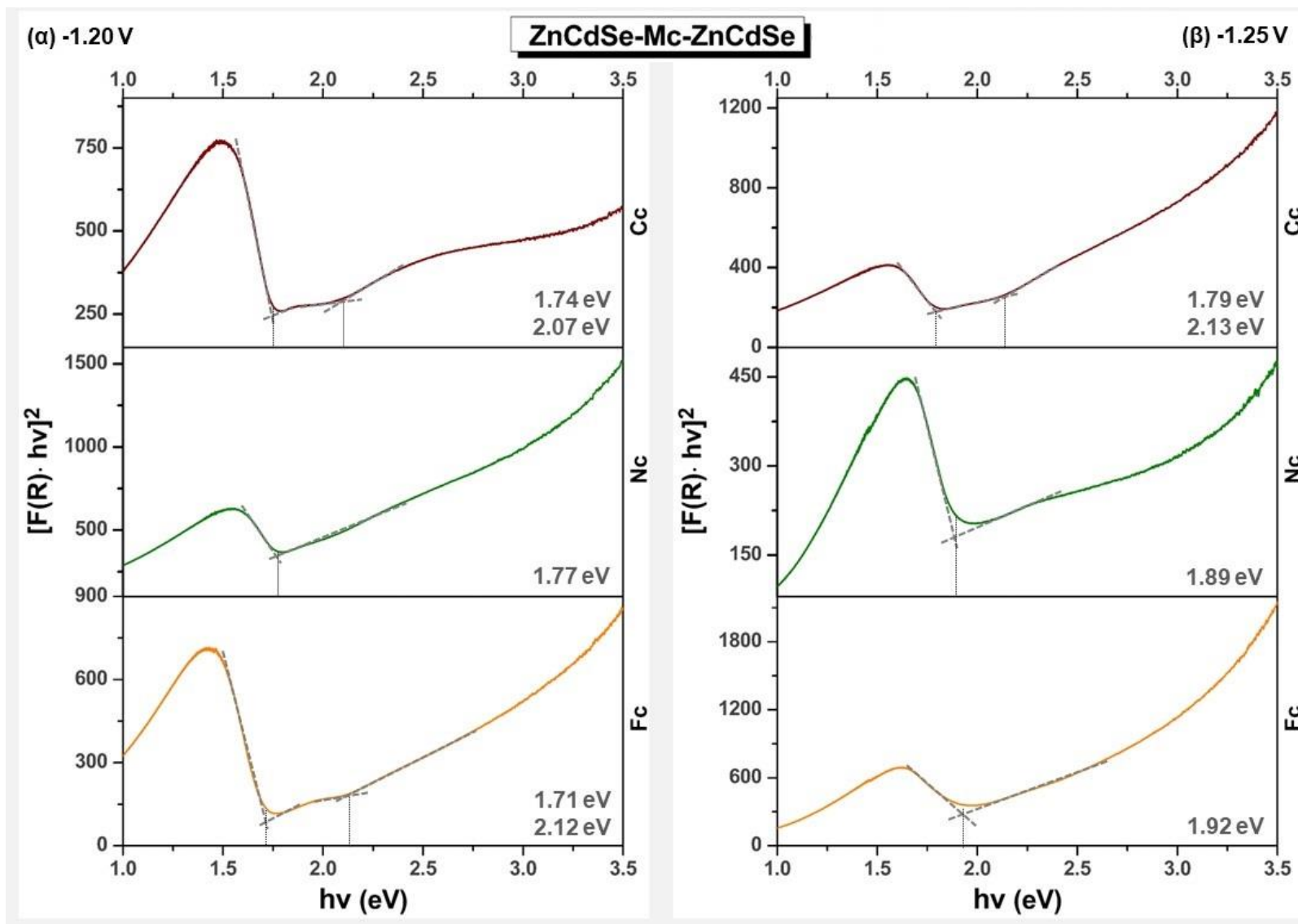
I.D.	Εξεταζόμενη περιοχή	Zn (At.%)	Cd (At.%)	Se (At.%)	O (At.%)	C (At.%)	Cr (At.%)	x	Δs (At.%)
II.4	Ευρεία (mapx100)	7.33	18.69	40.97	-	17.17	-	0.20	0.22
II.5	Ευρεία (mapx100)	6.75	18.39	34.67	-	40.18	-	0.27	0.38
	Ευρεία (mapx100)	8.71	20.36	39.58	3.76	27.59	-	0.30	0.36
II.6	Περιορισμένη [II.2.19(γiii)-RA-]	1.68	4.83	7.46	4.98	81.06	-	-	-
II.7	Ευρεία (mapx100)	8.78	18.69	40.97	2.27	29.29	-	0.32	0.49
	Ευρεία (mapx100)	3.47	16.05	25.33	4.56	50.59	-	0.18	0.30
II.8	Περιορισμένη [II.2.19(γv)-RA-]	0.38	2.04	1.71	7.45	88.07	1.13	-	-
II.9	Ευρεία (mapx100)	5.14	15.54	25.38	5.83	47.80	0.31	0.25	0.23
	Σημειακή [II.2.19 (γvi) -spot-]	1.13	3.53	4.21	4.89	85.96	0.27	-	-



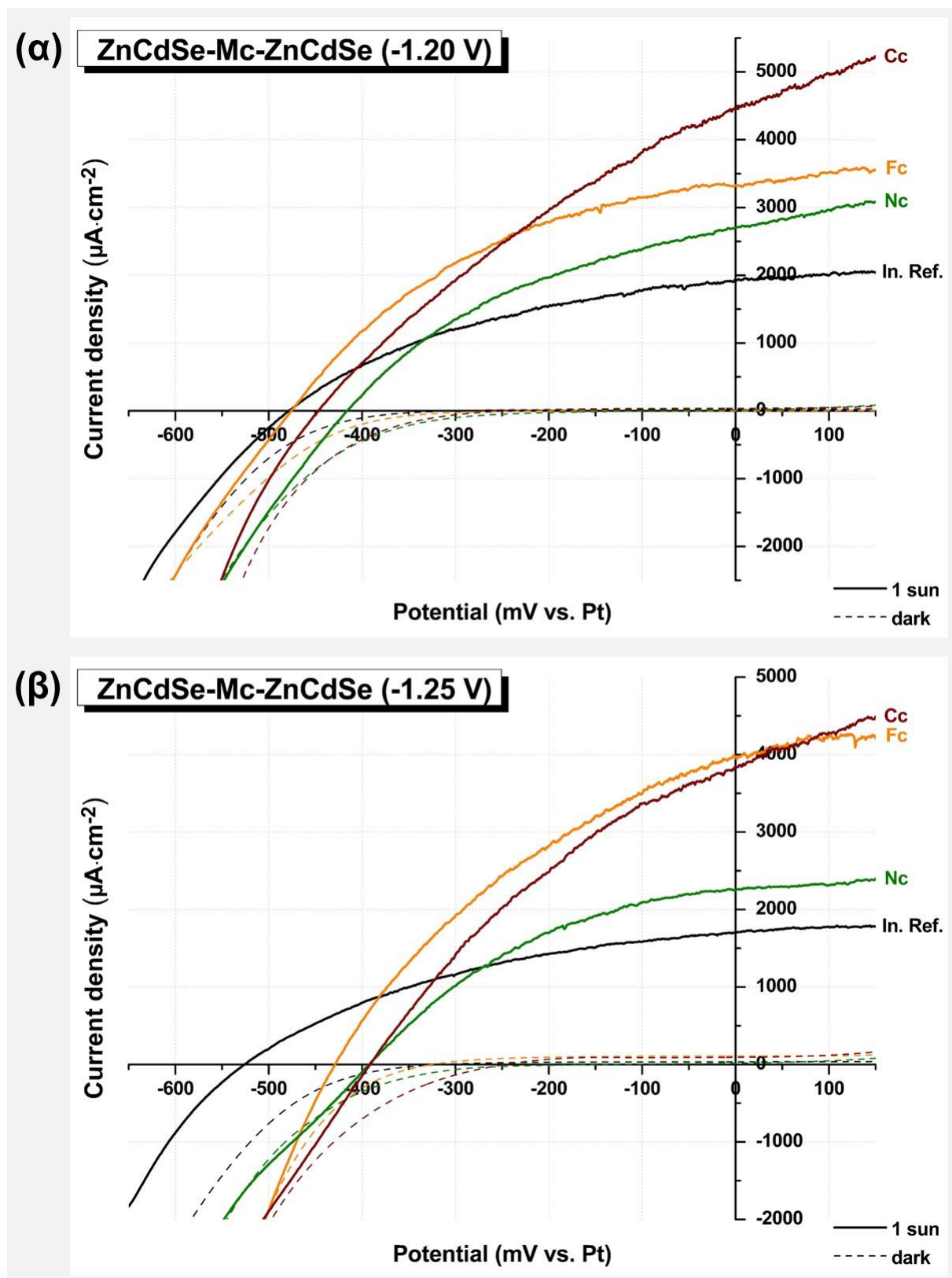
Εικόνα II.2.19. Μικρογραφίες SEM υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x100 με κλίμακα 1000 μm, (β) x8000 με κλίμακα 10 μm, (γ) x16000 με κλίμακα 5 μm (υποδεικνύονται περιοχές ενδιαφέροντος).



Εικόνα II.2.20. Φάσματα ανάκλασης υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe, όπου τα ημιαγωγικά υμένα λαμβάνονται σε δυναμικό (α) -1.20 V vs. SSE και (β) -1.25 V vs. SSE . Σημειώνεται το οριακό μήκος κύματος λ_{max} (nm) που υπολογίζεται από το σημείο τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.



Εικόνα II.2.21. Τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe, όπου τα ημιαγωγιμα υμένα λαμβάνονται σε δυναμικό (α) -1.20 V vs. SSE και (β) -1.25 V vs. SSE. Σημειώνεται η ενέργεια $h\nu$ (eV) που υπολογίζεται από το σημείο τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.



Εικόνα 11.2.22. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης (*s.r.* $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) ηλεκτροδίων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe (Πίνακας 11.2.13) υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

Πίνακας II.2.16. Εύρος ενεργειακού διακένου υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe, όπως υπολογίζεται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).

I.D.	Mc	$V_{dep. 1,2}$ (V vs.SSE)	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)
II.4	Fc	-1.20	1.72	1.71
			2.11	2.12
II.5		-1.25	1.93	1.92
II.6	Nc	-1.20	1.77	1.77
II.7		-1.25	1.90	1.89
II.8	Cc	-1.20	1.75	1.74
			2.07	2.07
II.9	Cc	-1.25	1.79	1.79
			2.17	2.13

Όλα τα υβριδικά συστήματα ZnCdSe-Mc-ZnCdSe συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί τύπου η, βάσει των ανοδικών φωτοκαμπυλών της **Εικόνας II.2.22**, εμφανίζοντας κατά κανόνα βελτιωμένη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά. Οι υβριδικές δομές με βάση το φερροκένιο καταγράφουν κι εδώ την μεγαλύτερη αύξηση φωτοβολταϊκής απόδοσης, συγκριτικά με απλά υμένα ZnCdSe, η οποία ανέρχεται σε +70-80%. Ικανοποιητική είναι και η αντίστοιχη άνοδος για συστήματα χρωμοκενίου που λαμβάνει τιμές +45-70%, ανάλογα με το δυναμικό απόθεσης. Ωστόσο, δομές νικελοκενίου δεν λειτουργούν εξίσου ικανοποιητικά: σε δυναμικό απόθεσης -1.20 vs. SSE ο συντελεστής φωτοβολταϊκής απόδοσης ανέρχεται σε 0.43%, έναντι 0.37% του ανόργανου ημιαγωγού, ενώ σε δυναμικό απόθεσης -1.25 vs. SSE δεν καταγράφεται μετρήσιμη διαφοροποίηση (**Πίνακας II.2.17**). Η τάση των μεταλλοκενίων να λειτουργήσουν ως δότες ηλεκτρονίων προς ενίσχυση της φωτοαπόκρισης των υβριδικών συστημάτων βρίσκεται σε συμφωνία με όσα αναφέρθηκαν για τις δομές του διμερούς ημιαγωγού στην προηγούμενη παράγραφο. Οι παρατηρήσεις που έγιναν αναφορικά με μία ενδεχόμενη αρνητική επίδραση της σχετικά διαταραγμένης μικροδομής των συστημάτων Nc και Mc σε δυναμικό -1.25 V στην φωτοαπόκριση μάλλον επιβεβαιώνονται.

Πίνακας II.2.17. Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

I.D.	Mc	$V_{dep. 1,2}$ (V vs.SSE)	J_{sc} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)	$\Delta\eta$ (vs. IRS)
II.4	Fc	-1.20	3325	-476	0.415	0.657	+79%
II.5		-1.25	3968	-429	0.360	0.613	+73%
II.6	Nc	-1.20	2697	-416	0.385	0.432	+17%
II.7		-1.25	2252	-392	0.404	0.357	-
II.8	Cc	-1.20	4465	-447	0.311	0.621	+69%
II.9		-1.25	3840	-391	0.343	0.516	+45%

II.2.2.2.3. Υβριδικά συστήματα CdSe-Fc-ZnCdSe/(Na₂C₂O₄)

Περαιτέρω, επιχειρήθηκε η σύνθεση υβριδικών συστημάτων ZnCdSe με εναπόθεση ενός εξωτερικού στρώματος του τριμερούς ημιαγωγού επί της δομής {Ti-CdSe-Fc}, στη λογική της ενδεχόμενης ανάπτυξης αποθεμάτων με βελτιωμένες δομικές (κρυστάλλωση), λειτουργικές (άνοδος η) ή και μορφολογικές ιδιότητες, όπως είναι γνωστό ότι μπορεί να συμβεί κατά την επιταξιακή ανάπτυξη ετεροδομών ημιαγωγών (π.χ. ZnSe/CdSe)^{99,100}. Η συγκεκριμένη σειρά περιορίζεται στην αξιοποίηση του φερροκενίου ως ενδιάμεσο στρώμα, καθώς είναι το μεταλλοκένιο που οδηγεί στα συστήματα με την μέγιστη απόδοση φωτομετατροπής. Έτσι, συντίθενται τα δείγματα του **Πίνακα II.2.18**, από λουτρά τυπικής σύστασης αναφορικά με τα υμένα CdSe (-1.00 V vs. SSE) και μεταβαλλόμενης σύστασης αναφορικά με τα υμένα ZnCdSe (-1.10 V vs. SSE), κατ' αναλογία των ανόργανων ηλεκτροαποθεμάτων I.7-I.9 που παρουσιάζονται στην **§I.3.3.2.2**. Στη συνέχεια, επιχειρείται περαιτέρω ενίσχυση της φωτοβολταϊκής απόδοσης αυτών των συστημάτων με προσθήκη οξαλικού νατρίου (2.0 mM) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης των ημιαγωγών. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων για τα συστήματα CdSe-Fc-ZnCdSe/Na₂C₂O₄ γίνεται συνδυαστικά με αυτά των ανάλογων μονοστρωμάτων ZnCdSe/Na₂C₂O₄ που λαμβάνονται υπό όμοιες παρασκευαστικές συνθήκες, ώστε να είναι δυνατή η ορθότερη ερμηνεία τους.

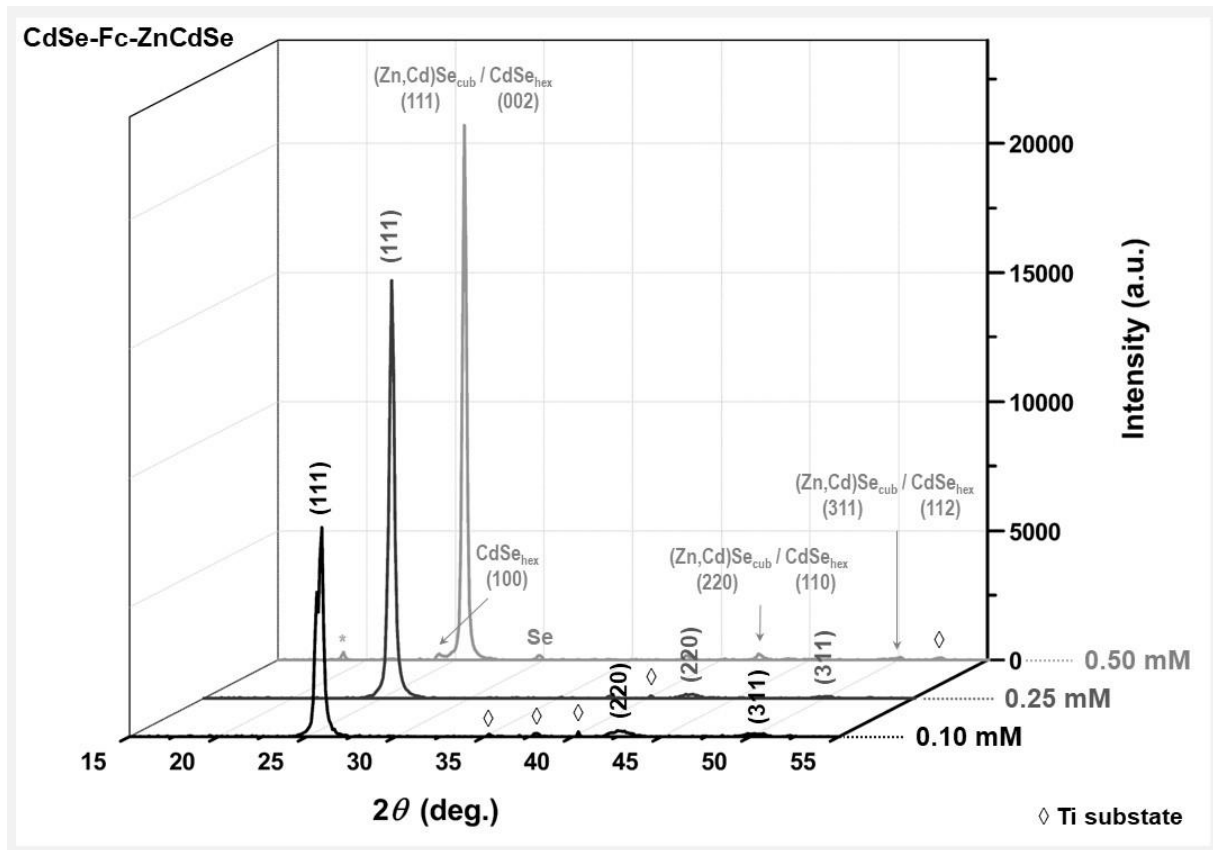
Τα αποτελέσματα περιθλασιμετρίας για τις υποκύπτουσες δομές CdSe-Fc-ZnCdSe (απουσία προσθέτου) παρέχονται στην **Εικόνα II.2.23** και στον **Πίνακα II.2.19**. Σημειώνεται ότι, ενώ στο συγκεκριμένο πίνακα για το δείγμα I.10 δίνονται τα δεδομένα για την ανάκλαση των επιπέδων (111) του τριμερούς (Zn,Cd)Se, προκειμένου να εξαχθούν και να συγκριθούν οι ανάλογοι παράμετροι μικροδομής, στην πραγματικότητα στο ακτινοδιάγραμμα παρατηρείται η εμφάνιση δύο επιμέρους κορυφών στις 25.49° και 25.80°, οι οποίες αναλογούν στις διακριτές ανακλάσεις (111) του εσωτερικού στρώματος CdSe και του εξωτερικού στρώματος ZnCdSe, αντίστοιχα.

Πίνακας II.2.18. Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe. Τα ημιαγωγικά υμένα CdSe λαμβάνονται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικό -1.00 V vs. SSE από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό (CdSO₄ 0.2 M, H₂SeO₃ 2 mM), ενώ τα υμένα ZnCdSe υπό δυναμικό -1.10 V vs. SSE από διαλύματα που περιέχουν ZnSO₄ 0.2 M και μεταβαλλόμενες ισομοριακές συγκεντρώσεις H₂SeO₃ και CdSO₄. Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει: 85 °C, pH 2.2, WE r.r. 500 rpm.

I.D.	[CdSO ₄] / [H ₂ SeO ₃] (mM)	t ₁ (min)	Q ₁ (C)	J _{av1} (mA·cm ²)	h ₁ (μm)	t ₂ (min)	Q ₂ (C)	J _{av2} (mA·cm ²)	h ₂ (μm)
II.10	0.10	15	6.9	-6.8	3.6	45	2.9	1.0	1.2-1.5
II.11	0.25	15	7.2	-7.0	3.7	45	3.3	1.1	1.4-1.7
II.12	0.50	15	8.3	-8.2	4.3	45	3.4	1.7	1.4-1.8

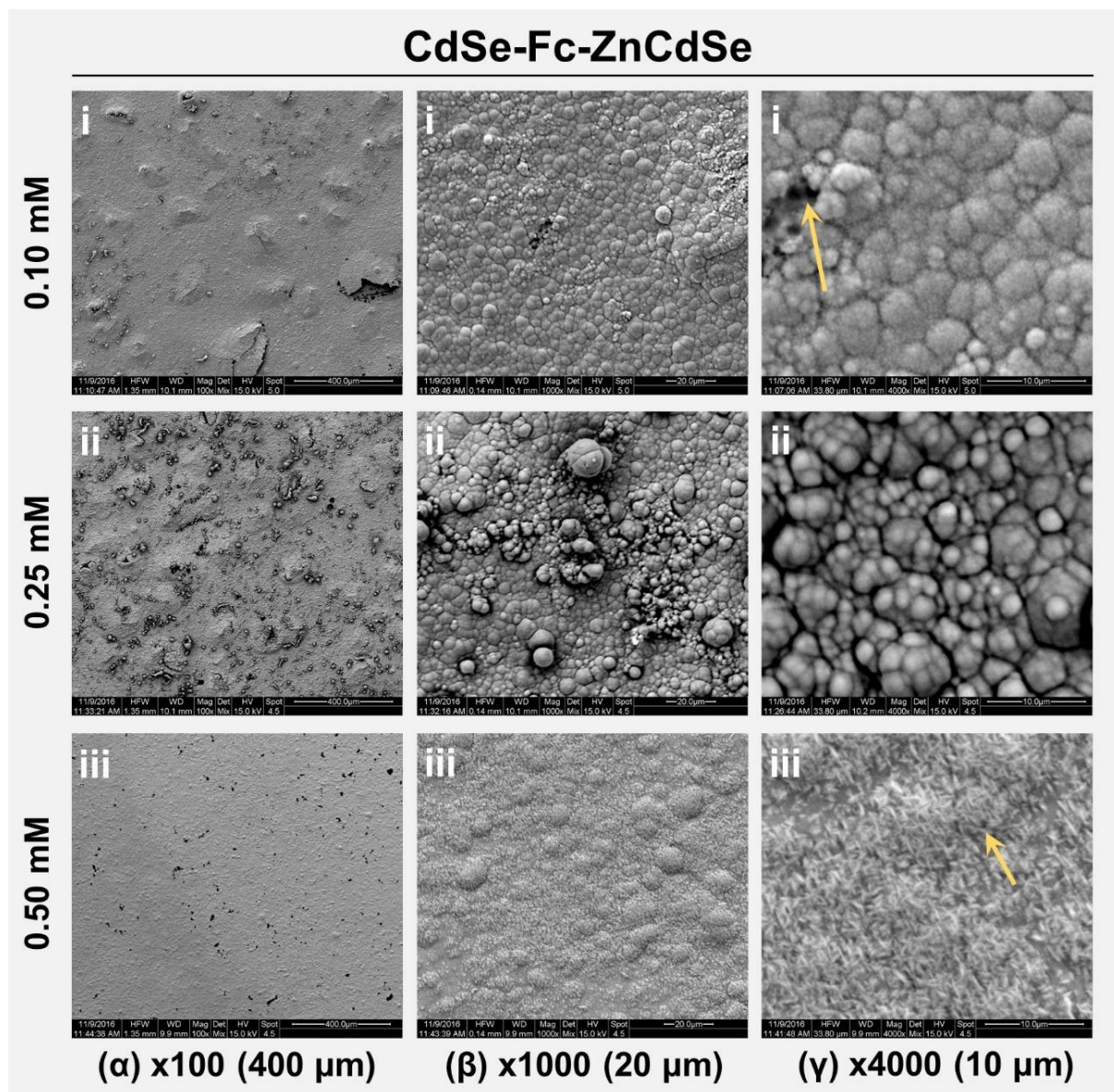
Πίνακας II.2.19 Παράμετροι μικροδομής υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

I.D.	[CdSO ₄] / [H ₂ SeO ₃] (mM)	2θ (111) (deg.)	I _{max} (a.u.)	FWHM (deg.)	a ₁₁₁ (Å)	d ₁₁₁ (Å)	D ₁₁₁ (nm)	ε ₁₁₁ (×10 ⁻³)	δ ₁₁₁ (×10 ¹⁴ lines·m ⁻²)
II.10	0.10	25.72	7483	0.512	6.00	3.46	16.6	9.78	36.1
II.11	0.25	25.60	16158	0.345	6.03	3.48	24.7	6.63	16.5
II.12	0.50	25.51	20784	0.282	6.05	3.49	30.2	5.43	10.9



Εικόνα II.2.23. Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe, όπου τα ημιαγωγιμα υμένια λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης ισομοριακής συγκέντρωσης $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{CdSO}_4$. Οι κορυφές του υποστρώματος Ti υποδεικνύονται με \diamond .

Η κυβική δομή με σαφή (111) προτιμώμενο προσανατολισμό κυριαρχεί σε όλες τις περιπτώσεις. Ωστόσο, σε δείγματα που παρασκευάζονται από λουτρά μεγαλύτερης συγκέντρωσης $\text{CdSO}_4/\text{H}_2\text{SeO}_3$ (0.50 mM) παρατηρείται η εμφάνιση μίας δευτερεύουσας εξαγωνικής φάσης CdSe. Παρόλο που η ένταση της διακριτής κορυφής (100) του w-CdSe είναι αρκετά χαμηλή, η ύπαρξη δομής βουρτσίτη δεν μπορεί να αγνοηθεί, ούτε να αποδοθεί σε τυχαίο φαινόμενο, δεδομένου ότι: (i) εμφανίζει επαναληψιμότητα υπό τις δεδομένες παρασκευαστικές συνθήκες, (ii) εντοπίζεται και σε δείγματα της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια, αποδίδοντας μάλιστα κορυφές υψηλότερης έντασης, (iii) συνοδεύεται από μορφολογικές και λειτουργικές μεταβολές των ημιαγωγών και (iv) απουσιάζει από όλα τα απλά, ανόργανα δείγματα που λαμβάνονται στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας. Επίσης, για τους παραπάνω λόγους, θεωρείται ότι εντοπίζεται στο εξωτερικό ημιαγωγιμο στρώμα, το οποίο και σχηματίζει το υβριδικό σύστημα σε συνδυασμό με την οργανομεταλλική ένωση, και όχι στο εσωτερικό υμένιο CdSe. Τέλος, βάσει της θέσης των κορυφών και της μικρότερης τάσης του ZnCdSe για ηλεκτροχημικό σχηματισμό δομής βουρτσίτη, μπορεί να υποθεθεί ότι η εξαγωνική φάση αφορά αποκλειστικά τον δυαδικό ημιαγωγό CdSe και δεν υπάρχει συμβολή του τριμερούς σε αυτήν.



Εικόνα II.2.24. Μικρογραφίες SEM υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x100 με κλίμακα 400 μm, (β) x1000 με κλίμακα 20 μm, (γ) x4000 με κλίμακα 10 μm. Υποδεικνύονται περιοχές ενδιαφέροντος.

Πίνακας II.2.20. Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe (Πίνακας II.2.17) βάσει δεδομένων EDAX.

I.D.	Εξεταζόμενη περιοχή	Zn (At.%)	Cd (At.%)	Se (At.%)	O (At.%)	C (At.%)	x	Δs (At.%)
II.10	Ευρεία (μαρx100)	7.52	33.21	52.65	6.62	-	0.18	0.29
	Σημειακή [II.2.24(vi) -spot-]	2.02	15.59	15.26	5.05	61.65	-	-
II.11	Ευρεία (μαρx100)	6.67	36.57	49.62	7.15	-	0.15	0.15
II.12	Ευρεία (μαρx100)	2.00	32.80	63.88	1.32	-	0.06	0.84
	Σημειακή [II.2.24(viii) -spot-]	1.13	28.74	43.31	-	26.61	-	-

Στα δείγματα αυτά ($\text{CdSO}_4/\text{H}_2\text{SeO}_3$ 0.50 mM) παρατηρείται, ταυτόχρονα, μία σαφής μεταβολή της επιφανειακής μορφολογίας με εμφάνιση μίας δομής που προσομοιάζει με γρασίδι (grass-like), όπως φαίνεται στην **Εικόνα II.2.24**. Οι σχηματιζόμενες “ίνες” έχουν πάχος μερικών εκατοντάδων νανομέτρων (~100-400 nm) και μήκος στην κλίμακα του μικρομέτρου. Η παρουσία του άνθρακα επιβεβαιώνεται μέσω EDAX, τα αποτελέσματα της οποίας παρέχονται στον **Πίνακα II.2.20**. Από τις τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος x (0.06-0.18 αναλόγως του δείγματος) αντιλαμβανόμαστε ότι το περιεχόμενο του ψευδαργύρου είναι μειωμένο σε αυτές τις δομές. Σε ένα βαθμό αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένης της φύσης του εσωτερικού στρώματος (CdSe), ωστόσο, η μεγάλη πτώση του x σε δείγματα που λαμβάνονται από λουτρά αυξημένης περιεκτικότητας σε CdSO_4 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωση Zn σίγουρα δεν ευνοείται επί υποστρώματος Ti-CdSe-Fc υπό τις δεδομένες συνθήκες (η πληροφορία που λαμβάνεται είναι σε μεγάλο βαθμό επιφανειακή λόγω της περιορισμένης διείσδυσης της δέσμης του οργάνου εντός του δείγματος).

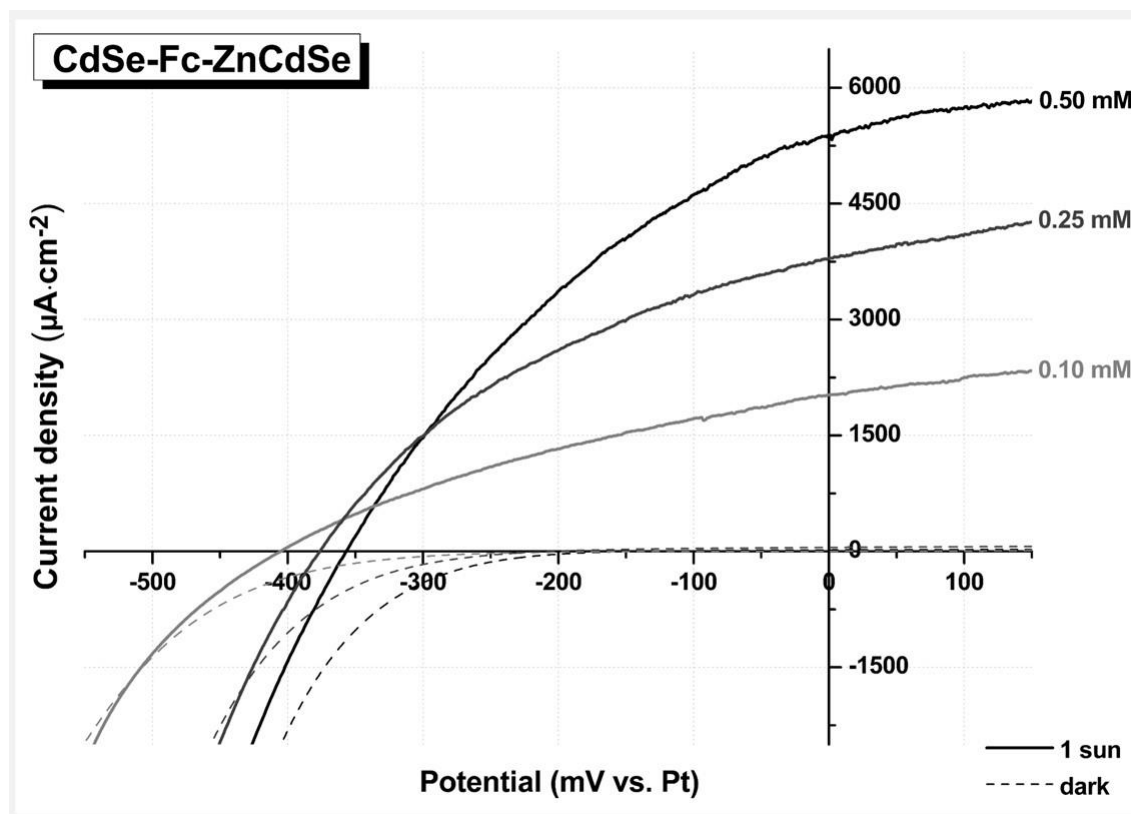
Αυτό υποστηρίζεται, επιπλέον, τόσο από τα λαμβανόμενα διαγράμματα XRD, όπου οι κορυφές εμφανίζονται σε σχετικά χαμηλές τιμές 2θ -πλησιέστερα εκείνων του CdSe -, όσο και από τις προσδιοριζόμενες τιμές ενεργειακού διακένου για τα δείγματα II.10-II.12 (**Πίνακας II.2.20**). Βελτιωμένη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά καταγράφεται για τις περιπτώσεις όπου το περιεχόμενο Zn είναι αρκετά μειωμένο (**Εικόνα II.2.25** και **Πίνακας II.2.21**) με τη μέγιστη τιμή απόδοσης να ανέρχεται σε 0.674% (II.12). Περαιτέρω ενίσχυση της επιχειρείται με προσθήκη $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ στο λουτρό απόθεσης των ημιαγωγών, οπότε λαμβάνεται σειρά δειγμάτων της μορφής $\text{CdSe-Fc-ZnCdSe/Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Στο **Πίνακα II.2.23** δίνονται οι ανάλογες παράμετροι σύνθεσης, συνδυαστικά με εκείνες των μονοστρωμάτων $\text{ZnCdSe/Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ που παρασκευάζονται σε όμοιες συνθήκες.

Πίνακας I.3.21. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe , όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).

I.D.	$[\text{CdSO}_4] / \text{H}_2\text{SeO}_3$ (mM)	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)
II.10	0.10	1.63	1.65
II.11	0.25	1.62 2.01	1.61 2.04
II.12	0.50	1.62 1.93	1.61 1.96

Πίνακας II.2.22. Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

I.D.	$[\text{CdSO}_4] / \text{H}_2\text{SeO}_3$ (mM)	J_{sc} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)	$\Delta\eta$ (vs. IRS)
II.10	0.10	2024	-405	0.337	0.276	-11.0%
II.11	0.25	3791	-376	0.379	0.541	+34.2%
II.12	0.50	5380	-357	0.351	0.674	+58.6%



Εικόνα II.2.25. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ($s.r.$ $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $s.p.$ 0.5 mV) ηλεκτροδίων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe υπό φωτισμό $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

Πίνακας II.2.23. Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ και λεπτών υμενίων (μονοστρωμάτων) ZnCdSe/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Τα ημιαγωγά υμένα CdSe λαμβάνονται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικό -1.00 V vs. SSE από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό παρουσία οξαλικών (CdSO_4 0.2 M , H_2SeO_3 2 mM , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 2 mM), ενώ τα υμένα ZnCdSe/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ υπό δυναμικό -1.10 V vs. SSE από διαλύματα που περιέχουν ZnSO_4 0.2 M , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 2 mM και μεταβαλλόμενες ισομοριακές συγκεντρώσεις H_2SeO_3 και CdSO_4 . Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει $\theta: 85^\circ \text{C}$, $\text{pH}: 2.2$, $\text{WE r.r.}: 500 \text{ rpm}$.

I.D.	Σύστημα	$[\text{CdSO}_4] / \text{H}_2\text{SeO}_3$ (mM)	t_1 (min)	Q_1 (C)	J_{av1} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	h_1 (μm)	t_2 (min)	Q_2 (C)	J_{av2} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	h_2 (μm)
II.13	ZCS/Oxal	0.10	120	3.58	0.44	1.5-1.9	-	-	-	-
II.14	CS-Fc-ZCS/Oxal		30	4.24	2.08	2.2	45	2.6	-0.85	1.1-1.4
II.15	ZCS/Oxal	0.25	120	5.20	0.64	2.2-2.7	-	-	-	-
II.16	CS-Fc-ZCS/Oxal		30	4.11	2.02	2.1	45	3.3	-1.1	1.4-1.7
II.17	ZCS/Oxal	0.50	45	5.79	1.90	2.4-3.0	-	-	-	-
II.18	CS-Fc-ZCS/Oxal		30	4.17	2.05	2.2	45	4.7	-1.5	2.0-2.4

Από τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού που παρατίθενται στις **Εικόνες II.2.26** έως **II.2.29** και τους **Πίνακες II.2.24** έως **II.2.27** συμπεραίνεται ότι, εν γένει, ισχύουν κι εδώ οι παρατηρήσεις που έγιναν για τα αποθέματα τριών στρωμάτων που λαμβάνονται απουσία προσθέτου, με τις εξής διαφοροποιήσεις:

(i) Η εμφάνιση μικτής κυβικής (Zn,Cd)Se και εξαγωγικής CdSe δομής εντοπίζεται σε δείγματα που λαμβάνονται από λουτρά υψηλής (0.50 mM) αλλά και μέσης (0.25 mM)

περιεκτικότητας σε H_2SeO_3 και CdSO_4 , ευνοείται δηλαδή παρουσία οξαλικών ιόντων. Στην δεύτερη περίπτωση είναι μάλιστα πιο ευδιάκριτη, ενώ πάντοτε συνοδεύεται από ελάττωση της έντασης του (111) εκλεκτικού κρυσταλλικού προσανατολισμού της κυβικής φάσης. Κάτι τέτοιο ενδεχομένως αποτελεί λογική συνέπεια του γεγονότος ότι κορυφές w-CdSe εντοπίζονται και στα διαγράμματα περιθλασης ακτίνων-X για απλά λεπτά υμένα CdSe που αποτίθενται από διάλυμα $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (**Εικόνα I.3.61, §I.3.3.2**).

(ii) Κατ' αντιστοιχία με την προηγούμενη σειρά υβριδικών ημιαγωγών, διακρίνεται μεταβολή της δομής της επιφάνειας των πολυστρωματικών συστημάτων $\text{CdSe-Fc-ZnCdSe/Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ κατά την οπτική παρατήρηση μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και για τις δύο ανωτέρω περιπτώσεις με παρόμοια χαρακτηριστικά. Το περιεχόμενο σε ψευδάργυρο είναι μειωμένο τόσο σε δείγματα $\text{CdSe-Fc-ZnCdSe/Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($x=0.06-0.17$) όσο και σε δείγματα $\text{ZnCdSe/Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($x=0.14-0.19$ έναντι $0.16-0.22$ για απλά υμένα ZnCdSe), αν και στη δεύτερη περίπτωση η ένταση του φαινομένου είναι σαφώς μικρότερη (**Εικόνα II.2.27, Πίνακας I.3.25**).

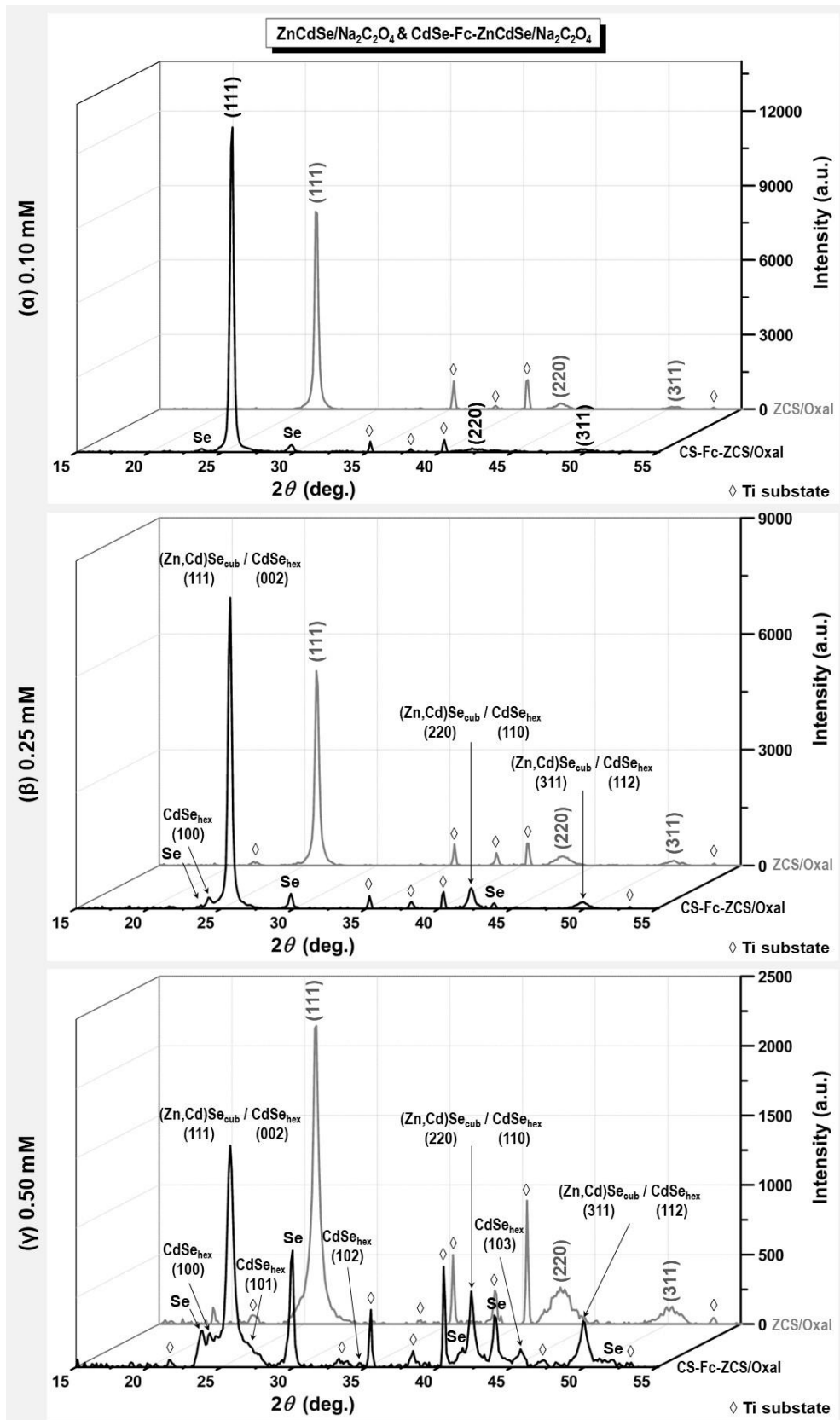
(iii) Κατά κανόνα, εμφανίζονται δύο ενεργειακά διάκενα, τόσο σε απλά λεπτά υμένα που λαμβάνονται παρουσία οξαλικού νατρίου, όσο και σε συστήματα τριών στρωμάτων. Υπάρχει όμως σαφής μετατόπιση του δεύτερου διάκενου σε μεγαλύτερες τιμές ενέργειας (κατά $\sim 0.4-0.6$ eV) ως αποτέλεσμα της συνδυαστικής συμβολής φερροκενίου και οξαλικών στις δομές $\text{CdSe-Fc-ZnCdSe/Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (**Εικόνα II.2.28, Πίνακας I.3.26**).

(iv) Τέλος, άνοδος του συντελεστή φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης η παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις, πλην αυτής των αποθεμάτων $\text{CdSe-Fc-ZnCdSe/Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ που λαμβάνονται από διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{CdSO}_4$ (0.1 mM). Μάλιστα την περίπτωση των συστημάτων που συντίθενται από λουτρά υψηλής περιεκτικότητας σε Se(IV)/Cd(II) (0.5 mM) αύξηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης που υπολογίζεται εντός PEC ανέρχεται σε +361%, συγκριτικά με ανόργανα λεπτά υμένα ZnCdSe που παρασκευάζονται σε ανάλογες συνθήκες. Φαίνεται δηλαδή ότι η ενίσχυση της φωτοαπόκρισης λόγω εισαγωγής Fc ως ενδιάμεσο στρώμα σε δομές SDW, αλλά και οξαλικών εντός του πλέγματος του τριμερούς ημιαγωγού λειτουργεί με τρόπο προσθετικό στο τελικό αποτέλεσμα (**Εικόνα II.2.29, Πίνακας II.2.26**).

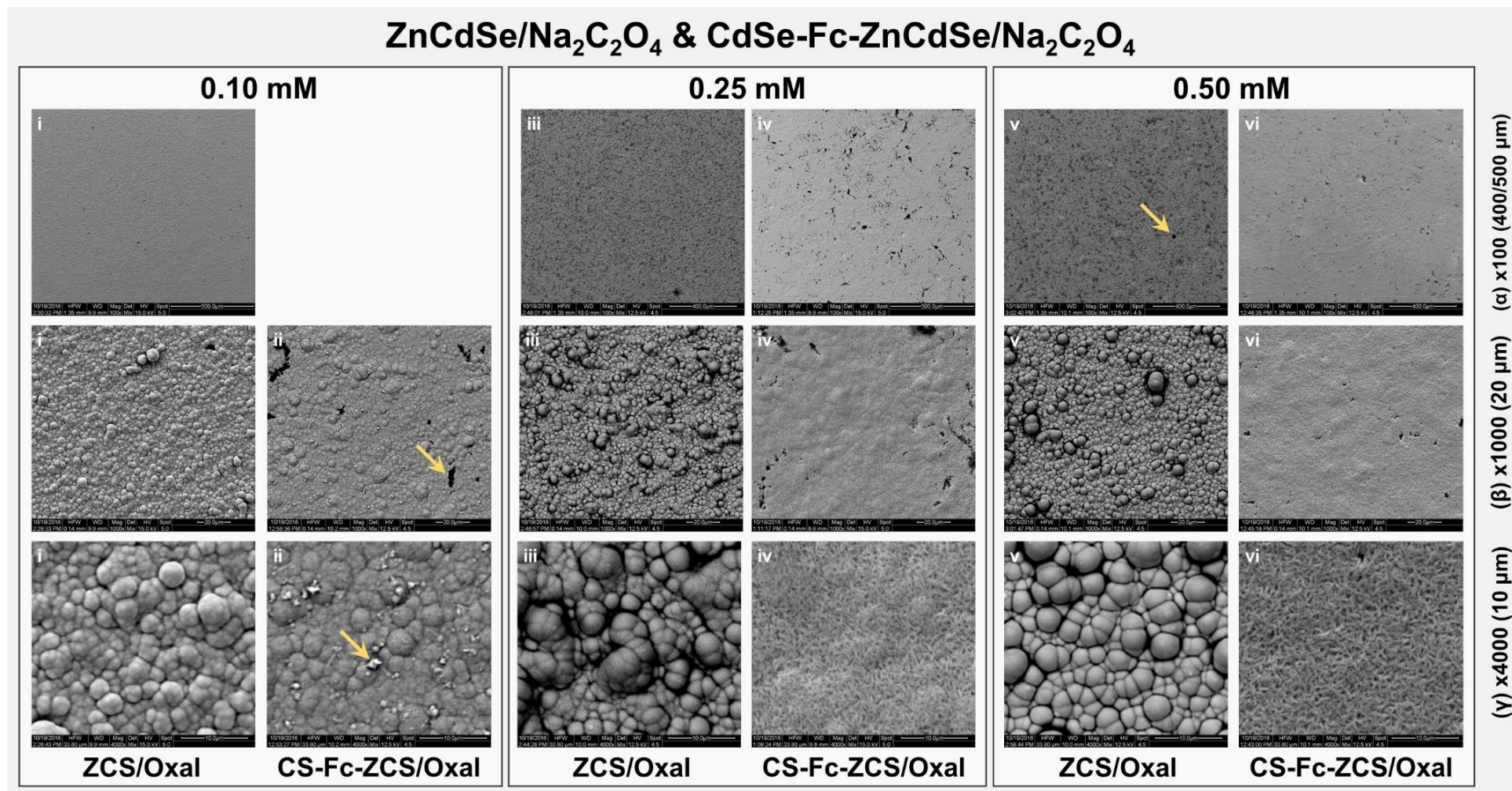
Ωστόσο, κατά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων δεν μπορεί να μην ληφθεί υπόψη η συγκριτικά μειωμένη περιεκτικότητα του υβριδικού συστήματος σε ψευδάργυρο, η οποία είναι ένας παράγοντας καθοριστικός για την φωτοαπόκριση τέτοιων ημιαγωγών. Κατ' επέκταση, το ασφαλέστερο συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί είναι ότι η προσθήκη οξαλικού νατρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ημιαγωγικών δομών της μορφής $\text{CdSe-Fc-ZnCdSe/Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ έχει θετική επίδραση στην φωτοηλεκτροχημική τους απόδοση, η οποία ενισχύεται κατά +25-190% σε σχέση με ανάλογα πολυστρωματικά συστήματα που παρασκευάζονται απουσία του προσθέτου.

Πίνακας II.2.24. Παράμετροι μικροδομής υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής $\text{CdSe-Fc-ZnCdSe/Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ και μονοστρωμάτων $\text{ZnCdSe/Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης ισομοριακής συγκέντρωσης $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{CdSO}_4$ (**Πίνακας II.2.22**). Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

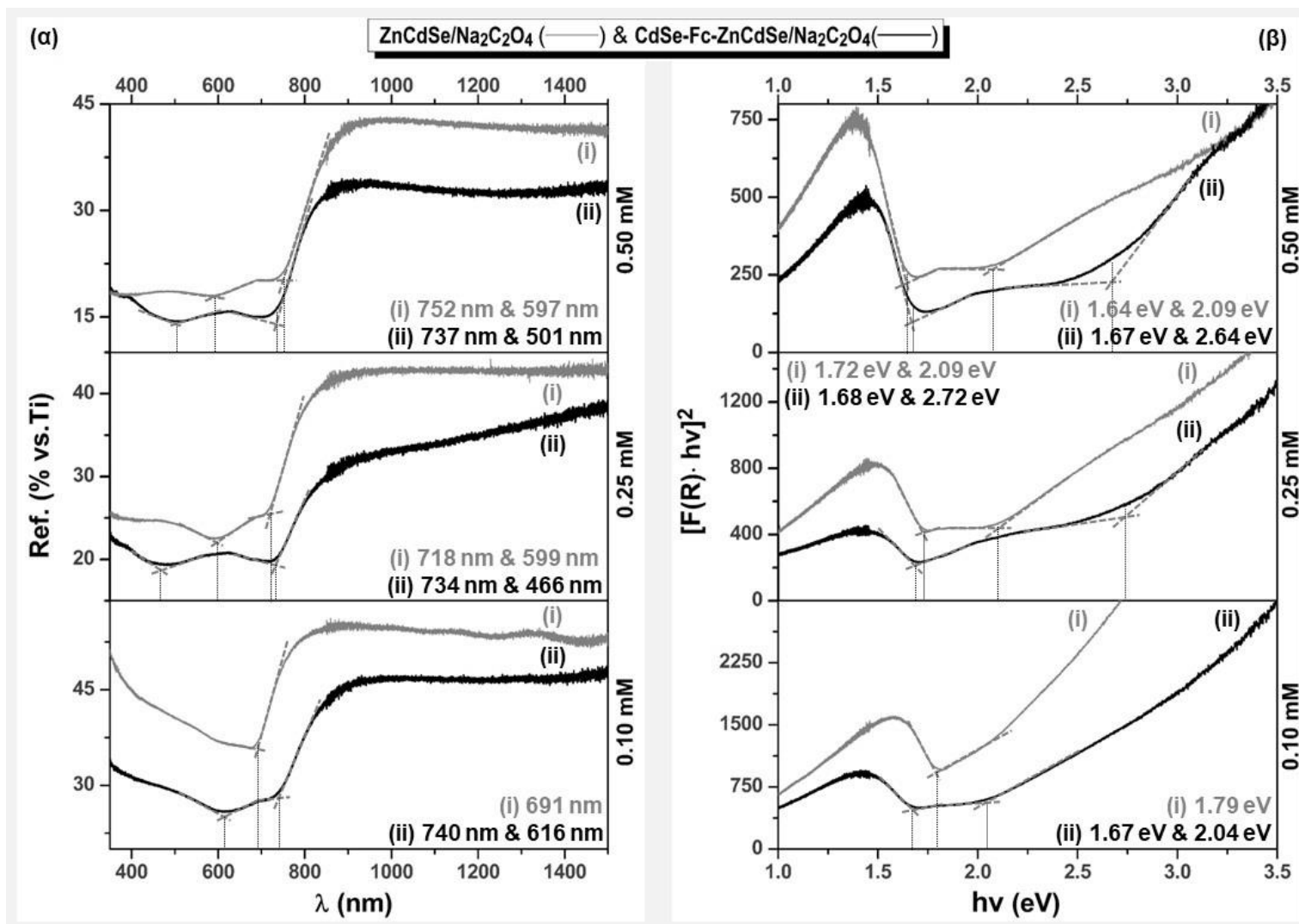
I.D.	2θ (111) (deg.)	I_{max} (a.u.)	$FWHM$ (deg.)	a_{111} (Å)	d_{111} (Å)	D_{111} (nm)	ϵ_{111} ($\times 10^{-3}$)	δ_{111} ($\times 10^{14}$ lines·m ⁻²)
II.13	25.75	7895	0.295	5.99	3.46	28.9	5.63	12.01
II.14	25.66	12853	0.308	6.01	3.47	27.6	5.91	13.11
II.15	25.84	5049	0.312	5.97	3.45	27.3	5.93	13.40
II.16	25.60	8044	0.309	6.03	3.48	27.5	5.94	13.19
II.17	25.76	2125	0.472	5.99	3.46	18.0	9.01	30.73
II.18	25.60	1591	0.533	6.03	3.48	16.0	10.24	39.19



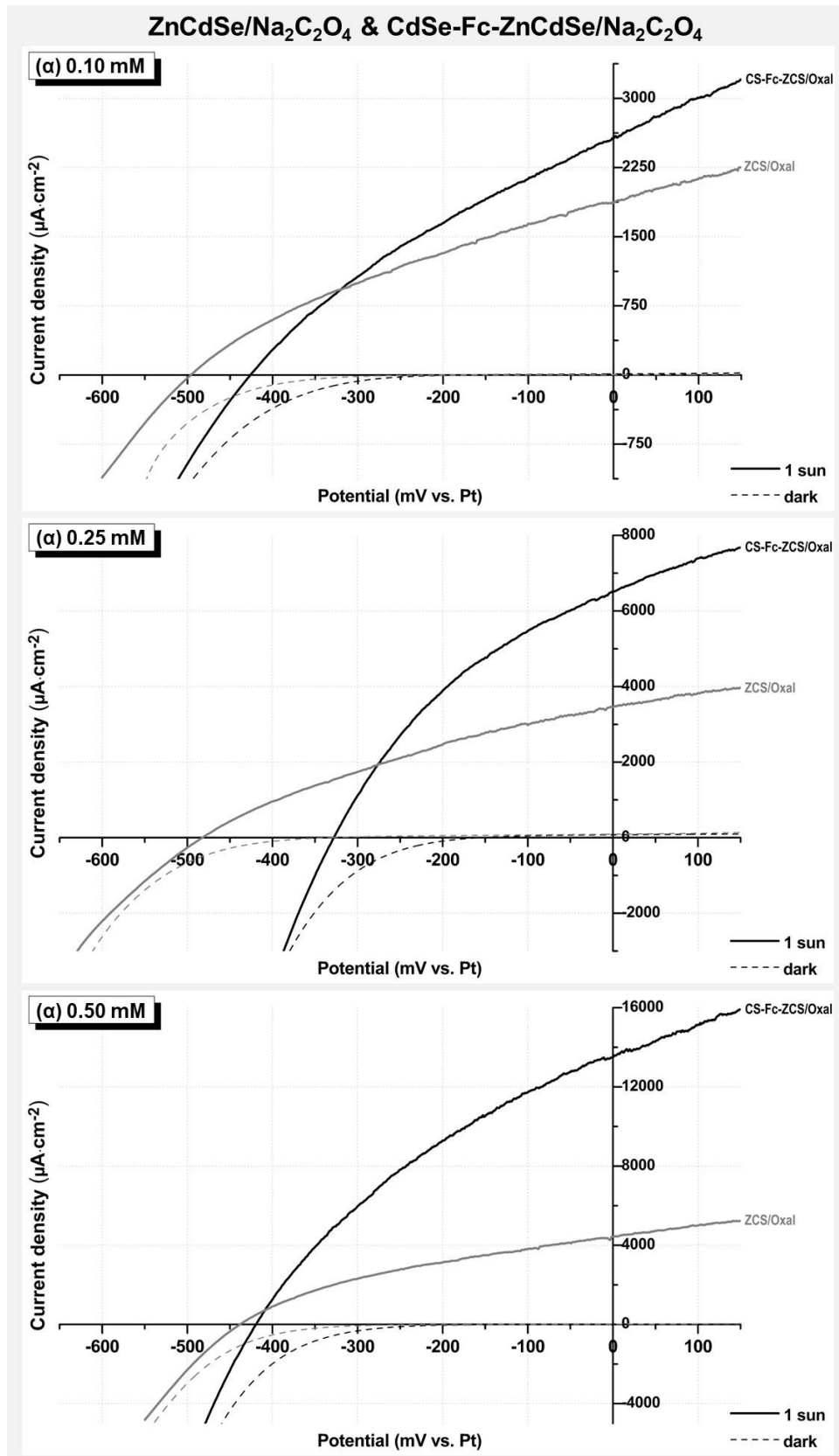
Εικόνα II.2.26. Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής $\text{CdSe-Fc-ZnCdSe}/\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (μαύρο χρώμα) και λεπτών υμενίων (μονοστρωμάτων) $\text{ZnCdSe}/\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (γκρι χρώμα) που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης ισομοριακής συγκέντρωσης $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{CdSO}_4$ (α) 0.1 mM, (β) 0.25 mM, (γ) 0.50 mM (Πίνακας II.2.23). Οι κορυφές του υποστρώματος Ti υποδεικνύονται με \diamond .



Εικόνα II.2.27. Μικρογραφίες SEM μονοστρωμάτων ZnCdSe/Na₂C₂O₄ και υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/Na₂C₂O₄ που λαμβάνονται από λουτρά μεταβαλλόμενης ισομοριακής συγκέντρωσης H₂SeO₃/CdSO₄ (Πίνακας II.2.23) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x100 με κλίμακα 400/500 μm, (β) x1000 με κλίμακα 20 μm, (γ) x4000 με κλίμακα 10 μm (υποδεικνύονται περιοχές ενδιαφέροντος).



Εικόνα II.2.28. (α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα T_{auc} βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για αποθέματα ZnCdSe/Na₂C₂O₄ και CdSe-Fc-ZnCdSe/Na₂C₂O₄ που λαμβάνονται από λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης H₂SeO₃/CdSO₄ (Πίνακας II.2.23). Σημειώνονται οι τιμές λ_{max} (nm) και $h\nu$ (eV), αντίστοιχα, που υπολογίζονται από τα σημεία τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.



Εικόνα II.2.29. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης (*s.r.* 5 mV·s⁻¹, *s.p.* 0.5 mV) ηλεκτροδίων ZnCdSe/Na₂C₂O₄ και CdSe-Fc-ZnCdSe/Na₂C₂O₄ που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης H₂SeO₃/CdSO₄ (Πίνακας II.2.23) υπό φωτισμό 1000 W·m⁻² (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

Πίνακας II.2.25. Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/Na₂C₂O₄ και μονοστρωμάτων ZnCdSe/Na₂C₂O₄ βάσει δεδομένων EDAX.

I.D.	Εξεταζόμενη περιοχή	Zn (At.%)	Cd (At.%)	Se (At.%)	O (At.%)	C (At.%)	x	Δs (At.%)
II.13	Ευρεία (mapx100)	8.16	35.24	43.67	5.88	7.05	0.19	0.01
	Ευρεία (mapx100)	6.88	33.02	42.42	4.18	13.50	0.17	0.06
II.14	Σημειακή [II.2.27(βii) -spot-]	2.49	7.96	12.60	4.34	72.62	-	-
	Σημειακή [II.2.27(γii) -spot-]	3.68	40.40	47.33	1.36	7.24	-	-
II.15	Ευρεία (mapx100)	6.21	33.63	50.06	4.97	5.13	0.16	0.26
II.16	Ευρεία (mapx100)	1.23	17.52	30.33	2.26	18.66	0.07	0.62
II.17	Ευρεία (mapx100)	6.35	38.30	46.50	2.90	5.95	0.14	0.04
II.17	Σημειακή [II.2.27(αν) -spot-]	0.84	5.96	7.16	11.34	60.98	-	-
II.18	Ευρεία (mapx100)	1.06	17.62	67.73	-	13.58	0.06	2.63

Πίνακας I.3.26. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g μονοστρωμάτων ZnCdSe/Na₂C₂O₄ και αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/Na₂C₂O₄ που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης H₂SeO₃/CdSO₄, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).

I.D.	Σύστημα	[CdSO ₄] / H ₂ SeO ₃ (mM)	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)
II.13	ZCS/Oxal		1.79	1.79
II.14	CS-Fc-ZCS/Oxal	0.10	1.68	1.67
			2.01	2.04
II.15	ZCS/Oxal	0.25	1.73	1.72
			2.07	2.09
II.16	CS-Fc-ZCS/Oxal	0.25	1.69	1.68
			2.66	2.72
II.17	ZCS/Oxal	0.50	1.65	1.64
			2.08	2.09
II.18	CS-Fc-ZCS/Oxal	0.50	1.68	1.67
			2.47	2.64

Πίνακας II.2.27. Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων ZnCdSe/Na₂C₂O₄ και CdSe-Fc-ZnCdSe/Na₂C₂O₄ που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης H₂SeO₃/CdSO₄, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

I.D.	J_{sc} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)	$\Delta\eta$ (vs. IRS)
II.13	1868	-496	0.326	0.302	-8.32%*
II.14	2569	-426	0.319	0.349	+12.5%*/+15.6%**/+26.4%***
II.15	3456	-482	0.323	0.539	+33.7%*
II.16	6506	-328	0.365	0.779	+93.3%*/+44.5%**/+44.0%***
II.17	4438	-439	0.361	0.703	+65.4%*
II.18	13520	-419	0.345	1.96	+361%*/+179%**/+191%***

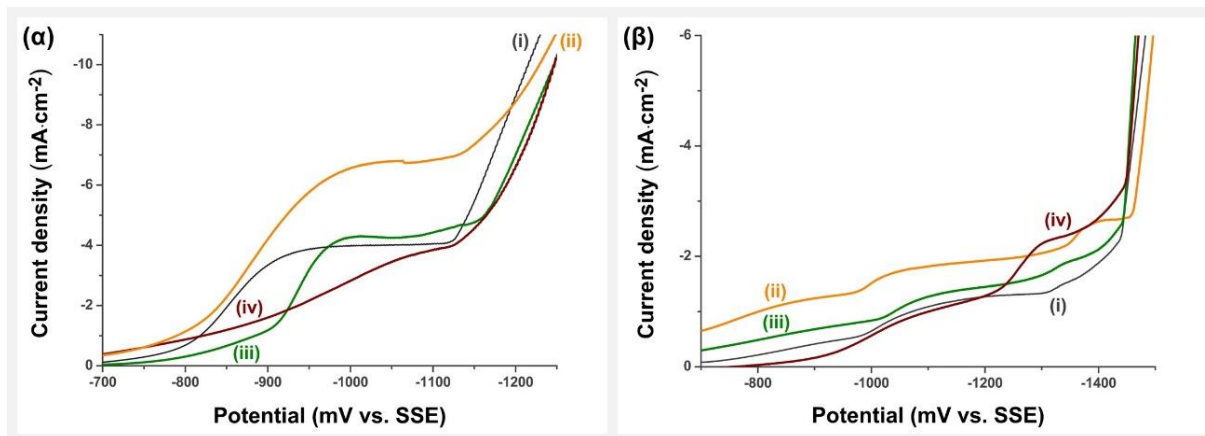
* vs. ανόργανα υμένια ZnCdSe (I.7/I.8/I.9), ** vs. υμένια ZnCdSe/Na₂C₂O₄ (II.13/II.15/II.17),

*** vs. συστήματα CdSe-Fc-ZnCdSe απουσία προσθέτου (I.10/I.11/I.12)

II.2.2.3 Υβριδικά συναποθέματα (Zn,Cd)Se/Mc

Πέρα του σχηματισμού υβριδικών συστημάτων μέσω δημιουργίας πολυστρωματικών δομών που περιγράφεται στις προηγούμενες παραγράφους, επιχειρείται η σύνθεση υβριδικών συναποθεμάτων ημιαγωγών-μεταλλοκενίων, (Zn,Cd)Se/Mc, με απλή προσθήκη κατάλληλης ποσότητας Mc εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού απόθεσης. Κατόπιν της προσθήκης φερροκενίου, χρωμοκενίου ή νικελοκενίου στην κυψελίδα παρατηρείται ελαφρύς μπλε, πράσινος ή κίτρινος χρωματισμός του διαλύματος, αντίστοιχα (ιδιαίτερως ήπιος στην τελευταία περίπτωση), κάτι το οποίο αποτελεί ένδειξη της παρουσίας των ανάλογων οξειδωμένων μορφών $[\text{Cr}_2\text{Fe}]^+$, $[\text{Cr}_2\text{Cr}]^+$ και $[\text{NiCr}_2]^+$ σε αυτό (βλ. §II.2.1.5. & II.2.1.6). Μάλιστα, κατά τη βολταμετρική μελέτη μονομερούς διαλύματος Fc 1.0 mM (δεν παρατίθεται) παρατηρείται η εμφάνιση καθοδικού ρεύματος περί τα -0.30 V vs. SSE, ακολουθούμενη από εμφάνιση πλατό (-0.45 V έως -1.20 V) χαμηλής πυκνότητας ρεύματος, που πιθανότατα οφείλεται στην αναγωγή του κατιόντος $[\text{Cr}_2\text{Fe}]^+$ προς φερροκένιο (το ζεύγος Fc^+/Fc είναι αντιστρεπτό, $E^0=0.40$ V vs. NHE). Σημειώνεται ότι, παρά το γεγονός αυτό, η λήψη καθαρού αποθέματος Fc επί υποστρώματος Ti δεν είναι δυνατή, ενώ ανάλογο φαινόμενο δεν παρατηρείται για τα Nc και Cc. Επίσης, διακριτή ανίχνευση Fc δεν καθίσταται δυνατή στα αποθέματα βάσει των αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού. Κατ' επέκταση, δεν υπάρχουν δεδομένα που να υποστηρίζουν ότι πραγματοποιείται απόθεση Fc μέσω ηλεκτροαναγωγής του $[\text{Cr}_2\text{Fe}]^+$, τουλάχιστον υπό τις εφαρμοζόμενες πειραματικές συνθήκες. Ωστόσο, σε αυτή την ηλεκτροχημική διεργασία πιθανώς οφείλεται η ελαφρώς αυξημένη πυκνότητα ρεύματος που παρατηρείται σε δυναμικά ανοδικότερα εκείνων της απόθεσης των ημιαγωγών στις καμπύλες (ii) της **Εικόνας II.2.30(β)**.

Βάση της παρουσιαζόμενης βολταμετρικής μελέτης για τα συστήματα Cd(II)-Se(IV)-Mc και Zn(II)-Cd(II)-Se(IV)-Mc, τα επιλεγμένα ως βέλτιστα δυναμικά για την παρασκευή αποθεμάτων (-1.00 V vs. SSE και -1.20 V vs. SSE για δείγματα CdSe και ZnCdSe, αντίστοιχα) μπορούν να διατηρηθούν προς ανάπτυξη συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Mc, παρά τις μεταβολές που καταγράφονται στη μορφή των καμπυλών σε ορισμένες περιπτώσεις. Τέλος, σημειώνεται ότι τα Nc και Cc είναι πρακτικά αδιάλυτα το νερό και για την ομογενοποίηση του λουτρού χρησιμοποιείται ήπια μαγνητική ανάδευση κατά τη διάρκεια των αποθέσεων.



Εικόνα II.2.30. Καμπύλη καθοδικής πόλωσης (*s.r.* 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (500 rpm) σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης (α) CdSe (CdSO_4 0.2 M, H_2SeO_3 2 mM) και (β) ZnCdSe (ZnSO_4 0.2 M, CdSO_4 0.2 mM, H_2SeO_3 0.2 mM) κατόπιν προσθήκης (ii) Fc (1 mM), (iii) Nc (10 mg) και (iv) Cc (10 mg). Ως αναφορά, συμπεριλαμβάνεται και η αντίστοιχη καμπύλη (i) που λαμβάνεται απουσία μεταλλοκενίου. Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει: 85 °C, pH 2.2, WE *r.r.* 500 rpm.

Πίνακας II.2.28. Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se-Mc που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά απόθεσης CdSe (CdSO₄ 0.2 M, H₂SeO₃ 2 mM) και ZnCdSe (ZnSO₄ 0.2 M, H₂SeO₃ 0.2 mM και CdSO₄ 0.2 mM), κατόπιν προσθήκης μεταλλοκενίων (Mc). Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει: 85 °C, pH 2.2, WE *r.r.* 500 rpm.

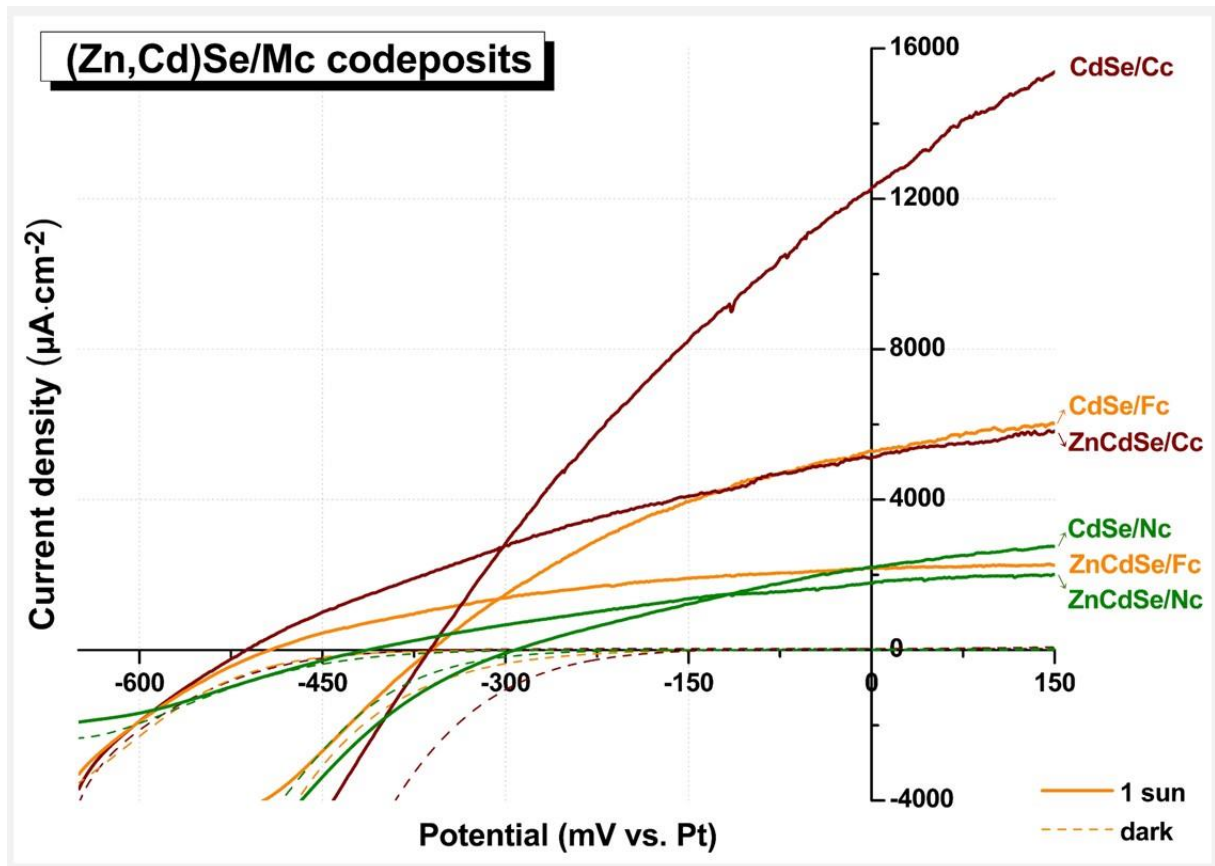
I.D.	Ημ/γος	Mc	C ή % w/v	V _{dep.} (V)	t (min)	Q (C)	J _{av} (mA·cm ²)	h (μm)
II.19	CdSe	Fc	1.0 mM	-1.00	30	7.9	-3.9	4.1
II.20	CdSe	Nc	4.0 mg/100 mL	-1.00	30	5.1	-2.5	2.7
II.21	CdSe	Cc	4.0 mg/100 mL	-1.00	30	6.2	-3.1	3.2
II.22	ZnCdSe	Fc	1.0 mM	-1.20	120	4.7	-0.57	2.0-2.4
II.23	ZnCdSe	Nc	4.0 mg/100 mL	-1.20	120	5.0	-0.62	2.1-2.6
II.24	ZnCdSe	Cc	4.0 mg/100 mL	-1.20	120	6.8	-0.83	2.8-3.5

Δυστυχώς, το σύνολο των συναποθεμάτων που λαμβάνονται με τα μεταλλοκενία Fc και Cc, τόσο σε συνδυασμό με CdSe, όσο και με ZnCdSe, κατά την διεξαγωγή προκαταρκτικών πειραμάτων για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συγκεντρώσεων για τη σύνθεσή τους, αποδίδουν συντελεστές φωτοβολταϊκής απόδοσης μικρότερους ή συγκρίσιμους με εκείνους των ανόργανων ημιαγωγών. Δοκιμάστηκαν λουτρά συγκέντρωσης 0.5, 1.0, 2.0 και 4.0 mM σε Fc, καθώς και λουτρά περιεκτικότητας 0.4, 2.0, 4.0, 8.0, 14 και 28 mg/100 ml σε Nc/Cc (οι ποσότητες επιλέγονται ώστε να είναι προσεγγιστικά αναλογικές των συγκεντρώσεων Fc και αντιστοιχούν σε προσθήκη 1.0, 5.0, 10, 20, 35 και 70 mg Mc ανά κυψελίδα). Το σύνολο των λαμβανόμενων φωτοκαμπυλών για τις συγκεντρώσεις των μεταλλοκενίων που οδηγούν στα καλύτερα αποτελέσματα (1.0 mM Fc και 4.0 mg/100 ml Nc/Cc, **Πίνακας II.2.28**), δίνονται στην **Εικόνα II.2.31**.

Βάσει των αποτελεσμάτων του **Πίνακα II.2.29** κρίνεται ότι δεν είναι σκόπιμο να δοθεί περαιτέρω έμφαση σε συναποθέματα (Zn,Cd)Se/Fc και (Zn,Cd)Se/Nc. Αντιθέτως, τα συναποθέματα που λαμβάνονται παρουσία χρωμοκενίου, τόσο στην περίπτωση του CdSe και σε εκείνη του ZnCdSe, παρουσιάζουν αξιόλογη βελτίωση της φωτοβολταϊκής απόδοσης, συγκριτικά με τα ανάλογα απλά υμένα, που προσεγγίζει το +140% και +130%, αντίστοιχα.

Πίνακας II.2.29. Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων (Zn,Cd)Se αποτεθειμένων παρουσία μεταλλοκενίων (Fc 1.0 mM και Nc/Cc 4.0 mg/100 mL), όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

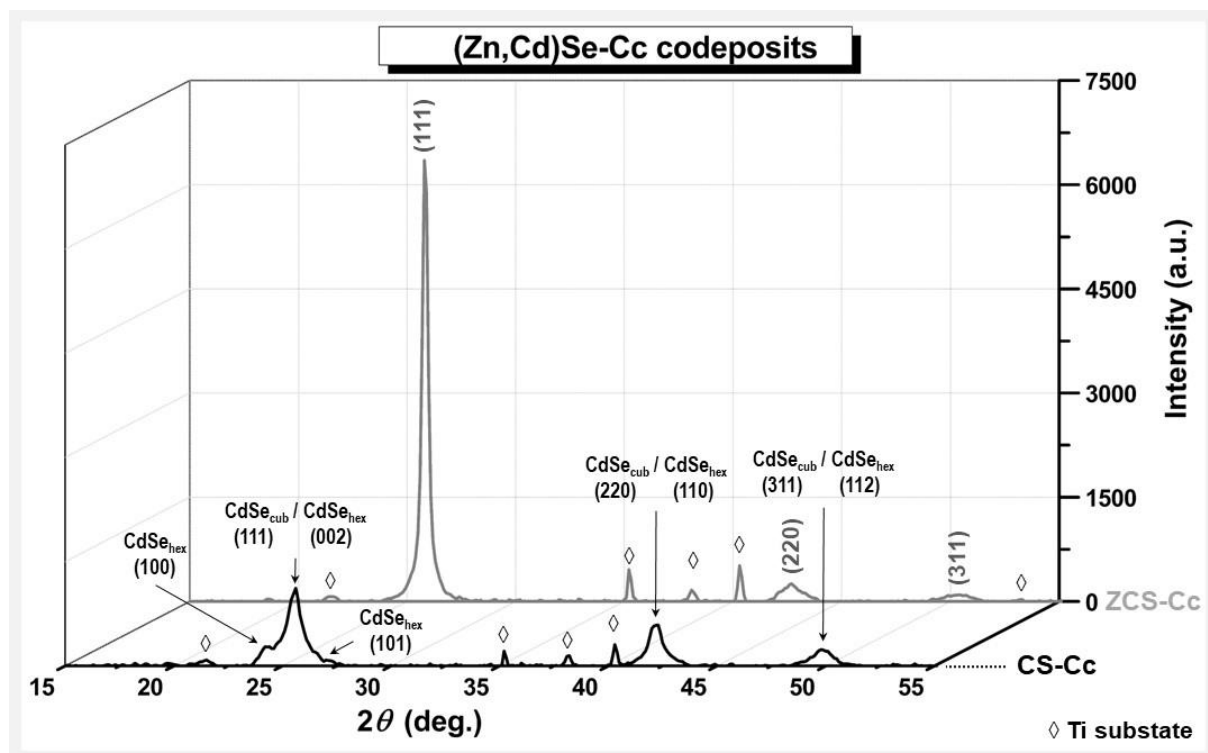
I.D.	Ημ/γος	Mc	J _{sc} (μA·cm ⁻²)	V _{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)	Δη (vs. IRS)
II.19	CdSe	Fc	5280	-361	0.349	0.664	+19.4%
II.20	CdSe	Nc	2197	-292	0.289	0.186	-66.5%
II.21	CdSe	Cc	12272	362	0.298	1.33	+139%
II.22	ZnCdSe	Fc	2192	-493	0.390	0.421	+14.4%
II.23	ZnCdSe	Nc	1792	-413	0.312	0.231	-37.2%
II.24	ZnCdSe	Cc	5123	-513	0.321	0.842	+129%



Εικόνα II.2.31. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης (*s.r.* $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) ηλεκτροδίων $(\text{Zn,Cd})\text{Se}$ αποτεθειμένων παρουσία μεταλλοκενίων (Fc 1 mM και Nc/Cc 10 mg , υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού αυτών των υμενίων δίνονται στις **Εικόνες II.2.32-II.2.34** και στους **Πίνακες II.2.30-II.2.32**. Πλην της παρατήρησης κορυφών στα διαγράμματα XRD που υποδηλώνουν την ύπαρξη μικτής κυβικής και εξαγωγικής δομής στην περίπτωση του συναποθέματος CdSe/Cc , δεν εντοπίζονται ιδιαίτερες μορφολογικές ή δομικές τροποποιήσεις στα δείγματα αυτά. Μεγαλύτερη επίδραση έχει η εισαγωγή των μεταλλοκενίων στα αποθέματα στις τιμές ενεργειακού διακένου που προσδιορίζονται, οι οποίες εμφανίζονται καθολικά αυξημένες (λαμβάνεται υπόψιν η μέση ενσωμάτωση ψευδαργύρου στον τριμερή ημιαγωγό με $x\sim 0.2$). Το δείγμα μέγιστης απόδοσης CdSe/Cc είναι το μόνο που χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση ευδιάκριτης δεύτερης μετάπτωσης υψηλής ενέργειας.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η σύνθεση υβριδικών συναποθεμάτων μεταλλοκενίων με τον μικτό ημιαγωγό ZnCdTeSe , επιχειρήθηκε αλλά δεν κατέστη δυνατή, λόγω εγγενών παρασκευαστικών περιορισμών. Φαίνεται ότι οι διαταραχές που προκαλούνται στο ήδη παραμορφωμένο πλέγμα του τετραμερούς ημιαγωγού από την ενσωμάτωση της οργανικής ένωσης οδηγούν στη λήψη ψαθυρών δειγμάτων που αποκολλώνται μερικώς ή ολικώς από το υπόστρωμα κατά την απλή έκπλυση/καθαρισμό τους ή κατά την εμβάπτιση στο διάλυμα SPS του φωτοηλεκτροχημικού κελιού.



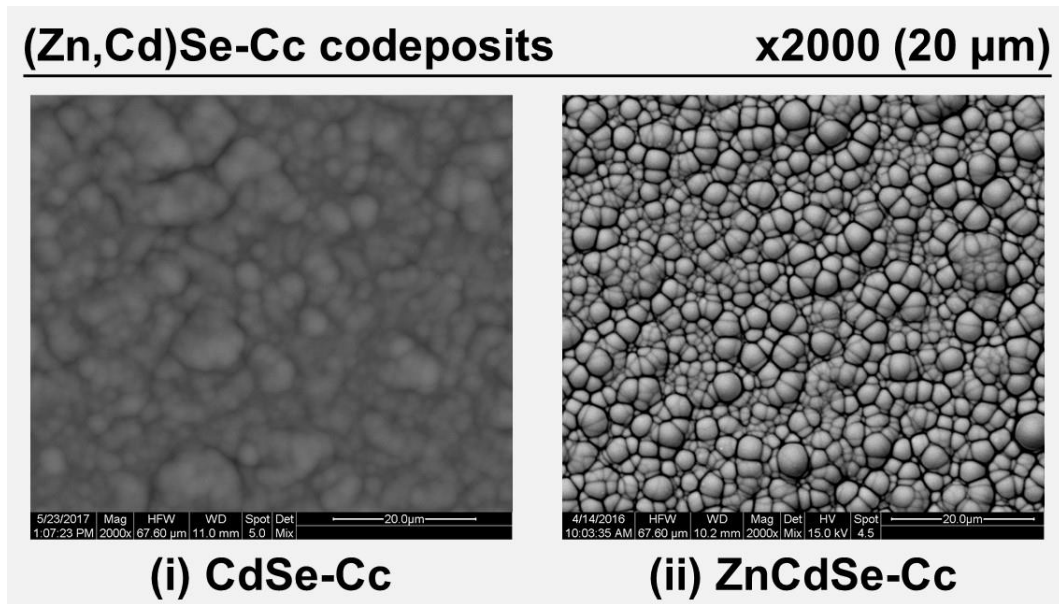
Εικόνα II.2.32. Διαγράμματα XRD συναποθεμάτων CdSe/Cc και ZnCdSe/Cc που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά κατόπιν προσθήκης χρωμοκενίου (4.0 mg/100 mL). Οι κορυφές του υποστρώματος Ti υποδεικνύονται με \diamond .

Πίνακας II.2.30. Παράμετροι μικροδομής συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Mc (**Πίνακας II.2.28**). Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

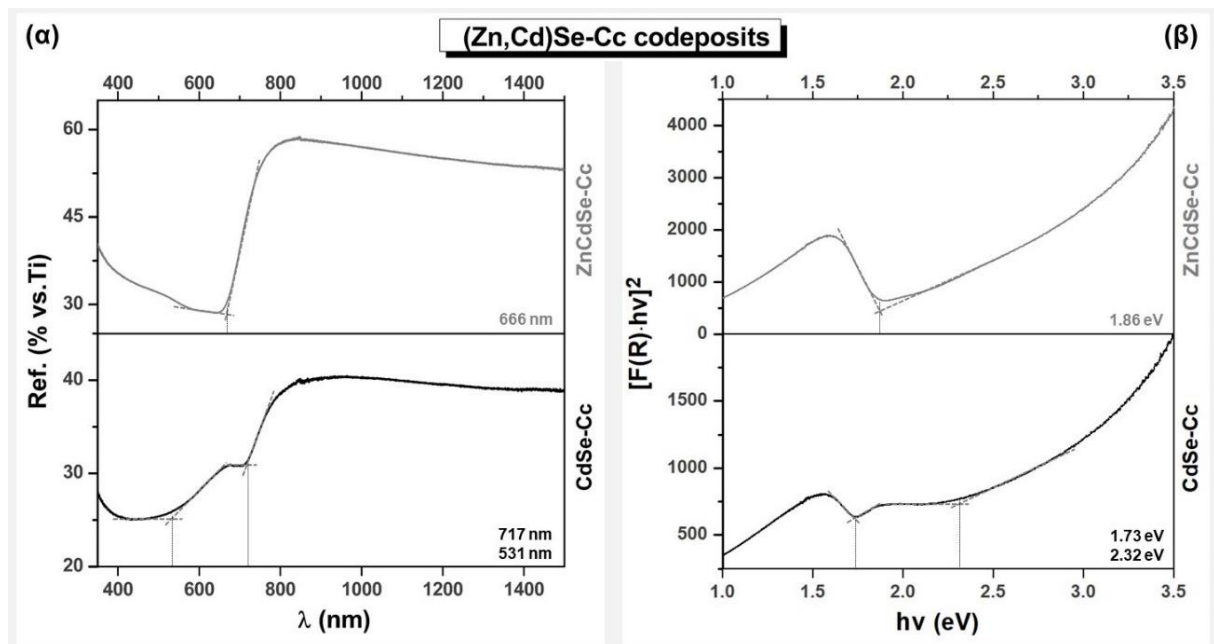
I.D.	2θ (111) (deg.)	I_{max} (a.u.)	FWHM (deg.)	a_{111} (Å)	d_{111} (Å)	D_{111} (nm)	ϵ_{111} ($\times 10^{-3}$)	δ_{111} ($\times 10^{14}$ lines·m $^{-2}$)
II.19	25.44	12016	0.321	6.06	3.50	26.5	6.20	14.19
II.20	25.51	868	0.702	6.05	3.49	12.1	13.54	68.08
II.21	25.54	1125	0.796	6.00	3.49	10.7	13.33	87.48
II.22	26.00	1592	0.418	5.94	3.43	20.4	7.90	24.03
II.23	25.90	2143	0.446	5.96	3.44	19.1	8.45	27.34
II.24	25.84	6264	0.318	5.97	3.45	26.8	6.05	13.94

Πίνακας II.2.31. Στοιχειακή ανάλυση συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Cc (4.0 mg/100 mL), βάσει δεδομένων EDAX (μαρx100).

I.D.	Cd (At.%)	Cd (At.%)	Se (At.%)	Ti (At.%)	O (At.%)	x	Δs (At.%)
II.21	-	36.12	61.81	2.06	-	0.00	0.05
II.24	8.95	37.32	48.37	-	5.35	0.19	0.71



Εικόνα II.2.33. Μικρογραφίες SEM συναποθεμάτων (i) CdSe/Cc και (ii) ZnCdSe/Cc που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά κατόπιν προσθήκης χρωμοκενίου (4.0 mg/100 mL) σε μεγέθυνση 2000 με κλίμακα 20 μm .



Εικόνα II.2.34. (α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας Kubelka-Munk συναποθεμάτων CdSe-Cc και ZnCdSe-Cc που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά κατόπιν προσθήκης χρωμοκενίου (4.0 mg/100 mL). Σημειώνονται οι τιμές λ_{max} (nm) και $h\nu$ (eV), αντίστοιχα, που υπολογίζονται από τα σημεία τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.

Πίνακας II.2.32. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Mc, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).

I.D.	Ημ/γος	Mc	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)
I.19	CdSe	Fc	1.72	1.73
I.20	CdSe	Nc	1.82	1.83
I.21	CdSe	Cc	1.73	1.73
			2.33	2.32
I.22	ZnCdSe	Fc	1.95	1.94
I.23	ZnCdSe	Nc	1.98	1.95
I.24	ZnCdSe	Cc	1.86	1.86

Από όλα τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι η τελική συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων, τόσο των πολυστρωμάτων, όσο και των μονοστρωματικών είναι περίπλοκη και πολυπαραγοντική. Κατά κανόνα, ο διμερής ημιαγωγός CdSe ανταποκρίνεται καλύτερα στο συνδυασμό του με μεταλλοκένια. Σε αυτό συμβάλλει τόσο η δυνατότητα σχηματισμού, υπό συνθήκες, μίας δευτερεύουσας εξαγωνικής φάσης που συνυπάρχει με την κυρίαρχη κυβική κρυσταλλική δομή, όσο και η μεγαλύτερη ομοιογένεια και συνοχή των υμενίων του, που επιτρέπει την εισαγωγή ξένων ενώσεων (μορίων δοτών) σε ένα κοινό υβριδικό σύστημα ή/και τη δημιουργία κρυσταλλικών ατελειών στο πλέγμα του με κατά βάση θετική επίδραση στην ικανότητα φωτομετατροπής του. Στην περίπτωση των μικτών ημιαγωγών, όπως οι ZnCdSe και ZnCdTeSe, υπεισέρχονται παράγοντες όπως ο περιορισμός της λήψης αποθεμάτων επαρκούς ενσωμάτωσης των επιθυμητών στοιχείων, η ενδεχόμενη ύπαρξη αυξημένης πλεγματικής παραμόρφωσης λόγω της συνύπαρξης στοιχείων διαφορετικού μεγέθους και επιφανειακής ή εσωτερικής ανομοιογένειας, λόγω σχηματισμού επιμέρους φάσεων διαφορετικής σύστασης εντός του υμενίου, που περιπλέκουν το τελικό αποτέλεσμα. Έτσι, υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο σχηματισμός υβριδικών συστημάτων υψηλής απόδοσης είναι επιτυχής, αλλά και περιπτώσεις όπου η συνύπαρξη με οργανικές ενώσεις σε μία δομή προκαλεί ένταση των ανωτέρω φαινομένων με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοαπόκρισης (πιθανώς λόγω αυξημένης επανασύνδεσης e^-h^+ και παγίδευσης φορέων στα όρια κόκκων και φάσεων) ή και την πλήρη αδυναμία σχηματισμού υβριδικού συστήματος.

II.2.3. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. Keogh DW. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. (King RB, Crabtree RH, Lukehart CM, Atwood DA, Scott RA, eds.). John Wiley & Sons, Ltd; 2006. doi:10.1002/0470862106
2. Caliskan B. Radical Mechanisms in the Metallocenes. In: *Recent Progress in Organometallic Chemistry*. IntechOpen.; 2017:25-45. doi:10.5772/intechopen.68952
3. Togni A, Halterman RL, eds. *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH; 1998. doi:10.1002/9783527619542
4. Astruc D. *Organometallic Chemistry and Catalysis*. Springer-Verlag; 2007. doi:10.1007/978-3-540-46129-6
5. Jolly PW, Wilke G. *The Organic Chemistry of Nickel*. (Maitlis PM, Stone GGA, West R, eds.). Elsevier; 1974. doi:10.1016/B978-0-12-388401-5.X5001-5
6. Xi Z. *Organo-Di-Metallic Compounds (or Reagents)*. (Xi Z, ed.). Springer International Publishing; 2014. doi:10.1007/978-3-319-08428-2
7. Tsutsui M, Levy MN, Nakamura A, Ichikawa M, Mori K. *Introduction to Metal π -Complex Chemistry*. (Rochow EG, ed.). Springer US; 1970. doi:10.1007/978-1-4757-5588-6
8. Omae I. *Applications of Organometallic Compounds*. John Wiley & Sons, Inc.; 1998.
9. Hopf H. *Modern Cyclophane Chemistry*. (Gleiter R, Hopf H, eds.). Wiley; 2004. doi:10.1002/3527603964
10. Steudel R, ed. *The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Volume 14 in Studies in Inorganic Chemistry*. Elsevier Science Publishers B.V.; 1992. doi:10.1016/0022-2860(92)87098-G
11. Coates GE, Green MLH, Powell P, Wade K. *Principles of Organometallic Chemistry*. Springer Netherlands; 1968. doi:10.1007/978-94-010-9681-2
12. Astruc D. Why is Ferrocene so Exceptional? *Eur J Inorg Chem*. 2017;(1):6-29. doi:10.1002/ejic.201600983
13. Turner JFC, Soper AK. On the determination of the structure of ferrocene in solution. *Polyhedron*. 2004;23(17):2975-2983. doi:10.1016/j.poly.2004.09.003
14. Miessler GL, Fischer PJ, Tarr DA. *Inorganic Chemistry*. (Jaworski A, ed.). Pearson Education, Inc.; 2014.
15. Appel M, Frick B, Spehr TL, Stühn B. Molecular ring rotation in solid ferrocene revisited. *J Chem Phys*. 2015;142(11):114503. doi:10.1063/1.4915067
16. Shaw BL, Tucker NI. *Organo-Transition Metal Compounds and Related Aspects of Homogeneous Catalysis*. 1st ed. (Trotman-Dickenson AF, Bailar JCJ, Emeleus HJ, Nyholm R, eds.). Elsevier; 1973. doi:10.1016/C2013-0-02679-5
17. Mohammadi N, Ganesan A, Chantler CT, Wang F. Differentiation of ferrocene D5d and D5h conformers using IR spectroscopy. *J Organomet Chem*. 2012;713:51-59. doi:10.1016/j.jorganchem.2012.04.009
18. Seiler P, Dunitz JD. The structure of nickelocene at room temperature and at 101 K. *Acta Crystallogr B*. 1980;36(10):2255-2260. doi:10.1107/S0567740880008539
19. Nicholls D. *The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel*. (Trotman-Dickenson AF, ed.). Pergamon Press Ltd.; 1973. doi:10.1016/C2013-0-02680-1
20. Flower KR, Hitchcock PB. Crystal and molecular structure of chromocene (η^5 -C₅H₅)₂Cr. *J Organomet Chem*. 1996;507(1-2):275-277. doi:10.1016/0022-328X(95)05747-D
21. Hepp AF, Wrighton MS. *Correlation of Spectral and Electrochemical Properties of a Series of Ferrocene Derivatives*. NASA/TM-2016-219106.; 2016. <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20160009768.pdf>
22. Emeleus HJ, Sharpe AG, eds. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Vol 4. Academic Press, Inc.; 1962.
23. Crabtree RH. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. (Crabtree RH, ed.). John Wiley & Sons, Inc.; 2014. doi:10.1002/9781118788301
24. Jana J. Systematic Approach for the Bonding in Ferrocene. *ChemInform*. 2014;3(2):38-44. doi:10.1002/chin.201445241
25. Debroy P, Roy S. Recent advances in the synthesis and properties of ferrocenes having an unsaturated backbone. *Coord Chem Rev*. 2007;251(1-2):203-221. doi:10.1016/j.ccr.2006.07.001
26. Rahnamaye Aliabad HA, Chahkandi M. Comprehensive SPHYB and B3LYP-DFT Studies of Two Types of Ferrocene. *J Inorg Gen Chem*. 2017;643(6):420-431. doi:10.1002/zaac.201600423
27. Sohn YS, Hendrickson DN, Gray HB. Electronic structure of ferricenium ion. *J Am Chem Soc*. 1970;92(10):3233-3234. doi:10.1021/ja00713a079
28. Bozak RE. Photochemistry in the Metallocenes. In: Pitts JNJr, Hammond GS, Noyes AWJr, eds. *Advances in Photochemistry*. Vol 8. John Wiley & Sons, Inc.; 1971:227-244. doi:10.1002/9780470133385.ch5
29. Yamaguchi Y, Ding W, Sanderson CT, Borden ML, Morgan MJ, Kutal C. Electronic structure, spectroscopy, and photochemistry of group 8 metallocenes. *Coord Chem Rev*. 2007;251(3-4):515-524. doi:10.1016/j.ccr.2006.02.028

30. Frenzel N, Hartley J, Frisch G. Voltammetric and spectroscopic study of ferrocene and hexacyanoferrate and the suitability of their redox couples as internal standards in ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*. 2017;19(42):28841-28852. doi:10.1039/C7CP05483A
31. Fery-Forgues S, Delavaux-Nicot B. Ferrocene and ferrocenyl derivatives in luminescent systems. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2000;132(3):137-159. doi:10.1016/S1010-6030(00)00213-6
32. Rohmer MM, Veillard A, Wood MH. Excited states and electronic spectrum of ferrocene. *Chem Phys Lett*. 1974;29(3):466-468. doi:10.1016/0009-2614(74)85146-8
33. Roundhill DM. *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*. (Fackler JPJ, ed.). Springer US; 1994. doi:10.1007/978-1-4899-1495-8
34. Jolla L. *Comprehensive Organometallic Chemistry III: Compounds of Group 10*. Vol 8. (Michael D, Mingos P, Crabtree RH, eds.). Elsevier Ltd; 2007.
35. Estephane J, Groppo E, Damin A, et al. Structure and Enhanced Reactivity of Chromocene Carbonyl Confined inside Cavities of NaY Zeolite. *J Phys Chem C*. 2009;113(17):7305-7315. doi:10.1021/jp811240m
36. Schachtschneider JH, Prins R, Ros P. Molecular orbital calculations on vanadocene ferrocene and nickelocene. *Inorganica Chim Acta*. 1967;1(3):462-466. doi:10.1016/S0020-1693(00)93223-7
37. Holloway JDL, Geiger WE. Electron-Transfer Reactions of Metallocenes. Influence of Metal Oxidation State On Structure and Reactivity. *J Am Chem Soc*. 1979;101(8):2038-2044. doi:10.1021/ja00502a018
38. Bard AJ, Garcia E, Kukharensko S, Strelets V V. Electrochemistry of metallocenes at very negative and very positive potentials. Electrogeneration of 17-electron Cp₂Co²⁺, 21-electron Cp₂Co²⁻, and 22-electron Cp₂Ni²⁻ species. *Inorg Chem*. 1993;32(16):3528-3531. doi:10.1021/ic00068a024
39. Kotz JC. The Electrochemistry of Transition Metal Organometallic Compounds. In: Fry AJ, Britton WE, eds. *Topics in Organic Electrochemistry*. Springer Science+Business Media; 1986:81-176. doi:10.1007/978-1-4899-2034-8_3
40. Stepnicka P. *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*. (Stepnicka P, ed.). John Wiley & Sons, Ltd; 2008. doi:10.1002/9780470985663
41. Aranzaes JR, Daniel MC, Astruc D. Metallocenes as references for the determination of redox potentials by cyclic voltammetry - Permethylated iron and cobalt sandwich complexes, inhibition by polyamine dendrimers, and the role of hydroxy-containing ferrocenes. *Can J Chem*. 2006;84(2):288-299. doi:10.1139/v05-262
42. Connelly NG, Geiger WE. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem Rev*. 1996;96(2):877-910. doi:10.1021/cr940053x
43. Gagne RR, Koval CA, Lisensky GC. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. *Inorg Chem*. 1980;19(9):2854-2855. doi:10.1021/ic50211a080
44. Yarwood J, Douthwaite R, Duckett S, eds. *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*. Royal Society of Chemistry; 2012. doi:10.1039/9781849734899
45. Bao D, Millare B, Xia W, et al. Electrochemical Oxidation of Ferrocene: A Strong Dependence on the Concentration of the Supporting Electrolyte for Nonpolar Solvents. *J Phys Chem A*. 2009;113(7):1259-1267. doi:10.1021/jp809105f
46. Tsierkezos NG, Ritter U. Electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry of ferrocene in acetonitrile/acetone system. *J Appl Electrochem*. 2010;40(2):409-417. doi:10.1007/s10800-009-0011-3
47. Abel EW, Stone FGA, Wilkinson G. *Comprehensive Organometallic Chemistry II: A Review of the Literature 1982-1994*. Pergamon; 1995.
48. Pletcher D, ed. *Electrochemistry*. Vol 8. Royal Society of Chemistry; 1983. doi:10.1039/9781847557179
49. King RB. *Transition-Metal Organometallic Chemistry*. Academic Press, Inc.; 1969. doi:10.1016/B978-0-12-408040-9.X5001-6
50. Rausch M, Vogel M, Rosenberg H. Ferrocene: A novel organometallic compound. *J Chem Educ*. 1957;34(6):268-272. doi:10.1021/ed034p268
51. Sneed RPA. *Organochromium Compounds*. (Maitlis PM, Stone FGA, West R, eds.). Elsevier; 1975. doi:10.1016/B978-0-12-653850-2.X5001-1
52. Floris B, Illuminati G, Jones PE, Ortaggi G. The electron-donor properties of ferrocene. *Coord Chem Rev*. 1972;8(1-2):39-43. doi:10.1016/S0010-8545(00)80049-1
53. Togni A, Hayashi T, eds. *Ferrocenes*. Wiley; 1994. doi:10.1002/9783527615599
54. Pauson PL. Ferrocene. In: Fuchs P, Bode J, Charette A, Rovis T, eds. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. John Wiley & Sons, Ltd; 2001. doi:10.1002/047084289X.rf001
55. Pasykiewicz S, Pietrzykowski A. From nickelocene to novel organonickel compounds. *Coord Chem Rev*. 2002;231(1-2):199-206. doi:10.1016/S0010-8545(02)00120-0
56. Leadbeater NE. Bis-Cyclopentadienyl Nickel (Nickelocene): A Convenient Starting Material for Reactions Catalyzed by Ni(0) Phosphine Complexes. *J Org Chem*. 2001;66(22):7539-7541. doi:10.1021/jo0158377

57. Leonova E v, Kochetkova NS. Chemical Reactions of Cobaltocene and Nickelocene. *Russ Chem Rev.* 1973;42(4):278-292. doi:10.1070/RC1973v042n04ABEH002581
58. Kalousová J, Beneš L, Votinský J, Nádvorník M. Reactions of chromocene with diols and some their derivatives. *Collect Czechoslov Chem Commun.* 1985;50(4):828-833. doi:10.1135/cccc19850828
59. Beneš L, Kalousová J, Votinský J. Reaction of chromocene with carboxylic acids and some derivatives of acetic acid. *J Organomet Chem.* 1985;290(2):147-151. doi:10.1016/0022-328X(85)87428-3
60. Kalousová J, Votinský J, Klikorka J, Nádvorník M. Reaction of chromocene with aliphatic amines. *J Organomet Chem.* 1980;184(3):351-355. doi:10.1016/S0022-328X(00)93762-8
61. Chipperfield JR, Sneyd JCR, Webster DE. The thermochromy of the di- η^5 -cyclopentadienyl derivatives of the first transition series and their unipositive ions. *J Organomet Chem.* 1979;178(1):177-189. doi:10.1016/S0022-328X(00)87869-9
62. Rabinovich IB, Nistratov VP, Sheiman MS, Burchalova GV. Heat capacities of dicyclopentadienyl compounds of vanadium, chromium, manganese, cobalt, and nickel. *J Chem Thermodyn.* 1978;10(6):523-536. doi:10.1016/0021-9614(78)90041-1
63. Keith LH, Walker M. *Handbook of Air Toxics: Sampling, Analysis, and Properties.* CRC Press, Inc.; 1995.
64. Chromocene. Accessed January 23, 2022. <https://www.lookchem.com/Chromocene/>
65. Tomassetti M, Curini R, D'Ascenzo G, Ortaggi G. Heat capacities of ferrocene, acetyl-, 1,1'-diacetyl-, benzoyl-, and 1,1'-dibenzoylferrocene by DSC. *Thermochim Acta.* 1981;48(3):333-341. doi:10.1016/0040-6031(81)80254-7
66. Elschenbroich Ch, Salzer A. *Organometallics. A Concise Introduction.* (Von der Saal K, ed.). VCH Publishers Inc.; 1992.
67. Islam S, Wang F. A comparative study of energetics of ferrocenium and ferrocene. *Preprints (Basel)*. Published online 2018:2018080166. doi:10.20944/preprints201808.0166.v1
68. Tel'noi VI, Rabinovich IB. Thermochemistry of Organic Compounds of Transition Metals. *Russ Chem Rev.* 1977;46(8):689-705. doi:10.1070/RC1977v046n08ABEH002166
69. Johnson BFG, ed. Chromium-(0) and -(1). In: *Inorganic Chemistry of the Transition Elements.* Vol 6. Inorganic Chemistry of the Transition Elements. Royal Society of Chemistry; 1978:101-106. doi:10.1039/9781847556479
70. Edwards JW, Kington GL, Mason R. The thermodynamic properties of ferrocene. Part 1.—The low-temperature transition in ferrocene crystals. *Trans Faraday Soc.* 1960;56(0):660-667. doi:10.1039/TF9605600660
71. Linstrom PJ, Mallard WG, eds. Bis(η^5 -cyclopentadienyl) Chromium. In: *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69.* National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1271245&Mask=B>
72. Fulem M, Růžička K, Červinka C, Rocha MAA, Santos LMNBF, Berg RF. Recommended vapor pressure and thermophysical data for ferrocene. *J Chem Thermodyn.* 2013;57:530-540. doi:10.1016/j.jct.2012.07.023
73. Lias SG, Liebman JF, Levin RD. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules; Heats of Formation of Protonated Molecules. *J Phys Chem Ref Data.* 1984;13(3):695-808. doi:10.1063/1.555719
74. Dunitz JD, Orgel LE, Rich A. The crystal structure of ferrocene. *Acta Crystallogr.* 1956;9(4):373-375. doi:10.1107/S0365110X56001091
75. Takusagawa F, Koetzle TF. A neutron diffraction study of the crystal structure of ferrocene. *Acta Crystallogr B.* 1979;35(5):1074-1081. doi:10.1107/S0567740879005604
76. Zanin IE, Antipin MYu. Crystal and molecular structures of 1,1'-di-tert-butylnickelocene (η^5 -C₅H₄C₄H₉)₂Ni in the temperature range 143–243 K: Thermal motion in the crystal. *Crystallogr Rep.* 2001;46(6):948-952. doi:10.1134/1.1420824
77. Zecca M. *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties.* (Laine RM, ed.). Springer Science+Business Media, B.V.; 1992. doi:10.1016/0020-1693(94)93978-0
78. Benedikt GM, Goodall BL. *Metallocene-Catalyzed Polymers: Materials, Properties, Processing & Markets.* (Goodall BL, ed.). William Andrew Inc.; 1998.
79. Visconti P, Primiceri P, Longo D, et al. Photo-ignition process of multiwall carbon nanotubes and ferrocene by continuous wave Xe lamp illumination. *Beilstein J Nanotechnol.* 2017;8(1):134-144. doi:10.3762/bjnano.8.14
80. Li LJ, Khlobystov AN, Wiltshire JG, Briggs GAD, Nicholas RJ. Diameter-selective encapsulation of metallocenes in single-walled carbon nanotubes. *Nat Mater.* 2005;4(6):481-485. doi:10.1038/nmat1396
81. V. Kharlamova M, Eder D. Synthesis and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Filled with Metal Halogenides and Metallocenes. In: El-Din Saleh H, El-Sheikh SMM, eds. *Perspective of Carbon Nanotubes.* Vol 4. IntechOpen; 2019:481-485. doi:10.5772/intechopen.85062
82. Li X, Guard LM, Jiang J, et al. Controlled Doping of Carbon Nanotubes with Metallocenes for Application in Hybrid Carbon Nanotube/Si Solar Cells. *Nano Lett.* 2014;14(6):3388-3394. doi:10.1021/nl500894h
83. Hailes RLN, Oliver AM, Gwyther J, Whittell GR, Manners I. Polyferrocenylsilanes: synthesis, properties, and applications. *Chem Soc Rev.* 2016;45(19):5358-5407. doi:10.1039/C6CS00155F

84. Mathey F. *Transition Metal Organometallic Chemistry*. Springer Singapore; 2013. doi:10.1007/978-981-4451-09-3
85. Messere R, Noels AF, Dournel P, Breulet J. Derivatives of Chromocene in Ethylene Polymerisation. In: Imamoglu Y, ed. *Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes*. Springer Netherlands; 1998:393-401. doi:10.1007/978-94-011-5188-7_24
86. Theopold KH. Homogeneous Chromium Catalysts for Olefin Polymerization. *Eur J Inorg Chem*. 1998;(1):15-24. doi:10.1002/(SICI)1099-0682(199801)1998:1<15::AID-EJIC15>3.3.CO;2-D
87. Dvornic PR, Owen MJ, eds. *Silicon-Containing Dendritic Polymers*. Vol 2. Springer Netherlands; 2009. doi:10.1007/978-1-4020-8174-3
88. Chen H, Cong G, Lu YC. Recent progress in organic redox flow batteries: Active materials, electrolytes and membranes. *J Energy Chem*. 2018;27(5):1304-1325. doi:10.1016/j.jechem.2018.02.009
89. Zhao Y, Ding Y, Li Y, et al. A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage. *Chem Soc Rev*. 2015;44(22):7968-7996. doi:10.1039/C5CS00289C
90. Salmon AJ, Williams ML, Wu QK, et al. Metallocene-Based Inhibitors of Cancer-Associated Carbonic Anhydrase Enzymes IX and XII. *J Med Chem*. 2012;55(11):5506-5517. doi:10.1021/jm300427m
91. Meléndez E. Metallocenes as target specific drugs for cancer treatment. *Inorganica Chim Acta*. 2012;393:36-52. doi:10.1016/j.ica.2012.06.007
92. Lavastre I, Besançon J, Brossier P, Moise C. The synthesis of metallocene-labelled drugs for biological assays. *Appl Organomet Chem*. 1990;4(1):9-17. doi:10.1002/aoc.590040104
93. Dombrowski KE, Baldwin W, Sheats JE. Metallocenes in biochemistry, microbiology & medicine. *J Organomet Chem*. 1986;302(3):281-306. doi:10.1016/0022-328X(86)80097-3
94. Sruthi G, Shakeela K, Shanmugam R, Ranga Rao G. The corrosion inhibition of stainless steel by ferrocene-polyoxometalate hybrid molecular materials-experimental and first principles studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020;22(6):3329-3344. doi:10.1039/c9cp06284j
95. Guru S, Ranga Rao G. Synthesis and Photocatalytic Study of Ferrocenium Ion Incorporated Lacunary Keggin Hybrid Material. *ChemistrySelect*. 2019;4(36):10884-10894. doi:10.1002/slct.201901979
96. Jubu PR, Obaseki OS, Nathan-Abutu A, Yam FK, Yusof Y, Ochang MB. Dispensability of the conventional Tauc's plot for accurate bandgap determination from UV-vis optical diffuse reflectance data. *Results in Optics*. 2022;9:100273. doi:10.1016/j.rio.2022.100273
97. Hamilakis S, Gallias N, Mitzithra C, Kordatos K, Kollia C, Loizos Z. Hexagonal electrodeposited CdSe in new multi-layer hybrid organic-inorganic semiconductive systems with remarkable high photoconductivity. *Mater Lett*. 2015;143:63-66. doi:10.1016/j.matlet.2014.12.031
98. Μιτζήθρα Χ. Σχεδιασμός, Ανάπτυξη Και Χαρακτηρισμός Νέων Ημιαγωγικών Υβριδικών (Ανόργανων-Οργανικών) Συστημάτων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 2023.
99. Bouroushian M, Karoussos D, Kosanovic T. Photoelectrochemical properties of electrodeposited CdSe and CdSe/ZnSe thin films in sulphide-polysulphide and ferro-ferricyanide redox systems. *Solid State Ion*. 2006;177(19-25):1855-1859. doi:10.1016/j.ssi.2006.06.002
100. Bouroushian M, Kosanovic T, Spyrellis N. Oriented [111] ZnSe electrodeposits grown on polycrystalline CdSe substrates. *J Cryst Growth*. 2005;277(1-4):335-344. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.01.053

Κεφάλαιο II.3

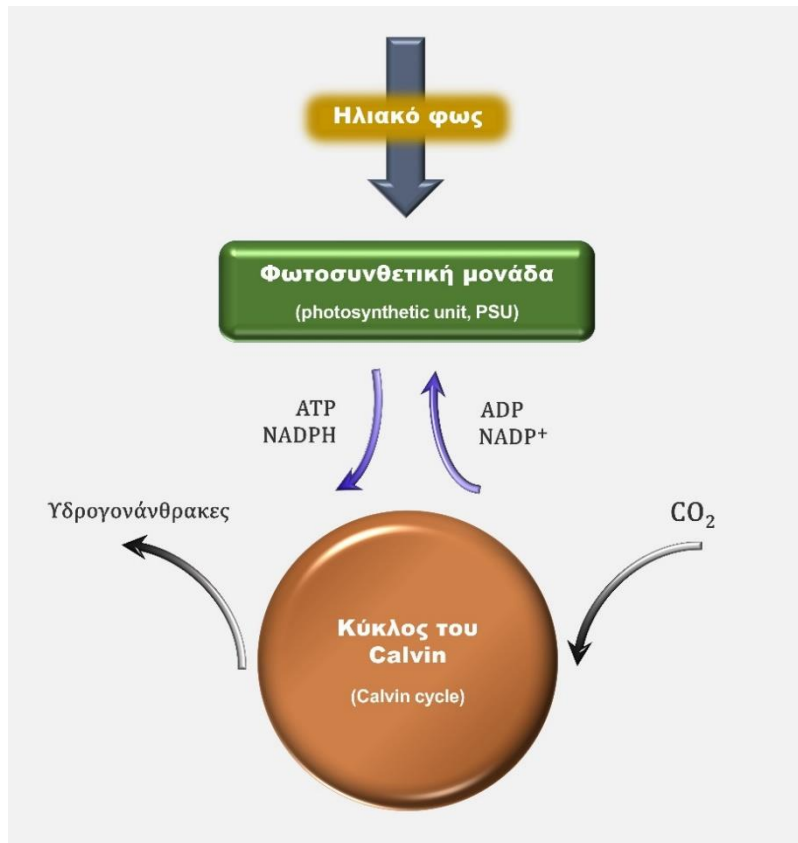
**Υβριδικά συστήματα
φυσικών & ημισυνθετικών
χρωστικών**

II.3.1. Φυσικές φωτοσυλλεκτικές χρωστικές: Βασικές έννοιες, ιδιότητες και εφαρμογές

II.3.1.1. Εισαγωγή: Φωτοσύνθεση

Η Γη αποικίζεται από μία τεράστια ποικιλία φωτότροφων οργανισμών, οι οποίοι χρησιμοποιούν την ίδια βασική στρατηγική για να κατευθύνουν το μεταβολισμό τους: την φωτοσύνθεση (photosynthesis, PS). Με την ειδική έννοια του όρου, φωτοσύνθεση είναι σύνθεση χημικών ενώσεων με χρήση φωτός, αλλά, ως επί το πλείστον, η έννοια αυτή εκφράζει την εντυπωσιακή διαδικασία με την οποία ανώτερα φυτά, άλγη, κυανοβακτήρια και φωτοτροπικά βακτήρια μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε χημική. Συνηθέστερα, αλλά όχι απαραίτητα, συνεπάγεται τη χρήση νερού ως κύριο αναγωγικό παράγοντα, με έκλυση μοριακού οξυγόνου ως άχρηστο παραπροϊόν (οξυγονική φωτοσύνθεση, oxygenic photosynthesis), καθώς και την αφομοίωση του άνθρακα με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα ή διπτανθρακικών ιόντων. Έτσι, μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού χημικών αντιδράσεων και διεργασιών, που αποτελούν πρωταρχικό παράδειγμα φυσικής νανοτεχνολογίας, παρέχει, άμεσα ή έμμεσα, το O_2 , την βιοενέργεια, τα καύσιμα και τα δομικά στοιχεία (ανηγμένο άνθρακα) που απαιτούνται για την επιβίωση σχεδόν όλων των ζωντανών οργανισμών του πλανήτη. Εκτός από την παραγωγή δεσκατομμυρίων τόνων βιομάζας ετησίως, περισσότερο από το 10% του συνολικού ατμοσφαιρικού CO_2 καταναλώνεται και αντικαθίσταται από O_2 , με τον τρόπο αυτό. Ταυτόχρονα, δημιουργεί τη στιβάδα του όζοντος και αποτελεί μια έμμεση αιτία διαφόρων γεωλογικών διαδικασιών και δημιουργίας των κοιτασμάτων ορυκτών καυσίμων (πετρελαίου, φυσικού αερίου, άνθρακα). Κατά συνέπεια, αποτελεί μια από τις σημαντικότερες βιολογικές διεργασίες στη Γη, ως απαρχή της τροφικής αλυσίδας και όλης της ζωής που κατοικεί στον πλανήτη.

Επιγραμματικά, κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης, το φως του Ήλιου απορροφάται και αξιοποιείται από εξειδικευμένες φωτοσυνθετικές μονάδες (photosynthetic units, PSUs), οι οποίες σχηματίζονται από την ένωση φωτοσυλλεκτικών συμπλόκων (light harvesting complexes, LHCs) και φωτοσυνθετικών κέντρων αντίδρασης (reaction centers, RCs). Οι μονάδες PSUs των φωτοσυνθετικών οργανισμών μοιράζονται αυτήν την κοινή βασική αρχιτεκτονική, η οποία είναι αποτέλεσμα δεσκατομμυρίων χρόνων εξέλιξης. Στη φύση απαντώνται δύο ομόλογοι τύποι RC (RCI και RCII), είτε ως αποκλειστικά κέντρα αντίδρασης ορισμένων φωτοσυνθετικών βακτηρίων, είτε σε συνδυασμό, στους χλωροπλάστες φωτοσυνθετικών ευκαρυωτικών οργανισμών και κυανοβακτηρίων που επιτελούν οξυγονική φωτοσύνθεση. Η τελευταία χαρακτηρίζεται από δύο κύριες ομάδες αντιδράσεων: τις “φωτεινές” αντιδράσεις (“light” reactions) και τις “σκοτεινές” αντιδράσεις (“dark” reactions). Στην πρώτη “φωτεινή” φάση, τα LHCs λειτουργούν ως αποτελεσματικά συγκροτήματα συγκομιδής φωτός, διοχετεύοντας στην συνέχεια την ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στα RCs, όπου μετατρέπεται σε χημική αναγωγική δύναμη μέσω της σύνθεσης μορίων υψηλής ενέργειας (τριφωσφορική αδενοσίνη -ATP- και ανηγμένο φωσφορικό νικοτιναμιδο-αδενινωδινουκλεοτίδιο, -NADPH-) με ταυτόχρονη οξειδωση του H_2O . Αυτές οι αντιδράσεις καταδείχθηκε ότι καταλύονται από δύο φωτοσυστήματα που χαρακτηρίζονται ως PSI (Photosystem I) και PSII (Photosystem II), συνοδευόμενα από μια συνθετάση ATP και το σύμπλεγμα κυτοχρώματος (cytochrome, Cyt) b_6f . Τα RCI και RCII συμπεριλαμβάνονται στα PSI και PSII, αντίστοιχα, όπου συνυπάρχουν με σειρά άλλων πρωτεϊνικών συμπλόκων, λιπιδίων, χρωστικών μορίων, συνενζύμων και συμπαραγόντων, προκειμένου να σχηματίσουν τις λειτουργικές και δομικές μονάδες, που είναι την υπεύθυνες για την πρωτογενή φωτοχημεία της φωτοσύνθεσης. Η δεύτερη “σκοτεινή” φάση περιλαμβάνει την αξιοποίηση των παραγόμενων αναγωγικών ισοδυνάμων NADPH και ATP για την αναγωγή



Εικόνα II.3.1. Σχηματική αναπαράσταση της φωτοσυνθετικής διαδικασίας ¹.

ατμοσφαιρικού CO₂ (ή άλλων πηγών άνθρακα) προς υδατάνθρακες στον λεγόμενο κύκλο του Calvin ¹⁻⁵. Η φωτοσυνθετική διαδικασία αναπαρίσταται σχηματικά στην **Εικόνα II.3.1**.

Μία λεπτομερέστερη περιγραφή των πολύπλοκων σταδίων της φυσικής φωτοσύνθεσης ξεφεύγει από τους σκοπούς της παρούσας εργασίας. Ωστόσο, δεδομένου ότι στα υβριδικά ημιαγωγικά συστήματα αυτού του κεφαλαίου αξιοποιούνται βασικές φωτοσυλλεκτικές χρωστικές, στη συνέχεια γίνεται μία πιο εκτενής αναφορά στο πρώτο στάδιο της φωτοσύνθεσης, αυτό της συλλογής φωτονίων, και στο ρόλο που διαδραματίζουν χρωμοφόρα μόρια, όπως οι χλωροφύλλες και τα καροτενοειδή. Παράμετροι όπως η σύνθεση, η οργάνωση, το μέγεθος, οι φασματικές ιδιότητες και οι μακρομοριακές διαμορφώσεις των LHCs, τα οποία είναι γνωστά και ως φωτοσυλλεκτικά σύμπλοκα “κεραίας” (light-harvesting “antenna” complexes) διαφέρουν δραματικά ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους. Η ποικιλομορφία τους (συμπλέγματα συσσωματωμένων μορίων χρωστικής, μεμβρανικά σύμπλοκα χρωστικής-πρωτεΐνης κα) αντανάκλα την προσπάθεια προσαρμογής των οργανισμών στα διαφορετικά φυσικά περιβάλλοντα. Σε κάθε περίπτωση, ο ρόλος των LHCs είναι ιδιαίτερα κρίσιμος, δεδομένης της μεταβλητότητας του φωτός (ένταση, κατανομή μηκών κύματος), που αναδεικνύει την ανάγκη αποτελεσματικής δέσμευσης της ακτινοβολίας ως την κύρια περιβαλλοντική πρόκληση για τους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς. Για το σκοπό αυτό τα φωτότροφα έχουν αναπτύξει περίπλοκα ρυθμιστικά συστήματα προσαρμογής, η κατανόηση των οποίων είναι κομβική για την βιο-μηχανική ^{1,5}.

Οι χρωστικές των συμπλόκων της “κεραίας” έχουν πολλαπλές λειτουργίες: απορροφούν το φως αποτελεσματικά, μεταφέρουν την ενέργεια διέγερσης με ελάχιστες απώλειες στα RC, εκτονώνουν την περίσσεια ενέργειας ως θερμότητα και συμβάλλουν στη σταθεροποίηση και ρύθμιση του φωτοσυνθετικού μηχανισμού. Στα φωτοσυνθετικά συστήματα, με μία μόνη εξαίρεση (βακτήριο *Halobacterium halobium*), η σύλληψη της φωτεινής ενέργειας επιτυγχάνεται από συνδυασμούς μορίων χλωροφύλλης (chlorophyll,

Chl) ή βακτηριοχλωροφύλλης, (bacteriochlorophyll, BChl), καροτενοειδών (carotenoids, Cars) και φυκοβιλινών (phycobilins) που απορροφούν την κβαντική ροή. Αν και έχουν εντοπιστεί πάνω από 50 τύποι συγγενών ενώσεων Chls και BChls που εμπλέκονται βαθιά σε όλες τις πτυχές της πρωτογενούς πράξης της μετατροπής του φωτός, μόνο δύο είναι σημαντικοί σε ανώτερα φυτά: η χλωροφύλλη α (chlorophyll α , Chl α) και β (chlorophyll β , Chl β). Οι (B)Chls είναι οι κύριοι φωτοαποδοχείς, παράγοντες μεταφοράς ενέργειας και δότες ηλεκτρονίων στη φωτοσύνθεση. Πολλά μόρια Chls εμπλέκονται στη μετατροπή ενός μόνο φωτονίου σε ένα ηλεκτρόνιο (αναγωγικό παράγοντα) και μια «θετική οπή» (οξειδωτικό παράγοντα) ⁶⁻⁸.

Τα χρωμοφόρα έχουν, στο εγγενές τους περιβάλλον, πολύ έντονες απορροφήσεις ($\sim 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ - $10^5 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), οι οποίες καλύπτουν, σε συνδυασμό, όλο το εύρος του φωτοσυνθετικά χρήσιμου φάσματος. Οι (B)Chls α , β και δ απορροφούν το ηλιακό φως τόσο στην μπλε όσο και στην κόκκινη περιοχή, με ενδεικτικές ζώνες απορρόφησης στα 430 nm/660 nm για την Chl α , 460 nm/650 nm για την Chl β και 380 nm/780 nm για την BChl α . Η πλήρωση του εναπομένου "πράσινου χάσματος" καλύπτεται, αναλόγως του φωτοσυνθετικού είδους, από τις απορροφήσεις Chls, Cars και φυκοβιλινών. Επιπλέον, επειδή οι διεγερμένες καταστάσεις τους βρίσκονται σε σχετικά χαμηλές ενέργειες, οι (B)Chls και μπορούν να λειτουργήσουν ως δέκτες ενέργειας από αυτά τα μόρια που απορροφούν μικρότερα μήκη κύματος. Έτσι, τα φυτά και τα άγλη ουσιαστικά εκμεταλλεύονται την ίδια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που μπορεί να δει ένα άτομο με φυσιολογική όραση, (400-700 nm), που αναφέρεται επίσης ως φωτοσυνθετικά ενεργή ακτινοβολία (photosynthetically active radiation, PAR). Στην πραγματικότητα, οι χρωστικές των συστημάτων "κεραίας" έχουν εξελίξει ένα συντονισμό της κορυφής απορρόφησης τους στην περιοχή του φάσματος με αιχμή ροής φωτονίων, δεδομένου ότι η μέγιστη ακτινοβολία εκπέμπεται στην περιοχή ορατού μήκους κύματος (παρά το ότι το σύνολό της κυμαίνεται από $\sim 10^2$ έως $\sim 10^6$ nm, UV-IR). Συνεπώς, η "επιλογή" αυτή των φωτοτρόφων θεωρείται ότι ταυτίζεται με την πιο αποδοτική χρήση της ηλιακής ενέργειας, όπου γίνεται εκμετάλλευση των φωτονίων της συγκεκριμένης περιοχής (~ 1.8 - 3.0 eV), με την βέλτιστη απόδοση απορρόφησης να επιτυγχάνεται μεταξύ 680 nm και 700 nm. Ωστόσο, χρήσιμη εργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί με φως από ένα εκπληκτικά ευρύ τμήμα του ηλιακού φάσματος ^{3,6,8,9}.

Ένα μείζον πρόβλημα των φωτοσυλλεκτικών χρωστικών είναι ότι στην πραγματικότητα όλη η χρήσιμη φωτοχημεία τους λαμβάνει χώρα από τις πρώτες απλές διεγερμένες καταστάσεις τους (δηλ. από το ερυθρό άκρο του φάσματος). Ακόμη και αν απορροφηθεί ένα υψηλής ενέργειας μπλε φωτόνιο, η ενέργεια διέγερσης είναι διαθέσιμη μόνο μέσω της χαμηλότερης μονής διεγερμένης κατάστασης, λόγω του γρήγορου ρυθμού εσωτερικής μετατροπής (internal conversion, IC) που ανταγωνίζεται κάθε πιθανότητα μεταφοράς ενέργειας ή ηλεκτρονίων από τις υψηλότερες διεγερμένες απλές καταστάσεις. Κατ' επέκταση, στην περίπτωση της Chl α , που είναι η κύρια φωτοσυλλεκτική χρωστική στα RC, το 42% της ενέργειας χάνεται πριν αυτή συμμετάσχει σε χρήσιμες φωτοχημικές διεργασίες, κατά τη μετάβαση από τα 400 στα 700 nm ¹⁰. Ταυτόχρονα, ένα μόριο Chl α ακόμη και σε μια ηλιόλουστη ημέρα, θα απορροφήσει όχι περισσότερο από ένα φωτόνιο κάθε 0.1 s, οπότε τα RC θα ήταν ανενεργά κατά το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου χωρίς το σύνολο των διαφορετικών χρωστικών της "κεραίας", που επιτρέπουν την αξιοποίηση μίας ευρείας φασματικής περιοχής και τη σύλληψη του μέγιστου δυνατού αριθμού διαθέσιμων φωτονίων ^{3,5}.

Τα Cars, παραδείγματος χάριν, αποτελούν μόρια-κλειδιά στην αποτελεσματική δέσμευση της ηλιακής ενέργειας, με την απορρόφηση στην περιοχή των 400-500 nm να οφείλεται κυρίως σε αυτά. Τα φάσματα απορρόφησης των Cars δύνανται να συντονιστούν σε ευρείες κλίμακες μηκών κύματος, μεταβάλλοντας τον αριθμό των συζυγιακών διπλών δεσμών τους και, έτσι, μπορούν να ενεργήσουν ως αποτελεσματικές "κεραίες", μεταφέροντας, στη συνέχεια, την ενέργεια σε άλλα μόρια. Η αποτελεσματικότητα της

μεταφοράς ενέργειας από τα Cars στην Ch1α κυμαίνεται από 30% έως σχεδόν 100%, ανάλογα με τη δομή των Cars. Ταυτόχρονα, τα Cars εμπλέκονται στενά με στον αμυντικό μηχανισμό έναντι της φωτοκαταστροφής σε συνθήκες υψηλής φωτεινότητας. Ενώ τέτοιοι μηχανισμοί είναι, προφανώς, απαραίτητοι, μειώνουν την αποτελεσματικότητα της φωτοσύνθεσης και πρέπει να ελέγχονται και/ή να ρυθμίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να αναλαμβάνουν δράση μόνο ως “βαλβίδες έκτακτης ανάγκης”. Οι περισσότεροι από τους προστατευτικούς μηχανισμούς βασίζονται στην πολύ ταχεία εσωτερική μετατροπή που πραγματοποιείται στα Cars, η οποία οφείλεται, κυρίως, στην υψηλή πυκνότητα δονητικών καταστάσεων σε αυτά τα αρκετά εύκαμπτα μόρια, σε συνδυασμό με την απαγορευμένη διέγερση $S_0 \rightarrow S_1$ (βλ. §11.3.1.3.2) και τους επιτρέπει να λειτουργούν ως “φίλτρα” έναντι της περίσσειας (υπερ)ιώδους ακτινοβολίας. Σε ένα δεύτερο, πολύ σημαντικό επίπεδο, μπορούν, επίσης, να λειτουργήσουν ως ενεργειακοί καταστολείς, δηλαδή ως δέκτες ενέργειας (μοριακά “αλεξικέραυνα”, molecular “lightning rods”), λόγω της πολύ χαμηλής ενέργειας των μονών και τριπλών διεγερμένων καταστάσεων που διαθέτουν. Κατ’ επέκταση, εξουδετερώνουν αποτελεσματικά δυνητικά επιβλαβείς μονές και τριπλές καταστάσεις διέγερσης της Ch1α, καθώς και δραστικών ειδών οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS, π.χ. 1O_2 και OH^\cdot) προς (κυρίως) αβλαβή θερμότητα^{3,8,11,12}.

Μία κατηγορία ιδιαίτερα σημαντικών πολυφαινολικών χρωμοφόρων ενώσεων που απαντώνται διευρυμένα στο φυτικό βασίλειο είναι οι ανθοκυανίνες (anthocyanins, ANCs). Αν και δεν αποτελούν κλασικές χρωστικές της “κεραίας” φωτοσυλλογής, όπως οι Ch1s και τα Cars, διαδραματίζουν αναντικατάστατο φωτοπροστατευτικό και αντιοξειδωτικό ρόλο, απορροφώντας τη περίσσεια ορατού και υπεριώδους φωτός και καταστέλλοντας την δραστηριότητα των, ενδεχομένως επιζήμιων, ROS και ελεύθερων ριζών, γενικότερα. Έτσι, το PSII φυτικών ιστών πλούσιων σε ANCs φαίνεται να παρουσιάζει σταθερότερη φωτοσυνθετική ικανότητα και υψηλότερη ανοχή στη φωτοοξειδωση. Ταυτόχρονα, οι ANCs παρέχουν ευρύτερη προστασία έναντι διάφορων βιοτικών και αβιοτικών καταπονήσεων π.χ. προσβολή από έντομα και παθογόνα, θερμικό ή οξειδωτικό στρες από μηχανικό τραυματισμό, ανεπαρκή πρόσληψη νερού ή θρεπτικών συστατικών (P, N) ή, αντιθέτως, υπερβολική πρόσληψη ιόντων και βαρέων μετάλλων, συμβάλλοντας στην καλύτερη προσαρμογή των φυτών σε φαινόμενα περιβαλλοντικών και κλιματικών αλλαγών. Τέλος, επιτελούν επιπλέον λειτουργίες, όπως η διευκόλυνση της αναπαραγωγής και η επιβράδυνση των διαδικασιών γήρανσης των κυττάρων και υπερωρίμανσης¹³⁻¹⁷.

Παρά τις μεγάλες, όπως προαναφέρθηκε, διαρθρωτικές διαφορές, τα διάφορα σύμπλοκα της “κεραίας” χρησιμοποιούν παρόμοιες αρχές για τη συλλογή της φωτεινής ακτινοβολίας και την κατεύθυνση της επαγόμενης ενέργειας διέγερσης στα RCs, μέσω συνεκτικής υπέρθεσης διεγερμένων καταστάσεων μορίων χρωστικής (εξιτόνια). Έτσι, διαθέτουν πάντα συστοιχίες χρωστικών, εξαιρετικά διατεταγμένων σε μια “ενεργειακή ιεραρχία” (με την ενέργεια να μειώνεται προς το RC) και ικανών για μετάδοση της ενέργειας μέσω συγκεκριμένων μηχανισμών. Τα χρωμοφόρα της “κεραίας”, σχεδόν πάντα δεσμεύονται με συγκεκριμένες πρωτεΐνες, που είτε είναι ενσωματωμένες στη φωτοσυνθετική μεμβράνη, είτε σχετίζονται με την επιφάνεια αυτής. Οι περισσότερες είναι μέλη επτά κύριων πρωτεϊνικών οικογενειών: της σύνθετης οικογένειας του πυρήνα, των συμπλεγμάτων πρωτοβακτηριακών κεραιών (LH I, LH2 και LH3), των χλωροσωμάτων, της πρωτεΐνης FMO, των φυκοβιολισωμάτων, της υπεροικογένειας LHC, και της πρωτεΐνης πρεϊδίνης-Ch1α. Τα πράσινα φύκη και ανώτερα φυτά διαθέτουν δύο βασικά φωτοσυλλεκτικά σύμπλοκα, τα LHCI και LHCII, ως περιφερειακές πρωτεΐνες “κεραίας” των φωτοσυστημάτων PSI και PSII, αντίστοιχα, που στην πραγματικότητα αποτελούν φυσικά φωτοβολταϊκά συστήματα, όπου η παγιδευμένη φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική, αποθηκευμένη σε ειδικές κυτταρικές μεμβράνες (θυλακοειδή). Πιο συγκεκριμένα, το LHCII, το κοινό σύστημα “κεραίας” στο PSII ανώτερων φυτών και χλωρόφυτων, είναι ένα τριμερές, κάθε μονομερές του οποίου περιέχει οκτώ μόρια Ch1α, έξι μόρια Ch1β και τέσσερα μόρια Car. Όλα τα μόρια Ch1β είναι διατεταγμένα γύρω από τη

διεπαφή μεταξύ γειτονικών μονομερών. Όσον αφορά στο σύστημα “κεραίας” στο PSI (LHCI), υπάρχουν τέσσερις ομάδες φωτοσυλλεκτικών συμπλόκων (Lhca 1-4) που ενώνονται πλευρικά με αυτό. Περίπου 20 μόρια Chl είναι τοποθετημένα σε στρατηγικές θέσεις στη σχισμή μεταξύ Lhca και πυρήνα^{1,2,5-8,11}.

Η μεταφορά ενέργειας από ένα μόριο σε άλλο στα συστήματα φωτοσυνθετικής “κεραίας” μπορεί να συμβεί με τρεις διάφορους διαφορετικούς μηχανισμούς, οι οποίοι εξαρτώνται από την απόσταση, το σχετικό προσανατολισμό και τις φασματικές ιδιότητες των χρωστικών ουσιών. Σε πολύ κοντές αποστάσεις (επαφή), μπορεί να λειτουργήσει ένας μηχανισμός “ανταλλαγής ηλεκτρονίων” (μηχανισμός Dexter), που έχει προταθεί ιδιαίτερα για τη μεταφορά ενέργειας από τα Cars στην Chl, προκειμένου να ανταγωνιστεί την πολύ γρήγορη εσωτερική μετατροπή. Η στενή επαφή μεταξύ του δότη και του δέκτη παρατηρείται σαφώς σε όλες τις επαρκώς διαχωρισμένες πρωτεϊνικές δομές Chl-Car που συλλέγουν φως. Δεδομένου ότι σε αυτήν την περίπτωση απαιτείται τροχιακή επικάλυψη, ο μηχανισμός αναμένεται να εξαρτάται σε κρίσιμο βαθμό από πολύ μικρές γεωμετρικές αλλαγές. Η ανταλλαγή ηλεκτρονίων είναι επίσης ο κύριος μηχανισμός της τριπλής μεταφοράς. Σε βραχύτερες αποστάσεις (≤ 2 nm), μπορεί να συμβεί σύζευξη εξιτονίων, με την οποία δύο ή περισσότερες χρωστικές διεγείρονται ταυτόχρονα και μπορούν να περιγραφούν ως ένα ενιαίο “υπερκείμενο μόριο” στο οποίο η ενέργεια διέγερσης εξαπλώνεται (απεντοπίζεται) σχεδόν ακαριαία σε ολόκληρη τη “μονάδα”. Αντίθετα, όταν οι χρωστικές είναι πιο απομακρυσμένες (θεωρητικά έως 10 nm), η διέγερση τείνει να είναι πιο τοπική σε κάθε δεδομένη χρονική στιγμή και μπορεί να θεωρηθεί ότι μεταπηδά διακριτά από την μία χρωστική στην άλλη (μεταφορά ενέργειας συντονισμού ή επαγωγικός συντονισμός ή μηχανισμός Förster)^{1,8}.

Έπειτα από την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα LHCs, η ενέργεια των εξιτονίων των χρωστικών της “κεραίας” κατευθύνεται στα RCs, προκειμένου η φωτεινή ενέργεια να μετατραπεί σε χημική, ως συσσωρευμένη ηλεκτρεγερτική δύναμη. Βασικός στόχος ενός RC είναι να παράγει γρήγορα ένα σταθερό διαχωρισμό φορτίου (charge separation) με ελάχιστες επιζήμιες αντίστροφες αντιδράσεις^{3,9}. Για το σκοπό αυτό, τα RCs αξιοποιούν ένα διμερές (B)Chl, γνωστό ως “ειδικό ζεύγος” (“special pair”). Το φωτοοξειδωσιμο “ειδικό ζεύγος” Chla που αποτελεί τον πρωτογενή δότη (primary donor) του PSII στους οξυγονικούς φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, αναφέρεται ως “P680”, σύμφωνα με το μήκος κύματος της ζώνης απορρόφησης χαμηλότερης ενέργειας των μορίων της Chla (680 nm). Το P680, καθώς και περαιτέρω συστατικά χρωστικών που σχετίζονται με τον πρωτογενή φωτο-κατευθυνόμενο διαχωρισμό φορτίου, περιέχονται στο κύριο πρωτεϊνικό ετεροδιμερές D1-D2 των οξυγονικών φωτοσυνθετικών οργανισμών, που αποτελεί τον πυρήνα αντίδρασης στο PSII¹¹. Είναι σημαντικό ότι η Chla του “ειδικού ζεύγους” δεν χρειάζεται να διεγερθεί άμεσα από την απορρόφηση ενός φωτονίου, αλλά αυτό μπορεί να γίνει έμμεσα, από την ενέργεια που μεταφέρεται από μια άλλη Chl (LHCs)^{1,6}. Σημειώνεται ότι, η ενέργεια που απαιτείται για τον ανάλογο διαχωρισμό φορτίου στο PSI είναι κάπως χαμηλότερη και το μέγιστο απορρόφησης του αντίστοιχου ζεύγους Chla, που είναι ο πρωτογενής δότης “P700”, διαμορφώνεται στα 700 nm, λόγω του διαφορετικού περιβάλλοντος πρωτεϊνών και χρωστικών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα δύο PS να έχουν διαφορετικά φάσματα απορρόφησης, ένα χαρακτηριστικό που επιτρέπει έναν περιορισμένο βαθμό επιλεκτικής διέγερσής τους.

Η διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση P680* είναι ένας ισχυρός αναγωγικός παράγοντας και χάνει γρήγορα ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο μεταφέρεται στον πρώτο δέκτη ηλεκτρονίων στο PSII, μία φαιοφυτίνη α (χλωροφύλλη α χωρίς ιόν Mg^{2+} , pheophytin/Pheo), οπότε δημιουργείται ένα ριζικό ζεύγος P680*+Pheo⁻. Οι διεργασίες είναι ιδιαίτερα ταχείες και, τυπικά, αυτή η μεταφορά ηλεκτρονίων από το P680 λαμβάνει χώρα, μέσα σε 100 ps μετά την αρχική σύλληψη φωτονίων από την “κεραία”, μία χρονική κλίμακα που βρίσκεται στο ίδιο πλαίσιο με τις μοριακές δονήσεις. Η πλευρά του δότη του PSII είναι σημαντικά οξειδωτική ($E^{\circ} \sim +0.8V$) με το ενδιάμεσο P680* να εκτιμάται ως ένα από τα πιο οξειδωτικά

είδη στη φύση με δυναμικό $E^\circ \sim +1.2V$, ενώ του Pheo $^\bullet$ είναι $\sim -0.5 V$. Μια αλληλουχία ταχέων αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων σταθεροποιεί αυτόν το διαχωρισμό φορτίου, αυξάνοντας την απόσταση μεταξύ του δότη ηλεκτρονίων και του δέκτη, και ως εκ τούτου περιορίζοντας αντιδράσεις επανασύνδεσης φορτίων και αναγέννησης της θεμελιώδους κατάστασης του “ειδικού” ζεύγους, οι οποίες θα συνεπάγονταν μείωση της κβαντικής απόδοσης. ο P680 $^{+}$ που παράγεται στο PSII ανακτά το απελευθερωμένο ηλεκτρόνιο μέσω της διάσπασης των μορίων ύδατος στο κέντρο οξειδωσης του νερού. Η πλευρά του δότη στο PSI είναι λιγότερο οξειδωτική με $E^\circ \sim +0.5 V$, αλλά η πλευρά του αποδέκτη είναι πολύ πιο αναγωγική ($E^\circ \sim -0.5 V$) από αυτή της PSII ($E^\circ \sim 0 V$). Και στις δύο περιπτώσεις, καθιερώνεται μια συνολική διαφορά δυναμικού μεταξύ της πλευράς του δότη και του δέκτη $\sim 1 V$, που αντιπροσωπεύει περίπου το 60% της ενέργειας που παρέχεται από ένα φωτόνιο, η απορρόφηση του οποίου οδηγεί στη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου στη χαμηλότερη διεγερμένη μονή κατάσταση της Chl a ($\sim 1.7 eV$). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ειδικού ζεύγους και του πρώτου δέκτη ηλεκτρονίων στο PSII (Pheo) είναι $\sim 1.7 V$, που είναι ίσως η μεγαλύτερη γνωστή για βιολογικά συστήματα (η τιμή αυτή διαμορφώνεται στα $\sim 1.5 V$ για το PSI με δέκτη ένα ειδικό μόριο Chl a , A_0), η θερμοδυναμική απόδοση των πρωτογενών φωτοχημικών διεργασιών είναι περίπου 90%. Η περιορισμένη αυτή απώλεια ενέργειας είναι αποδεκτή προκειμένου να σταθεροποιηθούν τα πρωταρχικά γεγονότα διαχωρισμού φορτίου και να προωθηθεί μία μονοκατευθυντήρια μεταφορά ηλεκτρονίων^{2,5,6,9,18}.

Είναι εντυπωσιακό το γεγονός ότι κάθε μονομερές του PSII περιέχει 19-20 πρωτεϊνικές υπομονάδες (ανάλογα με τον οργανισμό), που φέρουν ένα κοινό πυρήνα χρωστικών με 35 μόρια Chl a , 11 β -καροτενίου, 2 Pheo, περίπου 20 λιπίδια, δύο πλαστοκινόνες (PQ), δύο μόρια αίμης και ένα ιόν Fe^{2+} μη συνδεδεμένο με αίμη, ένα σύμπλεγμα Mn_4Ca , 2 ή 3 επιπλέον Ca^{2+} , 3 χλωριούχα και ένα διττανθρακικό ιόν, σε ένα σύνολο σχεδόν 100 συμπαραγόντων. Το PSI, από την άλλη μεριά, είναι παρόν σε μονομερή μορφή σε ανώτερα φυτά και άλγη, είναι συνήθως σε τριμερή στα κυανοβακτήρια. Κάθε μονομερές PSI περιέχει 12-14 πρωτεϊνικές υπομονάδες που φέρουν 96 μόρια Chl a , 22 β -καροτενίου, 3 συμπλέγματα σιδήρου-θείου (4Fe-4S), δύο μόρια φυλλοκινόνης και 4 λιπίδια. Το μοριακό βάρος του PSII στα ανώτερα φυτά είναι περίπου 350 kDa. Τα LHCI και LHCII λειτουργούν συνδυαστικά με τις χρωστικές των PSII και PSI, αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα δέσμωσης του φωτός. Είναι εμφανές, ωστόσο, από την παρουσία των φωτοσυλλεκτικών ενώσεων ότι τα κέντρα αντίδρασης έχουν κι αυτά την ικανότητα ανεξάρτητης δέσμωσης ηλιακής ακτινοβολίας².

Η μεταφορά ηλεκτρονίων από το “ειδικό ζεύγος” των RCs στον αρχικό δέκτη (A_0 και Pheo για τα PSI και PSII, αντίστοιχα) εκκινεί μια σειρά δευτερογενών αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων, με τελικό αποτέλεσμα την οξειδωση του νερού στο οξειδωτικό άκρο του PSII (“καταλύτης” οξειδωσης) και την αναγωγή της $NADP^+$ στη αναγωγική πλευρά του PSI (“καταλύτης” αναγωγής). Αυτό το φωτο-επαγόμενο σύστημα μεταγωγής ενέργειας κατά τη διάρκεια των “φωτεινών” αντιδράσεων παρουσιάζεται στο σχήμα Z (“Z-scheme”) της **Εικόνας II.3.2**, που απεικονίζει τις ηλεκτροχημικές σχέσεις μεταξύ των συνιστωσών της αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων^{2,6}. Τα RCs είναι, εν γένει, υδρόφοβες διαμεμβρανικές πρωτεΐνες, προσανατολισμένες διανυσματικά σε μια λιπιδική διπλοστιβάδα. Έτσι, η κίνηση ηλεκτρονίων στην παραπάνω αλυσίδα συζεύγνυται με την μεταφορά πρωτονίων μέσω της φωτοσυνθετικής μεμβράνης, η οποία λειτουργεί ως φράγμα διάχυσης για το χωρικό διαχωρισμό των φορτίων και την αποθήκευση του ηλεκτροχημικού δυναμικού που συνεπάγεται η δημιουργία μίας ηλεκτροχημικής βαθμίδας συγκέντρωσης H^+ κατά μήκος αυτής. Το αναπτυσσόμενο διαμεμβρανικό δυναμικό παρέχει την απαραίτητη ενέργεια για τη σύνθεση ATP από ADP (διφωσφορική αδενοσίνη) και ανόργανα φωσφορικά ιόντα (P_i) εντός της ενσωματωμένης στη μεμβράνη F_1/F_0 συνθετάσης ATP, καθώς και τη διατήρηση άλλων ιοντικών βαθμίδων. Η πρώτη μετατροπή

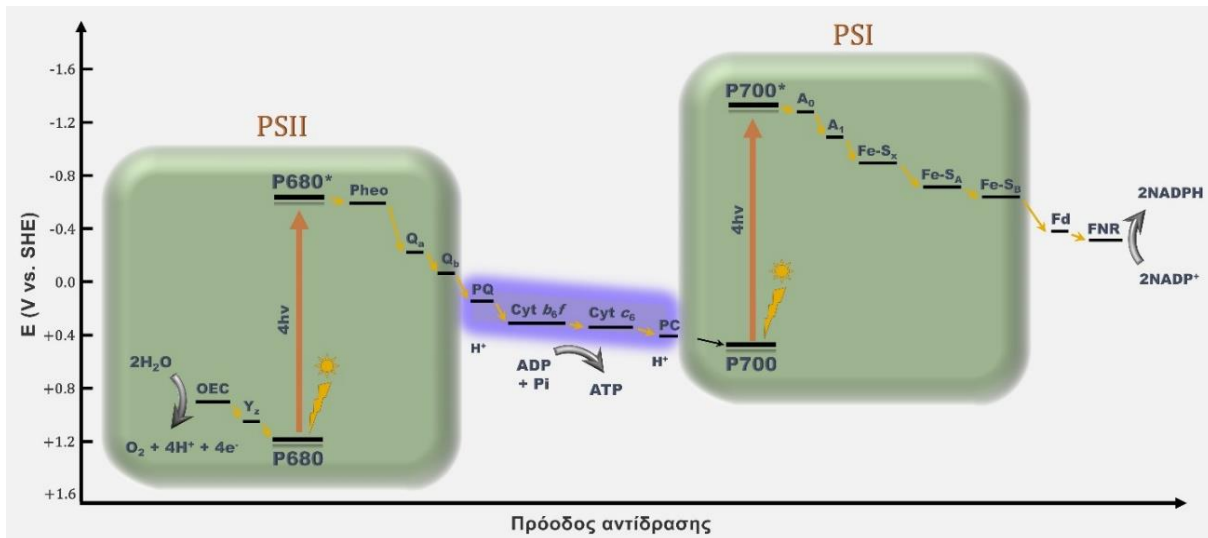
ενέργειας σε ηλεκτροχημικό δυναμικό στο PSII έχει μέγιστη θερμοδυναμική απόδοση περίπου 70%^{1,2,6,9,11}.

Η οξειδωση του νερού προς μοριακό οξυγόνο, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



που αποτελεί πηγή σχεδόν όλων των βιοενεργών ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται από τα έμβια πλάσματα, καταλύεται από το σύμπλοκο έκλυσης οξυγόνου (oxygen-evolving complex, OEC). Το ένζυμο αυτό ενεργεί ως τελικό οξειδωτικό του PSII, μέσω μίας οξειδοαναγωγικά δραστικής τυροσίνης (tyrosine Z, D1 Tyr-161, TyrZ ή Y_Z) που μεταφέρει ηλεκτρόνια μεταξύ του OEC και του κατιόντος P680⁺ (**Εικόνα II.3.2**). Την “καρδιά” του OEC, που φαίνεται, επίσης, να συνδέεται στο προαναφερθέν πεπτιδίο D1, αποτελεί ένα πενταπύρρηνο σύμπλεγμα μαγγανίου-ασβεστίου (Mn₄CaO₅), ενώ ο καταλυτικός του κύκλος (κύκλος Kok, Kok cycle) περιλαμβάνει πέντε διαφορετικές καταστάσεις οξειδωσης. Παρά το γεγονός ότι η οξειδωση του νερού είναι η ενεργειακά πιο απαιτητική αντίδραση που εκτελείται από τη φύση, με δυναμικό οξειδοαναγωγής τουλάχιστον 0.8 V, καθένα από τα στάδιά της λειτουργεί (υπό ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας, pH ηλεκτρολύτη κ.λπ.) με μέγιστο ρυθμό ανακύκλωσης ~ 10³ s⁻¹ και απόδοση κοντά στο απόλυτο θερμοδυναμικό όριο, καθιστώντας τη φυσική διαδικασία αποτελεσματικότερη από οποιοδήποτε σχετικό συνθετικό σύστημα. Το PSII είναι μοναδικό, αφενός γιατί είναι σε θέση να αποθηκεύσει και να χρησιμοποιήσει την οξειδωτική ισχύ που απαιτείται για να ξεπεράσει το υψηλό θερμοδυναμικό φράγμα για την οξειδωση του νερού και, αφετέρου, διότι αποτελεί το μόνο γνωστό ένζυμο ικανό να παρέχει ένα μηχανιστικό μονοπάτι για την ταυτόχρονη διάσπαση τεσσάρων δεσμών υδρογόνου-οξυγόνου και το σχηματισμό των δύο δεσμών οξυγόνου-οξυγόνου στο OEC, χρησιμοποιώντας φωτεινή ενέργεια από το ορατό φάσμα. Σημειώνεται ότι κάτι τέτοιο απαιτεί πολύ ακριβή οξειδοαναγωγική τοποθέτηση πολλαπλών συμπαραγόντων και επιτυγχάνεται με ρυθμό έξι τάξεων μεγέθους υψηλότερο από τον καλύτερο τεχνητό καταλύτη οξειδωσης νερού. Έτσι, το PSII παρέχει την απαραίτητη πηγή ηλεκτρονίων, που στην συνέχεια μπορεί να αξιοποιηθεί από το PSI για την παραγωγή της αναγωγικής δύναμης (NADPH) που απαιτείται για τη μετατροπή του CO₂ σε υδατάνθρακες^{3,5,9-11}.

Το PSI, που θεωρείται ένας από τους μεγαλύτερους μετατροπείς βιο-ηλιακής ενέργειας, απορροφά το ίδιο φωτεινή ενέργεια, διεγείροντας το κέντρο αντίδρασης “P700” σε ένα δυναμικό αναγωγής περίπου -1.0 V ή περισσότερο και ανάγεται και πάλι από το ηλεκτρόνιο που προέρχεται από τη διαδικασία απορρόφησης φωτός στο PSII. Ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το PSII ως το αναγωγικό του άκρο του PSI με τη διαμεσολάβηση μίας αλληλουχίας φορέων (Pheo, κινόνες Q_a και Q_b, PQ, Cyt c₆, Cyt b₆f, πλαστικοκυανίνη PC, ειδικό μόριο χλωροφύλλης A₀, φυλλοκινόνη A₁, συμπλέγματα σιδήρου-θείου Fe-S_x/ Fe-S_A/ Fe-S_b), όπως επιγραμματικά υποδεικνύεται στην **Εικόνα II.3.2**, με τελικό αποδέκτη μία διαλυτή φερρεδοξίνη (Fd). Δύο μόρια ανηγμένης φερρεδοξίνης χρησιμοποιούνται, εν τέλει, στη φωτο-οδηγούμενη αναγωγή δύο ηλεκτρονίων του NADP⁺ σε NADPH (E₀' = -0.34V) από την αναγωγή φερρεδοξίνης-NADP (ferredoxin-NADP reductase, FNR). Έτσι, το NADPH στην ουσία σχηματίζεται ως βιοχημική έξοδος από το PSI, χρησιμοποιώντας τη ροή ηλεκτρονίων που προέρχεται από το PSII, αφού τα ηλεκτρόνια λάβουν μια δεύτερη φωτοχημική “ώθηση” (γίνουν δηλαδή πολύ αναγωγικά) κατά τη διέλευση μέσω του PSI. Με άλλα λόγια, η χρήση δύο ανεξάρτητων PS επιτρέπει την αξιοποίηση δύο φωτονίων του ορατού φάσματος για τη μεταφορά του ίδιου ηλεκτρονίου, άρα την εκμετάλλευση περισσότερης ενέργειας για την ενίσχυση της βαθμίδας συγκέντρωσης H⁺ κατά μήκος της φωτοσυνθετικής μεμβράνης, εντός των ενεργειακών περιορισμών. Εκτός από την περιγραφείσα γραμμική οδό μεταφοράς ηλεκτρονίων, υπάρχει μια εναλλακτική οδός (κυκλική μεταφορά ηλεκτρονίων)^{1,2,5,9,11,18}.



Εικόνα 11.3.2. Σχήμα Z (“Z-scheme”). Σχηματική απεικόνιση του αποδεκτού μοντέλου της οξυγονικής αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων και ενέργειας κατά τη διάρκεια των “φωτεινών” αντιδράσεων της φυσικής φωτοσύνθεσης^{2,3,5,6,11,18-20}.

Τέλος, η χημική ελεύθερη ενέργεια, με τη μορφή των μορίων NADPH και ATP που έχουν παραχθεί μέσω των πρωτογενών φωτοσυνθετικών διεργασιών που περιγράφονται παραπάνω, χρησιμοποιείται ενζυματική δέσμευση (καθήλωση) ατμοσφαιρικού ή διαλυμένου CO₂ (carbon dioxide fixation) κατά τη διάρκεια των “σκοτεινών” αντιδράσεων, οι οποίες εκτελούνται στο κυτταρόπλασμα των κυττάρων ή των υποκυτταρικών οργανιδίων των χλωροπλαστών, ανάλογα με το φωτοσυνθετικό είδος. Αυτή η βιοσυνθετική φάση, η οποία είναι ένας κύκλος φωτοσυνθετικής αναγωγής του άνθρακα που ονομάζεται κύκλος Benson-Bassham-Calvin ή πιο απλά κύκλος Calvin, επιτρέπει την μετατροπή περίπου 100 Gt CO₂ σε βιοϋλικά και οργανικές ενώσεις. Πρόκειται για μία ακολουθία βιοχημικών αντιδράσεων που ανάγουν, αφομοιώνουν και σταθεροποιούν τον άνθρακα σε οργανική ύλη (υδατάνθρακες), ικανοποιώντας τις ενεργειακές ανάγκες των φωτοτροφικών κυττάρων, των ετερότροφων φυτικών ιστών ή σε ορισμένες περιπτώσεις, των συμβιωτικών οργανισμών τους. Το βασικό ένζυμο στη σκοτεινή φάση είναι το Rubisco (καρβοξυλάση/ οξυγενάση της 1,5-διφωσφορικής ριβουλόζης, RuBisCO), το οποίο είναι στην πραγματικότητα η πιο άφθονη πρωτεΐνη στη Γη^{5,11}.

Εν κατακλείδι, η φυσική φωτοσύνθεση είναι μια αντίδραση πολλών σταδίων με περισσότερα από 40 βήματα, κατά την οποία κάθε διεργασία προχωρά με απόδοση σχεδόν 100%, πραγματοποιώντας την ακόλουθη γενική αντίδραση:



Στη φύση, ωστόσο, αυτή η εντυπωσιακή και σύνθετη ακολουθία αντιδράσεων χαρακτηρίζεται από ορισμένους θεμελιώδεις, περιοριστικούς παράγοντες (π.χ. ανάγκη για άμεση αξιοποίηση της “ροής βιο-ηλεκτρονίων” εντός του οργανισμού, τεράστια απώλεια νερού, χαμηλά επίπεδα δέσμευσης CO₂, πραγματοποίηση βιοχημικών-βιοφυσικών αντιδράσεων παρουσία ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων οξυγόνου). Η “Τεχνητή Φωτοσύνθεση, ΤΦ” (Artificial Photosynthesis, AP) βιομηχανικής κλίμακας ενδεχομένως προσφέρει την προοπτική να παρακαμφθούν αυτοί οι περιορισμοί, με σχεδιασμό βιοεμπνευσμένων τεχνολογιών μετατροπής ενέργειας προς ανθρώπινη χρήση^{3-5,11}.

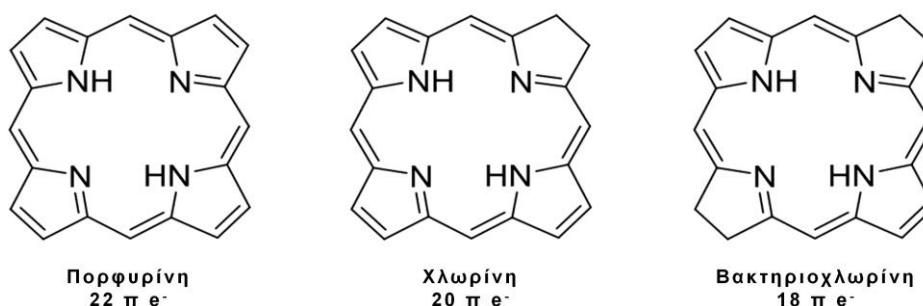
II.3.1.2. Χλωροφύλλες και χλωροφυλλίνες

II.3.1.2.1. Γενικά

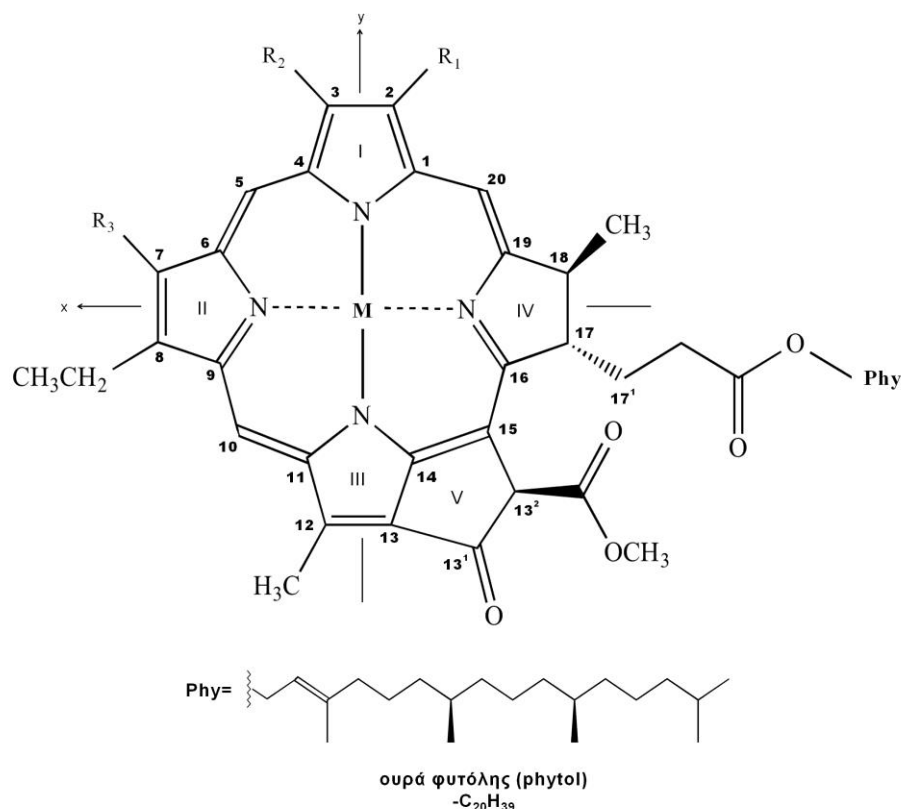
Ο όρος “χλωροφύλλη” (διεθνώς “chlorophyll” από τις ελληνικές λέξεις “χλωρός”/ “chloros” και “φύλλο”/“phyllon”, abbn. Chl) χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τους Pierre Joseph Pelletier και Joseph Bienaimé Caventou, προκειμένου να χαρακτηριστεί η πράσινη ουσία που μπορούσε να εξαχθεί από τα φύλλα των φυτών με τη βοήθεια αλκοολών. Το 1903, ο Ρώσος βοτανολόγος Tsvet διαχώρισε χρωματογραφικά αυτές τις χρωστικές σε χλωροφύλλη α (ChIα), χλωροφύλλη β (ChIβ) και μίγμα καροτενοειδών (Cars), ενώ το 1912 ο Willstätter απέδωσε το σωστό μοριακό τύπο στις ChIα και ChIβ ($C_{55}H_{70}MgN_4O_5$ και $C_{55}H_{70}MgN_4O_6$, αντίστοιχα). Αν πάνω από 50 τύποι ChI και BChI έχουν εντοπιστεί, μόνο αυτοί οι δύο είναι πραγματικά σημαντικοί στα ανώτερα φυτά. Στην πορεία των χρόνων πολλοί ερευνητές προχώρησαν σε απομόνωση, χαρακτηρισμό, αλλά και σύνθεση επιπλέον χλωροφυλλών (ChIγ1, ChIγ2, ChIδ κ.α.), ωστόσο, η λεπτομερής κατανόηση των δομών αυτών των μορίων ήταν κυρίως αποτέλεσμα των μελετών του Fischer και των συνεργατών του, οι οποίοι πρώτοι περιέγραψαν τη δομή του δακτυλίου πορφυρίνης, η ανηγμένη μορφή του οποίου εμπεριέχεται στα μόρια των (B)ChI (υδροπορφυρίνες).

Πιο συγκεκριμένα, οι ChIs είναι κυκλικές τετραπυρρόλες που φέρουν έναν χαρακτηριστικό ισοκυκλικό πενταμελή δακτύλιο, ο οποίος προέρχεται βιοσυνθετικά από την C-13 πλευρική αλυσίδα του προπιονικού οξέος της κοινής πρόδρομης ουσίας, πρωτοπορφυρίνης IX. Οι τετραπυρρόλες είναι πανταχού παρούσες στη φύση, καθώς η μοναδική τους δομή είναι απαραίτητη για μια σειρά από κρίσιμες βιολογικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της φωτοσύνθεσης και της αναπνοής. Οι πιο γνωστές είναι η αίμη και η ChI, που συχνά αναφέρονται ως «τα χρώματα της ζωής» καθώς είναι υπεύθυνες για το κόκκινο χρώμα του αίματος και το πράσινο χρώμα των φύλλων. Τέτοια τετραπυρρολικά μόρια αναφέρονται συχνά στο σύνολό τους ως πορφυρίνες, αν και αυστηρά ο χαρακτηρισμός πρέπει να αποδίδεται σε ενώσεις που διαθέτουν δακτύλιο πορφυρίνης στην οξειδωτική κατάσταση που απαντάται στην αίμη. Έτσι, η ChIα αποτελεί, ορθότερα, μία χλωρίνη (chlorine), αφού ένας εκ των δακτυλίων πυρρολίου διαθέτει έναν επιπλέον κορεσμένο δεσμό, είναι δηλαδή ανηγμένος. Οι αντίστοιχες δομές των δακτυλίων πορφυρίνης, χλωρίνης και βακτηριοχλωρίνης παρουσιάζονται στην **Εικόνα II.3.3**.

Όπως είναι εμφανές από την **Εικόνα II.3.4**, όπου δίνεται η μοριακή δομή διαφόρων χλωροφυλλών, πρόκειται για σύνθετα οργανικά μόρια με μακροκυκλική, ασύμμετρη και ακόρεστη δομή, η οποία εμπεριέχει δύο διακριτά μέρη: έναν υδρόφοβο μακρόκυκλο συντονισμένο με ένα κεντρικό ιόν $Mg(II)$ και μία υδρόφιλη αλυσίδα (“ουρά”) φυτόλης. Η χημεία των χλωροφυλλών διέπεται από τον αρωματικό χαρακτήρα του δακτυλίου της τετραπυρρόλης και οι μοναδικές βιολογικές τους λειτουργίες σχετίζονται τόσο με το εκτεταμένο π-σύστημα που διαθέτουν, όσο και με τη διαμορφωτική ευελιξία του μακρόκυκλου και των πλευρικών αλυσίδων.



Εικόνα II.3.3. Χημικές δομές διαφορετικών οικογενειών τετραπυρρολίου, που διακρίνονται από την κατάσταση οξείδωσης και τη δομή του μακρόκυκλου ^{8,21}.



Ένωση	M	R ₁	R ₂	R ₃
Chl α	Mg	CH ₃	CH=CH ₂	CH ₃
Pheo α	2H	CH ₃	CH=CH ₂	CH ₃
Chl β	Mg	CH ₃	CH=CH ₂	CHO
Pheo β	2H	CH ₃	CH=CH ₂	CHO
Chl d	Mg	CH ₃	CHO	CH ₃
Chl f	Mg	CHO	CH=CH ₂	CH ₃

Εικόνα II.3.4. Μοριακή δομή και η αρίθμηση των ανθράκων (κατά IUPAC) βασικών Chls και Pheos (σχηματίζονται από τις αντίστοιχες χλωροφύλλες Chls υπό την επίδραση οξέος) ^{1,8,22,23}.

Η διαφοροποίηση των Chls και BChls (που ονοματίζονται διεθνώς βάσει της σειράς ανακάλυψής τους με τα γράμματα α–f και α–g, αντίστοιχα) οφείλεται στις διαφορετικές πλευρικές αλυσίδες που συνδέονται με το δακτύλιο τετραπυρρόλης, στο μήκος και την υποκατάσταση της ουράς φυτόλης, αλλά και στο βαθμό κορεσμού του τετραπυρρολικού δακτυλίου. Ο δακτύλιος της χλωρίνης είναι ο βασικότερος, καθώς εμπεριέχεται στις Chls α, β και d των οξυγονικών οργανισμών, καθώς και στις BChls c, d και e των πράσινων ανοξυγονικών βακτηρίων. Η βακτηριοχλωρίνη συναντάται στις BChls α, β και g των ανοξυγονικών βακτηρίων και η πορφυρίνη στις Chls τύπου c ορισμένων φυκιών και προκαρυωτικών οργανισμών. Αυτές οι διαφορές στον κορεσμό του μακροκύκλου έχουν ριζικές συνέπειες στο φάσμα απορρόφησης των αντίστοιχων μορίων.

Παρότι η γενική δομή της Chlα προτάθηκε από τον Hans Fischer τη δεκαετία του 1940, οι σχετικές διαμορφώσεις των πλευρικών αλυσίδων χρειάστηκαν σχεδόν μια

δεκαετία για να διευκρινιστούν. Η Chlβ διαφέρει από τη Chla μόνο στην εισαγωγή μίας αλδεϋδομάδας (-CHO) έναντι της μεθυλομάδας στη θέση 3. Οι Chls περιέχουν γενικά ένα κεντρικό ιόν Mg(II), αλλά διαμεταλλικές (B)Chls (με Zn, Hg, Cd, Ni, Cu, La ή Pb), καθώς και ελεύθερες μετάλλων Pheo έχουν εντοπιστεί στη φύση. Τα βιομόρια της Chl είναι πολύ επιρρεπή σε αλλαγές, επειδή η χημική τους δομή είναι πλούσια σε διπλούς δεσμούς, οπότε συνθετικά παράγωγα που διαθέτουν π.χ. διαφορετικό κεντρικό μεταλλικό ιόν είναι εμπορικά διαθέσιμα.

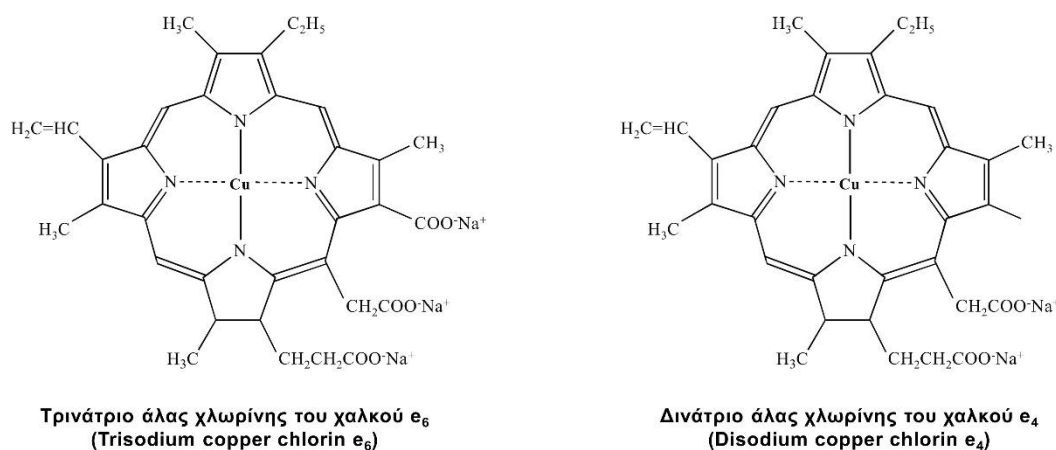
Μία τέτοια περίπτωση με ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποτελεί η ημισυνθετική χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου (sodium copper chlorophyllin, ChlCuNa ή, εν συντομία CCN), που μελετάται στην παρούσα διατριβή, στην οποία η χημική τροποποίηση και η αντικατάσταση του Mg^{2+} από Cu^{2+} οδηγεί σε μία υδατοδιαλυτή ένωση αυξημένης σταθερότητας που χρησιμοποιείται στην ιατρική και ως χρωστικός παράγοντας τροφίμων 1,6,8,21–26.

Στη βιβλιογραφία, ο όρος “Χλωροφυλλίνη” (Chlorophyllin, Chln) είναι ευρύς και χρησιμοποιείται (κάπως αδιάκριτα) για να περιγράψει ένα φάσμα στενά συγγενών υδατοδιαλυτών ενώσεων, το οποίο περιλαμβάνει τα καρβοξυλικά οξέα και τα άλατα αυτών (συνηθέστερα με νάτριο ή κάλιο) που λαμβάνονται έπειτα από χημική επεξεργασία εκχυλισμάτων Chls. Σχηματίζονται με αλκαλική υδρόλυση (σαπωνοποίηση) των εστερικών δεσμών των Chls με ταυτόχρονη διάρρηξη του ισοκυκλικού δακτυλίου (V) και απομάκρυνση της ομάδας φυτόλης, χωρίς αφαίρεση του μαγνησίου. Οι προκύπτουσες χλωρίνες είναι υδατοδιαλυτές και εμφανίζουν ελαφρώς υψηλότερη σταθερότητα σε σύγκριση με τις αρχικές, αλλά συνεχίζουν να είναι ευαίσθητες σε οξέα και υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ παρουσιάζουν μέτρια αντίσταση στο φως. Περαιτέρω επεξεργασία και αντικατάσταση του Mg^{2+} από Cu^{2+} χρησιμοποιώντας θειικό χαλκό σε όξινο περιβάλλον, οδηγεί σε σταθεροποίηση και σχηματισμό πράσινων συμπλόκων με αντοχή στο φως, στη θέρμανση, τα οξέα και τις βάσεις, που είναι διαλυτά σε νερό, μεθανόλη, αιθανόλη και ορισμένα έλαια. Τα χαρακτηριστικά αυτά τα καθιστούν καταλληλότερες επιλογές για πολλές εφαρμογές, σε σχέση με τις αρχικές Chls και Chlns του μαγνησίου. Άλλα δισθενή κατιόντα (π.χ. Fe^{2+} , Zn^{2+}) μπορούν, επίσης, να χρησιμοποιηθούν.

Ο χαλκός, ωστόσο, παραμένει η πιο δημοφιλής επιλογή, με χαρακτηριστικό εκπρόσωπο αυτής της κατηγορίας την χλωροφυλλίνη χαλκού νατρίου, η οποία διερευνάται στην παρούσα εργασία ως πρόσθετο για τον ηλεκτροχημικό σχηματισμό υβριδικών ημιαγωγών.

Σημειώνεται ότι η σύνθεση των παραγώγων αυτών για βιομηχανική χρήση γίνεται συνήθως από ακατέργαστα μίγματα Chla και β, Pheo και άλλων φυσικών χρωστικών (π.χ. Cars, στερόλες) που συνεκχυλίζονται από τις πρώτες ύλες, συνηθέστερα αφυδατωμένη μηδική (ή αλφάλφα), οπότε τα προϊόντα αποτελούν κι αυτά μίγματα μεγάλου αριθμού ενώσεων που ενδέχεται να εμπεριέχουν πολλά έγχρωμα συστατικά. Στο γεγονός αυτό συμβάλλουν και οι αντιδράσεις της χημικής σύνθεσης, που εμπλουτίζουν το μίγμα με ενώσεις όπως πορφυρίνες, μη υποκατεστημένες χλωρίνες, φαιοφορβίδια, ροδοχλωρίνες κ.ά. Ο διαχωρισμός και η ταυτοποίηση των συστατικών των μιγμάτων έχουν πραγματοποιηθεί με διάφορες τεχνικές, όπως χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC), φασματομετρία μάζας (MS) και υπέρυθη φασματοσκοπία (IR), υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), καθώς και η σύζευξη HPLC και φασματομετρίας μάζας (HPLC–MS) προκειμένου να προκύψουν ακριβέστερα αποτελέσματα. Τα υδατοδιαλυτά προϊόντα που διατίθενται στο εμπόριο ως άλατα του νατρίου ή του καλίου υποβάλλονται σε εκτεταμένη διαδικασία καθαρισμού, οπότε επιτυγχάνεται σχεδόν ολική απομάκρυνση ξένων χρωστικών. Τα κύρια συστατικά της εμπορικής ChlCuNa θεωρούνται το τρινάτριο

άλας της χλωρίνης του χαλκού e_6 (trisodium copper chlorin e_6 , $CuCl_e6$) και το δινάτριο άλας της χλωρίνης του χαλκού e_4 (disodium copper chlorin e_4 , $CuCl_e4$), οι οποίες παρουσιάζονται στην **Εικόνα II.3.5** ²⁷⁻³³. Η Sigma Aldrich, από την οποία έγινε η προμήθεια της συγκεκριμένης χρωστικής, της αποδίδει τον εμπειρικό τύπο $C_{34}H_{31}CuN_4Na_3O_6$ και τη δομή που αντιστοιχεί στο τρινάτριο άλας $CuCl_e6$ ³⁴.



Εικόνα II.3.5. Μοριακή δομή κύριων συστατικών εμπορικής χλωροφυλλίνης χαλκού νατρίου ^{30,32,34,35}.

II.3.1.2.2. Φωτοδιέγερση και φάσματα απορρόφησης

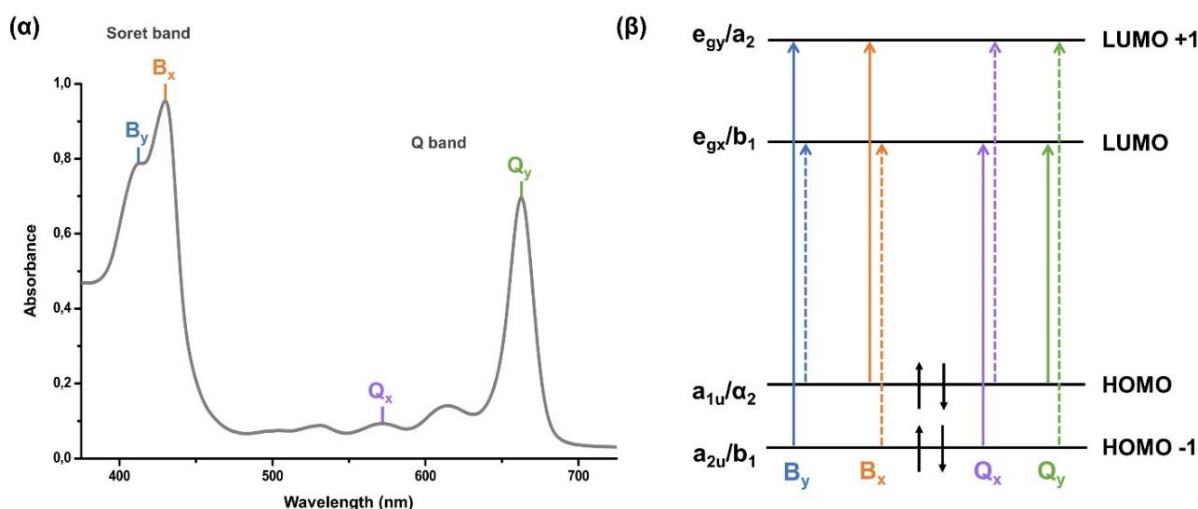
Οι (B)Chls και Chl_{ns}, ως αρωματικές τετραπυρρόλες, παρουσιάζουν τυπικά δύο κύριες ζώνες απορρόφησης στο UV/Vis, μία στην κυανή περιοχή του φάσματος (380-470 nm) και μία στην ερυθρά περιοχή (500-800 nm). Για την ερμηνεία αυτής της χαρακτηριστικής μορφής του φάσματος, η οποία απορρέει από τις $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις ενός ηλεκτρονίου μεταξύ των συνοριακών μοριακών τροχιακών, χρησιμοποιείται ικανοποιητικά το ημι-ποσοτικό μοντέλο τεσσάρων τροχιακών του Gouterman, που αποτελεί ένα μείγμα της θεωρίας του Hückel και της θεωρίας Αλληλεπίδρασης Διαμορφώσεων (Configuration Interaction, CI). Σύμφωνα με μία απλοποιημένη περιγραφή αυτού του μοντέλου, οι ζώνες απορρόφησης της ορατής και εγγύς-υπεριώδους περιοχής για ένα μονομερές μόριο (B)Chl σχετίζονται με τις διεγέρσεις από τα δύο υψηλότερα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (HOMO και HOMO-1), στα δύο χαμηλότερα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (LUMO και LUMO+1). Οι τέσσερις πιθανές μεταπτώσεις που προκύπτουν (HOMO-1 \rightarrow LUMO+1, HOMO-1 \rightarrow LUMO, HOMO \rightarrow LUMO+1, HOMO \rightarrow LUMO) είναι πολωμένες κατά μήκος των αξόνων x και y , οι οποίοι διέρχονται από τα αντιδιαμετρικά άτομα αζώτου των δακτυλίων II&IV και I&III, αντίστοιχα, όπως υποδεικνύονται στην **Εικόνα II.3.4**.

Οι σχετικές ενέργειες των συνοριακών τροχιακών εξαρτώνται από τη λεπτομερή δομή του κάθε τετραπυρρολικού μορίου. Οι απλές μεταλλοπορφυρίνες, οι οποίες, στα πλαίσια της παρούσας ανάλυσης, θεωρούνται ως τα “μητρικά” μόρια των (βακτηριο)χλωρινών και πορφυρινών αυτής της κατηγορίας [(B)Chls, Chl_{ns}], παρουσιάζουν (σχεδόν) τετραγωνική συμμετρία D_{4h} , την υψηλότερη δυνατή για ένα παράγωγο πορφυρίνης. Έτσι, στην περίπτωση αυτή, τα LUMO και LUMO+1 τροχιακά χαρακτηρίζονται ως e_{gx} και e_{gy} και είναι εκφυλισμένα, ενώ τα LUMO και LUMO+1, a_{1u} και a_{2u} , απέχουν ελάχιστα. Κατ’ επέκταση, οι αντίστοιχες μεταβάσεις ($a_{2u} \rightarrow e_{gy}$, $a_{2u} \rightarrow e_{gx}$, $a_{1u} \rightarrow e_{gy}$ και $a_{1u} \rightarrow e_{gx}$) είναι κατά ζεύγη εκφυλισμένες και δημιουργούν μία ζώνη χαμηλής ενέργειας, που χαρακτηρίζεται ζώνη Q (Q band, $S_0 \rightarrow S_1$) στην περιοχή 500-600 nm, και

μία ζώνη υψηλής ενέργειας, γνωστή ως ζώνη Soret ή ζώνη B (Soret band ή B band, $S_0 \rightarrow S_2$) στο όριο ορατού-υπεριώδους. Λεπτομερέστερα, παρατηρούνται οι ζώνες Q_{0-0} και B_{0-0} , συνοδευόμενες από μία δονητική πλευρική ζώνη Q_{0-1} και B_{0-1} , αντίστοιχα. Οι ζώνες B είναι επιτρεπόμενες και υψηλής έντασης, ενώ οι ζώνες Q είναι ασθενώς επιτρεπόμενες και ασθενέστερες. Οι περισσότερες συνθετικές μεταλλοπορφυρίνες είναι αυτού του τύπου και επομένως παρουσιάζουν περιορισμένη απορρόφηση στην ορατή φασματική περιοχή.

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες αυτών των μορίων καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τη συμμετρία του μακρόκυκλου, το βαθμό κορεσμού, την ύπαρξη κεντρικού μετάλλου, την υποκατάσταση κ.λπ. Έτσι, η αναγωγή του πυρρολίου και η ύπαρξη πλευρικών ομάδων στις (B)Chls μειώνουν τη μοριακή συμμετρία, συγκριτικά με τις απλές μεταλλοπορφυρίνες, αίροντας την ισοδυναμία των αξόνων x και y, άρα και τον εκφυλισμό των αντίστοιχων διεγέρσεων, οι οποίες ονοματίζονται Q_x , Q_y , B_x και B_y , ανάλογα με τον προσανατολισμό του μεταβατικού διπόλου. Οι χλωρίνες, είτε συμπλεγμένες με μέταλλο, είτε ως ελεύθερες βάσεις, διαθέτουν συμμετρία C_{2v} , ενώ οι βακτηριοχλωρίνες χαρακτηρίζονται ως D_{2h} σε οποιαδήποτε μορφή.

Όπως προαναφέρθηκε, οι σχετικές ενέργειες των συνοριακών μοριακών τροχιακών ενδέχεται να διαφέρουν από μόριο σε μόριο, αλλά στην περίπτωση των (βακτηριο)χλωρινών ακολουθούν κατά κανόνα τη σειρά που υποδεικνύεται στη **Εικόνα II.3.6**. Η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου στις δύο κατώτερες μονές (singlet) διεγερμένες καταστάσεις των (B)Chls και Chlns αντιστοιχεί στην ζώνη Q. Πιο συγκεκριμένα, η Q_y είναι αυτή που σχετίζεται με την χαμηλότερη διεγερμένη κατάσταση S_1 και η αντίστοιχη ισχυρή ζώνη απορρόφησης αφορά κυρίως στη μετάπτωση $HOMO \rightarrow LUMO$ ($a_{1u} \rightarrow e_{gx}$), αν και υπάρχει μικρή συμβολή από την $HOMO-1 \rightarrow LUMO+1$ ($a_{2u} \rightarrow e_{gy}$). Η ζώνη Q_x αντιστοιχεί κυρίως στη διέγερση $HOMO-1 \rightarrow LUMO$ ($a_{2u} \rightarrow e_{gx}$) με μικρότερη συμβολή της $HOMO \rightarrow LUMO+1$ ($a_{1u} \rightarrow e_{gy}$). Αναφορικά με τη ζώνη Soret, η ζώνη B_x αντιπροσωπεύει κυρίως την μετάπτωση $HOMO \rightarrow LUMO+1$ ($a_{1u} \rightarrow e_{gy}$) με συμβολή της $HOMO-1 \rightarrow LUMO$ ($a_{2u} \rightarrow e_{gx}$), ενώ η B_y την $HOMO-1 \rightarrow LUMO+1$ ($a_{2u} \rightarrow e_{gy}$) με μικρή συμβολή από την $HOMO \rightarrow LUMO$ ($a_{1u} \rightarrow e_{gx}$)^{8,36-40}. Σημειώνεται ότι, παρά την άρση στοιχείων συμμετρίας και εκφυλισμών, τα τροχιακά (βακτηριο)χλωρινών και σύνθετων πορφυρινών, μοιάζουν, τουλάχιστον ποιοτικά, με αυτά του μητρικού συστήματος πορφυρίνης. Κατ' επέκταση, στην



Εικόνα II.3.6. (α) Φάσμα απορρόφησης Chla σε ακετόνη, όπου γίνεται απόδοση των κύριων ζωνών σύμφωνα με το μοντέλο τεσσάρων τροχιακών του Gouterman. (β) Απλοποιημένη αναπαράσταση των ενεργειακών επιπέδων των συνοριακών μοριακών τροχιακών στις (B)Chls και των κύριων HOMO-LUMO διεγέρσεων. Τα τροχιακά χαρακτηρίζονται τόσο βάσει της ομάδας σημείου των χλωρινών (C_{2v}), όσο και της μητρικής πορφυρίνης (D_{4h}), για αναφορά. Οι κύριες συνεισφορές στις ζώνες απορρόφησης υποδεικνύονται με συμπαγή βέλη, ενώ οι δευτερεύουσες με διακεκομμένα^{8,21,36,37,39,41-43}.

βιβλιογραφία συνηθίζεται η διατήρηση των συμβολισμών που αντιστοιχούν στην ομάδα σημείου D_{4h} , ακόμα και όταν γίνεται αναφορά σε (B)Chls και συγγενικά μόρια με διαφορετική συμμετρία, για να υποδείξουν την, κατά προσέγγιση, πόλωση των μεμονωμένων μεταπτώσεων. Η λογική αυτή ακολουθείται στη σχηματική αναπαράσταση των προαναφερθέντων φασματοσκοπικών μεταβάσεων που δίνεται στην **Εικόνα II.3.6**. Περιλαμβάνεται, επίσης, το φάσμα απορρόφησης της Chla βάσει των δεδομένων που ελήφθησαν στα πλαίσια της διατριβής, ώστε να γίνει απόδοση των κορυφών στις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές μεταβάσεις, δεδομένου ότι η μορφή του παρουσιάζει πλήρη συμφωνία με τη βιβλιογραφία^{1,22,41,44}.

Ο περιορισμός της συμμετρίας του συστήματος στις (B)Chls καθιστά τις ορατές ζώνες λιγότερο απαγορευμένες και τις εντάσεις των ζωνών Q και B συγκρίσιμες, αυξάνοντας τη συλλογή φωτός στην περιοχή του ορατού και εγγύς υπερύθρου. Η άρση του εκφυλισμού αποσταθεροποιεί τα MOs και συνεπάγεται αύξηση του διακένου HOMO-LUMO, οπότε παρατηρείται μία “ερυθρή” μετατόπιση (“red” shift) της ζώνης Q (650-680 nm για χλωρίνες ή ακόμη και 750-800 nm για βακτηριοχλωρίνες) και μία “κυανή” μετατόπιση (“blue” shift) της ζώνης B, σε σχέση με τις συμμετρικές μεταλλοπορφυρίνες. Πρέπει να σημειωθεί ότι στις χλωρίνες, όπως η Chla, οι ζώνες B_x , B_y εξακολουθούν να επικαλύπτονται σε μεγάλο βαθμό, αλλά ο διαχωρισμός είναι, ως επί το πλείστον, σαφής στις βακτηριοχλωρίνες, έτσι ώστε οι τελευταίες να παρουσιάζουν όλες τις ζώνες που είχε προβλέψει ο Gouterman^{1,8,21}.

Τα φωτο-διεγερμένα μόρια (B)Chls στη χαμηλότερη διεγερμένη κατάσταση έχουν διάρκεια ζωής ορισμένα ns και μπορούν να επιστρέψουν στη βασική κατάσταση με εκπομπή φθορισμού, χωρίς να αποκλείονται άλλοι μηχανισμοί, όπως η μεταφορά ενέργειας συντονισμού ή η συμμετοχή σε φωτοχημικές διαδικασίες (π.χ. αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων). Είναι, ωστόσο, ευρέως αποδεκτό ότι μετά τη διέγερση στη χαμηλότερη μονή διεγερμένη κατάσταση Q_y , μια αποτελεσματική διαδικασία διασυστημικής διασταύρωσης (Intersystem Crossing, IC), που ανταγωνίζεται την ακτινοβολούσα και τη μη ακτινοβολούσα απόδιέγερση, μπορεί να οδηγήσει στην χαμηλότερης ενέργειας τριπλή διεγερμένη κατάσταση (T_1). Η κατάσταση αυτή διαδραματίζει σημαντικό βιολογικό ρόλο, δεδομένου ότι μέσω αυτής η Chla διαχέει με ασφάλεια την περίσσεια της φωτεινής ενέργειας σε Cars στα φωτοσυνθετικά συστήματα των ανώτερων φυτών, προκειμένου να αποφευχθεί η παραγωγή επιβλαβών ριζών οξυγόνου. Οι ανώτερες διεγερμένες καταστάσεις συνήθως χαλαρώνουν γρήγορα στη χαμηλότερη διεγερμένη με εσωτερική μετατροπή, προτού φθορίσουν ή υποστούν διασυστημική διασταύρωση σε τριπλή κατάσταση^{42,43}.

*Είναι γεγονός ότι μικρές διαφορές στις δομές των (B)Chls προκαλούν εμφανείς διαφοροποιήσεις στα φάσματα απορρόφησης τους, αφού τα μήκη κύματος των μέγιστων απορρόφησης και οι σχετικές εντάσεις των ζωνών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση και τη θέση των υποκαταστατών στον μακρόκυκλο. Για το λόγο αυτό η φασματοσκοπία απορρόφησης είναι η απλούστερη, πιο χρήσιμη και ευρέως χρησιμοποιούμενη αναλυτική τεχνική για τον χαρακτηρισμό (B)Chls και (B)Pheos και αξιοποιείται στα πλαίσια της διατριβής για την ταυτοποίηση Chla και Chlb, κατά την απομόνωσή τους από σπανάκι (βλ. **υποκεφάλαιο II.3.2**). Τα μέγιστα απορρόφησης για επιλεγμένες (B)Chls και Chlns σε διαφορετικούς οργανικούς διαλύτες παρατίθενται στον **Πίνακα II.3.1**.*

Πίνακας II.3.1. Θέσεις κορυφών απορρόφησης ενδεικτικών (B)Chls και Chl_{ns}. Με έντονη γραφή υποδεικνύονται οι υψηλότερης έντασης (κύριες) κορυφές. Ace: ακετόνη, DEE: διαιθυλαιθέρας, DME: διμεθυλαιθέρας, MTBE: μεθυλ τριτ-βουτυλαιθέρας. EtOH: αιθανόλη, MeOH: μεθανόλη.

Ένωση	Ζώνη Soret (nm)		Ζώνη Q (nm)			Διαλύτης	Πηγή	
Chla	410.7	430.3	534.1	580.3	616.5	662.1	Ace	44
		430				662	Ace	8
		430.6				662.2	Ace	1
		430.6				662.4	DEE	1
Chlb	412	431			617	663	Ace:H ₂ O 90:10	45
		456.9			596.7	645.5	Ace:H ₂ O 90:10	44
		457				646	90% Ace	8
		458.7				646.0	Ace	1
Chld		458				646	Ace:H ₂ O 90:10	45
	394.3	451.7				691.4	Ace	1
	390.3	445.3				685.8	DEE	1
Chlf	398.2	442.0				701.0	Ace	1
BChla	357	391		573		772	DME	8
BChlb	368	408		578		794	DME	8
	368	407		582		795	Ace	8
Pheoa		409.5	534.7	559.5	608.9	665.5	Ace	44
		408.9				665.4	Ace	1
		410	535		607	665	Ace:H ₂ O 90:10	45
Pheob		434.5	527.7		599.9	653.5	Ace	44
		434.4				653.3	Ace	1
CuCle₆		408				632	MeOH:Ace 60:40	28
		408				635	MTBE:MeOH 90:10	30
		409				632	H ₂ O	46
		404				626	MeOH	46
		405				629	EtOH	46
CuCle₄		408				632	MeOH:Ace 60:40	28
		406				627	MTBE:MeOH 90:10	30
CuChla		422				652	MeOH:Ace 60:40	28
CuChlb		444				633	MeOH:Ace 60:40	28

Αναφορικά με την Chla και Chlb, η οποίες ενδιαφέρουν ιδιαίτερα εδώ, στο φάσμα της Chlb παρατηρείται “κυανή” μετατόπιση της ζώνης Q και “ερυθρή” μετατόπιση της Soret, συγκριτικά με την Chla, ως εγγενές αποτέλεσμα της αντικατάστασης μιας μεθυλομάδας (δότης) στη θέση 7 από μια φορμυλομάδα (δέκτης). Παρατηρείται, επίσης, σαφής μείωση της έντασης της κορυφής Q_y. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί στις διαφορετικές πράσινες αποχρώσεις των δύο χρωστικών, που είναι βαθύ μπλε-πράσινο για τη Chla και κιτρινοπράσινο για τη Chlb. Με τον τρόπο αυτό η Chlb μειώνει το λεγόμενο “πράσινο χάσμα” (“green gap”), δηλαδή το κενό απορρόφησης στη φασματική περιοχή από τα 500 ως τα 600 nm των φωτοσυνθετικών οργανισμών που βασίζονται στη Chla. Αντίστοιχες διαφοροποιήσεις παρατηρούνται και σε άλλα ήδη χλωροφυλλών με το γενικό συμπέρασμα ότι υποκατάσταση από ομάδα δέκτη ηλεκτρονίων στον δακτύλιο II προκαλεί “κυανή” μετατόπιση και μείωση της έντασης της ζώνης Q_y, ενώ η ίδια αντικατάσταση στον δακτύλιο I οδηγεί στο αντίθετο, δηλαδή σε “ερυθρή” μετατόπιση και αύξηση της έντασης της ζώνης Q_y. Επιπλέον, φαίνεται ότι η υποκατάσταση στον δακτύλιο I από την ομάδα που έλκει ηλεκτρόνια προκαλεί διαχωρισμό της ζώνης Soret. Τέλος, οι ελεύθερες βάσεις (B)Pheo

παρουσιάζουν χαρακτηριστική “ερυθρή” μετατόπιση της ζώνης Soret που τις διακρίνει από τις αντίστοιχες (B)Chls, ενώ η αφαίρεση του κεντρικού Mg μειώνει περαιτέρω τη μοριακή συμμετρία, αυξάνοντας τις ενέργειες των μεταβάσεων και τις αναλογίες των ζωνών Soret/Q_y. Σημειώνεται ότι τα φάσματα των (B)Chls μπορεί να παρουσιάζουν ώμους στις κύριες κορυφές ή επιπλέον ζώνες απορρόφησης σε υψηλότερες ενέργειες που να αποδίδονται σε δονητικές μεταπτώσεις ή άλλα φαινόμενα, καθώς και η έντονη εξάρτηση της ζώνης Soret από τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη. *In vivo*, τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού των (B)Chls είναι διαφορετικά, αφού τα μόρια αυτά είναι συμπλεγμένα με πρωτεΐνες μέσα στις φωτοσυνθετικές βιομεμβράνες. “Ερυθρές” μετατοπίσεις παρατηρούνται συνήθως σε *in vitro* συστήματα Chla, όπως λεπτά υμένια, μονοστιβάδες και διαλύματα κολλοειδούς διασποράς, που συχνά χρησιμοποιούνται ως μοντέλα για σύστημα *in vivo*^{6-8,40,47}.

II.3.1.2.3. Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες

Οι (B)Chls είναι οξειδοενεργές χρωστικές και η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά, ιδιαίτερα της Chla, έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές, τόσο σε διάλυμα, όσο και επί μεταλλικού ηλεκτροδίου⁴⁸⁻⁵⁰. Όταν τα μόρια αυτά συνδέονται με πρωτεΐνες, όπως συμβαίνει στα φωτοσυνθετικά κέντρα αντίδρασης, τα δυναμικά οξειδοαναγωγής τους μετατοπίζονται σε θετικότερες τιμές σε σχέση με αυτές που καταγράφονται για τις μονομερείς ενώσεις *in vitro*. Έτσι, τα συμπλέγματα της Chla αποτελούν τα πιο οξειδωτικά οξειδοαναγωγικά συστήματα στα ζωντανά κύτταρα και πληρούν τις ενεργειακές απαιτήσεις της διάσπασης του νερού^{51,52}. Πιο συγκεκριμένα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής για το ζεύγος P700/P700+ *in vivo* είναι περίπου +450 mV vs. SHE, ενώ για το ζεύγος Chla/Chla+ *in vitro* είναι περίπου +800 mV vs. SHE (από +0.76 V έως +0.94 V vs. SHE, ανάλογα με το περιβάλλον), υποδεικνύοντας ότι η αναγωγική ισχύς του P700 ενισχύεται περισσότερο από 300 mV⁵³.

Η ηλεκτροχημική μελέτη των μονομερών χλωροφυλλών σε οργανικούς διαλύτες, τόσο μέσω κυκλικής βολταμμετρίας (Cyclic Voltammetry, CV), όσο και μέσω βολταμμετρίας τετραγωνικού κύματος (Square Wave Voltammetry, SWV) υποδεικνύει, στις περισσότερες περιπτώσεις, τέσσερις αναστρέψιμες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ενός ηλεκτρονίου: την πρώτη αναγωγή Chl/Chl^{•-} σε δυναμικό E_{red}^1 , την δεύτερη αναγωγή Chl^{•-}/Chl²⁻ σε δυναμικό E_{red}^2 , καθώς και τις οξειδώσεις Chl/Chl⁺ και Chl^{•+}/Chl²⁺ σε δυναμικά E_{ox}^1 και E_{ox}^2 , αντίστοιχα⁵³, με τη μεταφορά ηλεκτρονίων να γίνεται προς τον τετραπυρολικό δακτύλιο και όχι το κεντρικό μεταλλικό άτομο του μορίου^{48,54}. Ο Πίνακας II.3.2 περιλαμβάνει βιβλιογραφικά δεδομένα για τα δυναμικά οξειδοαναγωγής βασικών Chls και Pheos.}}

Οι τιμές των δυναμικών οξειδοαναγωγής των τετραπυρολικών συστημάτων είναι επιρρεπείς σε διαφοροποιήσεις, καθώς εξαρτώνται από τη φύση των υποκαταστατών του μακρόκυκλου, το κεντρικό μεταλλικό άτομο και τη χημική δομή του κεντρικού αρωματικού δακτυλίου (πιθανή ύπαρξη ετεροατόμων στις θέσεις του δακτυλίου). Κατά κανόνα, η υποκατάσταση από ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων, μειώνει την ηλεκτρονική πυκνότητα στο π-σύστημα της χλωρίνης, καθιστώντας το μόριο λιγότερο οξειδωσιμο και προκαλώντας αύξηση των δυναμικών οξειδωσης και αναγωγής, ενώ, αντιστρόφως, η ύπαρξη υποκαταστατών που αποτελούν δότες ηλεκτρονίων οδηγεί σε μείωση αυτών των δυναμικών. Επί παραδείγματι, η αντικατάσταση του μεθυλίου (←CH₃) της θέσης C7 ή του αιθενυλίου της θέσης C3 (←CH=CH₂) στα μόρια τύπου α (π.χ. Chla) από φορμύλιο (→CHO), προς μόρια τύπου β (π.χ. Chlb) ή μόρια τύπου d (π.χ. Chld), αντίστοιχα (βλ. **Εικόνα II.3.4**), έχει ως αποτέλεσμα θετικότερα δυναμικά E_{red} και E_{ox}, ώστε, εν γένει, να ισχύει η σειρά Chlsβ, d>Chla, Pheoβ, d>Pheoa κ.λπ.

Πίνακας II.3.2. Δυναμικά οξειδοαναγωγής ενδεικτικών ChIs και Pheos. ACN: Ακετονιτρίλιο, DMF: Διμέθυλοφορμαμίδιο, THF: Τετραϋδροφουράνιο, BCN: Βουτυρονιτρίλιο, DCM: Διχλωρομεθάνιο, DFT: Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (Density Functional Theory), CV: Κυκλική Βολταμμετρία (Cyclic Voltammetry), SWV: Βολταμμετρία Τετραγωνικού Κύματος (Square Wave Voltammetry).

Ένωση	E_{ox}^1 (eV)	E_{ox}^2 (eV)	E_{red}^1 (eV)	E_{red}^2 (eV)	$\Delta E =$ $E_{ox}^1 - E_{red}^1$	Διαλύτης	RE	Μέθοδος	Πηγή
ChIa	0.81	1.04	-1.12	-1.46	1.93	ACN	SHE	CV/SWV	55
	0.86	1.04	-0.88	-1.32	1.74	DMF	SHE	CV/SWV	55
	0.60	0.84	-1.12	-1.56	1.72	DMF	SCE	CV	56
	0.62	0.86	-1.20	-1.64	1.82	BCN	SCE	CV	56
	0.81	1.07	-1.20	-1.59	2.01	THF	SCE	CV	56
	0.27	-	-1.45	-	1.72	ACN	SHE	DFT	57
	0.37	-	-1.58	-	1.95	DCM	SHE	DFT	57
	0.59	0.80	-1.14	-1.61	1.73	DMF	SCE	CV	54
	0.81	1.04	-1.12	-1.46	1.93	ACN	SHE	SWV	58
	0.83	1.04	-0.90	-1.37	1.73	DMF	SHE	CV	1
ChIβ	0.94	1.15	-1.02	-1.41	1.96	ACN	SHE	CV/SWV	55
	0.96	1.11	-0.83	-1.25	1.79	DMF	SHE	CV/SWV	55
	0.41	-	-1.22	-	1.63	ACN	SHE	DFT	57
	0.53	-	-1.34	-	1.87	DCM	SHE	DFT	57
	0.94	1.15	-1.02	-1.41	1.96	ACN	SHE	SWV	58
	0.81	1.04	-1.11	-1.45	1.92	ACN	SHE	SWV	1
ChId	0.88	1.09	-0.91	-1.27	1.79	ACN	SHE	CV/SWV	1,55,58
	0.92	1.05	-0.70	-1.10	1.62	DMF	SHE	CV/SWV	55
ChIf	0.92	1.13	-0.75	-1.12	1.67	ACN	SHE	SWV	1,58
Pheoα	1.14	1.49	-0.75	-1.00	1.89	ACN	SHE	CV/SWV	1,55,58
	1.23	1.36	-0.66	-0.99	1.89	DMF	SHE	CV/SWV	55
	0.98	1.30	-0.87	-1.2	1.85	DMF	SCE	CV	56
	1.04	1.36	-0.94	-1.23	1.98	BCN	SCE	CV	56
	1.13	1.46	-0.97	-1.25	2.10	THF	SCE	CV	56
	0.38	-	-1.34	-	1.72	ACN	SHE	DFT	57
	0.46	-	-1.49	-	1.95	DCM	SHE	DFT	57
	1.25	1.58	-0.64	-1.05	1.89	ACN	SHE	CV/SWV	1,55,58
Pheoβ	0.53	-	-1.10	-	1.63	ACN	SHE	DFT	57
	0.65	-	-1.26	-	1.95	DCM	SHE	DFT	57
Pheoδ	1.21	1.50	-0.63	-0.87	1.84	ACN	SHE	CV/SWV	1,55,58

Ανάλογες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν για διάφορες υποπεριπτώσεις του Πίνακα II.3.2, όπως π.χ. ότι η υποκατάσταση του $\leftarrow\text{CH}_3$ της θέσης C2 της ChIa από $\rightarrow\text{CHO}$ προς ChIf οδηγεί σε μεταβολή του E_{ox}^1 κατά τη σειρά ChIf>ChIa κ.ά., παρότι παρατηρούνται και εξαιρέσεις, σχετιζόμενες κυρίως με τα δυναμικά αναγωγής. Το μέγεθος των μεταβολών στα δυναμικά οξειδοαναγωγής λόγω φαινομένου υποκαταστάτη ποικίλλει από 0.01 έως 0.3 V και εξαρτάται από την επαγωγική επίδραση της κάθε ομάδας, π.χ. το E_{ox}^1 μεταβάλλεται κατά τη σειρά ChIsβ, f>ChId, λόγω της μεγαλύτερης τάσης του μεθυλίου να έλκει ηλεκτρόνια συγκριτικά με το αιθενύλιο. Τέλος, τα δυναμικά οξειδοαναγωγής αυτών των ενώσεων παρουσιάζουν μία συστηματική μετατόπιση σε θετικότερες τιμές με αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας του κεντρικού μετάλλου (π.χ. Mg<Zn<Cu<Pd), λόγω της

επαγόμενης μείωσης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στον μακρόκυκλο. Βάσει της ίδιας λογικής, η πλήρης απουσία κεντρικού μετάλλου στις Rheos τις καθιστά πιο δύσκολο να οξειδωθούν από τις αντίστοιχες Chls, οδηγώντας σε θετικότερα δυναμικά οξειδοαναγωγής ($\sim 0.1V$)^{1,55,57}.

Η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των Chls και Rheos σχετίζεται με τα ενεργειακά επίπεδα των μοριακών τροχιακών τους και πιο συγκεκριμένα το δυναμικό E_{ox}^1 συνδέεται στενά με το HOMO τροχιακό και το δυναμικό E_{red}^1 με το LUMO τροχιακό. Η σειρά των ενεργειακών επιπέδων HOMO συνάδει με τις τιμές για το E_{ox}^1 , ενώ η συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων LUMO και των τιμών του E_{red}^1 είναι λιγότερο άμεση. Η κύρια διαφορά δυναμικού $\Delta E = E_{ox}^1 - E_{red}^1$ μπορεί να ληφθεί ως δείκτης για την ενέργεια διέγερσης Q_y και παρουσιάζει καλή συσχέτιση με τα μήκη κύματος της αντίστοιχης κορυφής (βλ. **Πίνακα II.3.1**)^{1,58}.

II.3.1.3. Καροτενοειδή

II.3.1.3.1. Γενικά

Ο γενικός όρος “καροτενοειδή” χρησιμοποιείται για να υποδείξει μία μεγάλη ποικιλία μη-αζωτούχων βιοχρωμικών που συναντώνται ευρέως στα έμβια όντα. Αποτελούν μία από τις “παλαιότερες” ομάδες χημικών μορίων, με την απαρχή τους να χρονολογείται πριν από περίπου 3 δισεκατομμύρια χρόνια, οπότε πρωτοεμφανίστηκαν στα αρχαία βακτήρια ως λιπίδια ενίσχυσης των κυτταρικών τους μεμβρανών. Κατά τη διάρκεια της εξέλιξης αναπτύχθηκαν ώστε να εξυπηρετήσουν πολλούς διαφορετικούς ρόλους και διεργασίες στους ζώντες οργανισμούς, πιθανότατα, αρχικά, ως φωτοσυνθετικές και φωτοπροστατευτικές χρωστικές και αργότερα ως πηγή χρώματος, αρώματος και γεύσης⁵⁹.

Σήμερα είναι γνωστό ότι τα Cars είναι μόρια απαραίτητα για την ύπαρξη της ζωής, αποτελούν τη δεύτερη κατά σειρά αφθονότερη κατηγορία χρωστικών ενώσεων στη φύση μετά τις Chls και συναντώνται σε φωτοσυνθετικά βακτήρια, ορισμένα είδη αρχαίων και μυκήτων, φύκια, φυτά και ζώα. Ήταν, ωστόσο, μόλις πριν από 200 χρόνια που αναγνωρίστηκε ότι διάφορα χαρακτηριστικά χρώματα φυτών οφείλονται στην παρουσία κίτρινων, λιποδιαλυτών ουσιών (λιποχρώματα ή χρωμολιποειδή) που μπορούσαν να εκχυλιστούν με οργανικούς διαλύτες. Έτσι, στις αρχές του 19ου αιώνα, Cars εντοπίστηκαν στην πάπρικα (πηγή καψανθίνης κ.ά., Braconnot 1817), στο σαφράν (πηγή “κροκίνης”, εστέρα του αποκαροτενοϊκού οξέος κροκετίνη, Aschoff 1818) και στους σπόρους του τροπικού δέντρου *Bixa orellana* (πηγή εκχυλίσματος annatto που αποτελείται κατά βάση από το αποκαροτενοειδές μπιξίνη, Boussingault 1825). Αργότερα, το 1823, η έρευνα του Goebel στο καβούρι (*Brachyura*) πρότεινε για πρώτη φορά την παρουσία αυτών των ισοπρενοειδών σε ζώα, ενώ το 1831 ο Wackenroder απομόνωσε από καρότα (*Daucus carota* L.) και περιέγραψε για πρώτη φορά το β-καροτένιο (“καροτίνη”, β-Crt), ως δομή C40. Λίγο αργότερα, το 1837, ο Berzelius εισήγαγε τον όρο “ξανθοφύλλη”, λόγω της παρουσίας Cars (λουτεΐνης) στα φθινοπωρινά φύλλα και ακολούθησαν, απομονώσεις λουτεΐνης (Lut) από κρόκο αυγού, λυκοπένιου (Lyc) από *Tamus communis*, ντομάτα και καρπούζι κ.ά.⁶⁰⁻⁶²

Ορόσημο στην ιστορία των Cars αποτελεί ο χρωματογραφικός διαχωρισμός καροτένιων, ξανθοφυλλών και χλωροφυλλών των πράσινων φύλλων το 1906 από τον Ρώσο βοτανολόγο Tswett, καθώς και η διευκρίνιση των δομών του β-Crt και του Lyc από τους Karrer και Khun στη δεκαετία του 1930, την λεγόμενη «Χρυσή Εποχή» της χημείας των Cars. Οι τελευταίοι ανακάλυψαν ότι το β-Crt ήταν ο πρόδρομος της βιταμίνης A και για το έργο τους κέρδισαν βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1937 και το 1938. Οι δομές της λουτεΐνης, της ζεαξανθίνης (Zea) και της ασταξανθίνης (Ast) αποκαλύφθηκαν, επίσης, από τις ομάδες τους. Οι παραπάνω εργασίες ήταν χρονοβόρες και απαιτούσαν μεγάλο όγκο

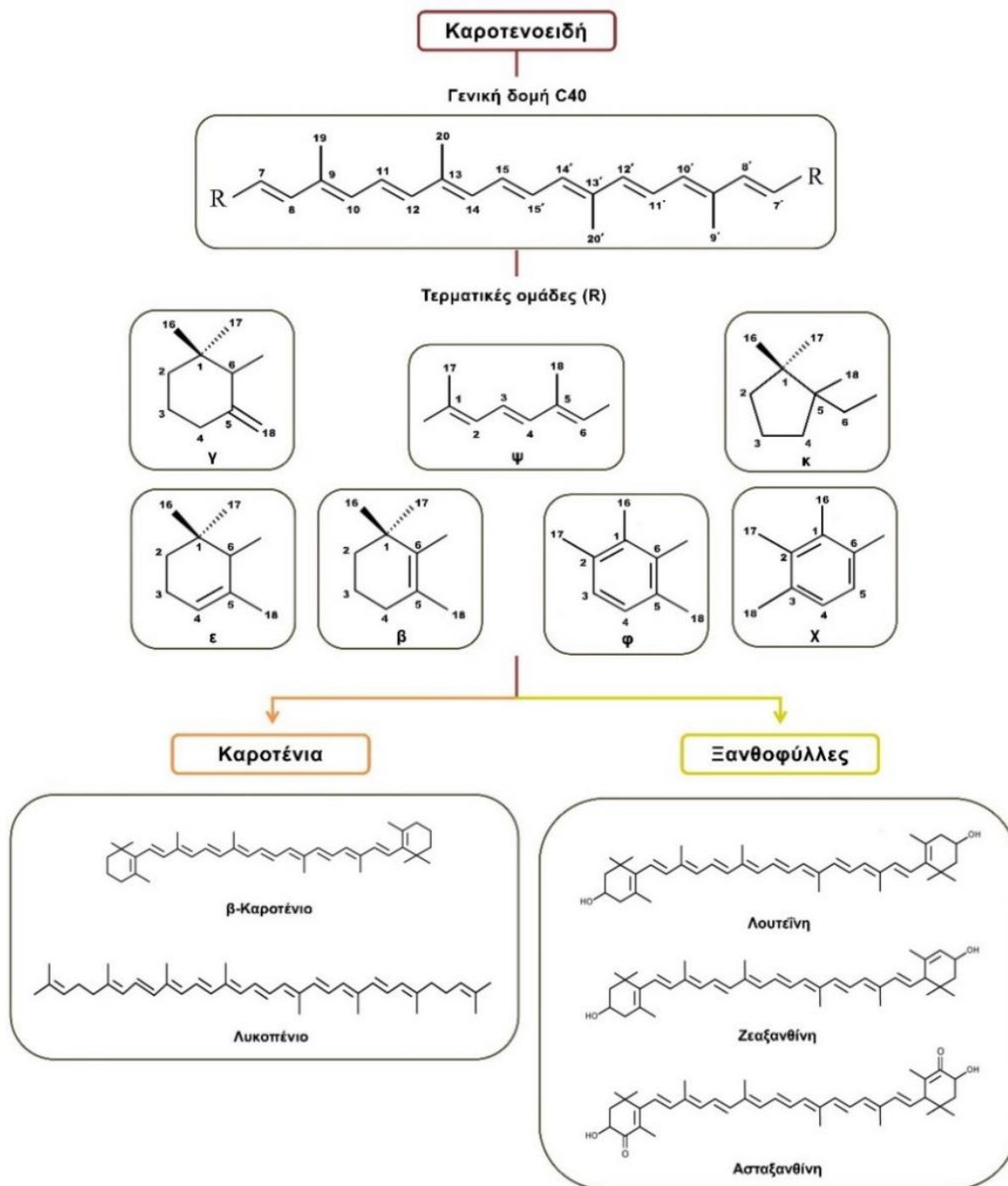
δειγμάτων και πρώτων υλών. Ενδεικτικά, καταγράφεται η χρήση 600 kg καρότων για την παραγωγή 20 g κρυσταλλικού Crt, 100 kg αποξηραμένων φύλλων τσουκνίδας για τη λήψη 3 g καροτένιου και 12 g κρυσταλλικής Lut, 135 kg φρέσκων ντοματών για να δοθούν 2.7 g Lyc και 6000 κρόκων αυγών για να παραχθούν 4 g ακατέργαστης Lut. Στη συνέχεια, ωστόσο, με την εισαγωγή σύγχρονων αναλυτικών οργάνων και τεχνικών (NMR, MS, HPLC κ.λπ.) πραγματοποιήθηκε μεγάλη πρόοδος στη χημεία των Cars και κατέστη δυνατή η ανίχνευση και ο προσδιορισμός της δομής πολλών νέων μορίων, που πρακτικά συνεχίζεται αδιάκοπα μέχρι σήμερα. Έως το 2021, συνολικά 1183 Cars έχουν απομονωθεί από περίπου 700 οργανισμούς⁵⁹⁻⁶².

Από χημική άποψη, πρόκειται για τετρατερπένια, δηλαδή για ισοπρενοειδή πολυένια, συνηθέστερα με σκελετό 40 ατόμων άνθρακα (C₄₀), που σχηματίζονται από την ένωση οκτώ μονάδων ισοπρενίου [CH₂=C(CH₃)CH=CH₂]. Οι μονάδες αυτές συνδέονται με τέτοιο τρόπο ώστε η διάταξή τους να αντιστρέφεται στο κέντρο του μορίου (από head-to-tail σε tail-to-tail) και οι δύο κεντρικές μεθυλομάδες C(20) και C(21') να χωρίζονται από 6 άτομα άνθρακα, ενώ οι υπόλοιπες (μη-τερματικές) μεθυλομάδες από 5 άτομα άνθρακα²². Έτσι, η γενική τους δομή είναι συμμετρική και αποτελείται από μια αλυσίδα πολυενίου με εννέα συζυγιακούς διπλούς δεσμούς και μια τερματική ομάδα (ψ, β, γ, ε, φ, χ ή κ) και στα δύο άκρα της, όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα II.3.7**.

Σημειώνεται ότι, παρότι έχουν ταυτοποιηθεί C₂₅, C₃₀, C₄₅ και C₅₀ Cars (με πέντε, έξι, εννιά και δέκα ισοπρενοειδείς μονάδες, αντίστοιχα), τα C₄₀ Cars είναι τα πιο μελετημένα και συχνά απαντώμενα στη φύση, καταμετρώντας 1093 διαφορετικά μόρια από τα συνολικά Cars που έχουν αναφερθεί⁵⁹. Περίπου 40 είδη ανώτερων Cars (με περισσότερα από 40 άτομα άνθρακα) υπάρχουν σε αρχαία βακτήρια, ενώ προσεγγιστικά 120 αποκαροτενοειδή (Cars με λιγότερα από 40 άτομα άνθρακα) έχουν εντοπιστεί σε ορισμένα είδη φυτών και ζώων, ως προϊόντα αποδόμησης των Cars C₄₀^{59,60}. Το Lyc, το β-Crt και η Zea είναι οι πρόδρομοι των κύριων αποκαροτενοειδών που έχουν περιγραφεί μέχρι σήμερα, τα οποία περιλαμβάνουν τη μπιζίνη, την κροκετίνη, το ασπισικό οξύ, τη στριγκολακτόνη και τη μυκορραδικίνη. Η βιταμίνη A θεωρείται επίσης παράδειγμα αποκαροτενοειδούς, επειδή είναι το προϊόν της συμμετρικής οξειδωτικής διάσπασης του β-Crt (προβιταμίνη A). Τα αποκαροτενοειδή παρουσιάζουν σημαντικές βιολογικές λειτουργίες^{60,61}.

Τα Cars μπορούν να έχουν αποκλειστικά ανοιχτές αλυσίδες (αλειφατικά/άκυκλα) ή να περιλαμβάνουν κλειστές δομές (κυκλικά/αλικυκλικά). Τα κυκλικά Cars μπορεί να είναι μόνο- ή δι-κυκλικά. Τυπικά, ως κοινή πρόδρομη ένωση όλων των Cars μπορεί να θεωρηθεί το ψ,ψ-καροτένιο (Lyc, C₄₀H₅₆), από το οποίο με υδρογόνωση, αφυδρογόνωση, κυκλοποίηση, οξειδωση ή συνδυασμό αυτών των διεργασιών γεννιέται μία μεγάλη οικογένεια μορίων. Τα πιο σημαντικά Cars με τερματικές ομάδες ψ-, β-, γ- και ε- είναι το λυκοπένιο, το β,β-καροτένιο (συνηθίζεται να αναφέρεται στην βιβλιογραφία απλά ως β-καροτένιο), το γ,γ-καροτένιο και το ε,ε-καροτένιο, αντίστοιχα. Τέλος, τα Cars χωρίζονται σε δύο υποομάδες, τα καροτένια (carotenes, Crt), οι οποίοι είναι καθαροί υδρογονάνθρακες και τις ξανθοφύλλες (xanthophylls, Xanth), που αποτελούν οξυγονωμένα παράγωγά τους.

Οι ξανθοφύλλες ενδέχεται να περιέχουν πολλές λειτουργικές ομάδες, όπως εποξειδικές ομάδες (π.χ. βιοξανθίνη -Vio-, νεοξανθίνη -Neo-, φουκοξανθίνη), υδροξυλομάδες (π.χ. Lut, Zea), κετονομάδες (Ast, κανθαξανθίνη -Can-) και μεθοξυ ομάδες (σπιριλλοξανθίνη) και κατ' επέκταση οι δομές τους παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ποικιλομορφία^{59,61}. Ορισμένες ξανθοφύλλες συναντώνται στη φύση ως εστέρες λιπαρών οξέων, γλυκοζίτες, θειικά άλατα και σύμπλοκα πρωτεϊνών. Περίπου 800 είδη ξανθοφύλλων έχουν αναφερθεί μέχρι το 2018⁶⁰. Εκτός από την ονομασία τους κατά IUPAC, η οποία είναι κατά βάση μακροσκελής και δύσχρηστη [π.χ. για το β-καροτένιο: 1,1'-[(1E,3E,5E,7E,9E,11E,13E,15E,17E)-3,7,12,16-τετραμεθυλοοκταδεκα 1,3,5,7,9,11,13,15,17-εννεαενο-1,18-διυλ]ιδις (2,6,6-τριμεθυλοκυκλοεξένιο)], τα Cars συνηθίζεται να



Εικόνα II.3.7. Βασική δομή C40 καροτενοειδών, τερματικών ομάδων και τυπικών παραδειγμάτων καροτένιων και ξανθοφύλλων ^{22,60,61,63,64}.

ονοματίζονται με βάση την πηγή προέλευσής τους ή κάποιο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό τους π.χ. καροτένιο (καρότο), ζεαξανθίνη (καλαμπόκι *zea mays*), κρυπτοξανθίνη (κρυφή ένωση -Cry-) ⁵⁹.

Από την έρευνα των χημικών του 20ου αιώνα, οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των Cars είναι κατά βάση γνωστές και κατανοητές. Πολλές από τις φυσικές τους ιδιότητες, ειδικά αυτή της απορρόφησης φωτός, αλλά και η χημική τους δραστηριότητα, εξαρτώνται από το εκτεταμένο π-συζυγιακό σύστημα διπλών δεσμών που τα χαρακτηρίζει. Απορροφούν κυρίως φωτόνια της κυανής περιοχής του ορατού φάσματος (430-480 nm), αποκτώντας πολύ χαρακτηριστικά κόκκινα, πορτοκαλί και κίτρινα χρώματα, παρότι, ροζ,

μωβ, καφέ ή και μαύρες χρωστικές συναντώνται, επίσης, σε αυτήν την κατηγορία ⁵⁹. Επιπλέον, τα καροτένια χαρακτηρίζονται από την ευκολία οξειδωσής τους και την επιδεκτικότητά τους στον ισομερισμό υπό την επίδραση οξέων, θέρμανσης ή φωτός. Παρουσιάζουν μία πολύ ενδιαφέρουσα χημεία ελεύθερων ριζών, διαθέτουν αντιοξειδωτικές/προοξειδωτικές ιδιότητες και εμφανίζουν τάση για μοριακή συσσωμάτωση σε πολικούς διαλύτες (αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου και Van der Waals, δεσμοί υδρογόνου, υδροφοβικά φαινόμενα). Είναι εξαιρετικά λιπόφιλα μόρια, με πολύ λίγες εξαιρέσεις, μία τάση που αυξάνεται με την εστεροποίηση, ενώ μειώνεται κατά την ένωσή τους με πρωτεΐνες ή σάκχαρα, μορφή με την οποία συχνά συναντώνται στους ζωντανούς οργανισμούς. Οι διαφορετικές τερματικές ομάδες τους και η παρουσία ή μη οξυγονούχων ομάδων καθορίζουν τις διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ των μεμονωμένων Cars, ιδίως όσον αφορά στη διαλυτότητά, τις μοριακές αλληλεπιδράσεις, την ικανότητα να “ταιριάζουν” σωστά σε βιολογικές δομές και τις χημικές αντιδράσεις. Εκτός από τα πιο ακόρεστα καροτένια (φυτοένιο, φυτοφλουόλιο και ζ-καροτένιο), τα Cars είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου, μπορούν να κρυσταλλωθούν σε διάφορες μορφές, είναι αδιάλυτα στο νερό και διαλυτά σε διαλύτες όπως η ακετόνη, οι αλκοόλες, ο διαιθυλαιθέρας, το χλωροφόρμιο, ο οξικός αιθυλεστέρας, το βενζόλιο, το διχλωρομεθάνιο ή το τετραϋδροφουράνιο. Τα καροτένια είναι διαλυτά σε πολικούς διαλύτες, όπως ο πετρελαϊκός αιθέρας, το εξάνιο και το τολουόλιο, ενώ οι ξανθοφύλλες διαλύονται καλύτερα σε πολικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες ^{22,65}.

Από τις παραπάνω ιδιότητες πηγάζουν οι πολύ σημαντικές βιολογικές λειτουργίες που τα Cars επιτελούν στους ζωντανούς οργανισμούς. Είναι γνωστό ότι συντίθενται φυσικά από όλους τους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς και ορισμένους μη φωτοσυνθετικούς, όπως τα βακτήρια, τα αρχαία και οι μύκητες, που παρουσιάζουν έναν πολύπλοκο καροτενογενή μεταβολισμό ⁶². Η *de novo* σύνθεση των Cars λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένα πλαστίδια στα φυτά, ενώ τα ζώα, που δεν μπορούν να τα συνθέσουν *de novo*, τα λαμβάνουν απευθείας από την τροφή ή τα τροποποιούν εν μέρει μέσω μεταβολικών αντιδράσεων ⁶⁰. Τα Cars βρίσκονται φυσικά και σε ελεύθερη μορφή και εστεροποιημένα με λιπαρά οξέα σε πολλά φρούτα, λουλούδια, ζώα, μικροοργανισμούς και φύκια ⁶¹.

Τα Cars αποτελούν τις συνηθέστερες βοηθητικές χρωστικές ουσίες στα φωτοσυνθετικά συστήματα φυτών και βακτηρίων: υπό συνθήκες χαμηλού φωτισμού συλλέγουν φωτεινή ενέργεια, την οποία μεταφέρουν στη Chl, ενώ, αντίστροφα, υπό υψηλή ακτινοβολία, δρουν ως φωτοπροστατευτικά μόρια, συλλέγοντας και διαχέοντας την περίσσεια ενέργειας, μέσω πολλών μηχανισμών, συμπεριλαμβανομένης της απόσβεσης ενέργειας διέγερσης, όπως έχει ήδη αναλυτικότερα περιγραφεί ⁵⁹. Εκτός του φωτοσυνθετικού μηχανισμού, όμως, τα Cars συνεχίζουν να είναι πολύ βασικά για την ομαλή λειτουργία και την ανάπτυξη των ζωικών οργανισμών, συμπεριλαμβανομένου του ανθρώπου. Μία σειρά ενώσεων αυτής της οικογένειας, όπως το β-Crt (προβιταμίνη A), η Lut, η Zea, η Can, η Ast και πολλές άλλες, είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την υγεία και την προστασία των οργανισμών από σοβαρές εκφυλιστικές ασθένειες. Ενδεικτικά, η ανάπτυξη εγκεφάλου, η όραση, η διατήρηση της γνωστικής λειτουργίας στους ηλικιωμένους, η πρόληψη καρκίνου, η ανοσολογική απόκριση και ο μεταβολισμός είναι τομείς που επηρεάζονται σοβαρά από την επάρκεια Cars στον οργανισμό ⁶². Συμμετέχουν, επίσης, στη δομή του εξωσκελετού ορισμένων οστρακοειδών, καθώς και του μυϊκού συστήματος, δέρματος και φτερώματος πουλιών, ευνοούν την επικοινωνία και τη διασπορά των σπόρων των φυτών, άγουν ηλεκτρόνια (μοριακά σύρματα, molecular wires) μεταξύ άλλων μορίων, δρουν ως ελκυστικά χρώματος, πρόδρομες ουσίες φυτικών ορμονών, φωτοϋποδοχείς και αντιοξειδωτικά, προστατεύοντας τα κύτταρα μη φωτοσυνθετικών οργανισμών από οξειδωτικό στρες. Συναντώνται συνήθως σε συσχέτιση με τις βιομεμβράνες (αντιοξειδωτικοί και σταθεροποιητικοί παράγοντες), σε φυσαλιδώδεις περιοχές

(αποθήκευση) π.χ. χρωμοπλάστες (φυτά, φρούτα) ή σε σταγόνες ελαίων (φτερά πτηνών, μάτια) ^{59,60}.

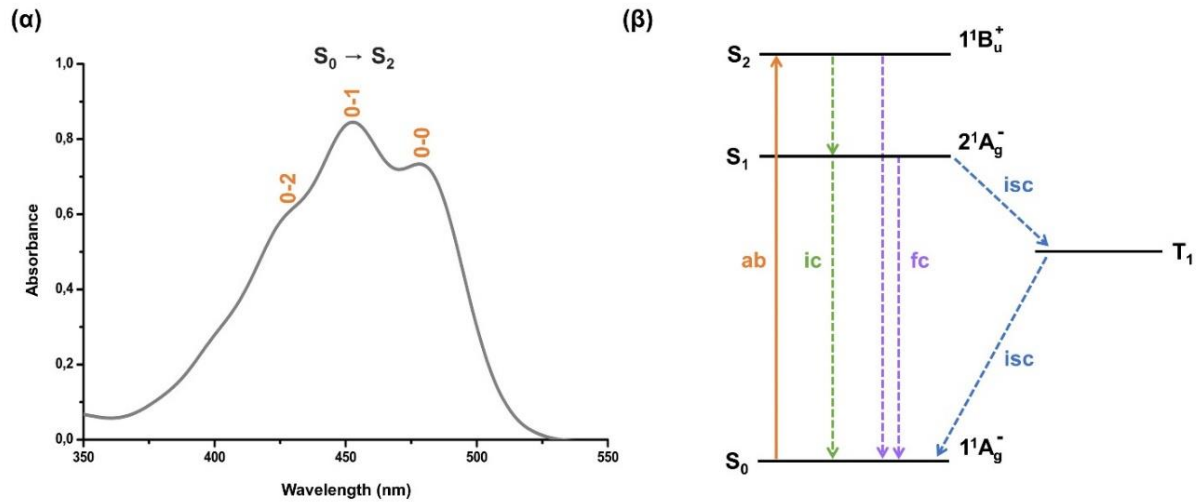
Κύρια εμπορική χρήση βρίσκουν ως πρόσθετα για τον χρωματισμό τροφίμων και ζωοτροφών, αλλά η αγορά που αναπτύσσεται πιο γρήγορα σήμερα γύρω από τα Cars είναι τα συμπληρώματα διατροφής. Συναντώνται επίσης σε καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα. Ένα μέρος των εμπορεύσιμων χρωστικών λαμβάνεται από φυσικές πηγές όπως η Lut (άνθη κατιφέ), το β -Crt (*Dunaliella salina*), η Ast (*Haematococcus* spp.) και η καפורουβίνη (*Capsicum annuum*). Από τον συνολικό αριθμό των φυσικών Cars, μόνο οκτώ παράγονται συνθετικά σε βιομηχανικό επίπεδο: πέντε C40 Cars, τα λυκοπένιο, β -καροτένιο, (3R,3'R)-ζεαξανθίνη, κανθαξανθίνη και ασταξανθίνη και τρία αποκαροτενοειδή, τα β -απο-8'-καροτενάλη, β -απο-8'-καροτενοϊκό αιθυλεστέρα και κιτραναξανθίνη. Για τη χημική τους σύνθεση, είναι δυνατές διάφορες προσεγγίσεις, ωστόσο, σε βιομηχανική κλίμακα, μόνο λίγες έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία. Οι αντιδράσεις Grignard που επεξεργάστηκε ο Hoffman-La Roche το 1954 και οι αντιδράσεις Wittig που αναπτύχθηκαν από την Badische Anilin- & Soda-Fabrik (BASF) το 1960, είναι οι κύριες αντιδράσεις σύνθεσης που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα, με τις δεύτερες να κυριαρχούν επί του παρόντος στην αγορά ^{59,61}.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου, ως ένωση-αναφοράς της κατηγορίας χρησιμοποιείται το β -καροτένιο (β , β -καροτένιο, β -Crt, $C_{40}H_{56}$), δεδομένου ότι είναι το βασικό φωτοσυνθετικό Car και το πιο άφθονο στη φύση, αποτελώντας 25-30% των συνολικών Cars στα φυτά. Απαντάται σε αρκετές ισομερείς μορφές, από τις οποίες δύο, οι 9-cis και all-trans, απαρτίζουν σχεδόν το 80% του συνολικού β -Crt ⁵⁹.

II.3.1.3.2. Φωτοδιέγερση και φάσματα απορρόφησης

Ένα από τα πιο εντυπωσιακά χαρακτηριστικά των Cars είναι η παλέτα των χρωμάτων τους: στα μόρια αυτά η ύπαρξη ενός εκτεταμένου συζυγιακού συστήματος διπλών δεσμών με απεντοπισμένα π ηλεκτρόνια, τα οποία δύνανται να βρεθούν σε διεγερμένες καταστάσεις σχετικά χαμηλής ενέργειας, οδηγεί σε απορρόφηση φωτός στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, περί τα 400-500 nm. Για την κατανόηση της φωτοχημείας των Cars, της διάταξης των ενεργειακών επιπέδων τους, των πιθανών ηλεκτρονιακών μεταβάσεων κ.λπ. συνηθίζεται να ακολουθούνται οι βασικές αρχές που ισχύουν για τα γραμμικά, μη παραμορφωμένα (all-trans) πολυένια, που τα εντάσσουν στην εξιδανικευμένη ομάδα σημείου C_{2h} . Ωστόσο, οι παρατηρήσεις που απορρέουν από αυτή την περιγραφή αναφορικά με τη συμμετρία των ηλεκτρονιακών καταστάσεων, τις εντάσεις μετάβασης, τις δονητικές αλληλεπιδράσεις και τους χρόνους ζωής της προκύπτουσας ακτινοβολίας, λειτουργούν εξαιρετικά καλά για ένα ευρύ φάσμα ασύμμετρων cis και trans Cars.

Στην **Εικόνα II.3.8(β)** δίνεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων που παρουσιάζει τη σχετική ενέργεια των βασικών καταστάσεων των Cars και τις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές μεταβάσεις μεταξύ αυτών. Τυπικά, το συγκεκριμένο σχήμα αναφέρεται στο βουταδιένιο, αλλά χρησιμοποιείται συχνά, ως μία ικανοποιητική προσέγγιση, για την περιγραφή πολλών εκ των φωτοδιεργασιών που υφίστανται τα μόρια αυτά. Από τροχιακή άποψη, τα φάσματα απορρόφησης των Cars, όπως αυτό του β -Crt που παρέχεται στην **Εικόνα II.3.8(α)** ως αναφορά (βλ. πειραματικό μέρος, **§II.3.3.1.1**), οφείλονται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταβάσεις ενός ηλεκτρονίου μεταξύ των απεντοπισμένων τροχιακών χαμηλής (π) και υψηλής ενέργειας (π^*), που σχηματίζονται από συνδυασμό ατομικών τροχιακών $2p_z$. Η οπτική μετάβαση ενός φωτονίου από τη θεμελιώδη κατάσταση 1^1A_g (S_0) στη διεγερμένη κατάσταση με τη χαμηλότερη ενέργεια $2^1A_g^-$ (S_1) είναι συμμετρικά απαγορευμένη, με αποτέλεσμα την, κατά κανόνα, απουσία κορυφής απορρόφησης για τη μετάβαση $S_0 \rightarrow S_1$ και τον πολύ ασθενή φθορισμό κατά την αποδιέγερση από την



Εικόνα 11.3.8. (α) Φάσμα απορρόφησης β-καροτένιου σε ακετόνη (βλ. §11.3.3.1.1). (β) Απλοποιημένη αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων πολυενίων/καροτενοειδών, όπου περιλαμβάνονται οι χαμηλής ενέργειας μονές και τριπλές καταστάσεις. Υποδεικνύονται κύριες φωτοχημικές διεργασίες ως ab: απορρόφηση, ic: εσωτερική μετατροπή, ft: φθορισμός, isc: διασυστημική διέλευση. Οι διεργασίες ενδομοριακής χαλάρωσης και μεταφοράς ενέργειας σημειώνονται με διακεκομμένα βέλη^{63,64,66-69}.

κατάσταση S₁. Κατ' επέκταση η ενέργεια της κατάστασης S₀ είναι αβέβαιη για τα περισσότερα από τα Cars που εμπλέκονται στη φωτοσύνθεση, π.χ. για το β-Crt έχουν αναφερθεί διάφορες τιμές μεταξύ ~650 nm και ~700 nm, με βάση διαφορετικές πειραματικές τεχνικές. Η ισχυρή απορρόφηση των Cars στην γαλαζοπράσινη περιοχή του ορατού φάσματος οφείλεται στην έντονα επιτρεπόμενη μετάβαση από την θεμελιώδη κατάσταση στη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση 1¹B_u⁺ (S₂). Αυτή είναι υπεύθυνη για τις χαρακτηριστικές κίτρινες, πορτοκαλί και κόκκινες αποχρώσεις των Cars σε διάλυμα και σε βιολογικές μήτρες και αποτελεί, ενδεχομένως, το πιο σημαντικό διαγνωστικό για την διερεύνηση της φωτοφυσικής και της φωτοχημείας τους.

Δεδομένα υποδεικνύουν ότι μια άλλη μία απαγορευμένη διεγερμένη κατάσταση 1¹B_u⁻ (S₂) βρίσκεται μεταξύ των “κλασικών” καταστάσεων S₁ (2¹A_g⁻) και S₂ (1¹B_u⁺). Το γεγονός θα καθιστούσε, τυπικά, την τελευταία μια κατάσταση S₃, αλλά στη βιβλιογραφία η κατάσταση 1¹B_u⁻ συνήθως αγνοείται για λόγους απλότητας και ο χαρακτηρισμός S₂ για την 1¹B_u⁺ είναι ο ευρέως χρησιμοποιούμενος. Στη φωτοχημεία των Cars συμμετέχει, επίσης, συχνά η τριπλά διεγερμένη κατάσταση T₁. Η κατάσταση αυτή είναι δύσκολο να προκύψει με άμεση απορρόφηση φωτός, αλλά σχηματίζεται συνήθως με μεταφορά ενέργειας από άλλο χημικό είδος π.χ. Chl σε τριπλά διεγερμένη κατάσταση από διεγερμένη και πιο περιορισμένα με διασυστημική διέλευση ή με αλληλομετατροπή μονών-τριπλών καταστάσεων χωρίς ακτινοβολία. Οι υψηλότερες μονές διεγερμένες καταστάσεις, S₃, S₄, κ.λπ. δεν υποδεικνύονται στο σχήμα. Σημειώνεται, ωστόσο, ότι αποτελούν αντικείμενο μελέτης στην φασματοσκοπία των Cars, όταν εξετάζονται συγκεκριμένες παράμετροι π.χ., η ένταση των “αιχμών cis” παρέχει ένα χρήσιμο διαγνωστικό εργαλείο για την αναγνώριση ισομερών. Σε κάθε περίπτωση, η φωτοχημεία των Cars κυριαρχείται από διεργασίες που προέρχονται από τα χαμηλά επίπεδα ενέργειας^{8,63,66-70}.

Οι καταστάσεις S₂ (1¹B_u⁺) περιγράφονται καλά σε απλές προσεγγίσεις της θεωρίας μοριακών τροχιακών ή του μοντέλου ελεύθερων ηλεκτρονίων («σωματίδιο-σε-ένα-κουτί»), ως προέλευσης HOMO→LUMO (a_u→b_g ή b_g→a_u). Οι απλούστερες εκδόσεις αυτών των μοντέλων εξηγούν γιατί η έντονα επιτρεπόμενη μετάβαση χαμηλής ενέργειας 1¹A_g⁻ (S₀) → 1¹B_u⁺ (S₂) μετατοπίζεται σε μεγαλύτερο μήκος κύματος με αυξανόμενο μήκος σύζευξης,

καθώς και την ύπαρξη ορίου περί τα 600-700 nm για την περίπτωση του “άπειρου” πολυενίου, που σχετίζεται με την εναλλαγή των μηκών δεσμού άνθρακα-άνθρακα. Ωστόσο, η ικανοποιητική περιγραφή των S_1 ($2^1A_g^-$) και άλλων διεγερμένων καταστάσεων χαμηλής ενέργειας είναι πιο απαιτητική και γίνεται συνήθως με εισαγωγή της θεωρίας αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων (CI). Ακόμη και μια ποιοτική κατανόηση της πειραματικά παρατηρούμενης διάταξης των χαμηλότερων διεγερμένων καταστάσεων, $E(2^1A_g^-) < E(1^1B_u^+)$, απαιτεί την αλληλεπίδραση και των δύο μονά διεγερμένων, π.χ. HOMO-1 \rightarrow LUMO και HOMO \rightarrow LUMO+1 ($b_g \rightarrow b_g$ ή $a_u \rightarrow a_u$) και διπλά διεγερμένων (π.χ. HOMO, HOMO \rightarrow LUMO, LUMO) ηλεκτρονικών διαμορφώσεων. Η προσπάθεια για ακριβείς υπολογισμούς και ποσοτική συμφωνία μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών ενέργειας για τις διεγερμένες καταστάσεις καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη με την αύξηση του αριθμού των διπλών δεσμών και την υποκατάσταση και, πρακτικά, δεν είναι ικανοποιητική για πολυένια μεγάλου μήκους και Cars όπως αυτά που απαντώνται στη φωτοβιολογία, παρά την εφαρμογή πολλών και διαφορετικών σύγχρονων θεωριών (π.χ. διάφορων προσεγγίσεων CI, χρονοεξαρτώμενης θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας TDDFT κ). Δεδομένης της δυσκολίας του προβλήματος, είναι πιθανόν η κατανόησή μας για τις διεγερμένες καταστάσεις των Cars να βασίζεται σε πειραματικά δεδομένα για το ορατό μέλλον.

Τυπικά για τα Cars, οι διάρκειες ζωής των καταστάσεων S_1 , S_2 και T_1 είναι στην περιοχή του picosecond, femtosecond και microsecond, αντίστοιχα. Η κύρια οδός αποδιέγερσης των Cars στη βασική κατάσταση είναι η εσωτερική μετατροπή με απελευθέρωση θερμότητας, χωρίς ακτινοβολία. Για τα Cars όπως το β -Crt ή το λυκοπένιο, οι αποδόσεις εκπομπής $1^1B_u^+$ (S_2) \rightarrow $1^1A_g^-$ (S_0) ($S_1 \rightarrow S_0$) είναι σχεδόν αμελητέες, αν και μακριά πολυένια και Cars, π.χ. εκείνα με περισσότερους από πέντε συζυγιακούς διπλούς δεσμούς, συχνά εμφανίζουν εκπομπή (φθορισμό). Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό της φωτοφυσικής των Cars είναι η απουσία αναφορών ακτινοβολίας αποδιέγερσης από τις χαμηλότερες τριπλές καταστάσεις τους (φωσφορισμού), επομένως οι ενέργειες αυτών των καταστάσεων δεν έχουν μετρηθεί φασματοσκοπικά. Ο ρυθμός του απαγορευμένου από το spin φωσφορισμού προφανώς δεν μπορεί να ανταγωνιστεί την ταχεία, μη ακτινοβόλουσα, χαλάρωση $T_1 \rightarrow S_0$ από τις τριπλές καταστάσεις χαμηλής ενέργειας^{63,66}. Συμπερασματικά, οι φασματοσκοπικές, λειτουργικές και φωτοχημικές ιδιότητές των Cars, τόσο *in vitro* όσο και *in vivo*, έγκεινται σε μεγάλο βαθμό στην ύπαρξη διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων χαμηλής ενέργειας, που τους επιτρέπουν να συμμετέχουν σε πληθώρα φωτοχημικών αντιδράσεων, συμπεριλαμβανομένων αντιδράσεων μεταφοράς ενέργειας μεταξύ μονών ή τριπλών καταστάσεων, οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων ή αντιδράσεων ισομερισμού.

Με βάση τα παραπάνω ερμηνεύεται η χαρακτηριστική μορφή των φασμάτων απορρόφησης των περισσότερων Cars. Η απορρόφηση που σχετίζεται με την επιτρεπόμενη μετάβαση $1^1A_g^-$ (S_0) \rightarrow $1^1B_u^+$ (S_2) αναφέρεται συχνά ως κύρια και εν γένει περιλαμβάνει πολλές δονητικές μεταπτώσεις με αποτέλεσμα να χωρίζεται σε στενά απέχουσες ζώνες, συνηθέστερα τρεις [(0-0), (0-1), (0-2)] ή δύο με έναν ώμο, αν και μπορεί να παρατηρηθεί μόνο μία κύρια κορυφή με κακώς διαχωρισμένο ώμο και στις δύο πλευρές, σε περίπτωση σημαντικής διεύρυνσης. Μια ζώνη υψηλής ενέργειας, γνωστή ως “κορυφή cis”, εμφανίζεται περίπου 150 nm χαμηλότερα από την κύρια απορρόφηση (~330–350 nm), κατά τον ισομερισμό ενός Car από τη γραμμική all-trans δομή σε διαμόρφωση cis. Αποδίδεται στην μετάβαση $1^1A_g^- \rightarrow 1^1A_g^+$ που προκύπτει λόγω της χαλάρωσης των κανόνων επιλογής όταν η συμμετρία του μορίου μειώνεται. Ο λόγος της έντασής της έναντι της κύριας κορυφής αυξάνεται κατά τη σειρά all-trans ισομερές < περιφερειακό cis ισομερές < κεντρικό cis ισομερές, ως αποτέλεσμα του αυξανόμενου βαθμού διατάραξης της συμμετρίας, για όλα τα Cars πλην της λουτεΐνης και της β -από-8'-καροτενάλης. Έτσι, η “κορυφή cis” είναι ιδιαίτερα ισχυρή στα 13,14- και 15,15'-cis-ισομερή. Σημειώνεται,

επίσης, ότι η κύρια απορρόφηση $1^1A_g^-(S_0) \rightarrow 1^1B_u^+(S_2)$ (0-0) εμφανίζει “κυανή” μετατόπιση κατά τον ισομερισμό, με την τιμή λ_{max} να επηρεάζεται κατά κανόνα περισσότερο όταν ο cis-διπλός δεσμός είναι κοντά στο κέντρο του μορίου, γεγονός που δηλώνει μείωση της αποτελεσματικής σύζευξης, όταν εισάγεται μια κάμψη cis από την περιφέρεια στο κέντρο της συζευγμένης αλυσίδας. Αυτό το υποχρωμικό φαινόμενο, χαρακτηρίζεται από μετατόπιση του λ_{max} κατά περίπου 2–6 nm για μονο-cis ισομερή, 10 nm για δις-cis ισομερή και 50 nm για πολυ-cis ισομερή. Ταυτόχρονα, μια διπλή cis-κορυφή είναι χαρακτηριστική αλειφατικών και μονοκυκλικών χρωμοφώρων. Με βάση τα παραπάνω, η φασματοσκοπία απορρόφησης παρέχει ένα μέσο διάκρισης διαφορετικών γεωμετρικών ισομερών για πολλά Cars ^{8,63,64,66,71,72}.

Σε έναν δεδομένο διαλύτη, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των συζυγιακών διπλών δεσμών, τόσο υψηλότερες είναι οι τιμές των μεγίστων απορρόφησης, δεδομένου ότι οι ενέργειες των διεγερμένων καταστάσεων των Cars μειώνονται προοδευτικά με την επέκταση του βαθμού σύζευξης. Στον **Πίνακα II.3.3** δίνονται οι θέσεις των κορυφών απορρόφησης ενδεικτικών Cars. Αν και η φασματοσκοπία απορρόφησης δεν είναι απολύτως επαρκής για την επίλυση του πολύπλοκου χαρακτήρα των διεγερμένων καταστάσεων των Cars, δεδομένου ότι ο απαγορευμένος χαρακτήρας της μετάβασης $S_0 \rightarrow S_1$ εμποδίζει, κατά κανόνα, την άμεση παρατήρησή της, Cars με γνωστή και διευκρινισμένη δομή μπορούν να αναγνωριστούν με βάση τα φασματα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους. Τα δεδομένα εκτιμώνται συνδυαστικά με τη χρωματογραφική συμπεριφορά, ενώ στην περίπτωση των ξανθοφύλλων μπορούν, επίσης, να εφαρμοστούν ειδικές χημικές αντιδράσεις χαρακτηριστικών ομαδικών.

Ωστόσο, η φασματοσκοπία απορρόφησης ορατού υπεριώδους είναι το πρώτο διαγνωστικό εργαλείο για την αναγνώριση των Cars σε κάθε περίπτωση, με τη θέση των μεγίστων απορρόφησης και το σχήμα του φάσματος (φασματική λεπτή δομή) να είναι χαρακτηριστικά του χρωμοφόρου του πολυενίου. Μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis ταυτοποιείται και το β -Crt που απομονώνεται στην παρούσα διατριβή σπανάκι (**Εικόνες II.3.8 & II.3.16**).

Όπως προαναφέρθηκε, η ζώνη χαμηλότερης ενέργειας μετατοπίζεται σε μεγαλύτερο μήκος κύματος με αύξηση του μήκους σύζευξης, με τουλάχιστον 7 συζυγιακούς διπλούς δεσμούς (χρωμοφόρο) να απαιτούνται, προκειμένου ένα Car να έχει αντιληπτό χρώμα. Έτσι, το φυτοένιο (3 συζυγιακοί διπλοί δεσμοί) και το φυτοφλουένιο (5 συζυγιακοί διπλοί δεσμοί) είναι άχρωμα, ενώ το λυκοπένιο, με 11 συζυγιακούς διπλούς δεσμούς σε άκυκλη δομή, είναι κόκκινο κ.ο.κ. Η κυκλοποίηση μεταφέρει τα ηλεκτρόνια του δακτυλίου εκτός του επιπέδου αυτών της αλυσίδας, ώστε δεν συμβάλλουν στο χρωμοφόρο. Έτσι, π.χ. το μονοκυκλικό γ -καροτένιο και το δικυκλικό β -Crt, αν και διαθέτουν τον ίδιο αριθμό συζυγιακών διπλών δεσμών, διαφέρουν στο χρώμα, με το λυκοπένιο να είναι κόκκινο-πορτοκαλί και το β -Crt κίτρινο-πορτοκαλί, αντίστοιχα. Οι υδροξυ- και μεθόξυ-υποκαταστάτες δεν επηρεάζουν το χρωμοφόρο, έτσι π.χ. τόσο το α -καροτένιο όσο και το διυδροξυ παράγωγό του, η λουτεΐνη, έχουν ανοιχτό κίτρινο χρώμα, το β -Crt και τα μονοϋδροξυ και διυδροξυ παράγωγα του, β -κρυπτοξανθίνη και ζεαξανθίνη, έχουν κίτρινο-πορτοκαλί κ.λπ.. Οι καρβονυλικές ομάδες, ωστόσο, σε σύζευξη με το σύστημα πολυενίου το επεκτείνουν, ώστε μια συζευγμένη κετονομάδα σε έναν δακτύλιο να αυξάνει το λ_{max} 10-20 nm, ενώ σε ένα άκυκλο χρωμοφόρο ακόμα περισσότερο, περί τα 30 nm. Αντίστοιχες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν για πολλές περιπτώσεις Cars. Τα φάσματα απορρόφησης ορισμένων Cars και σχετικών ενώσεων υφίστανται σημαντικές ενεργειακές μετατοπίσεις κατά τη σύνδεση με πρωτεΐνες και αποτελούν τη βάση για το βιολογικό χρωματισμό, π.χ. ασταξανθίνη στο καβούκι του αστακού (α -κρουστακυανίνη) και στον αμφιβληστροειδή στην όραση (ροδοψίνη κ.λπ.) ^{8,63,65,66,71}.

Πίνακας 11.3.3. Θέσεις μεγίστων απορρόφησης (λ_{max}) ενδεικτικών καροτενοειδών. Οι τιμές αναφέρονται στα all-trans ισομερή. PE: πετρελαϊκός αιθέρας, Hex: εξάνιο, Bz: βενζόλιο.

Ένωση	λ (nm)			Διαλύτης
	$1^1A_g^-(S_0) \rightarrow 1^1B_u^+(S_2)$			
	(0-2)	(1-0)	(0-0)	
β-Crt	425	451	478	PE ²²
	425	450	478	PE ^{8,65}
	425	450	476	Hex ⁷³ , EtOH ⁶³
	425	450	477	Hex/PE ⁷⁴
		450	478	EtOH ⁷⁴
α-Crt	429	452	478	Ace ^{63,74}
	435	462	487	Bz ^{63,74}
	422	445	473	Hex ⁷³ , Hex/PE ^{65,72,74}
	422	444	473	PE ⁸ , EtOH/PE ⁶³
	423	444	473	PE ²²
γ-Crt	424	448	476	Ace ⁶³
	437	462	494	PE ^{8,63,74} , Hex ^{72,74}
	439	461	491	Ace ^{63,74}
ϵ-Crt	416	440	470	PE ⁸ , PE/EtOH ⁶³
	425	451	482	Bz ⁶³
ζ-Crt	378	400	425	PE/Hex ^{63,65,74}
	377	399	425	Hex ⁸
	380	400	424	PE ²²
Lyc	444	470	502	PE ^{8,65,74}
	447	472	504	PE ²²
	448	473	504	Hex ⁶³
	446	472	503	EtOH ⁶³
	448	474	505	Ace ^{63,74}
	455	487	522	Bz ^{63,74}
Lut	422	445	474	DE/EtOH ⁶³ , EtOH ^{73,74}
	432	458	487	Bz ^{8,74}
	433	458	487	Bz ⁶³
Zea	425	451	478	EtOH ²²
	428	450	478	EtOH ^{63,73,74}
	426	450	480	Hex ⁶³
	440	463	491	Bz ^{63,74}
Neo	414	436	468	DE ⁶³
	415	435	462	Hex ⁶³
	415	438	467	EtOH ⁶³
	415	437	467	EtOH ⁷³
	426	453	483	Bz ⁶³
Vio	426	453	483	Bz ⁶³
	427	453	483	Bz ^{8,74}
	418	440	470	EtOH ^{22,73}
	417	441	471	EtOH ⁶³
Ast		470		Hex ⁸
		478		Et ⁶³
		480		Ace ⁶³

(Πίνακας II.3.3 συνέχεια)

		485		Bz ⁶³
Ανθεραξανθίνη	422	446	472	Hex ⁸
	420	444	472	EtOH ²²
	422	445	472	EtOH/PE ⁶³ , EtOH ⁷³ , Hex/PE ⁷⁴
Νευροσπορένιο	416	440	470	Hex ⁶³ , EtOH ⁷⁴
	416	441	470	EtOH ⁶³
Φυτοένιο	276	286	297	PE ^{8,65,74} , Hex ^{63,74}
Φυτοφλουένιο	331	348	367	PE ^{8,22,65}
	331	347	367	Hex/PE ⁷⁴
	331	347	366	Hex ⁶³
	332	348	366	EtOH ⁶³

Αξίζει να αναφερθεί ότι, βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων, στον υπολογισμό του ενεργειακού διακένου από δεδομένα απορρόφησης συνηθίζεται να λαμβάνεται υπόψη η ισχυρή απορρόφηση της περιοχής του ορατού περί τα 450-500 nm, η οποία, όπως προαναφέρθηκε, θεωρείται ως προέλευσης HOMO→LUMO, παρόλο που, τυπικά, δεν αντιστοιχεί στη μετάβαση από τη θεμελιώδη στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση ($S_0 \rightarrow S_1$), αλλά στην $S_0 \rightarrow S_2$.

Η ίδια λογική θα ακολουθηθεί, όπου απαιτείται, και στην παρούσα εργασία για την περίπτωση του β -Crt και θα ληφθούν υπόψη οι αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές αναφοράς, που δίνουν $E_g \sim 2.5$ eV, με μικρές διαφοροποιήσεις σε διάλυμα και λεπτό υμένιο^{75,76}.

Τα φάσματα απορρόφησης των Cars επηρεάζονται σημαντικά από τον διαλύτη. Οι αλληλεπιδράσεις διασποράς μεταξύ του περιβάλλοντος του διαλύτη και της μεγάλης διπολικής ροπής μετάβασης μετατοπίζουν τα φασματικά προφίλ. Οι τιμές λ_{max} που καταγράφονται σε εξάνιο, πετρελαϊκό αιθέρα, διαιθυλαιθέρα, μεθανόλη, αιθανόλη και ακετονιτρίλιο είναι πρακτικά ίδιες, αλλά είναι υψηλότερες κατά 2–6 nm στην ακετόνη, 10–20 nm στο χλωροφόρμιο, 10–20 nm στο διχλωρομεθάνιο, και 18-24 nm σε τολουόλιο^{63,65,66,74,77}.

II.3.1.3.3. Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες

Τα Cars είναι δότες ηλεκτρονίων και μόρια ενεργά σε διαδικασίες ηλεκτρομεταφοράς, κατά τις οποίες σχηματίζονται κατιονικές ρίζες ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Η μελέτη της ηλεκτροχημείας τους και των προϊόντων οξειδωσής τους είναι ζωτικής σημασίας για την καλύτερη κατανόηση βασικών διεργασιών στις οποίες συμμετέχουν, όπως οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση και ο μηχανισμός αντιοξειδωτικής προστασίας των κυττάρων⁷⁸⁷⁹. Η κυκλική βολταμμετρία και η βολταμμετρία τετραγωνικού κύματος Osteryoung είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τον χαρακτηρισμό αυτών των οξειδοαναγωγικών συστημάτων, με αμφότερες να βασίζονται στις ετερογενείς ηλεκτροδιακές αντιδράσεις του ακόλουθου σχήματος:



όπου:

Car , το ουδέτερο είδος καροτενοειδούς

$Car^{\bullet+}$, η κατιονική ρίζα του καροτενοειδούς

Car^{2+} , το δικατιόν του καρτενοειδούς

$*Car^+$, το αποπρωτονιωμένο κατιόν καρτενοειδούς

$*Car^\bullet$, η αποπρωτονιωμένη ρίζα καρτενοειδούς

E_{ox}^1 : το δυναμικό οξειδωσης του ουδέτερου Car στην ηλεκτροδιακή αντίδραση 11.3.3

E_{ox}^2 : το δυναμικό οξειδωσης της κατιοντικής ρίζας του Car στην ηλεκτροδιακή αντίδραση 11.3.4

E_{ox}^3 : το δυναμικό οξειδωσης της αποπρωτονιωμένης ρίζας του Car στην ηλεκτροδιακή αντίδραση 11.3.5

Αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές ⁷⁸⁻⁸³ επιβεβαιώνουν αυτόν το μηχανισμό, ο οποίος περιλαμβάνει, επίσης, τις κάτωθεν (μη ηλεκτροδιακές) αντιδράσεις:

Ομογενείς χημικές αντιδράσεις



Παράπλευρες αντιδράσεις σχηματισμού δευτερευόντων προϊόντων



Ηλεκτροχημικές μελέτες υποδεικνύουν ότι κατά την οξειδωση των Cars σχηματίζονται αρκετά δραστικά είδη και η παρουσία διαφόρων κατιοντικών ριζών έχει διαπιστωθεί μέσω φασματοηλεκτροχημικών τεχνικών, ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance, EPR), φασματομετρίας μάζας ιονισμού με ηλεκτροψεκάσμο (Electrospray Ionization Mass Spectrometry, ESI-MS) ή λέιζερ (Laser Ionization Mass Spectrometry technique (LIMS), παλμικής ραδιόλυσης (pulse radiolysis) κ.α. ^{78,81}. Οι ηλεκτροχημικές αναλύσεις πραγματοποιούνται κυρίως σε οργανικά μέσα, όπου τα Cars είναι διαλυτά, και τα καλύτερα συστήματα έχουν αποδειχθεί ότι είναι άνυδροι απρωτικοί διαλύτες, όπως Hex, ACN και DCM με 0.1 M TBAHFP (εξαφθοροφωσφορικό τετραβουτυλαμμώνιο) ως υποστηρικτικό ηλεκτρολύτη ⁸⁴.

Τονίζεται ότι ο μηχανισμός οξειδοαναγωγής των Cars φαίνεται να παρουσιάζει έντονη εξάρτηση από τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Αναλυτικότερα, σε αδρανείς διαλύτες (π.χ. DCM ή PhCl -χλωροβενζόλιο-) είναι γνωστό ότι η οξειδωση ενός ουδέτερου καρτενοειδούς (Car) λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια, με μια κατιοντική ρίζα ($Car^{\bullet+}$) ως ενδιάμεσο και ένα δικατιόν (Car^{2+}) ως τελικό προϊόν. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις, όπως αυτή του β -Crt, όπου οι αντιδράσεις 11.3.3 και 11.3.4 προχωρούν σχεδόν ταυτόχρονα και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται, πρακτικά, σε ένα βήμα. Έτσι, ανάλογα με τη φύση του Car, ένα τυπικό βολταμμογράφημα ενδέχεται να περιλαμβάνει δύο διακριτά ανοδικά κύματα, σχετιζόμενα με τις οξειδώσεις 11.3.3 και 11.3.4 ή αυτά να επικαλύπτονται πλήρως, όταν τα δυναμικά οξειδωσης E_{ox}^1 και E_{ox}^2 διαφέρουν ελάχιστα (βλ. Πίνακα 11.3.4). Ωστόσο, σε μη αδρανείς, πολικούς, διαλύτες (π.χ. THF ή ACN), το δικατιόν επιδιαλυτώνεται ισχυρότερα από τη κατιοντική ρίζα, ευνοώντας το σχηματισμό του και, ως εκ τούτου, η οξειδωση αποτελεί πάντοτε μια διεργασία μεταφοράς δύο ηλεκτρονίων σε ένα μόνο βήμα ^{79,81,84}.

Περαιτέρω, το τελικό προϊόν της οξειδωσης, Car^{2+} αποπρωτονιώνεται για να δώσει το κατιόν $*Car^+$, σύμφωνα με την αντίδραση 11.3.7 (όπου το * υποδηλώνει ένα

καροτενοειδές με ένα πρωτόνιο λιγότερο), το οποίο στη συνέχεια και υπό κατάλληλες συνθήκες, ανάγεται για να σχηματίσει την ρίζα *Car* (Αντ. II.3.5). Αυτή η ρίζα μπορεί, επίσης, να σχηματιστεί με απώλεια πρωτονίου από άνθρακα sp^3 του μοριακού ιόντος Car^{+} , πιθανότατα από τις μεθυλομάδες 9, 9', 13 ή 13' (Αντ. II.3.8). Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξειδωσης, τα δικατιόντα αντιδρούν με το ουδέτερο καροτενοειδές κατά την αντίδραση II.3.6, για να δώσουν κατιοντικές ρίζες Car^{+} ⁸¹. Η αντίδραση αυτή ευνοείται παρουσία περίσσειας του καροτενοειδούς, οπότε το δικατιόν καθίσταται εγγενώς ασταθές και προωθείται η δημιουργία κατιοντικών ριζών, οι οποίες στη συνέχεια διασπώνται περαιτέρω, εντός ορισμένων λεπτών, σε μία ταχεία προσέγγιση στα είδη χαμηλότερης ενεργειακής ισορροπίας ⁷⁶. Τέλος, έχει διαπιστωθεί ότι η κατιοντική ρίζα ενός καροτενοειδούς μπορεί να διασπαστεί και με άλλους τρόπους, πλην της οξειδωσης προς δικατιόν, καθώς και ότι, τα υπόλοιπα ενδιάμεσα είδη που σχηματίζονται κατά την διαδικασία της οξειδωσης υφίστανται περαιτέρω χημικές αντιδράσεις όπως διμερισμό, διάσπαση δεσμών ακολουθούμενη από κυκλοποίηση κ.λπ. (Αντ. II.3.9-II.3.12) ⁸¹.

Αναφορικά με την αναστρεψιμότητα ή μη των οξειδώσεων II.3.3 και II.3.4, αυτή μένει να αποδειχθεί, ακόμη και για Cars όπως στο β -Crt, που έχουν μελετηθεί εκτεταμένα σε παρόμοια συστήματα, καθώς στη βιβλιογραφία δεν προκύπτει διευρυμένη συμφωνία ⁷⁹⁻⁸⁴. Σημειώνεται, ωστόσο, ότι, πέραν των πειραματικών συνθηκών (ταχύτητα σάρωσης, διαλύτης κ), δύο σημαντικοί παράγοντες που σχετίζονται με τη φύση της ένωσης, επηρεάζουν τόσο την αναστρεψιμότητα, όσο και την ευκολία οξειδωσης των Cars: η δομική συμμετρία και η ύπαρξη ομάδων δεκτών ή δοτών ηλεκτρονίων στο μόριο. Έτσι, αναστρέψιμα οξειδωτικά κύματα σε μελέτες κυκλικής βολταμετρίας καταγράφονται από ερευνητές για συμμετρικές ενώσεις αυτής της κατηγορίας, όπως το β -Crt, ενώ μη συμμετρικά Cars δίνουν μη αναστρέψιμα ή ήμι-αναστρέψιμα κύματα οξειδωσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η έλλειψη συμμετρίας οδηγεί σε ανομοιόμορφη κατανομή του θετικού φορτίου του προϊόντος οξειδωσης στα δύο μισά της αλυσίδας του Car, προκαλώντας την αποσταθεροποίησή του. Επιπρόσθετα, η ύπαρξη τερματικών ομάδων που αποτελούν δέκτες ηλεκτρονίων στο μόριο ενός Car μειώνει την ευκολία οξειδωσης, καθώς ο σχηματισμός ενός θετικού φορτίου δεν είναι ευνοϊκός στις ενώσεις που περιέχουν ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια, οδηγώντας σε υψηλότερα δυναμικά. Ταυτόχρονα, η οξειδωση του ριζικού κατιόντος σε δικατιόν (Αντ. II.3.4) καθίσταται ακόμη πιο δύσκολη από την πρώτη οξειδωση του ουδέτερου Car (Αντ. II.3.3), οπότε λαμβάνει χώρα σε αρκετά διαφορετικό δυναμικό ($E_{ox}^2 \gg E_{ox}^1$), ενισχύοντας το διαχωρισμό των δύο ανοδικών κυμάτων, ανάλογα με τη φύση του υποκατάστατη και την ισχύ της έλξης ηλεκτρονίων που ασκεί. Αντιστρόφως, σε ενώσεις που περιέχουν ομάδες δότες ηλεκτρονίων, τα δύο κύματα τείνουν να συγχωνευτούν, όπως στην περίπτωση του β -Crt. Τέτοιες ομάδες, επίσης, σταθεροποιούν το θετικό φορτίο του δικατιόντος, ενισχύοντας την αναστρεψιμότητα του κύματος οξειδωσης ^{81,85,86}.

Επιπλέον, η ευκολία οξειδωσης σχετίζεται και με το μήκος της σύζευξης, καθώς Cars με μικρότερο αριθμός συζυγιακών διπλών δεσμών έχει χαμηλότερη ενέργεια HOMO και επομένως υψηλότερο δυναμικό οξειδωσης ^{80,85,86}. Σε μία άλλη προσέγγιση, οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των Cars μπορούν να συσχετιστούν με την πολωσιμότητα (polarizability) των μορίων, δεδομένου ότι συνδέονται στενά με τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους. Μελέτες δείχνουν ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής αυξάνεται όταν μειώνεται η πολωσιμότητα, οδηγώντας στην ακόλουθη κατάταξη ορισμένων βασικών Cars με σειρά μειούμενης ευκολίας οξειδωσης: β -καροτένιο > ασταξανθίνη > κανθαξανθίνη > ζεαξανθίνη ⁷⁸. Τέλος, πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη ότι, ανεξαρτήτως της μοριακής συμμετρίας, του μήκους της αλυσίδας και των χαρακτηριστικών ομάδων ενός Car, το δυναμικό οξειδωσης σχετίζεται πάντοτε με τη φύση του χρησιμοποιούμενου διαλύτη. Η πολικότητα του διαλύτη δεν επηρεάζει μόνο αυτές να είναι πολύ υψηλότερες σε ένα μη πολικό περιβάλλον, συγκριτικά με έναν πολικό. Π.χ. η διαφορά στο δυναμικό οξειδωσης ενός Car σε έναν μη πολικό διαλύτη με $\epsilon \sim 2$, έναντι αυτού σε έναν πολύ πολικό διαλύτη με

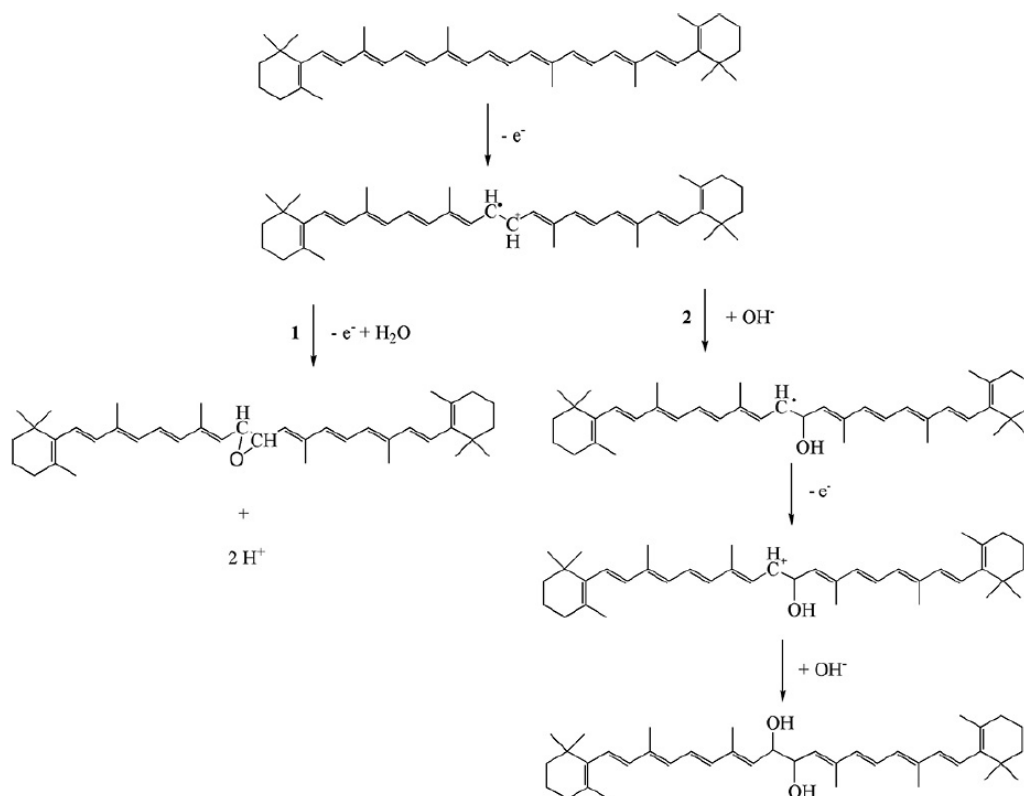
$\varepsilon \sim 80$, μπορεί να ανέλθει στα 0.6 V^{85} . Στον **Πίνακα II.3.4** δίνονται τα δυναμικά οξειδωσης ορισμένων συχνά απαντώμενων Cars, όπου η συνδυαστική επίδραση των ανωτέρω παραγόντων είναι εμφανής.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το περιβάλλον όπου απαντώνται τα Cars στα φυσικά συστήματα είναι πολύ διαφορετικό από αυτό στο οποίο γίνεται, συνήθως, η εργαστηριακή μελέτη τους. Στην πρώτη περίπτωση, βρίσκονται, ως επί το πλείστον, αγκιστρωμένα σε συγκεκριμένες θέσεις, σε ένα υδρόφοβο περιβάλλον με τις τερματικές πολικές τους ομάδες να μπορούν να επεκταθούν έξω από αυτό και να έρθουν σε επαφή με νερό. Στην δεύτερη περίπτωση, αντιθέτως, εξετάζονται εντός οργανικών διαλυτών στους οποίους κινούνται ελεύθερα, γεγονός που ενδέχεται να διαφοροποιεί σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά και τις ιδιότητές τους. Προς επίλυση αυτού του προβλήματος και δεδομένου ότι τα Cars είναι αδιάλυτα στο καθαρό νερό, έχουν πραγματοποιηθεί ορισμένες μελέτες σε υδατικά συστήματα μικκυλίων, καθώς επίσης και σε μείγματα νερού και κατάλληλων οργανικών διαλυτών⁸⁴. Οι τιμές των δυναμικών αναγωγής ενός ηλεκτρονίου των κατιοντικών ριζών για διάφορα Cars σε υδατικά μικκυλιακά συστήματα έχουν προσδιοριστεί εντός του διαστήματος $980\text{--}1060 \text{ mV}$, με αυτό του $\beta\text{-Crt}$ να είναι $1060 \pm 25 \text{ mV}^{85}$. Επίσης, έχουν γίνει ηλεκτροχημικές μετρήσεις Cars υπό την μορφή αυτοσυναρμολογούμενων μονοστιβάδων, ακινητοποιημένων μικροσωματιδίων ή ιζηματικού υμενίου στην επιφάνεια ηλεκτροδίων, που επέτρεψαν την εξέτασή τους υπό συνθήκες στερεάς κατάστασης και σε άμεση επαφή με μια υδατική φάση. Στην **Εικόνα II.3.9**, παρουσιάζεται ο μηχανισμός αντίδρασης ηλεκτροοξειδωσης ενός ιζηματικού υμενίου $\beta\text{-Crt}$ σε όξινα υδατικά μέσα, όπως προτείνεται από τους Çiżmek και Komorsky-Lonjić, στον οποίο θεωρείται ότι το πρώτο προϊόν της οξειδωσης είναι η κατιοντική ρίζα του β -καροτενίου, που στη συνέχεια αντιδρά με τις υδροξυλομάδες του νερού, δίνοντας διόλες ως τελικά προϊόντα⁸⁴.

Πίνακας II.3.4. Δυναμικά οξειδωσης επιλεγμένων Cars ως προς κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (vs.SCE). Σε όλες τις περιπτώσεις ο διαλύτης είναι DCM/0.1 M TBANFP και η μελέτη πραγματοποιείται μέσω CV^{85,87} ή συνδυασμού μεθόδων CV/SWV^{79–81}.

Ένωση	$\beta\text{-Crt}$				Lut	Zea				Can		$\alpha\text{-Crt}$		Lyc	Vio	Cry	Ast
$E_{ox}^1(\text{mV})$	567	540	634	634	651	571	530	616	689	775	596	507	593	681	560	689	
$E_{ox}^2(\text{mV})$		545		605			550		894	972	623	524			570		
$E_{ox}^3(\text{mV})$		35					090		264		66	51			60		
Πηγή	80	79,81	85	87	85	80	79	85	79,81	87	79	79	85	80	79	85	

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την παρούσα ερευνητική εργασία έχει η σύγκριση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων της Chla και του $\beta\text{-Crt}$, ως ένδειξη της ικανότητάς τους να λειτουργούν ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων. Μία εξέταση των πινάκων **II.3.2** και **II.3.4** οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το $\beta\text{-Crt}$ δέχεται ένα ηλεκτρόνιο με πολύ μεγαλύτερη δυσκολία από τη Chla , αλλά το εγκαταλείπει πιο εύκολα ξανά ($E_{ox}^1 \text{Crt} < E_{ox}^1 \text{Chla}$). Είναι, δηλαδή, καλύτερο αναγωγικό μέσο (αντιοξειδωτικό). Επίσης, ενώ και οι δύο ενώσεις αποτελούν δέκτες ενός ηλεκτρονίου, το $\beta\text{-Crt}$ είναι ικανό να λειτουργήσει ως δότης δύο ηλεκτρονίων, σε αντίθεση με τη Chla που είναι δότης ενός ηλεκτρονίου⁸². Τα παραπάνω δεδομένα συνάδουν με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο πειραματικό μέρος της παρούσας Ενότητας, όπου υβριδικοί ημιαγωγοί βασισμένοι στο $\beta\text{-Crt}$ εμφανίζουν καλύτερη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά, σε σχέση με εκείνους που βασίζονται στην Chla , ενισχύοντας της υπόθεση ότι το $\beta\text{-Crt}$ θα λειτουργήσει ως καλύτερος δότης ηλεκτρονίων σε ημιαγώγιμα συστήματα.



Εικόνα II.3.9. Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης ηλεκτροοξειδωτικής ιζηματικού υμενίου β -Cit σε υδατικά μέσα ⁸⁴.

II.3.1.4. Ανθοκυανίνες

II.3.1.4.1. Γενικά

Οι ανθοκυανίνες ή ανθοκυάνες (anthocyanins, ANCs) είναι η πιο διαδεδομένη κατηγορία υδατοδιαλυτών φυσικών χρωστικών στο φυτικό βασίλειο. Η διεθνής ονομασία τους προκύπτει από τις ελληνικές λέξεις ανθός (“anthos”) και κυανό (“cyan”), δηλαδή σκούρο μπλε, καθώς αυτές οι ενώσεις είναι υπεύθυνες για σχεδόν όλα τα εντυπωσιακά μπλε, βιολετί, κόκκινα, ροζ ή και πορτοκαλί χρώματα των ανθικών συστημάτων. Απαντώνται σε όλους τους τύπους αγγειακών φυτών, χαρίζοντας αντίστοιχες αποχρώσεις σε πληθώρα φρούτων, λαχανικών, ακόμα και δημητριακών, όπως τα μύρτιλα, τα βατόμουρα, το κόκκινο κρεμμύδι, τα σταφύλια, το κόκκινο ραπανάκι, το μαύρο ρύζι, η μαύρη σόγια κ.ά. Πέρα από παράγοντες χρώματος, οι ανθοκυανιδίνες προσδίδουν στα φυτά γεύση και άρωμα, ενώ, όπως προαναφέρθηκε (§II.3.1.1), ταυτόχρονα συμμετέχουν σε μία σειρά σημαντικών μηχανισμών λειτουργίας τους, όπως η φωτοπροστασία, η αναπαραγωγή κ.ά. Επίσης, παρουσιάζουν φαρμακολογική δράση, που εκδηλώνεται κυρίως μέσω των αντικαρκινικών, αντιοξειδωτικών και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων τους, και κατ’ επέκταση η λήψη τους μέσω της διατροφής θεωρείται ότι έχει ευνοϊκή επίδραση για τον ανθρώπινο οργανισμό ⁸⁸⁻⁹².

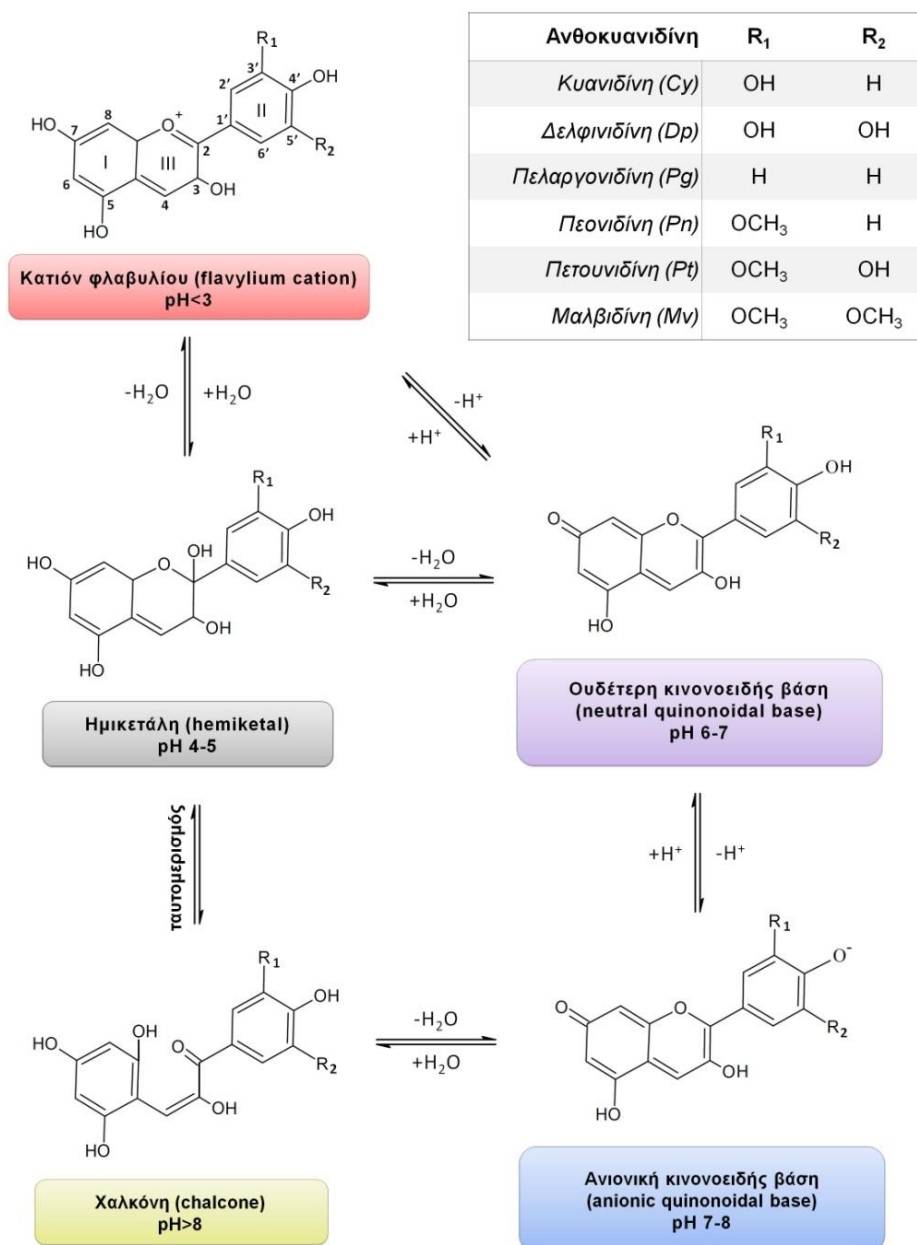
Από χημική σκοπιά, πρόκειται για δομικά πολύπλοκα πολυφαινολικά μόρια μεσαίου μεγέθους που ταξινομούνται στα φλαβονοειδή και απαντώνται στη φύση κυρίως ως γλυκοζιτικά παράγωγα. Οι χρωμοφόρες αγλυκόνες των ανθοκυανινών, που ονομάζονται ανθοκυανιδίνες (anthocyanidins), διαθέτουν ως κοινό πυρήνα ένα κατιόν φλαβυλίου (flavylium cation, 2-φαινυλ-1-βενζοπυρύλιο), υδροξυλιωμένο και μεθοξυλιωμένο με διαφορετικό τρόπο. Έτσι, όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα II.3.10**, η

βασική δομική τους μονάδα απαρτίζεται από έναν σκελετό 15 ατόμων άνθρακα, διατεταγμένων σε δύο αρωματικούς βενζολικούς δακτυλίους (δακτύλιοι I και II) που ενώνονται μέσω ενός εξαμελούς ετεροκυκλικού δακτυλίου οξυγόνου (δακτύλιος III, “γέφυρα” τριών ανθράκων), δηλαδή μία χαρακτηριστική δομή C6–C3–C6. Εναλλακτικά, το σύστημα μπορεί να γίνει αντιληπτό ως ένας φαινολικός δακτύλιος, συντηγμένος με ένα πυράνιο, που διαθέτει έναν πρόσθετο φαινολικό δακτύλιο συνδεδεμένο στη θέση 2 του πυρανικού δακτυλίου^{89,93,94}. Ανάλογα με τη φύση της υποκατάστασης στις θέσεις 3' και 5', έχουν περιγραφεί περίπου 30 διαφορετικές ανθοκυανιδίνες, ωστόσο, μονάχα έξι είναι ευρέως διαδεδομένες στη φύση, αντιπροσωπεύοντας, προσεγγιστικά, το 92% του συνόλου: η κυανιδίνη (cyaniding, Cy), η δελφινιδίνη (delphinidin, Dp), η πελαργονιδίνη (pelargonidin, Pg), η πεονιδίνη (peonidin, Pn), η πετουνιδίνη (petunidin, Pt) και η μαλβιδίνη (malvidin, Mv)⁸⁸. Υπολογίζεται ότι το 50% των φυτών που παράγουν ανθοκυανιδίνες έχουν Cy, το 12% Dp και το 10% Pg⁹⁵.

Οι ελεύθερες αγλυκόνες των ανθοκυανινών θεωρούνται αρκετά ασταθείς, είναι σπάνιες σε συνήθειες συνθήκες και συναντώνται κατά βάση σε γλυκοζυλιωμένες και ακυλιωμένες μορφές στις φυσικές πηγές. Τα συνηθέστερα τμήματα σακχάρου που ενώνονται με ανθοκυανιδίνες μέσω μίας ή περισσότερων εκ των υδροξυλομάδων στις θέσεις 3, 5 και 7 είναι οι μονοσακχαρίτες γλυκόζη, ραμνόζη, γαλακτόζη, ξυλόζη, αραβινόζη και γλυκουρονικό οξύ, οι δισακχαρίτες ρουτινόζη, νεοεσπεριδόζη και σαμπουβιόζη και οι τρισακχαρίτες ξυλοσυλρουτινόζη και γλυκοσυλρουτινόζη⁹¹. Σε ορισμένες δευτερεύουσες ανθοκυανίνες έχει παρατηρηθεί ακυλίωση με αλειφατικά ή αρωματικά φυσικά οξέα και αντικατάσταση των σακχάρων με ενώσεις όπως το π-κουμαρικό, το καφεϊκό, το μηλονικό ή το οξικό οξύ, αλλά οι πιο διαδεδομένες χρωστικές αυτής της κατηγορίας αποτελούν 3-γλυκοζίτες ή 3,5-διγλυκοζίτες της κυανιδίνης και της δελφινιδίνης. Η γλυκοζυλίωση επιτυγχάνεται ενζυματικά και προσδίδει στις ανθοκυανίνες αυξημένη υδατοδιαλυτότητα και σταθερότητα σε σχέση με τις σχετικές ανθοκυανιδίνες. Συνέπεια αυτής της μεγάλης ποικιλομορφίας αναφορικά με το σχέδιο υδροξυλίωσης και γλυκοζυλίωσης, την πιθανή παρουσία οξέων κ.λπ., είναι το γεγονός ότι, επί του παρόντος, αναγνωρίζονται περισσότερες από 500 διαφορετικές ανθοκυανίνες^{89–97}.

Το εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα του βασικού δομικού σκελετού των ανθοκυανινών (φλαβύλιο) είναι ο κύριος υπεύθυνος παράγοντας για την απορρόφηση φωτός από αυτά τα μόρια εντός της ορατής περιοχής του φάσματος, περί τα 500 nm. Ωστόσο, μία σειρά από εσωτερικούς και εξωτερικούς παράγοντες (αριθμός, θέση και φύση υποκαταστατών δακτυλίων, σακχάρων, συνδεδεμένων υδατανθράκων, αρωματικών ή αλειφατικών τμημάτων, τοπικό pH, συσσωμάτωση και συμπλοκοποίηση με ανόργανα ή οργανικά μόρια, παρουσία οξυγόνου, συνθήκες φωτισμού, θερμοκρασίας, pH, ύπαρξη μεταλλικών ιόντων και ενζύμων) οδηγούν σε μία εκτεταμένη χρωματική διακύμανση, ανάλογα με το μόριο και τις συνθήκες του μικροπεριβάλλοντος, με αποτέλεσμα οι ανθοκυανίνες να δύνανται, να εμφανίσουν σχεδόν όλη τη χρωματική κλίμακα. Η υποκατάσταση του δακτυλίου B από υδροξύλιο ή μεθοξύλιο προκαλεί σημαντικές διαφοροποιήσεις και επηρεάζει σημαντικά τα μέγιστα απορρόφησης των ανθοκυανιδινών: οι ομάδες –OH τείνουν να αυξήσουν το παρατηρούμενο μήκος κύματος, υπό καθορισμένες συνθήκες, λόγω αύξησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και μείωση του ενεργειακού χάσματος HOMO-LUMO⁸⁸. Για το λόγο αυτό π.χ. ανάλογα παράγωγα της Pg και της Cy μπορεί να εμφανίζουν πορτοκαλί και κόκκινες αποχρώσεις, ενώ της Dp και της Mv μπλε και μωβ, κ.λπ. Οι προαναφερθέντες παράγοντες επηρεάζουν, επίσης, τη σταθερότητα και τη χημική αντιδραστικότητα των ανθοκυανινών^{89,91,92,95}.

Ένα σημαντικό σημείο της χημείας των ανθοκυανινών είναι η μεταβολή του χρώματός τους ως συνάρτηση του pH. Όπως υποδεικνύεται στην **Εικόνα II.3.10**, οι ενώσεις αυτές έχουν κοκκινωπό χρώμα σε χαμηλό pH (πιο συγκεκριμένα, κόκκινες, ροζ, μοβ, ή και πορτοκαλί αποχρώσεις, ανάλογα με τη φύση του εκάστοτε μορίου),



Εικόνα II.3.10. Γενική δομή κοινών ανθοκυανιδινών (αγλυκόνες ανθοκυανινών) ως συνάρτηση του pH ^{88,89,92,94-98}.

όπου κυριαρχεί η μορφή του κατιόντος φλαβυλίου. Στην πραγματικότητα, αυτό είναι ακριβές για ιδιαίτερες όξινες συνθήκες (pH < 3), δεδομένου ότι, καθώς το pH αυξάνεται, φαινόμενα μεταφοράς πρωτονίων, ενυδάτωσης και των αντιδράσεων ισομερισμού, οδηγούν στην ύπαρξη ενός μίγματος έγχρωμων και άχρωμων μορφών σε ισορροπία. Σε pH 4-5 το ιόν φλαβυλίου μετατρέπεται σε μία ημικετάλη (ψευδοβάση καρβινόλης) και, με αναδιάταξη δομής, σε μία σταθεροποιημένη λόγω συντονισμού κινονοειδή βάση σε pH 6-7, που προσδίδει μωβ χρώμα. Περαιτέρω αποπρωτονίωση σε pH 7-8 οδηγεί σε μία μπλε ανιονική κινονοειδή βάση, ενώ σε pH > 8 σχηματίζεται μία χαλκόνη (chalcone) κιτρινοπράσινης απόχρωσης. Είναι προφανές ότι η μεταβολή του χρώματος είναι σχετική και εξαρτάται από τη φύση της κάθε ένωσης ή του μίγματος αυτών στην εκάστοτε περίπτωση, τις διαφορετικές μορφές που συνυπάρχουν σε μία ορισμένη τιμή pH κ.λπ. Άνοδος του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 8, εκκινεί την αποικοδόμηση της ανθοκυανίνης,

ανάλογα με τον τύπο των υποκαταστατών κ.λπ. Κάθε χημικό είδος (κατιόντα φλαβιλίου, ημικετάλες, κινουοειδείς βάσεις, χαλκόνες) εμφανίζει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά σχετικά με το φορτίο, την ηλεκτρονική κατανομή και την επιπεδότητα, τα οποία επηρεάζουν βαθιά την δραστηριότητά τους, ωστόσο, η απόδοση χρώματος και η σταθερότητα των ανθοκυανινών εν γένει βελτιστοποιούνται σε όξινα υδατικά διαλύματα, δηλαδή στις συνθήκες που προσομοιάζουν σε αυτές υπό τις οποίες απαντώνται συνήθως στη φύση, στα φυτά, στα τρόφιμα και στην πεπτική οδό (pH 2-8) ^{88,91,95-98}. Οι εξαρτώμενες από το pH χημικές μεταβολές του δομικού πυρήνα των ανθοκυανινών αναπαριστώνται στην **Εικόνα II.3.10**. Τέλος, ένα μόριο ανθοκυανιδίνης που περιέχει τόσο μια όξινη όσο και μια βασική ομάδα είναι ευδιάλυτο σε πολικούς διαλύτες, όπως το νερό και οι αλκοόλες (π.χ. μεθανόλη, αιθανόλη), αλλά σχεδόν αδιάλυτο σε μη πολικούς (π.χ. χλωροφόρμιο) ⁹².

II.3.1.4.2. Φωτοδιέγερση και φάσματα απορρόφησης

Θεωρητικά μοντέλα και πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης (λ_{max}) για τις ANCs καθορίζεται από την π-π* μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη θεμελιώδη στην πρώτη διεγερμένη μονή κατάσταση, $S_0 \rightarrow S_1$, η οποία κατά βάση χαρακτηρίζεται ως HOMO-LUMO. Ευρύτερα, καταγράφονται δύο βασικές ζώνες απορρόφησης, μία εντός της ορατής περιοχής, περί τα 400 nm-500 nm, όπου παρατηρούνται κορυφές αποδιδόμενες σε μεταβάσεις μεταξύ των HOMO και LUMO τροχιακών, τα οποία είναι απεντοπισμένα σε ολόκληρο το τμήμα ανθοκυανιδίνης του μορίου, και μία στην περιοχή του υπεριώδους, περί τα 200 nm-300 nm, όπου εντοπίζονται δευτερεύουσες μεταβάσεις υψηλότερης ενέργειας, κυρίως π \rightarrow π* λόγω της παρουσίας ομάδων C=O και C=C ⁹⁹⁻¹⁰¹. Το πλήθος, η ακριβής θέση, ο βαθμός διαχωρισμού και η φύση (απόδοση στην κύρια συνεισφέρουσα ηλεκτρονική μετάβαση) των κορυφών εξαρτώνται από την ακριβή δομή της κάθε ένωσης, την υποκατάσταση, την γλυκοζυλίωση, την πιθανή παρουσία οξέων ή άλλων χαρακτηριστικών τμημάτων στο μόριο, καθώς και τις πειραματικές συνθήκες.

Εν γένει, ωστόσο, στο ορατό, την περιοχή του φάσματος που κατά βάση χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό ανθοκυανινών και ανθοκυανιδινών, η αποτελεσματική επικάλυψη μεταξύ των συνοριακών MO, τόσο στην αέρια φάση όσο και σε διάλυμα, οδηγεί στην εμφάνιση μίας υψηλής έντασης κύριας κορυφής (HOMO \rightarrow LUMO), συνοδευόμενη από έναν αριθμό δευτερευουσών κορυφών που αποδίδονται σε μεταβάσεις υψηλότερης ενέργειας. Αξίζει να αναφερθεί ότι η μετάβαση στη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση S_2 γίνεται συχνά αντιληπτή ως ώμος της κύριας κορυφής και αποδίδεται στην διαμόρφωση HOMO-1 \rightarrow LUMO ή HOMO-2 \rightarrow LUMO, ανάλογα με το μόριο, ενώ η δεύτερη σε ένταση κορυφή του φάσματος (ενδεχομένως διπλή) εντοπίζεται στο όριο του UV-Vis και θεωρητικά αποδίδεται σε αρκετές συνεισφορές, κυρίως στις HOMO-1 \rightarrow LUMO+1, HOMO-4 \rightarrow LUMO, HOMO-5 \rightarrow LUMO, HOMO-6 \rightarrow LUMO, HOMO \rightarrow LUMO+2, HOMO-2 \rightarrow LUMO+2, HOMO-2 \rightarrow LUMO+1, HOMO \rightarrow LUMO+3, HOMO \rightarrow LUMO+1, επίσης ανάλογα με το μόριο ^{101,102}.

Οι προαναφερθέντες παράγοντες μεταβάλλουν την ενέργεια και το βαθμό απεντοπισμού των εμπλεκόμενων MO, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται διαφοροποιήσεις, στον αριθμό και στη θέση των κορυφών από μόριο σε μόριο π.χ. οι απλές 3-O-γλυκοζυλιωμένες, τρι-υποκατεστημένες ανθοκυανιδίνες εμφανίζουν κατά βάση δύο επιπλέον κορυφές πλην της κύριας, ενώ οι δι-υποκατεστημένες τρεις. Ταυτόχρονα, η υποκατάσταση του χρωμοφόρου πυρήνα από αυξοχρωμες ομάδες (-OH, -OCH₃ κ) οδηγεί σε βαθυχρωμική (ερυθρή) μετατόπιση (bathochromic/red shift) στο μήκος κύματος λ_{max} , τόσο στις ανθοκυανίνες, όσο και στα φλαβονοειδή αγλυκόνες, λόγω του μεσομερικού φαινομένου (μεταφοράς φορτίου) που ελαφρώς, αλλά σημαντικά, επεκτείνει τη σύζευξη π στον δακτύλιο II, με αποτέλεσμα τη μείωση του χάσματος HOMO-LUMO. Η γλυκοζυλίωση, από την άλλη μεριά, φαίνεται να έχει το αντίθετο αποτέλεσμα, με την προσθήκη σακχάρου

να προκαλεί μια ελαφρά αύξηση του διακένου, τόσο λόγω σταθεροποίησης του HOMO, όσο και αποσταθεροποίησης του LUMO (υποχρωμική μετατόπιση, hypsochromic shift), χωρίς άμεση επιρροή της μορφής των φασμάτων απορρόφησης π.χ. με το σχηματισμό νέων ζωνών, καθώς τα νέα MOs που προκύπτουν από την προσθήκη βρίσκονται κάτω από το HOMO-4 ¹⁰². Τα μήκη κύματος των μεγίστων απορρόφησης (λ_{max}) χαρακτηριστικών ανθοκυανινών και ανθοκυανιδινών, βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων, δίνονται στον **Πίνακα II.3.5**.

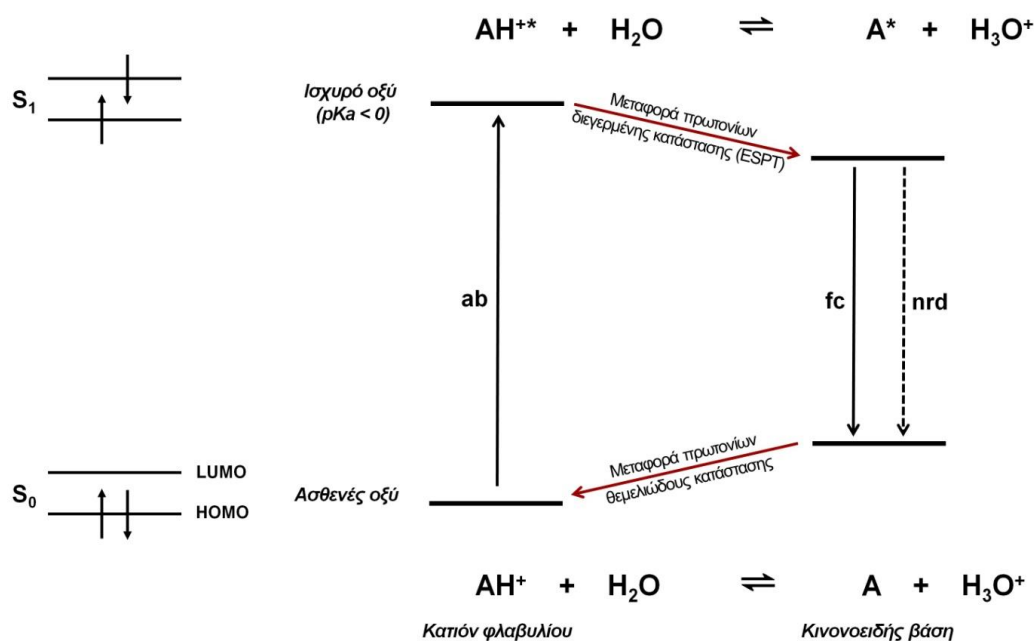
Η συνύπαρξη των ανθοκυανινών με άλλες χρωστικές (co-pigmentation) στο ίδιο συγκρότημα είναι φαινόμενο αρκετά διευρυμένο, σταθεροποιεί το χρωμοφόρο και προκαλεί σημαντικές αλλαγές στο μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας, χαρίζοντας τα τελικά χρώματα σε πολλά άνθη και φυτά. Θεωρητικά, περισσότερες από δέκα χιλιάδες ενώσεις μπορούν να συνδυαστούν με τις ανθοκυανίνες, αλλά οι κύριες φυσικές συν-χρωστικές που εντοπίζονται είναι υδρολυόμενες τανίνες, φλαβονοειδή (φλαβόνες, φλαβονόλες και άλλες ανθοκυανίνες) και φαινολικά οξέα ¹⁰³. Η μελέτη των διεγερμένων καταστάσεων των ανθοκυανινών και των σχετικών φαινομένων

Πίνακας II.3.5. Μήκη κύματος κύριας κορυφής απορρόφησης (λ_{max}) εντός του ορατού φάσματος χαρακτηριστικών ανθοκυανινών και ανθοκυανιδινών. FA: φορμικό οξύ (Formic Acid), Glu: γλυκοσίδη (glucoside), Rut: ρουτινοσίδη (rutinoside). *βάσει θεωρητικού μοντέλου.

Ένωση	λ_{max} (nm)	Διαλύτης	Πηγή
Cy	446.2	H ₂ O*	101
	475	Αέρια φάση*	104
	524.7	MeOH:HCl (0.1% v/v)	105
	545	EtOH:HCl (0.01% v/v)	106
Cy-3,5-O-diGlu (κυανίνη)	438.7	H ₂ O*	101
Cy-3-O-Glu	515.0	MeOH:HCl (0.1% v/v)	105
	508	MeOH:HCl (0.1%)	107
	516	H ₂ O:FA:ACN 65:10:25 v/v/v	102
Cy-3-O- Rut	524.7	MeOH:HCl (0.1% v/v)	105
Dp	442.2	H ₂ O*	101
	476	Αέρια φάση*	104
	557	EtOH:HCl (0.01% v/v)	106
Dp-3-O-Glu	524	H ₂ O:FA:ACN (65:10:25 v/v/v)	102
Pn	445.7	H ₂ O*	101
	476	Αέρια φάση*	104
	542	EtOH:HCl (0.01% v/v)	106
Pn-3-O-Glu	517	H ₂ O:FA:ACN (65:10:25 v/v/v)	102
Pg	465	Αέρια φάση*	104
	516.2	MeOH HCl (0.1%)	105
	530	EtOH:HCl (0.01% v/v)	106
Pg -3,5-O-diGlu (πελαργονίνη)	530	MeOH:HCl (0.1%)	107
Pg -3-O- Glu	507.7	MeOH:HCl (0.1% v/v)	105
Pg -3-O- Rut	501.6	MeOH:HCl (0.1% v/v)	105
Pt	472	Αέρια φάση*	104
	558	EtOH:HCl (0.01% v/v)	106
	526	H ₂ O:FA:ACN (65:10:25 v/v/v)	102
Pt -3-O-Glu	526	H ₂ O:FA:ACN (65:10:25 v/v/v)	102
Mn	468	Αέρια φάση*	104
	546	EtOH:HCl (0.01% v/v)	106
	527	H ₂ O:FA:ACN (65:10:25 v/v/v)	102
Mn-3-O-Glu	527	H ₂ O:FA:ACN (65:10:25 v/v/v)	102

(απορρόφησης, φθορισμού, μεταφοράς πρωτονίων κ.λπ.) καθίσταται ιδιαίτερως σύνθετη, όχι μόνο λόγω της δομικής πολυπλοκότητας αυτών των μορίων, αλλά και του πλήθους των μεταβολών που υφίστανται σε συνάρτηση με το pH (ισομερισμός, ταυτομερισμός, ενυδάτωση, πρωτονίωση) ή άλλους περιβαλλοντικούς παράγοντες (π.χ. παρουσία μεταλλικών ιόντων), με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός σημαντικού αριθμού χημικών ειδών¹⁰⁸.

Είναι χαρακτηριστικό σημείο της φωτοχημείας των ανθοκυανινών είναι τα γεγονότα που ακολουθούν την απορρόφηση φωτός και την HOMO→LUMO ηλεκτρονική μετάβαση σε όξινα υδατικά διαλύματα, στα οποία συνήθως απαντώνται. Ο σχηματισμός της διεγερμένης κατάστασης του κατιόντος φλαβιλίου (AH⁺⁺) συνεπάγεται μεταφορά ηλεκτρονίων από τον δακτύλιο II στους δακτυλίους I/III, που ακολουθείται από μία εξαιρετικά γρήγορη μεταφορά πρωτονίων (excited-state proton transfer, ESPT) στον διαλύτη (νερό) σε χρονική κλίμακα picosecond (5-25 ps), οπότε σχηματίζεται η αντίστοιχη διεγερμένη κινονοειδής βάση (A^{*}). Στο επόμενο βήμα, αυτή απενεργοποιείται, μέσω ενός συνδυασμού ακτινοβολούντων (φθορισμός) και μη ακτινοβολούντων (θερμότητα) διεργασιών και λαμβάνει ένα πρωτόνιο, προκειμένου να σχηματιστεί εκ νέου το αρχικό ιόν φλαβιλίου στη θεμελιώδη κατάσταση. Έτσι, αν και η κύρια λειτουργία των ανθοκυανινών είναι να απορροφούν ορατό φως και να εκφράζουν χρώμα, είναι εγγενώς ασθενώς φθορίζουσες με κβαντικές αποδόσεις τυπικά χαμηλότερες από 4×10^{-3} (που σημαίνει ότι λιγότερο από ένα φωτόνιο στα 250 που απορροφούνται εκπέμπεται εκ νέου), ιδιότητα που οφείλεται στη μορφή της κινονοειδούς βάσης, ακόμη και σε έντονα όξινα διαλύματα, και ενισχύεται με τη γλυκοζυλίωση. Παρουσία μιας συν-χρωστικής, άλλοι μηχανισμοί αντικαθιστούν τη γρήγορη αποπρωτονίωση του φλαβιλίου που παρατηρείται στις ελεύθερες ανθοκυανίνες. Οι παραπάνω διεργασίες συνοψίζονται στην **Εικόνα II.3.11**.



Εικόνα II.3.11. Ποιοτική αναπαράσταση διεργασιών που ακολουθούν την φωτοδιέγερση του κατιόντος φλαβιλίου σε όξινα υδατικά μέσα. ab: απορρόφηση, ft: φθορισμός, nrd: μη ακτινοβολούσες διεργασίες αποδιέγερσης^{103,108}.

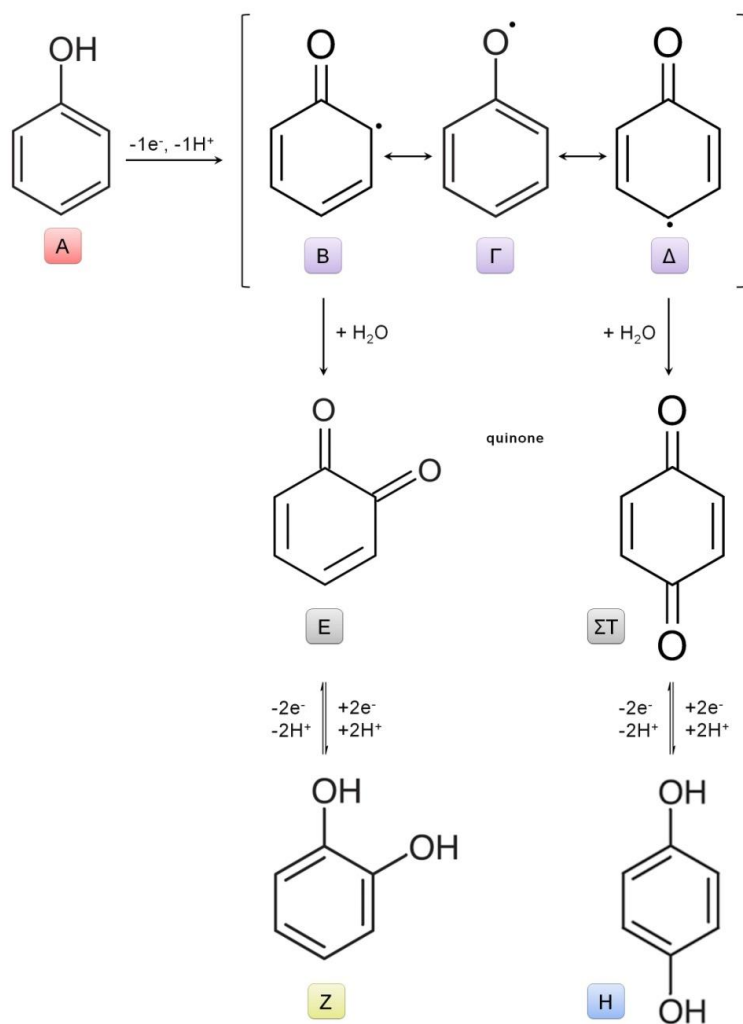
Ενώ στη θεμελιώδη κατάσταση το κατιόν φλαβουλίου είναι ασθενώς όξινο, στη διεγερμένη κατάσταση αποτελεί ένα ισχυρό οξύ ($pK_a < 0$) με σταθερές ρυθμού αποπρωτονίωσης της τάξης των $0.4\text{-}2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (π.χ. $4.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ για την πελαργονίνη, $4.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ για την κυανίνη και $1.6 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ για την μαλβίνη¹⁰⁹) και κβαντική απόδοση μεταφοράς πρωτονίων στο νερό μεγαλύτερη από 0.99¹¹⁰, λόγος για τον οποίο όλες οι φυσικές ανθοκυανίνες ονομάζονται υπερ-φωτοξέα (“super”-photoacids). Ο παραπάνω μηχανισμός διασποράς ενέργειας μέσω υπερταχείας εσωτερικής μετατροπής, καθώς και το γεγονός ότι οι μορφές κατιόντος φλαβουλίου των φυσικών ανθοκυανινών απορροφούν έντονα το πράσινο φως ($\epsilon_{500\text{nm}} \approx 4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), που δεν απορροφάται από τη χλωροφύλλη, είναι οι δύο βασικές οδοί, μέσω των οποίων οι ενώσεις αυτές εμπλέκονται στην προστασία των φυτικών ιστών από την υπερβολική ηλιακή ακτινοβολία. Η μελέτη των φαινομένων που έπονται της απορρόφησης φωτός από τις ανθοκυανίνες είναι δύσκολη και διερευνάται με εξελιγμένες, γρήγορες φασματοσκοπικές τεχνικές φωτοεπαγόμενης απορρόφησης-εκπομπής ή φθορισμού χρονικής ανάλυσης (time-resolved fluorescence spectroscopy, transient absorption-emission spectroscopy, time correlated single photon counting)^{103,109,110}.

II.3.1.4.3. Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες

Ο ακριβής προσδιορισμός των δυναμικών οξειδοαναγωγής ενός ηλεκτρονίου για πολυφαινολικές ενώσεις, μέσω τεχνικών όπως η CV, είναι συνήθως μια πολύπλοκη εργασία. Σε υδατικά διαλύματα η πολυπλοκότητα συνήθως προκύπτει από την παρουσία διεργασιών πολλαπλών ηλεκτρονίων και τη σύζευξη διεργασιών μεταφοράς πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Είναι αποδεδειγμένο ότι οι ανθοκυανίνες και οι ανθοκυανιδίνες είναι ηλεκτροενεργές ενώσεις, των οποίων η δραστηριότητα αποδίδεται κατά βάση στις ομάδες υδροξυλίου που διαθέτουν. Η συμπεριφορά τους μελετάται συνήθως υπό οξειδωτικές συνθήκες, καθώς αποτελούν καλούς δότες ηλεκτρονίων, ενώ θεωρείται ότι η ηλεκτροχημική τους οξείδωση ($\text{Fl-OH} \rightarrow \text{Fl-O}^\bullet + e^- + \text{H}^+$, όπου Fl: Flavonoid, Φλαβονοειδές) περιλαμβάνει τη διάσπαση των ίδιων δεσμών O-H που εξετάζονται κατά την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής τους δράσης ($\text{Fl-OH} \rightarrow \text{Fl-O}^\bullet + \text{H}^\bullet$). Επομένως, η ηλεκτροχημεία των ενώσεων αυτών συνδέεται στενά με τη βιολογική τους δραστηριότητα, λόγος για τον οποίο η κατανόηση της οξειδοαναγωγικής τους συμπεριφοράς αποτελεί τομέα ιδιαίτερου ερευνητικού ενδιαφέροντος¹¹¹⁻¹¹³.

Στην **Εικόνα II.3.12** δίνεται ο γενικός προτεινόμενος μηχανισμός για την οξείδωση φαινολικών και πολυφαινολικών ενώσεων. Σύμφωνα με αυτόν, η οξείδωση μίας φαινόλης (A) εκκινεί με ένα αναστρέψιμο βήμα μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου και ενός πρωτονίου, προς σχηματισμό μίας, θερμοδυναμικά ασταθούς, ρίζας φαινοξυλίου. Οι δομές συντονισμού της ρίζας αυτής σε όρθο- (B) και πάρα- (Δ) θέσεις σταθεροποιούνται με υδρόλυση σε υψηλό δυναμικό, μία διεργασία που οδηγεί σε δύο ηλεκτρενεργά προϊόντα, μία ορθο-κινόνη (E) και μία παρα-κινόνη (ΣΤ). Η μετα-θέση δεν ευνοείται για κανένα είδος χημικής αντίδρασης. Τέλος, οι κινόνες υφίστανται αναστρέψιμη οξείδωση σε χαμηλότερα δυναμικά, με μεταφορά δύο ηλεκτρονίων και δύο πρωτονίων, που ευνοείται από την παρουσία μιας επιπλέον ομάδας -OH στις ορθο- και παρα-θέσεις στα τελικά προϊόντα. Εντέλει, η οξείδωση των μονο-φαινολών είναι πάντα μη αναστρέψιμη σε όλο το εύρος του pH και συχνά ακολουθείται από ηλεκτροαπόθεση της παραγόμενης υδροκινόνης (H) και κατεχόλης (Z).

Υπάρχει μεγάλος αριθμός παραδειγμάτων ανθοκυανινών που ακολουθούν το παραπάνω μοτίβο οξείδωσης της μονοφαινόλης, ιδιαίτερα αναφορικά με τον δακτύλιο II. Ωστόσο, στην περίπτωση των φυσικών πολυφαινολών στο ηλεκτροχημικό προφίλ επιδρούν καθοριστικά αρκετοί επιπρόσθετοι παράγοντες, όπως η ύπαρξη μη ηλεκτροδραστικών υποκαταστατών, κυρίως σε ορθο- και παρα- θέσεις, που επηρεάζουν



Εικόνα II.3.12. Προτεινόμενος μηχανισμός οξειδωσης (πολύ)φαινολικών και ενώσεων ^{112,114}.

τη σταθερότητα των ηλεκτροπαραγόμενων ριζών φαινοξυλίου και, κατά συνέπεια, τις ηλεκτροδιακές αντιδράσεις συνολικά (μηχανισμός, αναστρεψιμότητα, διάχυση κ.λπ.), τόσο λόγω ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων, όσο και στερικών φαινομένων ^{112,114}. Ο αριθμός των ανοδικών κορυφών/κυμάτων και οι αντίστοιχες τιμές των δυναμικών οξειδωσης σε συνήθεις μελέτες βολταμμετρίας (π.χ. CV ή DPV -Βολταμμετρία Διαφορικού Παλμού, Differential Pulse Voltammetry-) εξαρτώνται από την ακριβή δομή του κάθε μορίου και, κυρίως, από τον αριθμό και τη θέση των συμπεριλαμβανόμενων υδροξυλομάδων: οι κορυφές που εμφανίζονται σε λιγότερο θετικές τιμές δυναμικού αντιστοιχούν σε οξειδώσεις των ομάδων -OH του δακτυλίου II, ενώ σε πιο θετικές τιμές δυναμικού καταγράφονται οι οξειδώσεις της ομάδας -OH της θέσης C-3 και της ομάδας ρεσορκινόλης του δακτυλίου I (βλ. **Εικόνα II.3.12**). Έτσι, π.χ. βολταμμογραφήματα Dp εμφανίζουν τέσσερα κύματα (ή κορυφές), τα δύο πρώτα εκ των οποίων, κατά σειρά αυξανόμενου δυναμικού οξειδωσης, αντιστοιχούν σε οξειδώσεις 3',4',5'-OH, το τρίτο σε οξείδωση 3-OH και το τέταρτο σε οξείδωση 5,7-OH, ενώ αντίστοιχα βολταμμογραφήματα Pg ή Mn εμφανίζουν δύο, ένα λόγω της οξείδωσης 4'-OH και ένα λόγω της οξείδωσης 3-OH ή/και της ομάδας ρεσορκινόλης (5,7-OH), σε θετικότερα δυναμικά κ.ο.κ. Μια εναλλακτική προσέγγιση για τον προσδιορισμό των δυναμικών οξειδωσης ενός ηλεκτρονίου είναι η χρήση παλμικής ραδιόλυσης για την προώθηση της χρήσης παλμικής ραδιόλυσης για την προώθηση της μεταφοράς ηλεκτρονίων σε έναν δέκτη γνωστού δυναμικού οξειδοαναγωγής ^{111,113,115}.

Πίνακας II.3.6. Δυναμικά οξειδοαναγωγής τυπικών ανθοκυανίνων και ανθοκυανιδινών. TBAP: υπερχλωρικό τριπ-βουτυλαμμώνιο (tert-butylammonium perchlorate), DPV: Βολταμμετρία Διαφορικού Παλμού (Differential Pulse Voltammetry), NaOAc: οξικό νάτριο (sodium acetate), AcOH: οξικό οξύ (acetic acid), *οξιμισμένο διάλυμα

Ένωση	E_{ox}^1	E_{ox}^2	E_{ox}^3	E_{ox}^4	E_{red}^1	Διαλύτης	RE	Μέθοδος	Πηγή
Cy	564	646		1084		MeOH/0.1 M LiClO ₄	Ag/AgCl	CV	111
Cy-3,5-O-diGlu		420		910		H ₂ O/0.2 M NaOAc-HOAc	Ag/AgCl	DPV	116
Cy-3-O-Glu		420		815		H ₂ O/0.2 M NaOAc-HOAc	Ag/AgCl	DPV	116
		302		589		H ₂ O/0.5 M NaCl	Ag/AgCl	CV	117
Dp	519	608	844	1108		MeOH/0.1 M LiClO ₄	Ag/AgCl	CV	111
Dp-3-O-Glu		330		820		H ₂ O/0.2 M NaOAc-HOAc	Ag/AgCl	DPV	116
		236		603		H ₂ O/0.5 M NaCl	Ag/AgCl	CV	117
Pg		598		1121		MeOH/0.1 M LiClO ₄	Ag/AgCl	CV	111
Pg-3,5-O-diGlu					-0.29	ACN/0.1 M TBAP*	SCE	CV	110
Pg-3-O-Glu		312		588		H ₂ O/0.5 M NaCl	Ag/AgCl	CV	117
Pn-3-O-Glu		350		815		H ₂ O/0.2 M NaOAc-HOAc	Ag/AgCl	DPV	116
		318		561		H ₂ O/0.5 M NaCl	Ag/AgCl	CV	117
Pt		395		845		H ₂ O/0.2 M NaOAc-HOAc	Ag/AgCl	DPV	116
Pt-3-O-Glu		208		561		H ₂ O/0.5 M NaCl	Ag/AgCl	CV	117
Mn-3,5-O-diGlu		490		910		H ₂ O/12% EtOH, 0.1 M NaCl	Ag/AgCl	DPV	115
Mn-3-O-Glu		384		691		H ₂ O/12% EtOH, 0.1 M NaCl	Ag/AgCl	CV	115
		483		698		H ₂ O/12% EtOH, 0.1 M NaCl	Ag/AgCl	DPV	115
		490		825		H ₂ O/0.2 M NaOAc-HOAc	Ag/AgCl	DPV	116
		172		559		H ₂ O/0.5 M NaCl	Ag/AgCl	CV	117

Στον **Πίνακα II.3.6**, δίνονται τα δυναμικά οξειδοαναγωγής ορισμένων χαρακτηριστικών ανθοκυανίνων και ανθοκυανιδινών.

Αξίζει να αναφερθεί ότι, παρόλο που ο δακτύλιος III αποτελεί τη βάση για την ταξινόμηση των φλαβονοειδών συνολικά, η επιρροή του στην οξειδοαναγωγική συμπεριφορά είναι μειωμένη, και στην πραγματικότητα, η ηλεκτροδραστικότητα αυτών των ενώσεων, καθώς και η ικανότητά τους να λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων/πρωτονίων, η αντιοξειδωτική τους ισχύς κ.λπ., καθορίζονται από τους δακτυλίους II και I. Το εύρος των παρατηρούμενων δυναμικών διαμορφώνεται κυρίως από τον αριθμό των ομάδων -OH του δακτυλίου II, και από άλλους παράγοντες, όπως η φύση επιπλέον υποκαταστατών και τμημάτων συνδεδεμένων με το δομικό πυρήνα (μεθόξυ- και κέτο- ομάδες, σάκχαρα κ.λπ.) και οι πειραματικές συνθήκες (διαλύτης, pH κ.λπ.). Αύξηση του αριθμού των υποκαταστατών υδροξυλίου στον δακτύλιο II προκαλεί ελάττωση των δυναμικών οξειδωσης, ενώ, αντίθετα, η παρουσία τμημάτων σακχάρου στη θέση C-3, σταθεροποιεί τις ενώσεις και έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των δυναμικών σε πιο θετικές τιμές, στις περιπτώσεις όπου αυτό συνεπάγεται απώλεια της ομοεπίπεδης δομής του δακτυλίου II σε σχέση με το υπόλοιπο μόριο. Αύξηση του pH συνεπάγεται, επίσης, μετατόπιση των δυναμικών οξειδωσης προς χαμηλότερες τιμές, υποδεικνύοντας ότι σε υψηλότερο pH, οι ενώσεις οξειδώνονται εύκολα και η αντιοξειδωτική τους δράση

αυξάνεται. Αυτό συμβαίνει επειδή οι υψηλότερες τιμές pH διευκολύνουν την αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων στον δακτύλιο B, και κατ' επέκταση την ικανότητα ανθοκυανινών και ανθοκυανιδινών να λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων/πρωτονίων. Τέλος, καταγράφεται μια θετική μετατόπιση δυναμικών με αύξηση του ρυθμού σάρωσης, καθώς και μία γραμμική σχέση μεταξύ του ανοδικού ρεύματος κορυφής και της τετραγωνικής του ρίζας, που υποδηλώνει ηλεκτροχημικές διεργασίες ελεγχόμενες από τη διάχυση (diffusion-controlled process) ¹¹¹.

Αναφορικά με τις διεργασίες αναγωγής, έχει καταγραφεί ότι στη μορφή του κατιόντος φλαβυλίου AH^+ , δηλαδή σε όξινο pH, οι ανθοκυανίνες ανάγονται εύκολα σε ελαφρώς αρνητικά δυναμικά, δίνοντας ένα μη αναστρέψιμο κύμα αναγωγής κατά την εκτέλεση μετρήσεων CV. Τα ηλεκτροχημικά δεδομένα, επομένως, υποδεικνύουν ότι το AH^+ είναι ένας ασυνήθιστα καλός δέκτης ηλεκτρονίων, ακόμη και στο νερό ¹¹⁰. Οφείλεται, ωστόσο, να σημειωθεί ότι ορισμένες βολταμετρικές μελέτες υποστηρίζουν την πλήρη απουσία καθοδικών κορυφών υπό αναγωγικές συνθήκες ¹¹¹.

II.3.1.5. Εφαρμογές: Από την φυσική στην τεχνητή φωτοσύνθεση

Η βιολογία προσφέρει ένα εξαιρετικό παράδειγμα αποτελεσματικής μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε άλλες μορφές: τη φωτοσύνθεση. Σε σύγκριση με την, όπως προαναφέρθηκε, τεράστια ποσότητα συνολικής ηλιακής ενέργειας που φθάνει στην επιφάνεια της Γης, αυτή που απορροφάται από τους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, θεωρείται πολύ περιορισμένη (0.1%) Σήμερα, υπάρχει η ελπίδα ότι μαθαίνοντας περισσότερα για την φυσική “φωτοσυνθετική μηχανή” θα μπορέσουμε να αντιμετωπίσουμε καλύτερα τα ενεργειακά προβλήματα της ανθρωπότητας με τη αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας με ένα βιώσιμο, οικονομικά εφικτό και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο ^{2,4,20}.

Όπως αναλυτικότερα περιγράφεται στην αρχή του κεφαλαίου, η φωτοσύνθεση μπορεί να αναλυθεί στις ακόλουθες βασικές διεργασίες: συλλογή φωτεινής ακτινοβολίας (light harvesting), διαχωρισμό φορτίου (charge separation), που συνεπάγεται πρόκληση ηλεκτροχημικού δυναμικού και μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική, και, τέλος, ένα διπλό βήμα πολυηλεκτρονικής κατάλυσης, κατά το οποίο λαμβάνονται ηλεκτρόνια από το νερό και χρησιμοποιούνται για την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα σε υδατάνθρακες (καύσιμα). Η κατανόηση των βασικών αντιδράσεων της φωτοσύνθεσης σε μοριακό επίπεδο έχει εξελιχθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια και, ως αποτέλεσμα, έχουν καταστρωθεί “βιολογικά σχέδια” για συσκευές που μιμούνται διάφορα στάδια αυτής της φυσικής διεργασίας. Στην πραγματικότητα, βρισκόμαστε στο στάδιο της έναρξης της πρακτικής εφαρμογής τέτοιων ιδεών και το όλο εγχείρημα της λεγόμενης “Τεχνητής Φωτοσύνθεσης, ΤΦ” (Artificial Photosynthesis, AP), αποτελεί εξαιρετική επιστημονική πρόκληση στην εποχή μας. Λαμβάνοντας έμπνευση από τις αποτελεσματικές διεργασίες που σχετίζονται με τη φωτοσύνθεση και την επακόλουθη μετατροπή του χημικού δυναμικού σε μυριάδες μορφές βιομάζας, η ΤΦ μπορεί να οδηγήσει το σχεδιασμό αποδοτικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας για ανθρώπινη χρήση. Έτσι, μέσω μίας βιο-μιμητικής προσέγγισης, στοχεύει στην κατασκευή τεχνητών συστημάτων που προσομοιάζουν στη φυσική φωτοσύνθεση, για την παραγωγή π.χ. ηλεκτρισμού ή καύσιμου υδρογόνου ³.

Αναφορικά με τον όρο “Τεχνητή Φωτοσύνθεση” έχουν αναφερθεί πολλές προσεγγίσεις. Αυστηρά, πρόκειται για εφαρμογή των θεμελιωδών επιστημονικών αρχών της φυσικής φωτοσύνθεσης για το σχεδιασμό μίας διεργασίας μετατροπής της ηλιακής ενέργειας προς παραγωγή σημαντικών χημικών προϊόντων με τη χρήση ανθρωπογενών υλικών. Υπό αυτήν την έννοια, εστιάζει κυρίως στην παραγωγή των λεγόμενων ηλιακών καυσίμων και στην αποθήκευση ηλιακής ενέργειας υπό τη μορφή αυτή. Έτσι, η παραγωγή καύσιμου H_2 ή η αξιοποίησή του CO_2 με μετατροπή του σε καύσιμα και άλλες χρήσιμες χημικές ουσίες με χρήση της ηλιακής ενέργειας σε βιομηχανική κλίμακα, αποτελεί, επί του

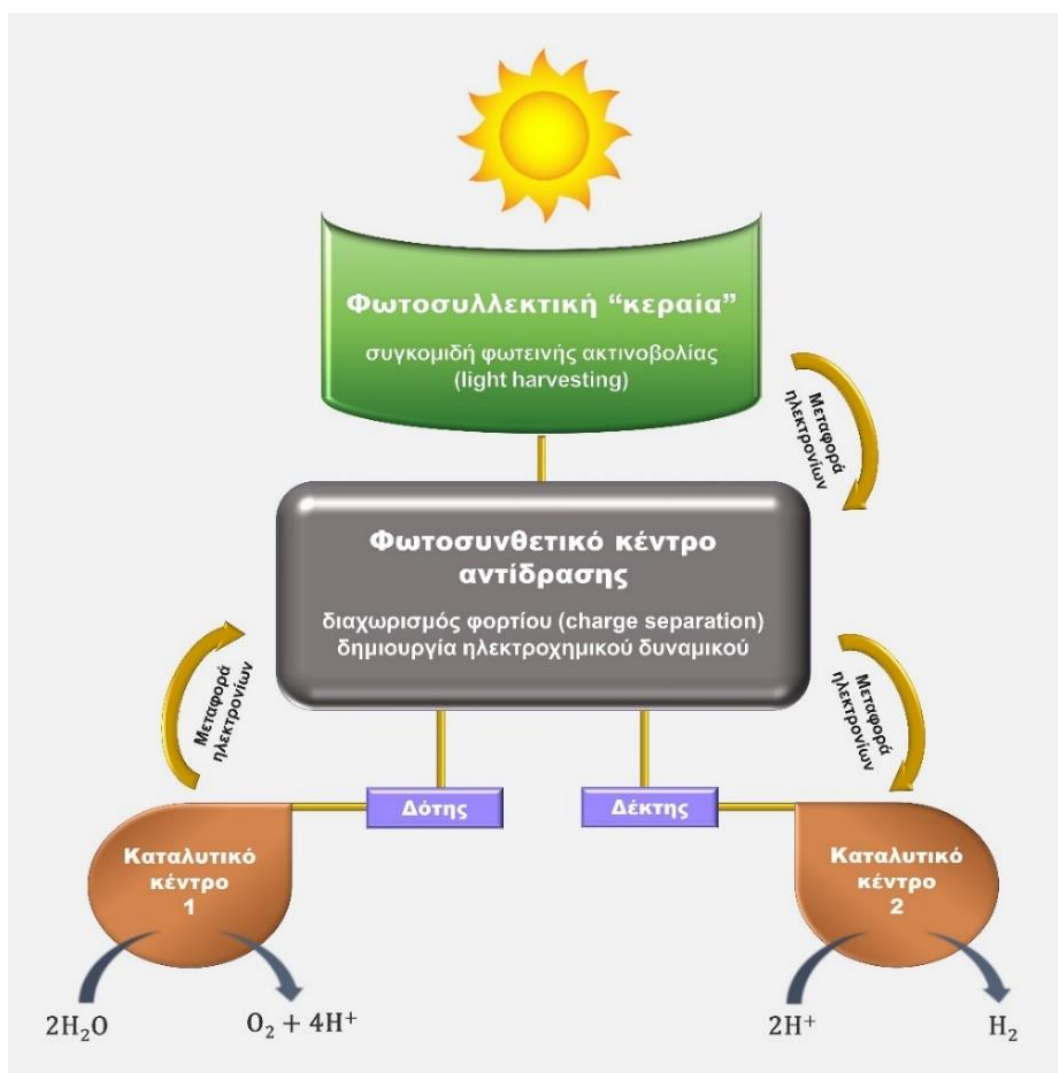
παρόντος, αναζήτηση πολλών ερευνητικών ομάδων σε όλο τον κόσμο και έχει καταστεί μία από τις κύριες τεχνολογικές προκλήσεις της εποχής μας ^{2,118,119}. Σε ένα γενικότερο πλαίσιο, ωστόσο, η ΤΦ είναι πιο χρήσιμο να λαμβάνεται υπόψιν ως ένας όρος “ομπρέλα”, ο οποίος περιλαμβάνει μία σειρά εντελώς νέων προσεγγίσεων στην έρευνα και την τεχνολογία και χρησιμοποιείται όταν επιχειρείται η μίμηση οποιαδήποτε εκ των τεσσάρων σταδίων της φυσικής φωτοσύνθεσης που προαναφέρθηκαν (συγκομιδή φωτός, διαχωρισμός φορτίου, χρήση συσσωρευμένου θετικού φορτίου για οξειδωση του νερού και αρνητικού φορτίου για αναγωγική χημεία και παραγωγή καυσίμου). Τα στάδια αυτά αναπαρίστανται στην **Εικόνα II.3.13**, όπου παρουσιάζεται η σύζευξη ενός φωτοσυλλεκτικού συστήματος “κεραίας” (“antenna” complex) με ένα φωτοσυνθετικό κέντρο αντίδρασης (photosynthetic reaction center, RC), το οποίο είναι συνδυασμένο με δύο καταλυτικές θέσεις (catalytic sites), σε μία δομή γνωστή και ως τεχνητό φύλλο ^{2,10}.

II.3.1.5.1. Ανανεώσιμη ενέργεια, ηλιακά καύσιμα και “πράσινη” ηλεκτρονική

Το “μεγάλο όραμα” της τεχνητής φωτοσύνθεσης είναι η τεχνολογική αναπαραγωγή των βημάτων της φυσικής φωτοσύνθεσης σε μεγάλη κλίμακα, ώστε “κλέβοντας τα μυστικά της φύσης” να δημιουργηθούν οδοί για αποδοτική ηλιακή ενεργειακή μετατροπή σε πολλαπλά επίπεδα. Η ιδέα είναι η μίμηση των “φωτεινών” (συλλογή φωτονίων) και “σκοτεινών” (μετατροπή ενέργειας, δέσμευση CO₂) διεργασιών της φυσικής φωτοσύνθεσης που παράγουν ενέργεια (ηλεκτρισμό, H₂) και βιοπολυμερή (συμπεριλαμβανομένης της τροφής) με υψηλή απόδοση. Αυτή η προσέγγιση μπορεί να οδηγήσει σε βιο-αναλογικά συστήματα για ανώτερες τεχνολογίες και εφαρμογές σε ποικίλους τομείς, όπως:

1. “Καθαρή” παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με καινοτόμα, χαμηλού κόστους, συνθετικά συστήματα, τα οποία διαθέτουν την εγγενώς υψηλή απόδοση λήψης φωτονίων και διαχωρισμού φορτίου των φυσικών φωτο-συστημάτων.
2. Παραγωγή φωτο-υδρογόνου και γενικότερα “πράσινων” καυσίμων (μεθάνιο, αιθανόλη κ.λπ.) από κατάλληλες πηγές, όπως το θαλασσινό νερό.
3. Δέσμευση CO₂ από την ατμόσφαιρα (carbon sequestration), που ενδεχομένως μπορεί να τροφοδοτήσει την παραγωγή διαφόρων προϊόντων άνθρακα και ανάπτυξη της “ξηράς γεωργίας” (dry agriculture), ώστε να παραληφθούν υδατάνθρακες (τρόφιμα), υψηλής ποιότητας θρεπτικά στοιχεία (ωμέγα-3 οξέα, καροτενοειδή, ξανθίνες κ.λπ.), χημικές πρώτες ύλες (π.χ. ισοπρένιο), πολυμερή για παραγωγή ινών, ζωοτροφές κ.ά.

Αυτές οι τεχνητές φωτοσυνθετικές τεχνολογίες μπορεί να αποδειχθούν ιδιαίτερα σημαντικές, επειδή η εφαρμογή τους ενδέχεται να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και τις απαιτήσεις σε κατανάλωση νερού και να μειώσει ή να εξαλείψει την εξάρτησή μας από τα ορυκτά καύσιμα ¹¹. Η εφαρμογή των φυσικών προϊόντων σε τέτοιες ανανεώσιμες και βιώσιμες τεχνολογίες βρίσκεται ακόμη σε αρχικό στάδιο, αν και οι προοπτικές τους για ηλιακή συλλογή και ηλεκτρονικές συσκευές οικονομικές, φιλικές προς το περιβάλλον, βιοαποδομήσιμες και βιοσυμβατές είναι υψηλές. Ο κύριος περιοριστικός παράγοντας στη χρήση τους να είναι η αστάθειά τους μετά την απομόνωση από τις φυσικές πηγές, τομέας στον οποίο καταβάλλεται προσπάθεια βελτίωσης από πολλούς ερευνητές ¹²⁰.



Εικόνα 11.3.13: Σχηματική αναπαράσταση βασικών σταδίων της τεχνητής φωτοσύνθεσης (τεχνητό φύλλο) ^{2,3,10}.

▪ Φωτοηλεκτροχημικά κελιά παραγωγής βιοκαυσίμων

Η τεχνητή φωτοσύνθεση παρέχει μια πολλά υποσχόμενη και ελκυστική προσέγγιση για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημικά καύσιμα πλούσια σε ενέργεια, τα οποία είναι γνωστά ως ηλιακά καύσιμα (solar fuels) και αποτελούν βιοκαύσιμα τέταρτης γενιάς (fourth-generation biofuels). Φωτοηλεκτροχημικά κελιά (PECs), όπου αξιοποιούνται ημιαγωγικοί φωτοάνοδοι και κάθοδοι τροποποιημένες με (ηλεκτρο-)καταλύτες, είναι ιδανικές επιλογές για διεργασίες όπως η διάσπαση του νερού (water splitting), που παράγει υδρογόνο (H_2), έναν εξαιρετικό φορέα ενέργειας και σημαντικό χημικό αντιδραστήριο στη βιομηχανία χημικής σύνθεσης, και η αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), η οποία το μετατρέπει σε πολύτιμες χημικές ουσίες (μονοξειδίο του άνθρακα, μυρμηκικό οξύ, μεθάνιο, μεθανόλη, αιθυλένιο, αιθάνιο, προπάνιο, αιθανόλη, οξικό οξύ, ακετόνη, n-προπανόλη, ακεταλδεΐδη, αιθυλενογλυκόλη, γλυκερόλη κ.α.) ^{121,122}. Θερμοδυναμικά, η οξείδωση του H_2 μπορεί να παρέχει τριπλάσια ενέργεια ανά γραμμάριο καυσίμου, έναντι της βενζίνης ή του φυσικού αερίου. Η οξείδωση του H_2 σε H_2O και η αναγέννησή του από αυτό με τη χρήση ηλιακής ενέργειας είναι καθαρές και βιώσιμες διεργασίες. Από την πρώτη αντίδραση διάσπασης νερού σε PEC που πραγματοποιήθηκε το 1972 σε φωτοάνοδο TiO_2 από τους Fujishima και Honda, έχει διεξαχθεί εκτεταμένη

έρευνα και η τεχνολογία αυτή έχει σημειώσει σημαντική πρόοδο τα τελευταία 50 χρόνια. Ενδεικτικά, η απόδοση σε υδρογόνο (“solar-to-hydrogen” conversion efficiency, STH) αυξήθηκε από λιγότερο από 0.1% στην φωτοάνοδο TiO_2 σε 12.4% σε φωτοκάθοδο GaAs-GaInP_2 το 1998. Στις πολυάριθμες πρόσφατες προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων ανόργανων φωτοηλεκτροδίων και φωτοκαταλυτών, οι περισσότεροι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από διμερείς, τριμερείς ή ακόμα και τετραμερείς ενώσεις.

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα στον τομέα της φωτοκατάλυσης και της φωτοηλεκτροχημείας επικεντρώθηκε κυρίως στη βελτιστοποίηση των γνωστών φωτοκαταλυτών μέσω επιφανειακών τροποποιήσεων και όχι μόνον, όπως το doping, η σύνθεση μέσω νέων μεθόδων, η κατασκευή ετεροενώσεων και συγκαταλυτών. Γενικότερα, υπάρχει σημαντική εξέλιξη στις στρατηγικές ΤΦ από τα πρώιμα σχέδια των τεχνητών φωτοσυνθετικών κέντρων αντίδρασης (Artificial Reaction Centers, ARC), τα οποία περιλάμβαναν μόνο οργανικά χρωμοφόρα σε μία προσπάθεια αναπαραγωγής της βασικής διεργασίας της φωτο-επαγόμενης δημιουργίας και μεταφοράς ηλεκτρονίων. Έτσι, έχουν αναπτυχθεί συστήματα ικανά για ταχείες αντιδράσεις μεταφοράς ενέργειας και ηλεκτρονίων, βραδεία επανασύνδεση φορτίων κ.λπ. Σε μερικά από τα πιο πρόσφατα παραδείγματα, χρωμοφόρα (π.χ. πορφυρίνες, φθαλοκυανίνες, πολυπυριδίνες κ) συνδέονται με σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων ή ημιαγωγιμα νανοσωματίδια και υφίστανται φωτο-επαγόμενες διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων και μεταφορά ηλεκτρονίων συζευγμένων με πρωτόνια, προτού αυτά χρησιμοποιηθούν από βιολογικούς καταλύτες για την αναγωγή του CO_2 . Επίσης, σε εφαρμογές PECs με θετικά αποτελέσματα εξετάζονται Cars, όπως το $\beta\text{-CrI}$, λόγω της δομικής τους ποικιλομορφίας, των εξαιρετικών φωτοχημικών ιδιοτήτων τους και της μοριακής τους φύσης, που τα καθιστούν ιδανικούς υποψηφίους για φωτοευαισθητοποίηση και ελεγχόμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τέτοιες ενώσεις μπορούν ακόμη να χρησιμοποιηθούν για την επιφανειακή τροποποίηση του TiO_2 , που όπως είναι γνωστό απαντάται διευρυμένα σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά, φωτοβολταϊκές και ηλεκτρονικές συσκευές ¹²⁰. Σε ερευνητικό επίπεδο, ενδιαφέροντα πρόσφατα παραδείγματα φωτο-ηλεκτροδίων τροποποιημένων με φυσικές χρωστικές για χρήση σε PECs διάσπασης νερού ή αναγωγής CO_2 αποτελούν τα συστήματα: ChI/CQDs_SiNW [ετεροεπαφή (φωτοκάθοδος) βιονανοσύνθετων (b-NCs) $\text{ChI}\alpha$ απομονωμένης από σπανάκι και κβαντικών τελείων άνθρακα (CQDs) με νανοσύρματα πυριτίου (SiNW)] ¹²³, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-CrI}$ (φωτοάνοδος αιματίτη/ $\beta\text{-CrI}$ εκχυλισμένου από καρότα) ¹²⁴, $\text{PSII}/(\text{TiO}_2)_n\text{-NTs}$ (φωτοάνοδος νανοσωλήνων τιτανίας επικαλυμμένη με σωματίδια μεμβράνης εμπλουτισμένα με PSII (φωτοσύνστημα II) που απομονώθηκαν από φύλλα σπανάκιου) ¹²⁵, ChI/BiVO_4 και $\text{ChICuNa}/\text{BiVO}_4$ (φωτοάνοδοι) ¹²⁶, $\text{ZnO}/\text{εκχύλισμα βασιλικού}$ (φωτοάνοδος, ChIs και κινίνη ως κύριες χρωστικές) ¹²⁷, $\text{BiVO}_4/\text{ChICu}/\text{CoSi}$ και $\text{BiVO}_4/\text{ChICuNa}/\text{CoSi}$ (φωτοάνοδοι) ¹²⁸, $\text{ChI}\alpha/\text{ZnO}$ ¹²⁹.

Τα συστήματα υβριδικής φωτοσύνθεσης είναι πολυδύναμα, καθώς μπορούν να συζεύξουν διαφορετικούς συλλέκτες φωτός και καταλύτες, όπως φωτοβολταϊκά στερεάς κατάστασης, φωτοηλεκτρόδια και νανοσωματίδια φωτοκαταλύτη ή διάφορους βιολογικούς καταλύτες, συμπεριλαμβανομένων αυτοτροφικών βακτηρίων και ενζύμων. Επίσης, σήμερα είναι δυνατόν να μιμηθούμε τουλάχιστον τα γενικά χαρακτηριστικά της φωτοσυνθετικής μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε εντελώς τεχνητά συστήματα. Η κατασκευή «βιονικών» συστημάτων που είναι υβρίδια τεχνητών μιμητών φωτοσύνθεσης και φυσικών συστατικών είναι επίσης εφικτή. Υπάρχουν πρόσφατα παραδείγματα όχι μόνο μοριακών φωτοσυνθετικών συστημάτων (με ομοιοπολικούς δεσμούς, covalently linked molecular systems), αλλά και υπερμοριακών φωτοσυνθετικών συμπλόκων (μέσω μη ομοιοπολικής σύνδεσης, supramolecular artificial photosynthetic systems). Σε μία διαφορετική προσέγγιση, η φωτοσύνθεση και η παραγωγή H_2 σε μονοκύτταρα πράσινα φύκια μπορούν να λειτουργήσουν με απόδοση αξιοποίησης φωτονίων περίπου 100%, κάνοντας αυτούς τους μικροοργανισμούς έναν αποτελεσματικό βιο-καταλύτη για την παραγωγή H_2 από ηλιακό φως και H_2O ^{2,3,5,11,119,130}.

Έχει σημειωθεί ταχεία πρόοδος στη μίμηση της φυσικής φωτοσύνθεσης και ένας εκρηκτικός όγκος έρευνας σε αυτόν τον τομέα έχει πολλά να υποσχεθεί για τη βελτίωση της κατανόησης των φυσικών συστημάτων και τη μείωση του κόστους μετατροπής της ηλιακής ενέργειας. Οι γνώσεις που αποκτώνται από την έρευνα στη φωτοσύνθεση θα διευκολύνουν σημαντικά την ανάπτυξη αποδοτικών συσκευών που θα οδηγήσουν στην παραγωγή προσιτών και ενεργειακά πλούσιων καυσίμων από φυσικό ηλιακό φως. Επί του παρόντος, τα πιο δύσκολα σημεία για την επίτευξη ακόμα και μικροσυστημάτων για παραγωγή ηλιακού καυσίμου με τεχνητή φωτοσύνθεση είναι τα καταλυτικά βήματα που απαιτούνται για την οξειδωση του νερού και την παραγωγή καυσίμων με χρήση φθηνών, ανθεκτικών και αποδοτικών καταλυτών ^{4,9,10}.

▪ Ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητης χρωστικής (DSSCs)

Λόγω της αναφοράς που έχει η παρούσα εργασία στην φωτοβολταϊκή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, στο σημείο αυτό αξίζει να γίνει ειδικότερη μνεία στα ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητης χρωστικής ή φωτοευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs ή κελιά Grätzel), που αποτελούν οικονομικά ηλεκτροχημικά κελιά λεπτών υμενίων και έχουν αναπτυχθεί στα πλαίσια της τεχνολογίας της τεχνητής φωτοσύνθεσης για την παραγωγή ηλεκτρισμού, αλλά και καυσίμων. Στη φύση, η απορρόφηση φωτός από τα σύμπλοκα των φωτοσυλλεκτικών “κεραιών” ακολουθείται από αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίου διαμέσου μιας μεμβράνης, μέσω των πρωτεϊνών του φωτοσυνθετικού κέντρου ¹¹⁹. Ο Grätzel και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν την τεχνολογία των DSSCs με βάση έναν παρόμοιο μηχανισμό λειτουργίας, ενσωματώνοντας φωτοσυνθετικές χρωστικές ως ευαίσθητοποιητές στην κατασκευή των ηλιακών κελιών, προκειμένου να μιμηθούν τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης ¹³¹.

Επιγραμματικά, ένα DSSC είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή που, ως φωτο-άνοδο, περιλαμβάνει έναν ευαίσθητοποιημένο ημιαγωγό, ο οποίος έχει εμποτιστεί σε διάλυμα χρωστικής ένωσης και εναποτεθεί επί διαφανούς αγώγιμου οξειδίου (transparent conducting oxide, TCO). Το οξείδιο του κασσιτέρου με πρόσμειξη ινδίου (Indium-doped Tin Oxide, ITO) ή φθορίου (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) είναι οι δύο TCO που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα σε DSSC. Το οξείδιο του τιτανίου (TiO₂) είναι, ίσως, ο πιο δημοφιλής ημιαγωγός σε αυτά τα κελιά, καθώς είναι φθηνό, μη τοξικό και διαθέτει ευρύ διάκενο, αλλά το οξείδιο ψευδαργύρου (ZnO) και το διοξείδιο του κασσιτέρου (SnO₂) απαντώνται, επίσης, συχνά. Η κάθοδος αποτελείται, ως επί το πλείστον, από πλατίνα εναποτιθέμενη σε TCO, ενώ ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιούνται, ακόμη, άνθρακας και αγώγιμα πολυμερή. Εάν χρησιμοποιείται ηλεκτρολύτης πολυμερούς γέλης (gel polymer electrolyte), αυτός τοποθετείται μεταξύ της φωτοανόδου και της καθόδου.

Αναφορικά με την χρωστική, αυτή μπορεί να είναι συνθετική ή φυσική. Μέχρι σήμερα, οι εμπορικοί φωτοευαίσθητοποιητές που χρησιμοποιούνται στα DSSC περιορίζονται σε οργανικές βαφές φυτικής προέλευσης και χρωστικές ρουθηνίου και πλατίνας ¹³². Οι πιο συχνά μελετημένες συνθετικές χρωστικές, όπως οι N719 [δι-τετραβουτυλαμμώνιο cis-δι(ισοθειοκυανατο)δισ(2,2'-διπυριδουλ-4,4'-δικαρβοξυλατο) ρουθηνίο(II), C₅₈H₈₆N₈O₈RuS₂], N3 [cis-δι(ισοθειοκυανατο) δισ(2,2'-διπυριδουλ-4,4'-δικαρβοξυλικό οξύ) ρουθηνίο(II), C₁₀H₁₄N₂O₆], Z907 [cis-δισ(ισοθειοκυανατο)(2,2'-διπυριδουλ-4,4'-δικαρβοξυλατο) (4,4'-δι-εννευλ-2'-διπυριδουλ) ρουθηνίο(II), C₄₂H₅₂N₆O₄RuS₂], C217 (C₄H₈O₂), PEDOT [πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο)], βαφές ινδολίνης, κουμαρινικές βαφές και χρωστικές τετραϋδροκινολίνης, εγείρουν σημαντικές ανησυχίες σχετικά με το κόστος και την τοξικότητα τους. Ειδικά όσες βασίζονται σε πολυπυριδουλικά συμπλέγματα ρουθηνίου, σαν την N719, η οποία είναι ίσως η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη συνθετική βαφή με απόδοση φωτοηλεκτρικής μετατροπής (PCE) μεγαλύτερη από 10%, δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον, ούτε οικονομικά αποδοτικές, αφού το Ru αποτελεί ένα σπάνιο και ακριβό ευγενές μέταλλο ¹³³⁻¹⁴⁰.

Αντιθέτως, φυσικές βαφές όπως ανθοκυανίνες, καροτενοειδή, φλαβονοειδή, χλωροφύλλες, τανίνες και μπεταλαΐνες οι οποίες μπορούν να ληφθούν από φρούτα, άνθη, φύλλα, σπόρους, φλοιούς και διάφορα μέρη φυτών ή άλλες βιολογικές πηγές, έχουν προταθεί ως ευαισθητοποιητές σε DSSC και εμφανίζουν αρκετά πλεονεκτήματα: είναι άμεσα διαθέσιμες και, επομένως, φθηνές, μη τοξικές, ασφαλείς, φιλικές προς το περιβάλλον, βιοαποδομήσιμες, εκχυλίζονται εύκολα και δύναται να χρησιμοποιηθούν χωρίς καθαρισμό. Οι πιο συχνά εφαρμοζόμενες βαφές που εξάγονται από φυσικούς πόρους σε DSSC τα τελευταία χρόνια είναι οι ANCs και οι βεταλαΐνες που προέρχονται από ινδόλη, ενώ τα συστήματα αυτά καταγράφουν τιμές V_{oc} και J_{sc} κατά μέσο όρο στην περιοχή των 0.40–0.60 V και 0.15–3 mA/cm², αντίστοιχα ¹⁴¹. Στις πιο υποσχόμενες βιομοριακές βαφές συγκαταλέγονται, εκτός από τις ANCs (π.χ. κυανίνη, νασουνίνη), οι ανθοκυανιδίνες (π.χ. Dp, Cy, Pn) και τα καροτενοειδή (π.χ. β-Crt, μπιξίνη, κροκετίνη, Neo, Vio, Lut) ^{132,142}. Αναφορικά με την ChIa, από την πρώτη διερεύνησή της ως φωτοευαισθητοποιητής σε ημιαγωγό οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) που δημοσιεύθηκε το 1972 από τον Tributsch, έχουν εκτεταμένα μελετηθεί εκχυλίσματά της από διάφορες πηγές, όπως σπανάκι, φύκια και φύλλα πολλών φυτών (ροδιού, βουκαμβίλιας, παπάγιας κ.) ¹⁴³. Ταυτόχρονα, η χημική τροποποίηση προς ημισυνθετικά παράγωγα (με βάση π.χ. ChIs ¹⁴⁴ ή ANCs ¹⁴⁵) με βελτιστοποιημένες ιδιότητες είναι σχετικά εύκολη και διερευνάται ως μία ενδιαφέρουσα προοπτική παραγωγής προϊόντων αυξημένης σταθερότητας.

Στον **Πίνακα II.3.7** συγκεντρώνεται ένας μεγάλος αριθμός παραδειγμάτων DSSCs όπου χρησιμοποιούνται χαρακτηριστικές φωτοσυλλεκτικές χρωστικές, με έμφαση στις ενώσεις που εξετάζονται και στην παρούσα εργασία. Η βιβλιογραφική επισκόπηση κατέδειξε ότι στις περισσότερες περιπτώσεις γίνεται χρήση ακατέργαστων εκχυλισμάτων ^{135,138,144,146,147} ή μιγμάτων αυτών ¹⁴⁸, δηλαδή η απομόνωση των επιθυμητών χρωστικών από την πρώτη ύλη (άνθη, φύλλα, ρίζες φυτών κ.) δεν ακολουθείται από ειδικά βήματα διαχωρισμού/καθαρισμού, αλλά αξιοποιείται απευθείας το προκύπτον φυσικό μίγμα (π.χ. ChIs, ANCs, Cars κ.λπ.), χωρίς να προσδιορίζεται η ακριβής σύσταση, ούτε να αποκλείεται η ύπαρξη άλλων χρωμοφόρων ενώσεων. Το γεγονός αυτό διευκολύνει την πειραματική διαδικασία και μειώνει το χρόνο και το κόστος, χωρίς να λειτουργεί εις βάρος της απόδοσης, αποτελώντας σημαντικό πλεονέκτημα. Σημειώνεται ότι, πολλές φυσικές χρωστικές έχουν καλές δυνατότητες ως φωτοευαισθητοποιητές σε DSSC, αν και οι αποδόσεις που καταγράφονται είναι ακόμα αρκετά χαμηλές. Θεωρείται, όμως, πως υπάρχει η δυνατότητα και το περιθώριο βελτίωσης για πρακτικές εφαρμογές ¹³¹. Εκτός από κύριες χρωστικές, φυσικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμη ως συν-ευαισθητοποιητές (co-sensitizers) και διαχωριστές οξειδοαναγωγής (redox spacers) σε DSSCs ^{120,141,149}.

Πολλές χρωστικές έχουν συντεθεί με σκοπό βελτιωμένο φάσμα απορρόφησης και αυξημένη ικανότητα πρόσδεσης σε αγώγιμες επιφάνειες, ενώ φυσικές και συνθετικές πρωτεΐνες έχουν, επίσης, χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρόδια για παραγωγή φωτορεύματος. Η μελέτη του OEC) στο PSII και συγκεκριμένα του βιοργανικού πυρήνα Mn₄Ca που περιλαμβάνει, έχει εμπνεύσει το σχεδιασμό και τη σύνθεση μιας ποικιλίας καταλυτών οξειδωσης του νερού με βάση σύμπλοκα μετάλλων μετάβασης. Αυτό με τη σειρά του έχει οδηγήσει σε προσπάθειες ανάπτυξης κελιών φωτοηλεκτροχημικής σύνθεσης για το σχηματισμό ηλιακών καυσίμων, τα οποία κατασκευάζονται συνδυάζοντας DSSCs με καταλύτες πολλαπλών ηλεκτροδίων. Αυτοί οι καταλύτες πρέπει να είναι ικανοί να αποθηκεύουν πολλαπλά ισοδύναμα οξειδοαναγωγής και να προκαλέσουν τις αντιδράσεις σχηματισμού του καυσίμου, όπως την οξειδωση του νερού και την αναγωγή του CO₂. Για παραγωγή υδρογόνου πρωτεΐνες του PSI έχουν τροποποιηθεί με μεταλλική πλατίνα ή έχουν συνδεθεί με υδρογονοπαραγωγικά ένζυμα. Έχει, επίσης, γίνει πρόοδος για την εξαγωγή ηλεκτρονίων από το νερό με την παρασκευή συμπλόκων μαγγανίου ικανών να πραγματοποιήσουν την οξειδωση του νερού ¹¹⁹.

Πίνακας 11.3.7. Φυσικές φωτοσυλλεκτικές χρωστικές και (ημι)συνθετικά παράγωγά τους ως φωτοευαισθητοποιητές (βαφές) σε DSSCs. Με (*) υποδεικνύονται τα ακατέργαστα εκχυλίσματα, όπου η απομόνωση των χρωστικών δεν ακολουθείται από βήματα διαχωρισμού/καθαρισμού, οπότε αναφέρεται η κύρια ή οι κύριες χρωστικές (φυσικά μίγματα) που ταυτοποιούνται, χωρίς να αποκλείεται η ύπαρξη άλλων χρωμοφόρων ενώσεων. TrGO: νανοσύνθετο τιτανίας/οξειδίου του γραφενίου, TiO₂/rGO.

Φωτοευαισθητοποιητής	Πηγή προέλευσης	Ημιαγωγός φωτοανόδου	η (%)	Ref.
Chl(α&β)*	Φύλλα σπανακιού (<i>Spinacia oleracea</i>)	TiO ₂	0.171	147
		TiO ₂	0.064	150
		TiO ₂	0.95	134
		TiO ₂	0.131	151
		TiO ₂	0.18	152
		TiO ₂	0.072	153
	Μηδική ή Αλφάλφα (<i>Medicago Sativa</i>)	TiO ₂ / SnO ₂	0.103	154
	Φύλλα φοίνικα	TiO ₂	0.892	155
	Μακροφύκη <i>Sargassum</i> <i>sp.</i>	TiO ₂	1.50	156
	Μικροφύκη <i>S. obliquus</i>	TiO ₂	0.064	157
	Μικροφύκη (<i>Chlorella vulgaris</i>)	TiO ₂	-	158
	Φύλλα παντάνου (<i>Pandanus amaryllifolius</i>)	TrGO	0.67	140
	Φύλλα κατιφέ	ZnS	0.123	159
	Φύλλα ιπομέας (<i>Ipomoea indica</i>)	TiO ₂	0.278	151
	Φύλλα κόκκινιου σπανακιού (<i>Amaranthus dubius</i>)	TiO ₂	0.16	160
	Βρυόφυτο	TiO ₂	0.0022	161
	Φύλλα παπάγιας (<i>Carica Papaya</i>)	TiO ₂	0.07	162
	Φύλλα Αμάρανθου	TiO ₂	0.321	163
	Φύλλα Αμάρανθου & παπάγιας	TiO ₂	0.407	163
	Φύλλα <i>Syzygium</i> <i>paniculatum</i>	TiO ₂	0.526	163
	Φύλλα γρασιδιού	TiO ₂	3.724	164
	Μπρόκολο	TiO ₂	0.013	153
	Φύλλα <i>S. androgynous</i>	TiO ₂	0.069	153
	Φύλλα σπανακιού	ZnO	0.014	165
	Chlα/Neo	TiO ₂	0.59	166
	Chlα/ Vio	TiO ₂	0.60	166
Chlα/Lut	TiO ₂	0.61	166	
Chlα/ Σπιριλοξανθίνη	Βακτήρια <i>Rhodospirillum rubrum</i>	TiO ₂	4	132
Chl(α&β)*, συζευγμένες	Φύλλα Δεματόχορτου (<i>Imperata cylindrical</i>)	TiO ₂	0.140	167

(Πίνακας II.3.7 συνέχεια)				
Chiα/β-Crt	Φύλλα σπανακιού/ αντιδραστήριο	TiO ₂	0.59	166
Chi(α&β)/β-Crt	Φύλλα σπανακιού	ZnO	0.22	168
Chi(α&β)/κινίνη	Φύλλα βασιλικού	ZnO	0.70	168
Χλωρίνες	Ημισυνθετικά παράγωγα Chi α από βιομάζα σπιρουλίνας	TiO ₂	0.33- 0.67	169
Μεθυλ <i>trans</i>-3²-(3-πυριδουλ)- πυροφαιοφορβίδιο-α	Συνθετικό παράγωγο Chi α	TiO ₂	0.07	170
Μεθυλ <i>trans</i>-3²-(4-πυριδουλ)- πυροφαιοφορβίδιο-α		TiO ₂	0.09	170
Μεθυλ <i>trans</i>-3²-(3- καρβοξυφαινουλ)- πυροφαιοφορβίδιο-α		TiO ₂	1.68	170
Μεθυλ <i>trans</i>-3²-(4- καρβοξυφαινουλ)- πυροφαιοφορβίδιο-α		TiO ₂	0.75	170
Μεθυλ <i>trans</i>-3²-καρβοξυ- πυροφαιοφορβίδιο-α		TiO ₂	2.25	170
Chiα/Cars*	Φύλλα ροδοδάφνης	TiO ₂	0.01	171
Chiβ/Lut*	(<i>Melastoma malabathricum</i> L.)	TiO ₂	0.32	171
Mg-Chlins(α&β)	Ημισυνθετικό παράγωγο	TiO ₂	0.07	162
Fe-Chlins(α&β)	Chi(α & β) από παπάγια	TiO ₂	0.16	162
Chls και ANCs (1:2) *	Σπανάκι/κόκκινο τριαντάφυλλο	TiO ₂	5.8	172
Chls, Cars&ANCs*	Φύλλα <i>Peltophorum pterocarpum</i>	TiO ₂	7.17	173
	Φύλλα <i>Acalypha amentacea</i>	TiO ₂	5.08	173
	Φύλλα <i>Peltophorum pterocarpum</i> & <i>Acalypha amentacea</i>	TiO ₂	8.22	173
β-Crt*	Κίτρινες γλυκοπατάτες	TiO ₂	0.057	153
	Μωβ γλυκοπατάτες	TiO ₂	0.033	153
	Αντιδραστήριο	TiO ₂	3.00	174
	Φύλλα <i>synhonium</i> sp	TiO ₂	0.074	175
	Καρποί κισσού	TiO ₂	0.076	120
	Καρότα (<i>Daucus carota</i>)	TiO ₂	0.0012	176
	Άνθη <i>Luffa cylindrical</i>	TiO ₂	0.13	120
β-Crt/Cry*	Φλοιός μανταρινιού	TiO ₂	0.28	120
Κροκετίνη*	Καρποί γαρδένιας	TiO ₂	0.56	120
Can*	Βακτήρια <i>Hymenobacter sp.</i>	TiO ₂	0.033	120
Lut/Zea *	Βακτήρια <i>Chryseobacterium</i> sp.	TiO ₂	0.032	120
Lyc*	Βακτήρια <i>E. coli</i>	TiO ₂	0.057	177
Εκχύλισμα annatto (μπιξίνη&νορμπιξίνη)*	Σπόροι δέντρου <i>Achiote</i> (<i>Bixa orellana</i>)	TiO ₂	0.74 0.37	160 178

(Πίνακας 11.3.7 συνέχεια)				
Cars*	Άνη κατιφέ (<i>Calendula officinalis</i>)	TiO ₂	2.28 x10 ⁻⁴	179
	Πορτοκάλια	TiO ₂	0.58	180
	Καρότα (<i>Daucus carota</i>)	TiO ₂	0.64	180
	Τομάτες	TiO ₂	0.03	180
	Ηλιοτρόπιο	ZnO	0.48	168
Χεννοταννικό οξύ (Lawsonie)*	Φύλλα χέννας (<i>Lawsonia inermis</i>)	TiO ₂	1.08	181
		TiO ₂	0.7	182
Κουρκουμίνη*	Ρίζα κουρκουμά (<i>Curcuma longa</i>)	TiO ₂	0.36	182
		TiO ₂	0.22	160
ANCs* (κερσετίνη&κυανιδίνη)	Ιβίσκος (<i>Hibiscus rosa-sinensis</i>)	TiO ₂	0.128	179
	ANCs*			
	Φλοιός κρεμμυδιού	TiO ₂	0.065	147
	Κόκκινο λάχανο	TiO ₂	0.060	147
		TiO ₂	0.502	155
	Άνη ροδοδάφνης <i>Melastoma malabathricum</i>	TiO ₂	0.64	171
	Ρόδι	TiO ₂	2.0	183
	Άνη Ροζέλας (<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.)*	TiO ₂	1.47	134
	Κόκκινο Σουμάκ (<i>Sumac, Rhus coriaria</i> L.)	TiO ₂	1.5	182
	Φλοιός μελιτζάνας*	TiO ₂	0.090	184
	Δαμάσκηνο (<i>Syzygium cumini</i>)	TiO ₂	0.40	160
	Καρποί κάκτου (<i>Opuntia ficus</i>)	TiO ₂	0.44	160
	Καρποί οξυάκανθας (<i>Berberis vulgaris</i>)	TiO ₂	2.01	185
	Φλοιός καρπών Melinjo (<i>Gnetum gnemon</i> L.)	TiO ₂	0.036	153
	Άνη ιβίσκου	TiO ₂	0.025	153
	Άνη <i>Clitoria ternatea</i>	TiO ₂	0.023	153
	Άνη Πλουμέριας (<i>Plumeria rubra</i>)	ZnO	0.038	165
	Ρόδι	ZnO	0.64	168
ANCs/Cars*	Άνη δέντρου Καπόκ (<i>Ceiba pentandra</i>)	TiO ₂	0.3	120
ANCs/ChIs/ Μπεταλαΐνες	Άνη Ροζέλας/ Φύλλα σπανακιού/ Παντζάρια		3.73	134
	Φαινολικά οξέα/ Φλαβονόλες/ ANCs/ Προανθοκυανιδίνες*			
	Καρποί Αρώνια (<i>Aronia melanocarpa</i>)	TiO ₂	0.145	186
Μπετανίνη (C₂₄H₂₆N₂O₁₃)	Παντζάρια	TiO ₂	1.3	181
Αλκαλοειδή ισοκινολίνης*	Ρίζα οξυάκανθας (<i>Berberis vulgaris</i>)	TiO ₂	2.35	185

(Πίνακας II.3.7 συνέχεια)

Μπεταλαΐνες*	Ροζ βουκαμβίλια	TiO ₂	0.19	184
	Παντζάρια (Beta vulgaris)	TiO ₂	0.32	184
	Καρποί (βατόμουρα) θάμνου rokeweed (Phytolacca americana)	TiO ₂	1.29	134
	Βλαστός θάμνου rokeweed (Phytolacca americana)	TiO ₂	2.97	185
		TiO ₂	3.04	185

Από τη γέννησή τους τα DSSCs έχουν γίνει το επίκεντρο της προσοχής μεταξύ επιστημόνων και ερευνητών σε όλο τον κόσμο, ως πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις για τα ακριβά ηλιακά κύτταρα στερεάς κατάστασης (Solid-State Solar Cells, SSSCs), σε σχέση με τα οποία είναι οικονομικότερα, ευκολότερα στην κατασκευή και πιο φιλικά προς το περιβάλλον ^{119,131}. Είναι σημαντικό να τονισθεί, ωστόσο, ότι ακόμα δεν διαθέτουμε τέτοιες ισχυρές, πρακτικά λειτουργικές συσκευές για τη συλλογή φυσικού ηλιακού φωτός και τα ηλιακά κελιά στερεής κατάστασης συγκαταλέγονται στις πολύ λίγες συσκευές που διατίθενται στο εμπόριο για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Επί παραδείγματι, τα φωτοβολταϊκά κελιά έχουν απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική που κυμαίνεται από 16% έως 21%, αναφορικά με τα ευρέως χρησιμοποιούμενα πάνελ Si, έως και περισσότερο από 40% στην περίπτωση των τεχνολογίας αιχμής ηλιακών στοιχείων πολλαπλών επαφών (Multi-Junction Solar Cells, MJSC). Μέχρι σήμερα, μερικά από τα καλύτερα τεχνητά συστήματα φωτοσύνθεσης για την παραγωγή καυσίμου μπορούν να φθάσουν στην απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε H₂ που κυμαίνεται από 12 έως 18% περίπου ¹¹⁹.

▪ Ηλεκτρονικές εφαρμογές

Πέραν των ανωτέρω κύριων εφαρμογών, φυσικές χρωστικές, λόγω των ημιαγωγικών και φωτοφυσικών ιδιοτήτων τους, διερευνούνται, επίσης, για ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, όπως τρανζίστορες, θυρίστορες, νανοσύρματα, διόδοι εκπομπής φωτός (LED) και αισθητήρες φωτός ^{120,187}.

II.3.1.5.2. Επιπλέον εφαρμογές

Επί του παρόντος, αρκετές ενώσεις των κατηγοριών που εξετάζονται εδώ, αλλά και ορισμένα παράγωγά τους, βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία τροφίμων και ζωοτροφών και στην παραγωγή φαρμακευτικών και καλλυντικών προϊόντων, λόγω των βιοδραστικών και χρωστικών ιδιοτήτων τους. Μεταξύ των πέντε βασικών φυσικών χλωροφυλλών, μόνο η α και η β ενδιαφέρουν σε πρακτικές εφαρμογές, καθώς και τα ημισυνθετικά σύμπλοκα χλωροφυλλών και χλωροφυλλινών με χαλκό. Αναφορικά με τα Cars, σε βιομηχανική κλίμακα εκμεταλλεύονται τα ακόλουθα: ασταξανθίνη, το β-καροτένιο, η λουτεΐνη, το λυκοπένιο, η ζεαξανθίνη, η κανθαξανθίνη και ορισμένες ακόμα ενώσεις και μίγματα (εκχύλισμα annatto, καψανθίνη, φουκοξανθίνη, ροδοξανθίνη και trans-β-απο-8'-καροτένιο).

Οι χρησιμοποιούμενες εμπορικές χρωστικές Chls προέρχονται σχεδόν εξ ολοκλήρου από το φυτό μηδική (ή αλφάλφα, *Medicago sativa*, είδος τριφυλλιού), τσουκνίδες (*Urtica dioica*), φύκια ή γρασίδι βοσκοτόπων, δεδομένου ότι αποτελούν οικονομικές και εύκολα διαθέσιμες πηγές με χαμηλά επίπεδα του καταστροφικού ενζύμου χλωροφυλλάση. Αντιθέτως, τα περισσότερα εμπορικά Cars είναι προϊόντα χημικής σύνθεσης (αντιδράσεις Wittig και Grignard) ή βιοτεχνολογικής παραγωγής (βιοσύνθεση

από μικροοργανισμούς π.χ. μούχλα *Blakeslea trispora*). Η εκχύλιση από μικρό αριθμό πλούσιων φυσικών πηγών π.χ. εκχύλισμα *annatto* (κυρίως αποκαροτενοειδές μπιξίνη), πάπρικας (καψανθίνη και καφορουβίνη), μηδικής, ταγέτης (ξανθοφύλλες, κυρίως λουτεΐνη), *Haematococcus pluvialis* (ασταξανθίνη), ντομάτας (λυκοπένιο) και καρότου (β-καροτένιο), πραγματοποιείται ακόμη, αλλά τείνει να περιοριστεί, καθώς είναι δαπανηρή και υπόκειται σε γεωγραφικούς και εποχιακούς περιορισμούς^{8,65,188,189}. Ορισμένα μειονεκτήματα των συμβατικών τεχνικών εκχύλισης αναμένεται να ξεπεραστούν μέσω νέων αναδυόμενων τεχνολογιών, που ωστόσο, επί του παρόντος, έχουν περιορισμένη εφαρμογή στη βιομηχανία (εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα, υπερήχους ή ένζυμα, επιταχυνόμενη εκχύλιση διαλύτη, νανοενθυλάκωση, χρήση πράσινων διαλυτών/ιοντικών υγρών, ηλεκτροωσμωτική αφυδάτωση κ.ά.¹⁹⁰

Στη βιομηχανία τροφίμων, οι Chls (πράσινες), οι ANCs (πορτοκαλί έως μωβ) και τα Cars (κίτρινα έως κόκκινα) χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ενώσεις σε είδη όπως χυμοί φρούτων, ζυμαρικά, ποτά, καραμέλες και ζαχαρώδη προϊόντα, μαργαρίνες, λίπη και έλαια, σάλτσες, μίγματα μπαχαρικών, αρτοσκευάσματα, γαλακτοκομικά και προϊόντα επεξεργασμένου κρέατος, όπου ενσωματώνονται τόσο άμεσα, όσο και έμμεσα (μέσω των ζωοτροφών). Συνήθεις χρωστικές τροφίμων αποτελούν οι Chl(α,β) (E140), οι χλωροφύλλες (E141[i]) και χλωροφυλλίνες (E141[iii]) του χαλκού -ποτά, ζελέ, μαρμελάδες, γλυκά, τσίχλες, σούπες, τυριά, κονσέρβες, διαιτητικά προϊόντα, ζαχαρωτά, χυμοί φρούτων, ζυμαρικά, ελιές, καθώς, τα Cars καψανθίνη και καφορουβίνη (E160c, εκχύλισμα πάπρικας -κρόκος αυγού-), ασταξανθίνη (E161j -ζωοτροφές για ψάρια, κοτόπουλο και βοοειδή-), λυκοπένιο (E160d -προϊόντα γάλατος, ζαχαρώδη, ψάρι, ποτά-), κανθαξανθίνη (E161g -ψάρια, οστρακοειδή-), λουτεΐνη (E161b -τυριά, μαρμελάδες, ζελέ, οστρακοειδή-), βιολακανθίνη (E161e), εκχύλισμα *annatto* (E160b -καπνιστά ψάρια, ποτά, κέικ, μπισκότα, ρύζι, γαλακτοκομικά, αλεύρι, ψάρια, αναψυκτικά, σνακ και προϊόντα κρέατος-), β-καροτένιο (E160a) κ.ά., ανθοκυανίνες από φυσικές πηγές συμπεριλαμβανομένου του κόκκινου λάχανου, π.χ. E163 -φάρμακα, γαλακτοκομικά, ψάρια/θαλασσινά, ροφήματα, αρτοσκευάσματα, προϊόντα αυγού, σνακ, σάλτσες, ποτά, καραμέλες, τσίχλες-^{27,92,188,190-196}.

Αναφορικά με τη βιομηχανία τροφίμων, αξιοποιούνται, επίσης, ως ενισχυτικά γεύσης και αντιοξειδωτικά πρόσθετα/φυσικά συντηρητικά, λόγω των αντιοξειδωτικών και αντιμικροβιακών ιδιοτήτων τους, ενώ έχουν επιπλέον πιθανές εφαρμογές για την παρακολούθηση της ποιότητας και της ασφάλειας προϊόντων (ANCs για παρακολούθηση διακυμάνσεων pH)^{96,192,197-200}. Τέλος, έχει αποκλειστεί οποιαδήποτε τοξικολογική επίπτωση αυτών των χρωστικών ως πρόσθετα, καθώς η παρουσία τους στη φυσική διατροφή είναι πολύ υψηλότερη και έχει αποδειχθεί ότι δεν έχουν τερατογόνες και μεταλλαξιογόνες ιδιότητες ακόμη και σε σχετικά υψηλές δόσεις²⁰¹. Αντιθέτως, ενδέχεται να έχουν γενικότερη ευεργετική επίδραση στον οργανισμό π.χ. οι Chls αποτελούν πηγή μαγνησίου, ενώ τα Cars προτείνονται, τελευταία, ως βιοδραστικές ενώσεις για την ενίσχυση των τροφίμων, λόγω των γενικότερων θετικών επιδράσεων που έχουν στην ανθρώπινη υγεία. Όπως προαναφέρθηκε, τα ημισυνθετικά παράγωγα Chls και Chlns του χαλκού παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα, συγκριτικά με τις αρχικές ενώσεις, και δεν θεωρούνται επιβλαβείς, αφού ο χαλκός είναι πολύ σταθερά συμπλεγμένος και δεν είναι βιοδιαθέσιμος. Έτσι, είναι κατάλληλες για χρήση ως χρωστικές ή ως λειτουργικά συστατικά τροφίμων και επιτρέπονται εντός της ΕΕ^{27-33,188,190,192,193,202-204}.

Τέλος, τα φυσικά προϊόντα έχουν μακρά ιστορία, τόσο στην παραδοσιακή, όσο και στην εναλλακτική ιατρική, ως σημαντική πηγή φαρμακευτικών σκευασμάτων και διαγνωστικών εργαλείων, ενώ η ευεργετική τους επίδραση στον οργανισμό αποτυπώνεται στις σύγχρονες διατροφικές τάσεις και επιβεβαιώνεται από μεγάλο αριθμό επιστημονικών αναφορών που τους αποδίδουν εξέχοντα οφέλη για την ανθρώπινη υγεία. Μέχρι πρόσφατα έβρισκαν χρήσεις ως αντιφλεγμονώδεις, επουλωτικοί και εσωτερικοί αποσμητικοί παράγοντες, όμως οι πιο πρόσφατες ερευνητικές εργασίες επικεντρώνονται

στην αντιοξειδωτική, φωτοπροστατευτική, αντιμεταλλαξιγόνα, αντιική αντιγονοτοξική, αντικαρκινογόνα και χημειοπροληπτική δράση τους σε σχέση με την ανακούφιση του πόνου, την πρόληψη ή τη θεραπεία συγκεκριμένων ασθενειών, όπως ο καρκίνος, διάφορες λοιμώξεις, δερματολογικές παθήσεις κ.ά.^{31,32,205-207} Χαρακτηριστικές ενώσεις που μελετώνται ως προς τα παραπάνω είναι οι φυσικές Chls και η ChlCuNa που τονίζεται ότι θεωρούνται ασφαλείς ενώσεις και δεν τους αποδίδονται τοξικές επιδράσεις ή άλλες παρενέργειες παρά τα περισσότερα από 50 χρόνια κλινικής χρήσης στον άνθρωπο^{202,205,207}, καθώς και ορισμένα Cars, όπως α -/ β -καροτένιο, λυκοπένιο, ασταξανθίνη, λουτεΐνη, κρυπτοξανθίνη, κανθαξανθίνη^{65,190,208}, κροσίνη και η κροκετίνη^{8,208}, φουκοξανθίνη και η ασταξανθίνη²⁰⁸, καψανθίνη^{65,188,189,191,209}. Αναφορικά με τα καροτένια, τα οποία θεωρούνται ευρέως ιδιαίτερος βιοδραστικά μόρια^{65,188,190,208}, η πιο γνωστή λειτουργία τους είναι ως πρόδρομοι της βιταμίνης A (κυρίως α -/ β -καροτένιο και β -κρυπτοξανθίνη) που είναι καθοριστικής σημασίας για την οπτική και καρδιακή λειτουργία, την υγεία του δέρματος, την ανοσοαπόκριση, την κυτταρική διαφοροποίηση και γονιδιακή έκφραση, την (εμβρυϊκή) ανάπτυξη και την αναπαραγωγή^{8,65,190}. Σε σχέση με τις ανθοκυανίνες, στην παρούσα φάση, οι έρευνες εστιάζουν περισσότερο στην πρόσληψη και στις θετικές επιδράσεις τους στην υγεία κατά τη λήψη μέσω διατροφικών πηγών και ενισχυτικών, καθώς και στη διερεύνηση των μηχανισμών δράσης τους, οι οποίοι δεν έχουν εξηγηθεί πλήρως. Ωστόσο, έχουν αδιαμφισβήτητη αντικαρκινική δράση και αξιόλογες αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις και βακτηριοστατικές ιδιότητες σε πειράματα *in vivo* όσο και *in vitro*, οπότε υποστηρίζεται η δυνατότητα εφαρμογής τους ως αντικαρκινικά, αντιφλεγμονώδη και αντιαλλεργικά φάρμακα στο μέλλον^{90,97,197,210-213}. Επίσης, έχουν τη δυνατότητα για ευρεία χρήση σε αντηλιακά, βαφές μαλλιών και διάφορα καλλυντικά προϊόντα, ως υποκατάστατα των περιεχόμενων, χημικά συντιθέμενων, χρωστικών^{92,97,194,214-216}.

II.3.2. Πηγές φυσικών χρωστικών και απομόνωση

Όπως ήδη προαναφέρθηκε, λαχανικά, φύλλα, φρούτα, άνθη, ρίζες, μίσχοι, ακόμα και σπόροι, ενδέχεται να περιέχουν διάφορες κατηγορίες φυσικών χρωστικών, όπως πράσινες χλωροφύλλες, κίτρινα, πορτοκαλί και κόκκινα καροτενοειδή, κόκκινες, μπλε ή ιώδεις ανθοκυανίνες, κόκκινες και βιολετί μπεταλαΐνες. Οι Chls α και β είναι πρακτικά πανταχού παρούσες, αλλά βρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες σε φυλλώδη λαχανικά, από όπου γίνεται συνήθως η απομόνωσή τους ²². Πέρα από τις Chls, οι χλωροπλάστες των πράσινων φυτικών ιστών, περιέχουν, ως επί των πλείστον, παρόμοιους συνδυασμούς Cars: τα κύρια καροτένια είναι το α - και β -Crt, ενώ οι ξανθοφύλλες που απαντώνται συνηθέστερα είναι η λουτεΐνη, βιολαξανθίνη και νεοξανθίνη, ακολουθούμενες από την ζεαξανθίνη, κρυπτοξανθίνη και ανθηραξανθίνη, σε μικρότερες ποσότητες. Σε φυσικές πηγές, τα Cars εμφανίζονται κυρίως στη διαμόρφωση all-trans (all-E) ⁷². Αναφορικά με τις ανθοκυανίνες, οι κύριες πηγές τους είναι τα κόκκινα φρούτα, κυρίως τα μούρα, το ρόδι, οι φράουλες και τα κόκκινα σταφύλια, ορισμένα δημητριακά και λαχανικά, όπως ο μωβ αραβόσιτος, το (μαύρο) ρύζι, το (μωβ) καλαμπόκι, το κόκκινο λάχανο, το μαύρο καρότο, το ραπανάκι και η μωβ γλυκοπατάτα, καθώς και το κόκκινο κρασί ^{195,214}. Αυτές οι χρωστικές έχουν μια μέση περιεκτικότητα σε φρούτα και λαχανικά ~0.2–10 mg/g νωπού βάρους ²¹⁷ και βρίσκονται συνήθως διαλυμένες ομοιόμορφα στο κενοτόπιο των επιδερμικών κυττάρων ή, σε ορισμένα είδη, εντοπίζονται σε διακριτές περιοχές αυτού, που ονομάζονται ανθοκυανοπλάστες. Όπως προαναφέρθηκε, αυτή η κατηγορία των ενώσεων παρουσιάζει ιδιαίτερη ποικιλομορφία και η κάθε πηγή προέλευσης συνήθως περιλαμβάνει ένα μίγμα αρκετών ANCs. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι οι γλυκοζίτες των τριών, μη μεθυλιωμένων, ανθοκυανιδινών (Cy, Dp, Pg) είναι οι πιο άφθονες ANCs στη φύση, αντιπροσωπεύοντας το 80% των ενώσεων αυτών στα φύλλα, το 69% στους καρπούς και το 50% στα άνθη, με την κυανιδίνη-3-O-γλυκοσίδη να είναι η πιο διαδεδομένη χρωστική της κατηγορίας. Ευρύτερα, η κατανομή των έξι πιο κοινών ανθοκυανιδινών στα βρώσιμα μέρη των φυτών είναι 50% Cy, 12% Pg, 12% Pn, 12% Dp, 7% Pt και 7% Mn ^{194,218}.

Στον **Πίνακα II.3.8** παρουσιάζεται η κατανομή χλωροφυλλών και καροτενοειδών σε ορισμένα κοινά λαχανικά και φρούτα, τα οποία έχουν ερευνηθεί πιο εντατικά, ενώ ο **Πίνακας II.3.9** περιλαμβάνει ορισμένες χαρακτηριστικές φυτικές πηγές ανθοκυανινών, το εύρος τιμών της συνολικής περιεκτικότητας σε χρωστική και τις βασικές ενώσεις της κατηγορίας που έχουν ταυτοποιηθεί σε αυτές. Σημειώνεται ότι τα βιβλιογραφικά δεδομένα σχετικά με την απόλυτη περιεκτικότητα σε χρωστικές είναι περιορισμένα και οι τιμές ενδέχεται να διαφέρουν αρκετά, καθώς οι έρευνες συνήθως εστιάζουν στις μεταβολές που παρατηρούνται κατά την επεξεργασία ή την αποθήκευση των πρώτων υλών και γενικά προσδιορίζεται το ποσοστό απώλειας και όχι η απόλυτη περιεκτικότητα ²². Επίσης, τα επίπεδα των φυτοχημικών στους ιστούς επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από ποικίλους εξωγενείς και ενδογενείς παράγοντες (π.χ. γενετικοί, περιβαλλοντικοί και αγρονομικοί παράγοντες, στάδιο ανάπτυξης, ένταση και τύπος φωτός, θερμοκρασία, παρουσία φυτικών ενζύμων και μικροοργανισμών επεξεργασία και αποθήκευση κ), που προκαλούν σημαντικές διαφοροποιήσεις, ακόμα και ανάμεσα σε φυτά του ίδιου είδους ^{72,201,218,219}.

*Το σπανάκι, το οποίο έχει επιλεγεί στην παρούσα εργασία για την παραλαβή Chla, Chlb και β -Crt, αποτελεί συνηθισμένη πηγή απομόνωσης φυτικών χρωστικών. Πλεονεκτεί διότι περιέχει μεγάλες ποσότητες τόσο Chls, όσο και Cars, ώστε η εξαγωγή τους να μπορεί να γίνει ταυτόχρονα από την ίδια πηγή, ενώ η απομόνωση και ο χρωματογραφικός διαχωρισμός τους έχει μελετηθεί αρκετά. Όπως είναι φανερό και από τον **Πίνακα II.3.10** στο σπανάκι κυριαρχούν οι Chls α και β , ενώ τα τέσσερα βασικότερα Cars που απαντώνται είναι το β -Crt, η λουτεΐνη, η βιολαξανθίνη και η νεοξανθίνη ²²⁰. Πιο συγκεκριμένα, το all-trans- β -καροτένιο και η all-trans-λουτεΐνη αντιστοιχούν στο περίπου 95% του συνόλου των Cars στο σπανάκι, ενώ σε ερευνητικές εργασίες ανιχνεύονται, επίσης, σε μικρότερες*

ποσότητες, νέο-β-καροτένιο B (13-cis) και U (9-cis), 15,15'-cis-β-καροτένιο, νεολουτεΐνη A (13-cis ή 13'-cis), νεολουτεΐνη B (9-cis ή 9'-cis), all-trans-ζεαξανθίνη, all-trans-νεοξανθίνη, 9'-cis-νεοξανθίνη, all-trans-βιολαξανθίνη, εποξειδίο λουτεΐνης (all-trans, 13-cis ή 13'-cis), νεόχρωμα και ανθηραξανθίνη^{22,72,220,221}. Μία ακόμα βασική πηγή για την παραλαβή Cars είναι τα καρότα, όπου οι κύριες χρωστικές είναι το α- και β-Crt (περίπου το 50% των συνολικών Cars), σε μία πολύ μεταβλητή αναλογία, ανάλογα με τον φαινότυπο του φυτού και άλλους παράγοντες. Επιπλέον, ανιχνεύονται τα δευτερεύοντα καροτένια γ- και ζ-καροτένιο, λυκοπένιο, β-ζεακαροτένιο, νευροσπορένιο, φυτοφλουένιο και φυτόνιο, τα οποία είναι πρόδρομοι του α- και β-Crt στη βιοσυνθετική οδό, καθώς και λουτεΐνη²².

Για την απομόνωση χρωστικών από φυτικό υλικό, όπως τα φύλλα του σπανάκιου, χρησιμοποιείται ανέπαφη, αντιπροσωπευτική και φρέσκια πρώτη ύλη, με το σύνολο των διαδικασιών να πραγματοποιούνται στο συντομότερο δυνατό χρόνο, υπό αμυδρό φωτισμό και σε χαμηλή θερμοκρασία (<40 °C), προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος οξειδωτικής ή ενζυμικής αποικοδόμησης. Στην περίπτωση των χλωροφυλλών και των Cars η εκχύλιση γίνεται συνήθως ταυτόχρονα με διαλύτη αναμίξιμο με το νερό, όπως ακετόνη, αιθανόλη, μεθανόλη ή μίγματα αυτών, και υποβοηθάται από μηχανική διάσπαση των ιστών (σε γουδί ή ηλεκτρικό ομογενοποιητή)⁶³. Οι παραπάνω διαλύτες διασπούν το σύμπλεγμα χλωροφύλλης-πρωτεΐνης των φυτικών ιστών και εκχυλίζουν τις χρωστικές, οι οποίες στη συνέχεια μεταφέρονται σε έναν διαλύτη μη αναμίξιμο με το νερό, όπως διαιθυλαιθέρα, πετρελαϊκό αιθέρα, εξάνιο, t-βουτυλομεθυλαιθέρα (TBME), οξικό αιθυλεστέρα ή διχλωρομεθάνιο. Τυχόν υδρολυμένες χρωστικές, υδατοδιαλυτά συστατικά των φυτών που αναπόφευκτα εκχυλίζονται ταυτόχρονα με τις επιθυμητές ενώσεις, καθώς και ένα σημαντικό μέρος των ξανθοφύλλων (οι οποίες δεν εξετάζονται στην παρούσα εργασία) παραμένουν στη στιβάδα του πολικού διαλύτη²².

Στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία για την εκχύλιση Chls και Cars χρησιμοποιήθηκε μίγμα ακετόνης και πετρελαϊκού αιθέρα σε αναλογία 1:1, με την ομογενοποίηση, εκχύλιση και κατανομή να πραγματοποιούνται σε ένα στάδιο σε ηλεκτρικό ομογενοποιητή. Η ακετόνη είναι ο παραδοσιακός διαλύτης για την εκχύλιση αυτών των χρωστικών, διότι διεισδύει καλά στη φυτική μήτρα και διαλύει αποτελεσματικά τόσο τις Chls, όσο και τα Cars, ενώ η επακόλουθη κατανομή σε πολικό διαλύτη γίνεται πιο εύκολα. Το εκχύλισμα των χρωστικών στον μη πολικό διαλύτη διηθείται, διαχωρίζεται και εξατμίζεται μέχρι ξηρού σε περιστροφικό εξατμιστήρα. Στη συνέχεια, το μίγμα επαναδιαλυτοποιείται σε κατάλληλο διαλύτη και οι ενώσεις διαχωρίζονται και απομονώνονται χρωματογραφικά⁶⁷. Όταν δεν επιδιώκεται η μελέτη χλωροφυλλών χρησιμοποιείται, επίσης, συχνά η τεχνική της σαπωνοποίησης (αλκαλική υδρόλυση), για την απομόνωση και τον καθαρισμό των Cars⁷².

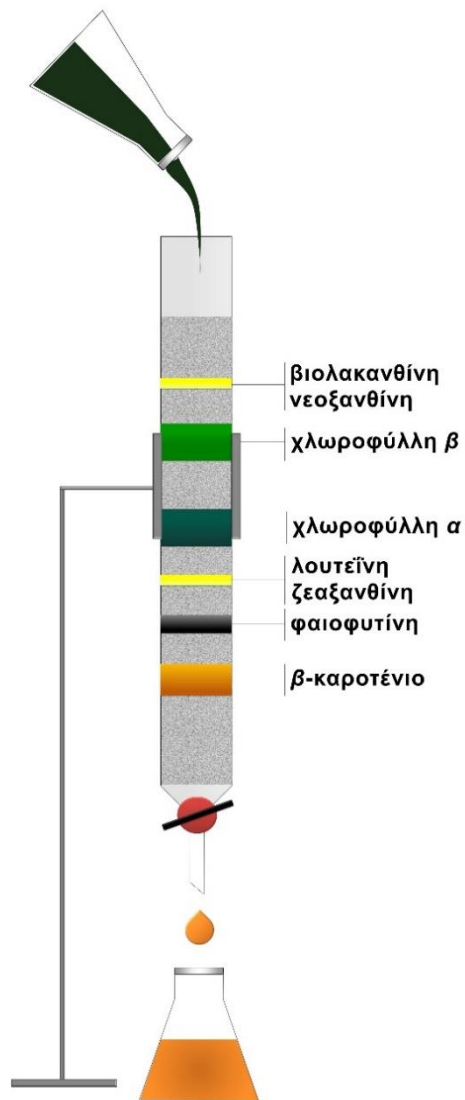
Δεδομένου ότι παρέχεται η δυνατότητα, η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) είναι η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό χρωστικών από φυσικές πηγές. Ωστόσο, υψηλής καθαρότητας Chls και Cars μπορούν να παραληφθούν από συνήθεις πρώτες ύλες, όπως τα φύλλα σπανάκιου, και με χρήση κλασικής χρωματογραφίας στήλης (Column Chromatography, CC), είτε ανοιχτής, είτε υπό πίεση. Η τεχνική αυτή, η οποία ιστορικά αποτελεί την παλαιότερη χρωματογραφική μέθοδο, είναι ακόμα δημοφιλής για δείγματα που κυμαίνονται από ορισμένα mg έως, περίπου, 100 g, καθώς διαχωρίζει αποτελεσματικά τις Chls α και β, τα α- και β-Crt και αρκετές ξανθοφύλλες και εξαλείφει τις φαιοφυτίνες. Όπως προαναφέρθηκε, η χρωματογραφία ανοιχτής στήλης ξεκίνησε για πρώτη φορά από τον Tswett (1906), ο οποίος χρησιμοποίησε στήλη CaCO₃ που αναπτύχθηκε με δισουλφίδιο άνθρακα, και εξελίχθηκε μετά από 25 χρόνια από τους Kuhn και Lederer (1931) και στη συνέχεια από τους Zechmeister (1934) και Strain (1941).

Στη χρωματογραφία στήλης η στερεά στατική φάση τοποθετείται σε ένα κατάλληλο σωλήνα (στήλη) και το μίγμα των ενώσεων, σε διάλυμα, διαχωρίζεται περνώντας έναν διαλύτη ή κινητή φάση μέσω αυτού. Στο πεδίο των φυσικών χρωστικών που εξετάζονται, οι στατικές φάσεις που συνήθως επιλέγονται διαχωρίζουν τα συστατικά λόγω διαφορετικών δυνάμεων προσρόφησης. Εκτός από αυτή τη χρωματογραφία υγρού-στερεού (liquid-solid), εφαρμόζεται, επίσης, χρωματογραφία υγρού-υγρού (liquid-liquid). Ως στατική φάση για το διαχωρισμό Chls και Cars επιλέγεται συνήθως η γέλη πυριτίου (silica gel, SiO₂, 100-200 mesh) ή η αλουμίνα (Al₂O₃, 80-200 mesh), αν και μια μεγάλη ποικιλία προσροφητικών υλικών δύναται να χρησιμοποιηθεί, ανάλογα με τις συγκεκριμένες χρωστικές που περιλαμβάνονται στο μίγμα που έχει απομονωθεί από την φυσική πηγή, όπως μαγνησία (MgO), σκόνη πολυαιθυλενίου, άμυλο, σακχαρόζη, κυτταρίνη, διαιθυλαμινοκυτταρίνη, σεφαρόζη, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaO, MgCO₃, ZnCO₃, Al₂O₃, δεξτράνη με σταυροειδείς δεσμούς (Sephadex), Florisil, γη Fullers, γη διατόμων ή μίγματα ορισμένων εξ' αυτών. Ο διαχωρισμός των χρωστικών γίνεται με επιλεκτική έκλυση με διαλύτη, όπως *n*-εξάνιο, πετρελαϊκό αιθέρα, κυκλοεξάνιο, διαιθυλαιθέρα, τετραχλωράνθρακα, τολουόλιο, βενζόλιο, τριχλωροαιθυλένιο, 1,2-διχλωροαιθάνιο, χλωροφόρμιο, χλωριούχο μεθυλένιο, ακετόνη, πυριδίνη, μεθανόλη, οξικό οξύ, νερό κ.ά., μείγμα διαλυτών ή διαδοχικά μείγματα διαλυτών υψηλότερης πολικότητας.

Πίνακας II.3.8. Περιεκτικότητα κοινών ανώτερων φυτών σε κοινές χρωστικές ενώσεις.

Φυτό	Περιεκτικότητα (μg/g)									Πηγή
	Chla	Chlb	β-Crt	α-Crt	Lut	Neo	Vio	Lyc	Cry	
Σπανάκι	1380	440	33.00		44.00					22
	1043	461								222
			31.5		52.2	15.3	26.6			223
			44.89		62.65					224
			42.3		62.7					225
Καρότα			76.00	5.30	3.00					22
			79.75	21.86	2.71					224
Λαχανίδα	1898	406								22
Μαϊντανός	890	288	56.0		102.0					22
			46.0		80					225
Βερίκοκο			35.0		0.7				1.20	224
Μπρόκολο	195.0		10.0		18.0				24	22
	65.5		15.8		25.6					224
			8.6		16.0					225
Μαρούλι	330.0		3.80		18.00					22
			8.90		12.5					224
	144		44							222
Αρακάς			5.48		18.40					224
			6.9		19.1					225
Τομάτα			6.08		7.7			43.75		224
			6.00		3.1			27.2		225
Πορτοκάλι			2.50	2.00	1.20				7.00	224
Λάχανο	11.3	4.0	0.66		1.50					22
Κουνουπίδι	3.0	1.0	0.11		0.33					22
Αγγούρι	64.0	54.6	1.30		4.70					22
Σπαράγγι	139.0	74.0								22
Φασόλια	24.0	17.3								22

Σε ένα συμβατικό σύστημα διαχωρισμού τέτοιου τύπου, όπως αυτό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή (στήλη silica gel αναπτυσσόμενη με σύστημα διαλυτών αυξανόμενης πολικότητας με βάση τον πετρελαϊκό αιθέρα), οι χρωστικές διαχωρίζονται σε έγχρωμες ζώνες και εκλούνται κατά σειρά αυξανόμενης πολικότητας. Σαν γενικός κανόνας ισχύει ότι τα καροτένια, ως ιδιαίτερος άπολοι υδρογονάνθρακες, απορροφώνται ασθενώς και εκλούνται πρώτα, ακολουθούμενα από τις Chls. Δεδομένου ότι οι ξανθοφύλλες εμφανίζουν μεγάλη δομική ποικιλομορφία και άρα διαφορετικούς βαθμούς προσρόφησης, ορισμένες προηγούνται των χλωροφυλλών, ενώ άλλες τις ακολουθούν, ανάλογα με τη φύση του μορίου. Αναφορικά με τις χρωστικές που εμπεριέχονται στα φύλλα του σπανακιού, η σειρά έκλουσης είναι: β -καροτένιο < φαιοφυτίνη (α & β) < λουτεΐνη/ζεαξανθίνη < χλωροφύλλη α < χλωροφύλλη β < βιολακανθίνη/νεοξανθίνη, όπως παρουσιάζεται και στην **Εικόνα II.3.14**. Ο διαχωρισμός με βασικούς προσροφητές, όπως το MgO και το Ca(OH)₂, καθορίζεται από τον αριθμό και τον τύπο των διπλών δεσμών στο χρωμοφόρο μόριο και είναι ιδιαίτερα χρήσιμος για τη μελέτη μίγματος Cars. Σημειώνεται ότι, σε πολλές περιπτώσεις, ένα δεδομένο κλάσμα πρέπει να επαναχρωματογραφηθεί για να ληφθεί καθαρό υλικό. Οι χρωστικές που καθαρίζονται με χρωματογραφία ανοιχτής στήλης μπορούν να ταυτοποιηθούν με βάση την απορρόφησή τους στα 430-460 nm ^{22,25,63,67,72,73,222,226}.



Εικόνα II.3.14. Απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού των χρωστικών που εμπεριέχονται στα φύλλα του σπανακιού μέσω χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης.

Το κόκκινο ή αλλιώς μωβ λάχανο (*Brassica oleracea* L.), από το οποίο γίνεται η απομόνωση των ανθοκυανινών στο πλαίσιο της Διατριβής, αποτελεί μία σημαντική πηγή πολυφαινολικών χρωστικών. Επιλέγεται συχνά λόγω της αξιόλογης περιεκτικότητάς του σε ANCs (≥ 10 g/kg DM), που μάλιστα χαρακτηρίζονται από υψηλό βαθμό ακυλίωσης. Το γεγονός αυτό συμβάλει στην αυξημένη θερμο/φωτο-σταθερότητα και αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων, καθώς και στην εμφάνιση ενός διευρυμένου φάσματος χρωμάτων, που κυμαίνεται από το πορτοκαλί και το κόκκινο, έως το μωβ και το μπλε, ανάλογα με το pH. Ερευνητικές μελέτες έχουν εντοπίσει από 9 έως 36 διαφορετικές ANCs στο κόκκινο λάχανο, που κατά βάση αποτελούν μη ακυλιωμένα (~20-30%), μονοακυλιωμένα (~40-50%) και διακυλιωμένα (~30-35%) παράγωγα μίας κύριας δομής, της κυανιδιν-3-διγλυκοσίδης-5-γλυκοζίδης (ή κυανιδιν-3-σοφοροσίδης-5-γλυκοσίδης Cy-3-diGlu-5-Glu, cyanidin-3-diglucoside-5-glucoside/cyaniding-3-sophoroside-5-glucoside), με τα αρωματικά οξέα σιναπικό (sinaric), φερουλικό (ferulic), καφεϊκό (caffaic), π-κουμαρικό (p-coumaric) και μαλονικό (ή μηλονικό, malonic).

Τα φάσματα των ενώσεων αυτών παρουσιάζουν μέγιστο απορρόφησης στο ορατό περί τα 510-540 nm, καθώς και μία κορυφή απορρόφησης λόγω του παράγοντα ακυλίωσης περί τα 310-335 nm^{195,197,201,210,219,227}. Στον Πίνακα II.3.11 δίνονται οι βασικές ANCs που έχουν απομονωθεί από κόκκινο λάχανο, βάσει βιβλιογραφίας, καθώς και η συνολική περιεκτικότητα σε χρωστική. Οι ενώσεις (1) έως (7) θεωρείται ότι αποτελούν σχεδόν το 68% της συνολικής περιεκτικότητας σε ANCs στην συγκεκριμένη πηγή²⁰¹.

Για την εκχύλιση των χρωστικών συνηθίζεται να χρησιμοποιείται κονιορτοποιημένη πρώτη ύλη, φρέσκια, κατεψυγμένη ή αποξηραμένη. Σε σχέση με την κλασική μέθοδο εκχύλισης με διαλύτη, έχουν εφαρμοστεί αρκετοί διαφορετικοί τύποι πολικών διαλυτών, όπως νερό, αιθανόλη, μεθανόλη, ακετόνη και ισοπροπανόλη, καθώς και μίγματα αυτών σε ποικίλες αναλογίες. Τα συστήματα των διαλυτών είναι πολύ συχνά οξινοσμένα με π.χ. υδροχλωρικό μυρμηκικό, κιτρικό, οξικό, αδιπικό ή τριφθοροξικό οξύ, ως επί το πλείστον σε περιεκτικότητες 0.01-5% v/v, ώστε να παρέχεται ένα σταθερό περιβάλλον για τις ANCs^{107,195,197,215,227,228}. Στην παρούσα διατριβή ως διαλύτης εκχύλισης επιλέχθηκε η μεθανόλη με την προσθήκη μυρμηκικού οξέος (formic acid, FA) 0.1% v/v²²⁸.

Οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι, πέρα από την κλασική εκχύλιση με διαλύτη, περιλαμβάνουν αρκετές συμβατικές, αλλά και πιο καινοτόμες τεχνικές, όπως η επιταχυνόμενη εκχύλιση με διαλύτη υπό πίεση (accelerated solvent extraction ή ressurized liquid extraction), η εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα (microwave-assisted extraction), υπερήχους (ultrasound-assisted extraction), ένζυμα (enzyme-assisted extraction), ή διοξείδιο του άνθρακα υψηλής πίεσης (high-pressure carbon dioxide extraction), η εκχύλιση με χρήση ρητινών (resin based extraction), δέσμης ηλεκτρονίων και ακτινοβολίας γάμμα (electron beam and gamma irradiation based extractions) ή υπερκρίσιμου υγρού (supercritical fluid extraction), η επεξεργασία με παλμικά ηλεκτρικά πεδία (pulsed electric field processing) κ.ά. Η ανάπτυξη νέων μεθόδων εκχύλισης με ταχύτερους ρυθμούς και υψηλότερες αποδόσεις σε ANCs είναι σημαντική, καθώς η παραλαβή τους είναι μία χρονοβόρα και πολλές φορές αναποτελεσματική διαδικασία, δεδομένου ότι υψηλές θερμοκρασίες, ενζυματικοί παράγοντες, διάφορες παράπλευρες αντιδράσεις κ.λπ., ευνοούν την αποικοδόμησή των συγκεκριμένων χρωστικών^{197,211,215}.

Πίνακας II.3.9. Συνολική περιεκτικότητα κοινών πηγών σε ANCs και βασικές περιεχόμενες χρωστικές. Gal: γαλατοσίδη (galatoside), Sop: σοφοροσίδη (sophoroside), Ara: αραβινοσίδη (arabinoside), Pen: πεντοσίδη (pentoside), mal: μαλονυλο (malonyl), succ: σουκινυλο (succinyl), ac: ακετυλο (acetyl), cum: κουμαρούλ (coumaroyl), sin: σιναπούλ (sinaroyl), fer: φερουλοϋλ (feruloyl), caf: καφεοϋλ (caffeoyle).

Φυτό	Περιεκτικότητα (μg/g) ²¹⁸	ANCs και παράγωγα
Κόκκινο λάχανο	3220 ²¹⁸ 1044-1880 ²¹⁹	Cy-3-diGlu-5-Glu (1), Cy-3-(fer)diGlu-5-Glu (3) Cy-3-(p-cum)diGlu-5-Glu (2), Cy-3-(sin)diGlu-5-Glu (4), Cy-3-(fer)(fer)diGlu-5-Glu (5), Cy-3-(fer)(sin)diGlu-5-Glu (6), Cy-3-(sin)(sin)diGlu-5-Glu (7), Cy-3-Glu, Cy-3-(fer)Glu-5-Glu, Cy-3-(sin)Glu-5-Glu, Cy-3-(caf)diGlu-5-Glu, Cy-3-(p-cum)(sin)diGlu-5-Glu, Cy-3-(sin)triGlu-5-Glu, Cy-3-(fer)triGlu-5-Glu, Cy-3-(fer)(fer)triGlu-5-Glu, Cy-3-(fer)(sin)triGlu-5-Glu, Cy-3-(p-cum)(sin)triGlu-5-Glu, Cy-3-(caf)(p-cum)diGlu-5-Glu, Cy-3-Rut, Dp-3-Glu, Dp-3-Rut, Cy-3-(sin)diGlu-5-(sin)Glu, Cy-3-(caff-sin)diGlu-5-Glu ^{194,201,210,219,227}
Μαύρο ρύζι	100-4930 ²¹⁸	Cy-3-Glu, Cy-3-Rut ²¹⁴
Μαύρο μούρο (blackberry)	825-3259 ²¹⁸	Cy-3-Glu, Cy-3-Rut, Dp, Mv, Pg, Pg-3-Glu, Pn ¹⁹⁴
Μύρτιλο (blueberry)	250-4950 ²¹⁸	Cy-3-Ara, Cy-3-Gal, Cy-3-Glu, Dp-3-Ara, Dp-3-Gal, Dp-3-Glu, Mv-3-Ara, Mv-3-Gal, Mv-3-Glu, Pn-3-Gal, Pn-3-Glu, Pt-3-Ara, Pt-3-Gal, Pt-3-Glu ¹⁹⁴
Κράνμπερι	670-1400 ²¹⁸	Cy-3-Ara, Cy-3-Gal, Pn-3-Ara, Pn-3-Gal ¹⁹⁴
Ρόδι	6000-7650 ²¹⁸	Cy-3,5-diGlu, Cy-3-Glu, Cy-Pen, Dp-3,5-diGlu, Dp-3-Glu, Pg-3,5-di-Glu, Pg-3-Glu ¹⁹⁴
Σμέουρο (raspberry)	200-6870 ²¹⁸	Cy-3-Glu, Cy-3-Rut, Cy-3-Sop ¹⁹⁴
Κόκκινο σταφύλι	300-7500 ²¹⁸	Cy-3-O-Glu, Dp-3-O-Glu, Mv-3-O-AcGlu, Mv-3-O-Glu, Mv-3-(p-cum)Glu, Pt-3-O-Glu Pn-3-O-AcGlu, Pn-3-O-Glu, Pn-3-(p-cum)Glu ¹⁹⁴
Κόκκινο κρεμμύδι	233-485 ²¹⁸	5-Carboxypyranoc-Cy-3-Glu ²¹⁴
Μαύρη σταφίδα	1300-4760 ²¹⁸	Cy-3-Glu, Cy-3-Rut, Dp-3-Glu, Dp-3-Rut ¹⁹⁴
Μωβ καλαμπόκι	16420 ²¹⁸	Cy-3-(6"-malGlu), Cy-3,5-diGlu, Cy-3-Glu, Cy-3-dimalGlu, Cy-3-malGlu, Cy-3-malGlu, Cy-3-succGlu, Pg-3-(6"-malGlu), Pg-3-dimalGlu, Pg-3-Glu, Pn-3-Glu Pn-3-(6"-malGlu), Pn-3-dimalGlu ¹⁹⁴

Ο καθαρισμός του εκχυλίσματος, για την παραλαβή του οποίου συνήθως εφαρμόζεται διήθηση ή/και φυγοκέντριση του μίγματος διαλύτη-πρώτης ύλης¹⁹⁵, είναι ένα σημαντικό στάδιο, προκειμένου να γίνει απομάκρυνση ανεπιθύμητων συνεκχυλιζόμενων υδατοδιαλυτών συστατικών, όπως διάφορων φαινολικών ενώσεων, οξέων και ελεύθερων σακχάρων, ορισμένες από τις οποίες οδηγούν σε καταστροφικές αντιδράσεις, π.χ. αντιδράσεις Maillard, και αποικοδόμηση των ANCs. Ο σκοπός αυτός δύναται να εξυπηρετηθεί μέσω διάφορων χρωματογραφικών τεχνικών, ηλεκτροφόρησης και στρατηγικών εκχύλισης υγρού-υγρού (π.χ. υδατική εκχύλιση δύο φάσεων) ή στερεάς φάσης (solid phase extraction, SPE). Στις περιπτώσεις όπου ενδιαφέρει ο πλήρης διαχωρισμός και η ταυτοποίηση των επιμέρους ANCs, οι παραπάνω τεχνικές χρησιμοποιούνται για τον προκαταρκτικό καθαρισμό του δείγματος, το οποίο στη συνέχεια χαρακτηρίζεται μέσω HPLC^{212,229-232}. Σημειώνεται, ωστόσο, ότι ο χρωματογραφικός διαχωρισμός δεν είναι πάντοτε εύκολος, καθώς ορισμένες ANCs έχουν την τάση να συνεκλούνται, λόγω των παρόμοιων δομών τους²¹⁰.

Στην συγκεκριμένη εργασία και δεδομένου ότι σε αντίστοιχες εφαρμογές (π.χ. για την κατασκευή DSSCs) η χρήση ακόμη και του πρωταρχικού εκχυλίσματος, χωρίς την πραγματοποίηση περαιτέρω βημάτων επεξεργασίας, είναι αποδεκτή, κρίνεται επαρκής ο καθαρισμός του αρχικού εκχυλίσματος με χρήση φυσιογγίων Sep-Pak C18 (εκχύλιση στερεάς φάσης). Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται σε ικανοποιητικό βαθμό και σε ένα μόνο βήμα η απομάκρυνση των προσμίξεων από μη επιθυμητές ενώσεις, ενδεχομένως επιζήμιες για την σταθερότητα των ANCs^{219,233-236}.

Η ακολουθούμενη μεθοδολογία για την εξαγωγή, τον διαχωρισμό, την απομόνωση και την διατήρηση του συνόλου των χρωστικών που μελετήθηκαν στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής περιγράφεται αναλυτικότερα στο ακόλουθο υποκεφάλαιο.

II.3.3. Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός

II.3.3.1. Παραλαβή φυσικών χρωστικών από πρώτες ύλες

Για την απομόνωση των φυσικών χρωστικών που, εν συνεχεία, χρησιμοποιούνται στη σύνθεση υβριδικών ημιαγωγών, ακολουθούνται οι κατευθυντήριες γραμμές που περιεγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο και, πιο συγκεκριμένα, τα βήματα που δίνονται αναλυτικά στην συνέχεια, κατόπιν μελέτης της σχετικής βιβλιογραφίας^{219,234–246}, και διεξαγωγή προκαταρκτικών πειραμάτων (ορισμένες παρατηρήσεις γίνονται παρακάτω). Τα διάφορα στάδια εκχύλισης, διαχωρισμού, απομόνωσης και καθαρισμού των φυσικών προϊόντων από τις επιλεγμένες πρώτες ύλες παρουσιάζονται επιγραμματικά στα διαγράμματα ροής των **Εικόνων II.3.15 και II.3.18**.

II.3.3.1.1. Απομόνωση χλωροφύλλης α (Chla), χλωροφύλλης β (Chlb) και β-καροτενίου (Crt) από φύλλα σπανακιού

- **Στάδιο 1:** Ταυτόχρονη εκχύλιση χρωστικών σπανακιού (χλωροφυλλών, φαιοφυτινών, καροτενοειδών) με μίγμα διαλυτών

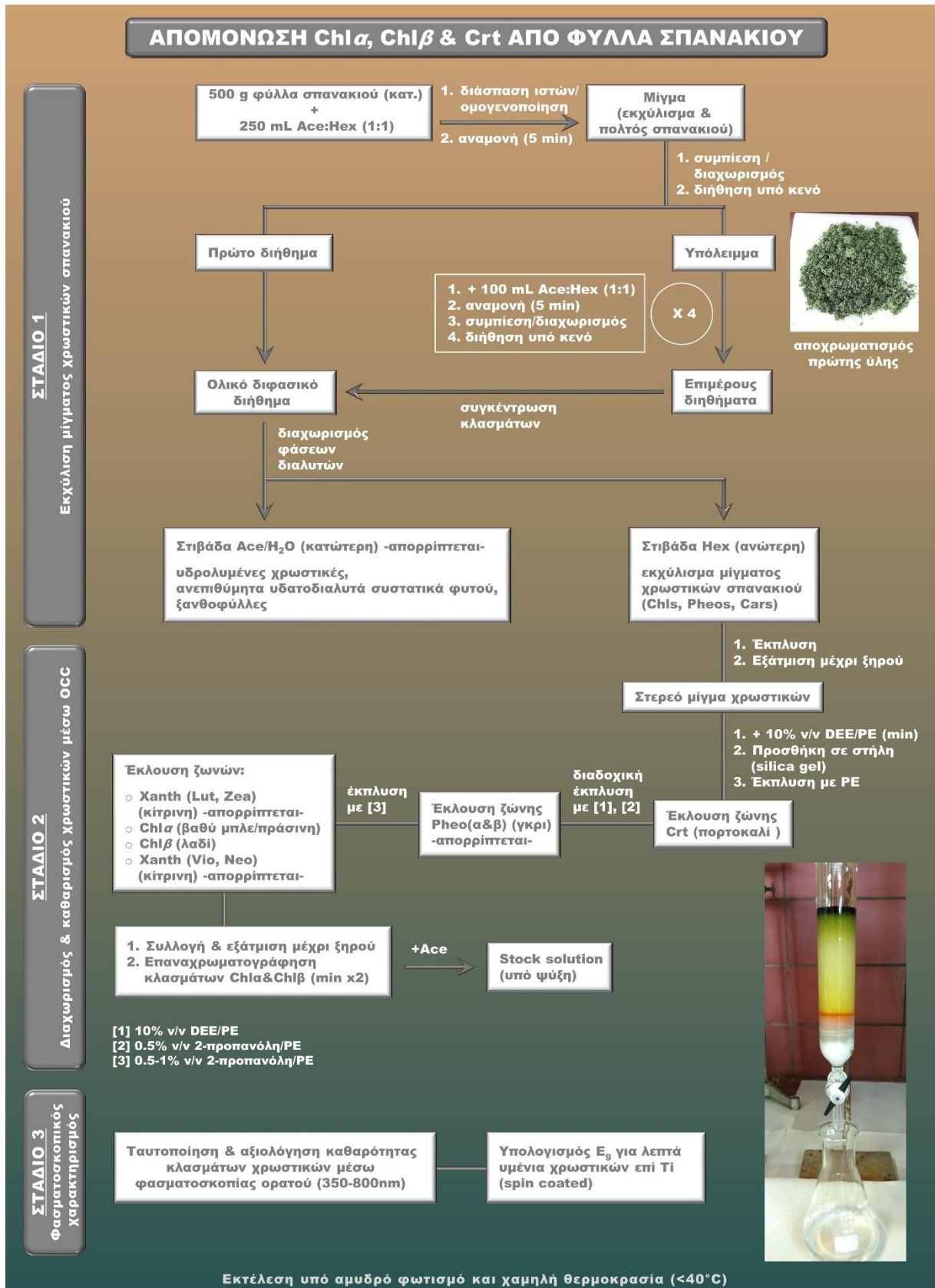
Πιο συγκεκριμένα, 500 g κατεψυγμένων φύλλων σπανακιού αναμιγνύονται με 250 mL μίγματος ακετόνης και εξανίου (ή ακετόνης και πετρελαϊκού αιθέρα, βάσει διαθεσιμότητας αντιδραστηρίου) σε αναλογία 1:1 και πολτοποιούνται σε ηλεκτρικό ομογενοποιητή. Μετά από 5 min γίνεται συμπίεση του πολτού και παραλαβή του εκχυλίσματος, το οποίο διηθείται υπό κενό σε απλό χωνί Buchner με μονό χάρτινο ηθμό προς απομάκρυνση υπολειμμάτων του φυτικού ιστού. Ελαφρώς χρωματισμένο ή σχεδόν άχρωμο εκχύλισμα που σηματοδοτεί την, πρακτικά, ποσοτική παραλαβή των χρωστικών από την πρώτη ύλη απαιτεί επανάληψη της διαδικασίας περίπου δέκα φορές με 100 mL μίγματος Ace:Hex 1:1. Τα λαμβανόμενα κλάσματα αναμιγνύονται/συγκεντρώνονται και, εφόσον το εκχύλισμα εμφανίζει θολότητα, λόγω σχηματισμού γαλακτώματος ή/και παραμονή υπολειμμάτων σε αυτό, διέρχεται από πτυχωτό ηθμό (σε δόσεις) και τοποθετείται σε διαχωριστική χοάνη, όπου και αφήνεται σε ηρεμία. Ύστερα από το διαχωρισμό των στιβάδων των διαλυτών (ενδεχομένως να απαιτείται υποβοήθηση), η κατώτερη (Ace/H₂O) απορρίπτεται και η ανώτερη (Hex) που περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό των χρωστικών του σπανακιού -πλην μεγάλου μέρους των ξανθοφυλλών που, όπως προαναφέρθηκε, παραμένουν στη στιβάδα της ακετόνης- εκπλένεται και μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και ακολουθεί εξάτμιση μέχρι ξηρού σε περιστροφικό εξάτμιστήρα κενού (χωρίς θέρμανση).

Αξίζει να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις: i. Η πραγματοποίηση των βημάτων ομογενοποίηση-εκχύλιση-κατανομή σε ένα στάδιο επιλέγεται εδώ, έναντι της κλασικής διαδικασίας τριών σταδίων που περιλαμβάνει πολτοποίηση, εν συνεχεία εκχύλιση με πολικό διαλύτη π.χ. με υδατικό διάλυμα ακετόνης 80% v/v -που είναι σύνηθες- και κατόπιν εκχύλιση των χρωστικών με άπολο διαλύτη, κυρίως για λόγους οικονομίας χρόνου. Παρατηρήθηκε ότι μεταξύ των μεθόδων δεν καταγράφεται μετρήσιμη διαφοροποίηση στην τελική ποσότητα των λαμβανόμενων χρωστικών, ενώ ο χρόνος ολοκλήρωσης στη δεύτερη περίπτωση είναι πολύ μεγαλύτερος, τόσο λόγω του διαχωρισμού των βημάτων, όσο και λόγω του εντονότερου σχηματισμού γαλακτώματος, το οποίο αποδεικνύεται αρκετά σταθερό και δεν διασπάται εύκολα, ακόμα και με προσθήκη διαλύματος NaCl 10% w/v. ii. Ουσιαστικά για τον ίδιο λόγο και δεδομένου ότι στη συγκεκριμένη εργασία δεν μελετάται/επιδιώκεται η ποσοτική εξαγωγή των χρωστικών από τις πρώτες ύλες, δεν κρίνεται σκόπιμη η επανάληψη της διαδικασίας x10. Η τετράκις επαναληπτική εκχύλιση με 100 mL μίγματος Ace:Hex 1:1, θεωρείται επαρκής για τους σκοπούς της εργασίας, ενώ περιορίζεται η αποικοδόμηση

των χρωστικών λόγω των μεγάλων χρόνων αναμονής και η κατανάλωση διαλυτών. iii. Η χρήση κατεψυγμένης και όχι φρέσκιας πρώτης ύλης προτιμάται, κατόπιν σχετικών δοκιμών, λόγω ευκολίας εύρεσης και διαχείρισης (μικρότερος όγκος). iv. Δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στην αποφυγή έκθεσης στο φως με ερμητική κάλυψη όλων των σκευών, προκειμένου το περιεχόμενό τους να μην έρχεται σε επαφή με άμεση ή διάχυτη ακτινοβολία, ενώ σε κανένα βήμα της διαδικασίας δεν χρησιμοποιείται θέρμανση.

- **Στάδιο 2:** Διαχωρισμός, καθαρισμός και απομόνωση των χρωστικών του εκχυλίσματος μέσω κλασικής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης (Open Column Chromatography, OCC)

Το λαμβανόμενο από το προηγούμενο στάδιο στερεό μίγμα χρωστικών επαναδιαλύεται στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα διαιθυλαιθέρα (Diethyl Ether, DEE/Et₂O) και γίνεται προσθήκη πετρελαϊκού αιθέρα (Petroleum Ether, PE) ή εξανίου, βάσει διαθεσιμότητας αντιδραστηρίου, ούτως ώστε το προκύπτον διάλυμα να έχει τελική περιεκτικότητα 10% v/v σε DEE. Το διάλυμα των χρωστικών τοποθετείται στην κορυφή ανοιχτής χρωματογραφικής στήλης silica gel (Macherey-Nagel, Silica Gel 60, 0.063-0.2 mm/ 70-230 mesh ASTM) και, κατόπιν της απορρόφησής του σε αυτή, γίνεται έκπλυση της στήλης με πετρελαϊκό αιθέρα, οπότε εκλούεται και συλλέγεται η πορτοκαλί Ζώνη 1 της **Εικόνας II.3.14**, δηλαδή αυτή του β-καροτένιου. Την Ζώνη 1 κατά κανόνα δεν ακολουθεί η λεπτή κίτρινη ζώνη ξανθοφυλλών που ορισμένες φορές αναφέρεται στην βιβλιογραφία, σημείο ενδεικτικό της συγκράτησής τους στην σπιβάδα ακετόνης του προηγούμενου σταδίου. Οι εναπομένουσες χρωστικές προσροφούνται στην στήλη με χρήση διαλύματος 10% v/v DEE/PE και η έκλυση συνεχίζεται, έως ότου προχωρήσει ελαφρώς και διαχωριστεί σαφώς η γκρι Ζώνη 2, η οποία εμπεριέχει τις φαιοφυτίνες(α&β) -αργό βήμα-. Εν συνεχεία, η στήλη αναπτύσσεται με διάλυμα 2-προπανόλης 0.5% v/v σε PE, οπότε διαχωρίζονται πλήρως όλες οι ζώνες και εκλούνται/παραλαμβάνονται τα κλάσματα των χλωροφυλλών α (βαθύ μπλε/πράσινη Ζώνη 4) και β (ευρεία, λαδί Ζώνη 5). Οι δύο εμφανιζόμενες ζώνες ξανθοφυλλών (3&6) απορρίπτονται. Εάν κρίνεται απαραίτητη η αύξηση της ταχύτητας έκλυσης των ζωνών μπορεί να γίνει επιτάχυνση με σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης της 2-προπανόλης σε 0.75-1% v/v, κάτι που όμως πρέπει να γίνεται με προσοχή προς αποφυγή συνέκλυσης των χρωστικών. Για την αποφυγή της διεύρυνσης των ζωνών, η οποία τείνει να πραγματοποιηθεί, κρίνεται απαραίτητο η διάμετρος της χρησιμοποιούμενης στήλης να διατηρείται εντός του εύρους των 3-4 cm και το ύψος αυτής εντός του εύρους των 7-10 cm. Όλα τα συλλεγόμενα διαλύματα εξατμίζονται μέχρι ξηρού και οι λαμβανόμενες χρωστικές είτε επαναδιαλύονται σε μίγμα DEE/PE 90% v/v, προκειμένου να γίνει επανάληψη του Σταδίου 2 προς περαιτέρω καθαρισμό, είτε διατηρούνται υπό ψύξη (~4-6 °C) σε διάλυμα ακετόνης μέγιστης δυνατής συγκέντρωσης (stock solution) μέχρι την αξιοποίησή τους.



Εικόνα II.3.15. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας απομόνωσης χλωροφύλλης α (ChI α), χλωροφύλλης β (ChI β) και β-καροτένιου (Crt) από φύλλα σπανακιού.

- **Στάδιο 3:** Ταυτοποίηση και παρακολούθηση καθαρότητας χρωστικών - Χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων χρωστικών επί υποστρωμάτων Ti

Τα φάσματα απορρόφησης των αρχικών κλασμάτων χλωροφυλλών που απομονώνονται αποκαλύπτουν ότι απαιτούνται, κατ' ελάχιστον, δύο επιπλέον χρωματογραφικοί διαχωρισμοί σε στήλη για καθένα από αυτά, ώστε να ληφθεί καθαρή Ch1α (απαλλαγμένη από Crt, Ch1β και Pheo) και καθαρή Ch1β (απαλλαγμένη από Ch1α και Pheo). Ο τελευταίος διαχωρισμός επιλέγεται να πραγματοποιείται σε micro-στήλη (πιπέτα) ύψους 1-2 cm, ακριβώς πριν την εισαγωγή των χρωστικών σε υβριδικά συστήματα ημιαγωγών, προκειμένου να απαλλαγούν από προσμίξεις φαιοφυτινών, που ενδεχομένως έχουν σχηματιστεί στο χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από την αρχική απομόνωσή τους μέχρι την χρήση τους.

Η καθαρότητα των χρωστικών που συλλέγονται κατόπιν των διαδοχικών χρωματογραφικών διαχωρισμών παρακολουθείται και αξιολογείται σχετικά εύκολα μέσω φασματοσκοπίας ορατού, διότι εντοπίζονται ευδιάκριτες αλλαγές στα φάσματα των λαμβανόμενων κλασμάτων, καθώς αυτά απαλλάσσονται από τα υπολείμματα των δευτερευουσών ενώσεων. Έτσι, γίνεται σταδιακή μετάβαση από το σύνθετο φάσμα απορρόφησης του αρχικού ακατέργαστου εκχυλίσματος της **Εικόνας II.3.16(α)**, το οποίο αποτελεί συνισταμένη των απορροφήσεων όλων των επιμέρους χρωστικών, στα χαρακτηριστικά φάσματα των **Εικόνων II.3.16(β), (γ) και (δ)**, όπου εντοπίζονται οι κορυφές απορρόφησης των καθαρών ενώσεων Ch1α, Ch1β και Crt, αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι το κλάσμα του Crt, σε αντίθεση με αυτά των Ch1s, δεν απαιτεί επαναχρωματογράφιση προς περαιτέρω καθαρισμό και επανάληψη της διαδικασίας δεν προκαλεί διαφοροποιήσεις στο λαμβανόμενο φάσμα απορρόφησης. Εν τέλει, από την ανωτέρω διαδικασία συνολικά λαμβάνονται 35-45 mg Ch1α και 10-15 mg Ch1β και Crt.

Οι θέσεις των παρατηρούμενων κορυφών σε όλες τις περιπτώσεις βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα που έχουν δοθεί στις **§II.3.1.2&II.3.1.3.2 (Πίνακες II.3.1&II.3.3)**. Η καθαρή ειδική φασματική υπογραφή των Ch1s είναι εμφανής από την ακριβή θέση τόσο των κορυφών της ζώνης Soret, όσο και της Q. Πιο συγκεκριμένα, η κύρια κορυφή της ζώνης Soret της Ch1α καταγράφεται στα 430 nm και αυτή της Ch1β στα 451 nm, ενώ η ζώνη απορρόφησης Q_y, η οποία είναι αυτή που κυρίως σχετίζεται με τη μετάπτωση HOMO→LUMO, εντοπίζεται στα 663 nm και 644 nm, αντίστοιχα. Η χαρακτηριστική τριπλή κορυφή του Crt εμφανίζει μέγιστα στα 427 nm, 453 nm και 478 nm.

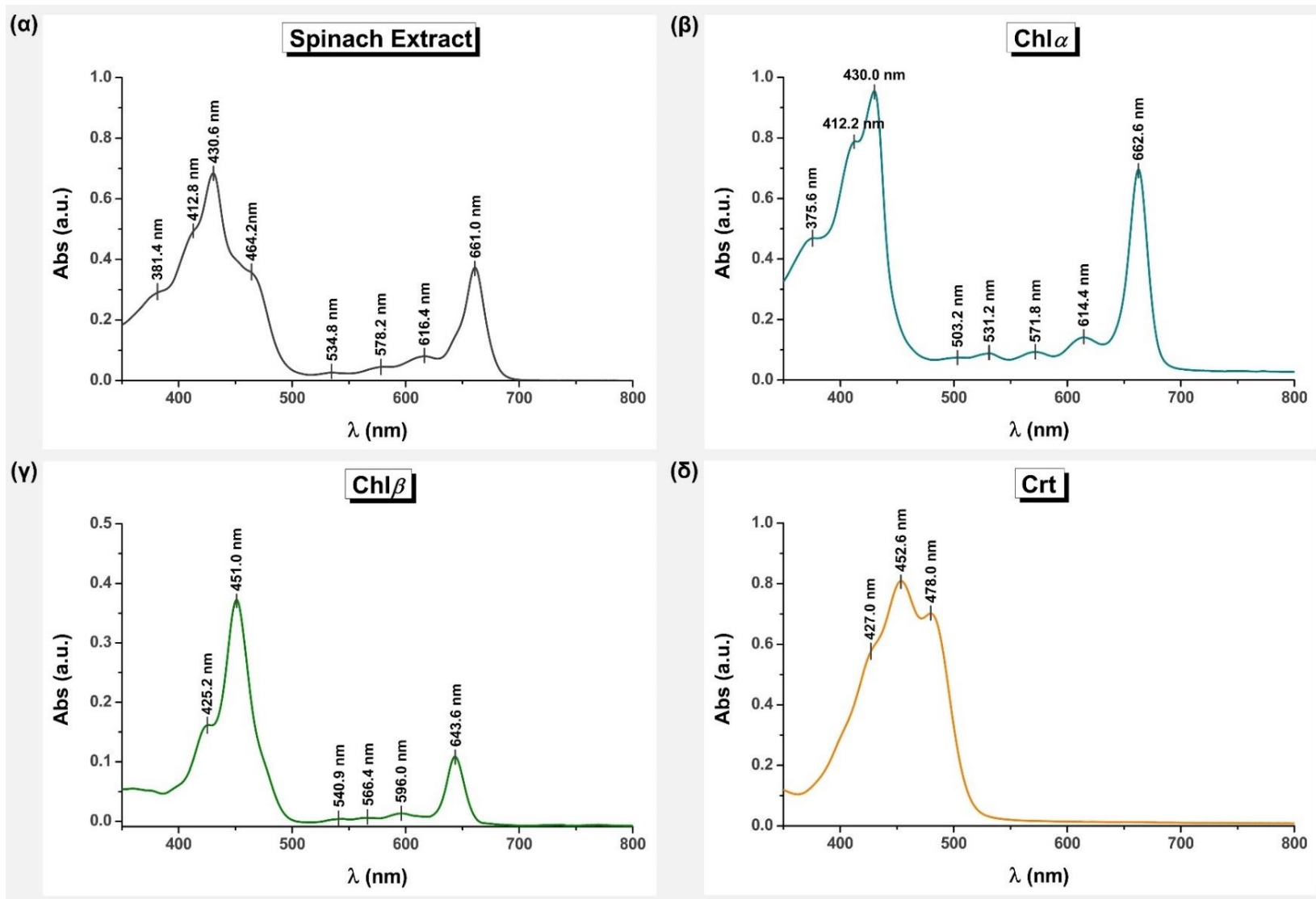
Απαραίτητη κρίνεται, επίσης, η λήψη των ανάλογων φασμάτων διάχυτης ανάκλασης για λεπτά υμένα των χρωστικών εναποτεθειμένα επί υποστρώματος Ti μέσω spin coating (**Εικόνα II.3.17**), προκειμένου να μπορούν να εξαχθούν οι αντίστοιχες τιμές ενεργειακού διακένου (**Πίνακας II.3.10**) και, εν συνεχεία, να γίνει άμεση σύγκριση των οπτικών μεταβάσεων που παρατηρούνται με αυτές που καταγράφονται στα φάσματα των υβριδικών ημιαγωγών. Υπολογίζονται τα εύρη 1.87 eV (DCF)/1.88 eV (K-M) για την Ch1α, 1.89 eV (DCF)/1.92 eV (K-M) για την Ch1β και 2.40 eV (DCF)/2.38 eV (K-M) για το Crt, τιμές που παρουσιάζουν μεγάλη εγγύτητα με αυτές της βιβλιογραφίας, αναφορικά με θεωρητικούς και πειραματικούς υπολογισμούς (1.86-1.90 eV για Ch1α, 1.90-1.92 eV Ch1β, ~2.5 eV για Crt -μικρές διαφοροποιήσεις σε διάλυμα και υμένιο βλ. **II.3.1.3.2**)²⁴⁷⁻²⁴⁹.

Πίνακας II.3.10. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων φυσικών χρωστικών που απομονώνονται από σπανάκι και εναποτίθενται επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).

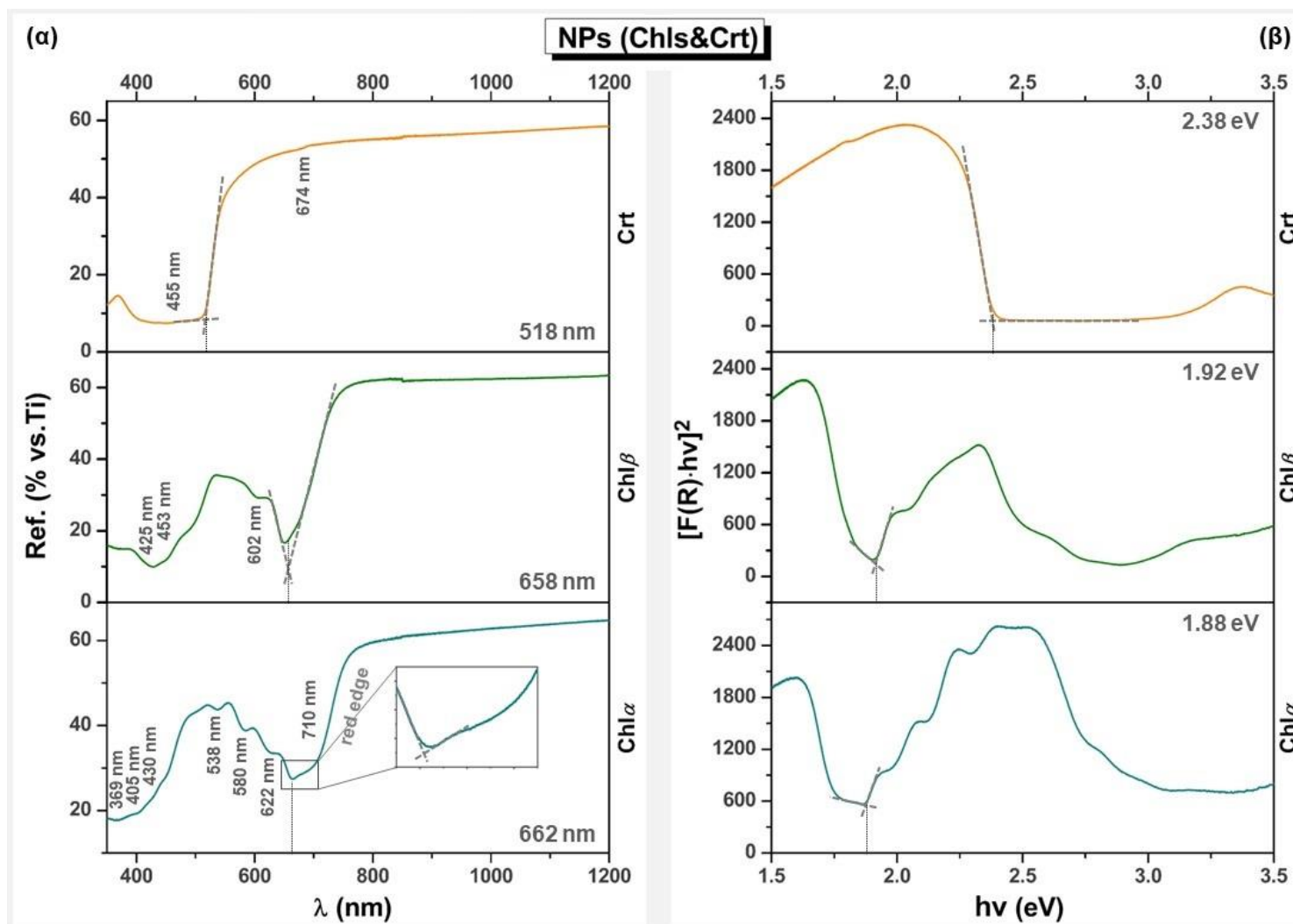
I.D.	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)
Ch1 α	1.87	1.88
Ch1 β	1.89	1.92
Crt	2.40	2.38

Μία ιδιαιτερότητα που εντοπίζεται στο φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χλωροφύλλης α είναι η απότομη αλλαγή στην ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας στην περιοχή μεταξύ 680 και 800 nm, η οποία σηματοδοτεί το όριο μεταξύ των φαινομένων της έντονης απορρόφησης που παρατηρείται στο φάσμα του ορατού και της αυξημένης σκέδασης που καταγράφεται στο εγγύς υπέρυθρο (NIR). Αυτή η οξεία μεταβολή στην ανακλαστικότητα είναι γνωστή ως “κόκκινο άκρο” (red edge) και αποτελεί χαρακτηριστικό της καμπύλης ανάκλασης της Ch1 α και των φυτικών ειδών που την περιέχουν, από τα δεδομένα της οποίας συνηθίζεται να ποσοτικοποιείται και να χρησιμοποιείται ως δείκτης αναγνώρισης της πράσινης βλάστησης, υπολογισμού της περιεκτικότητας Ch1 α σε αυτή και αξιολόγησης της υγείας των φυτών, μέσω διαφόρων μεθόδων. Συνήθως για τέτοιους σκοπούς υπολογίζεται το μήκος κύματος της μέγιστης κλίσης κατά την αύξηση της ανάκλασης από το ερυθρό στο εγγύς υπέρυθρο (Red Edge Position, REP) που εδώ προσεγγίζεται μέσω DCF στα 710 nm (1.75 eV), σε καλή συμφωνία με άλλες πηγές. Ο λόγος που ενώ η Ch1 α απορροφά έντονα στο ορατό τμήμα του φάσματος, αλλά γίνεται σχεδόν διαφανής σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, σχετίζεται με την προσπάθεια προστασίας των φυτών από υπερθέρμανση, λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας χαμηλής ενέργειας που είναι μη αξιοποιήσιμη στη φωτοσυνθετική διαδικασία. Σε κάθε περίπτωση, για τον ακριβή υπολογισμό του ενεργειακού διακένου χρησιμοποιείται η ακόλουθη, ασθενέστερη, μετάπτωση που παρατηρείται περί τα 662 nm και θεωρείται ότι αντιστοιχεί στη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη θεμελιώδη στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση και αναλογεί στη ζώνη απορρόφησης Q_y που καταγράφεται, όπως προαναφέρθηκε, στα 663 nm σε διάλυμα. Ανάλογο φαινόμενο δεν αναμένεται για Ch1 β και Crt ^{250–252}.

Τέλος, σημειώνεται ότι τα υμένια των καθαρών χρωστικών χαρακτηρίζονται από πλήρη απουσία κορυφών περίθλασης και μετρήσιμης φωτοαγωγιμότητας υπό τις εφαρμοζόμενες συνθήκες μέτρησης, κατ’ επέκταση αυτά τα δεδομένα δεν παρατίθενται αναλυτικά εδώ.



Εικόνα II.3.16. Φάσματα απορρόφησης εκχυλίσματος σπανάκιου και φυσικών χρωστικών που απομονώνονται από αυτό (σε ακετόνη): (α) ακατέργαστο εκχύλισμα, (β) χλωροφύλλη α , (γ) χλωροφύλλη β και (δ) καροτίνη. Σημειώνονται οι θέσεις των καταγραφόμενων κορυφών.



Εικόνα II.3.17. (α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για λεπτά υμένα φυσικών χρωστικών (ChIα, ChIβ και Crt) εναποθετημένων επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating. Σημειώνονται οι τιμές λ_{max} (nm) και $h\nu$ (eV), αντίστοιχα, που υπολογίζονται από τα σημεία τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.

II.3.3.1.2. Απομόνωση φυσικού εκχυλίσματος ανθοκυανινών (ANCs) από κόκκινο λάχανο

- **Στάδιο 1:** Εκχύλιση ανθοκυανινών από την πρώτη ύλη

Σε σχέση με την απομόνωση του φυσικού εκχυλίσματος ανθοκυανινών (ANCs) του κόκκινου λάχανου, που όπως προαναφέρθηκε αποτελεί μίγμα παραγώγων κυανιδίν-3-διγλυκοσίδης-5-γλυκοζίδης, χρησιμοποιείται φρέσκια πρώτη ύλη, στην οποία εφαρμόζεται κλασική μέθοδος εκχύλισης με διαλύτη. Ειδικότερα, 500 g τεμαχισμένου λαχανικού αναμιγνύονται με 500 mL μεθανόλης (MeOH, Met), οξινισμένης με μυρμηκικό οξύ σε περιεκτικότητα 0.1% v/v FA/MeOH προς σταθεροποίηση των χρωστικών ενώσεων. Η διεργασία υποβοηθείται και σε αυτήν την περίπτωση με διάσπαση των φυτικών ιστών/ομογενοποίηση σε ηλεκτρικό ομογενοποιητή και το μίγμα αφήνεται σε αναμονή για 4 ώρες, υπό συνθήκες σκότους και συνεχούς ανάδευσης, πριν το διαχωρισμό στερεού-υγρού. Για το σκοπό αυτό έγινε προσπάθεια φυγοκέντρισης του μίγματος, όπως ορισμένες φορές προτείνεται στην βιβλιογραφία, αλλά αποδείχθηκε περισσότερο επίπονη και χρονοβόρα, παρά αποτελεσματική, διαδικασία. Η απλή συμπίεση, αποστράγγιση και διήθηση του μίγματος, κατόπιν της απομάκρυνσης του μεγαλύτερου όγκου του στερεού υπολείμματος της πρώτης ύλης, έδωσε καλύτερα αποτελέσματα στην πράξη (σημειώνεται ότι φυγοκέντρωση δοκιμάστηκε, επίσης ανεπιτυχώς, και στην προηγούμενη περίπτωση απομόνωσης των χρωστικών του σπανακιού). Ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη εκχύλισης μέχρι ξηρού σε περιστροφικό εξατμιστήρα, με τη θερμοκρασία να μην ξεπερνά τους 30° C. Εν συνεχεία, το στερεό υπόλειμμα διαλύεται σε ~25 mL υδατικό διάλυμα μυρμηκικού οξέος 0.1% v/v και το δείγμα χωρίζεται σε 5 μικρότερα κλάσματα, ώστε να ακολουθήσει καθαρισμός.

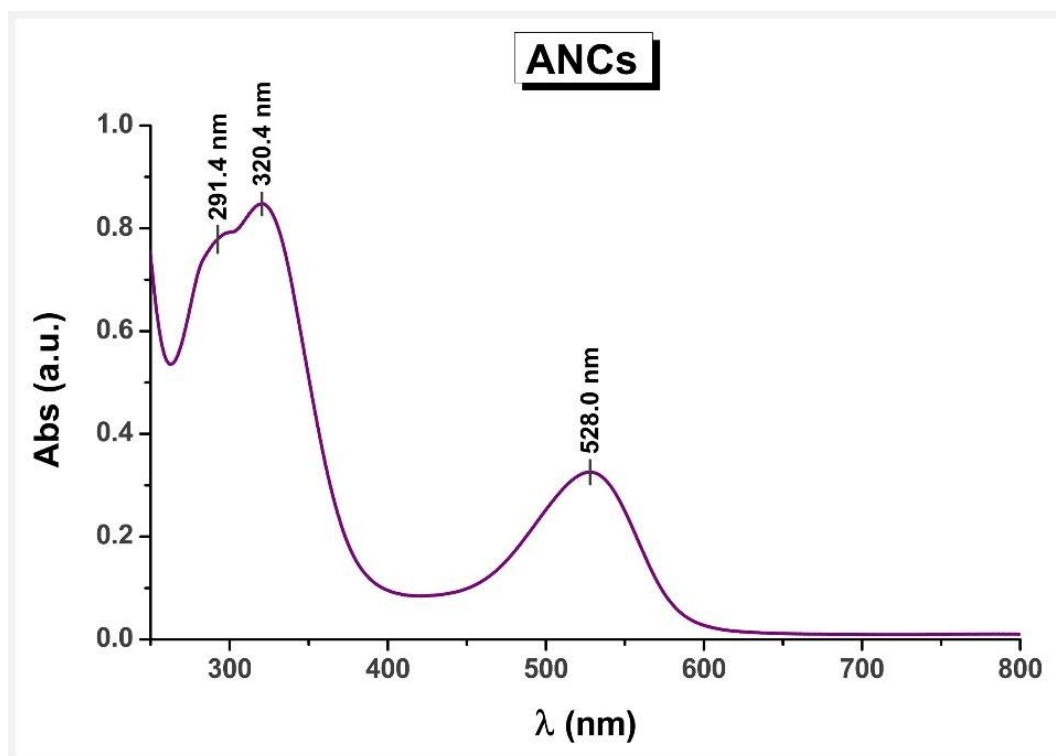
- **Στάδιο 2:** Καθαρισμός και απομόνωση χρωστικών μέσω εκχύλισης στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction, SPE)

Όπως ήδη αναλύθηκε (**υποκεφάλαιο II.3.2**), ο καθαρισμός των ANCs πραγματοποιείται μέσω εκχύλισης στερεάς φάσης με χρήση φυσιγγίων Sep-Pak C18 (Supelco Discovery® DSC-18 SPE Tubes, bed wt. 1 g, volume 6 mL, 52606-U), τα οποία αξιοποιούν ως πληρωτικό υλικό μία πορώδη μήτρα πολυμερικού πυριτίου υδροφοβισμένη με χημικά συνδεδεμένες οκταδεκυλικές λειτουργικές ομάδες -C18, octadecyl (18%C), endcapped-. Για την προκατεργασία και ενεργοποίηση των φυσιγγίων από αυτά διαβιβάζονται δύο όγκοι μεθανόλης, δηλαδή η σύριγγα γεμίζεται με τον διαλύτη που αφήνεται να διέλθει μέσω της στερεάς φάσης (δίσ). Κατ' αντιστοιχία, διαβιβάζονται δύο όγκοι υδατικού διαλύματος FA 0.1% v/v, δίνοντας προσοχή ώστε το προσροφητικό μέσο να μη στεγνώσει. Στη συνέχεια, ένα κλάσμα ~5 mL του αρχικού εκχυλίσματος ANCs που λαμβάνεται κατά το προηγούμενο στάδιο προστίθεται στο φυσίγγιο και το δείγμα απορροφάται στην στήλη, όπου και συγκρατείται μέσω τους ισχυρών υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των περιεχόμενων ενώσεων και του εμβολιασμένου πολυμερούς. Έκπλυση με δύο όγκους υδατικού διαλύματος FA 0.1% v/v συνεπάγεται την απομάκρυνση ανεπιθύμητων υδατοδιαλυτών συστατικών του φυτού (διαφόρων σακχάρων και οξέων), ενώ έκπλυση με δύο όγκους οξικού αιθυλεστέρα (Ethyl acetate, EtOAc, ETAC, EA) την απομάκρυνση των συνεχυλιζόμενων φαινολικών ενώσεων. Τέλος, οι ανθοκυανίνες εκλύονται τελευταίες, κάνοντας χρήση δύο όγκων 0.1% v/v FA/MeOH, τα κλάσματα συγκεντρώνονται και ο διαλύτης εξατμίζεται. Έτσι, μέσω ενός μηχανισμού αντίστροφης φάσης λαμβάνεται, εν τέλει, ένα επαρκώς καθαρό στερεό μίγμα ανθοκυανινών. Για την παρασκευή stock solution, οι ANCs διαλύονται στην

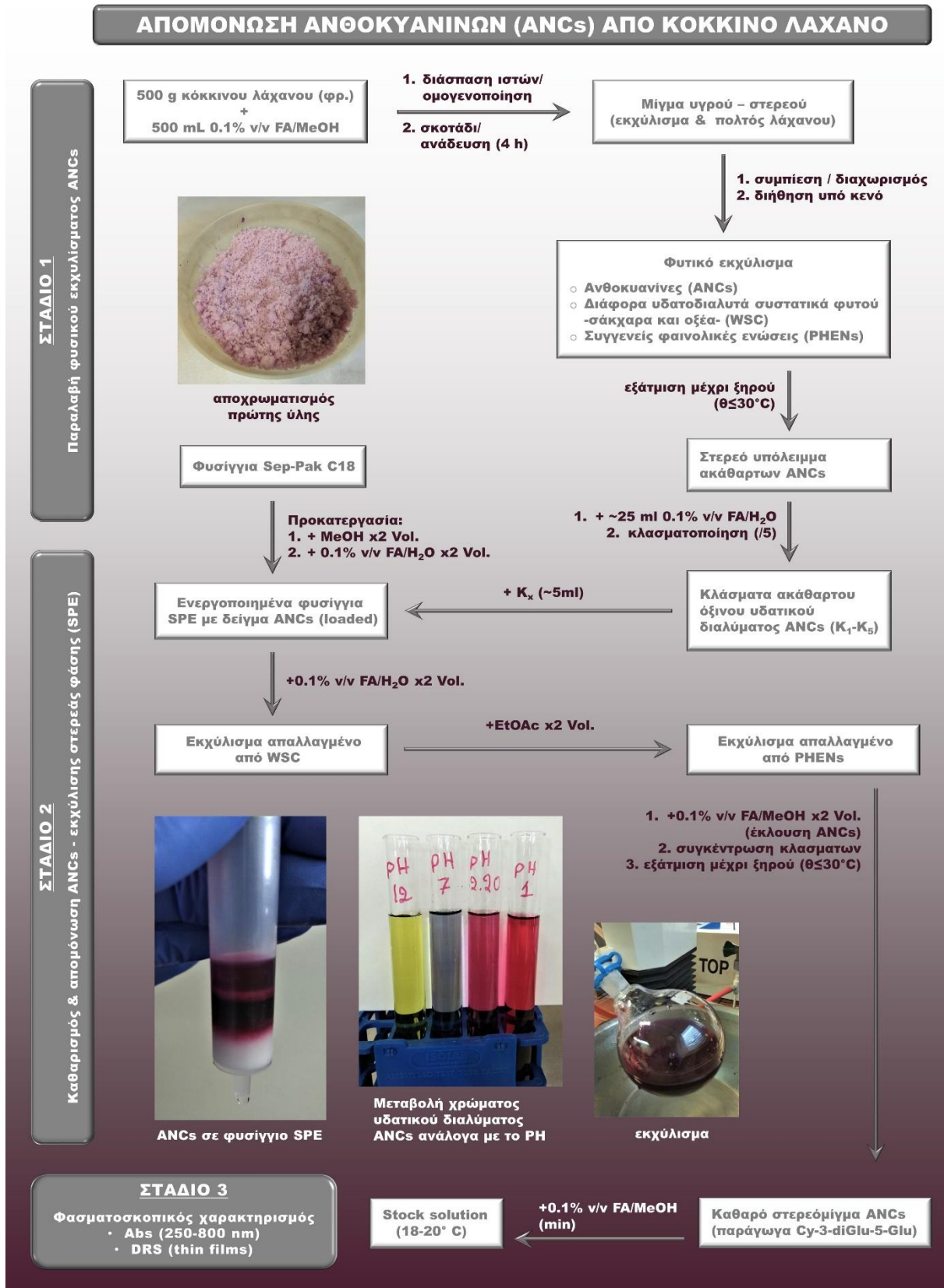
ελάχιστη δυνατή ποσότητα οξινισμένης μεθανόλης 0.1% v/v FA/MeOH και αποθηκεύονται στους ~18-20 °C (καταψύχονται). Από την ανωτέρω διαδικασία συνολικά λαμβάνονται 1.9-2.2 g μίγματος ANCs.

- **Στάδιο 3:** Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός ANCs σε διάλυμα
Χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων χρωστικών επί υποστρωμάτων Ti

Το φάσμα απορρόφησης που λαμβάνεται για υδατικό διάλυμα ανθοκυανινών με pH 2.2, δηλαδή υπό συνθήκες αντίστοιχες με αυτές του λουτρού συναπόθεσης στο οποίο χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση λεπτών υμενίων υβριδικών ημιαγωγών, δίνεται στην **Εικόνα II.3.18**. Παρατηρείται η αναμενόμενη ζώνη απορρόφησης στο ορατό με μέγιστο περί τα 530 nm, δηλαδή εντός των προβλεπόμενων ορίων για ANCs προερχόμενες από τη συγκεκριμένη πηγή (510-540 nm). Η κορυφή αυτή, η οποία είναι και η σημαντικότερη στο χαρακτηρισμό τέτοιων ενώσεων (HOMO-LUMO μεταβάσεις ενός ηλεκτρονίου, $S_0 \rightarrow S_1$ (§II.3.1.4.2), συνοδεύεται από δευτερεύουσες κορυφές υψηλότερης ενέργειας ($\lambda < 350$ nm) που, όπως προαναφέρθηκε, οφείλονται στην ακυλίωση με αρωματικά οξέα και στην παρουσία ομάδων C=O και C=C στα μόρια. Οι καταγραφόμενες θέσεις των κορυφών και η μορφή του φάσματος με τη χαρακτηριστική διπλή κορυφή στο υπεριώδες, είναι σε πλήρη συμφωνία με τη βιβλιογραφία για εκχυλίσματα ANCs κόκκινου λάχανου ²⁵³.



Εικόνα II.3.18. Φάσμα απορρόφησης υδατικού διαλύματος ANCs που απομονώνονται από κόκκινο λάχανο με pH 2.2. Σημειώνονται οι θέσεις των βασικών κορυφών.

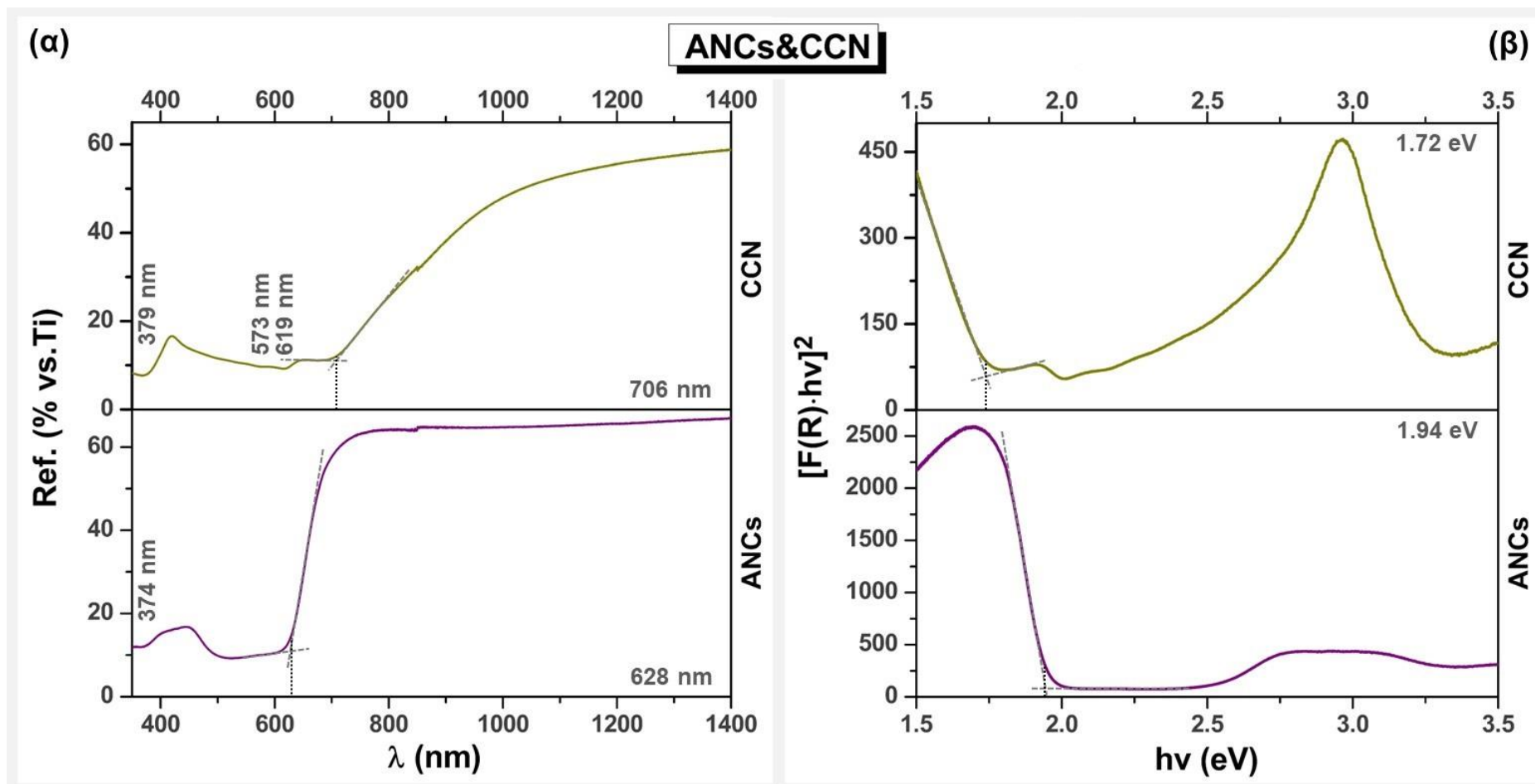


Εικόνα 11.3.19. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας παραλαβής μίγματος ανθοκυανινών (ANCs) από κόκκινο λάχανο.

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (φάσματα ανάκλασης και τροποποιημένα διαγράμματα Tauc) για λεπτά υμένια ANCs δίνονται στην **Εικόνα II.3.20**, σε συνδυασμό με εκείνα των ανάλογων λεπτών υμενίων εμπορικής χλωροφυλλίνης του χαλκού νατρίου (sodium copper chlorophyllin, ClCuNa , εφεξής εν συντομία CCN -Sigma Aldrich, Chlorophyllin copper trisodium salt, Empirical Formula $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{CuN}_4\text{Na}_3\text{O}_6$, commercial grade, CAS: 1100-34-1, MW: 724.15-), δεδομένου ότι και τα δύο είδη χρησιμοποιούνται, στη συνέχεια, για την παρασκευή υβριδικών συναποθεμάτων ημιαγωγών ως υδατοδιαλυτά συστατικά στο ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης και παρουσιάζονται συνδυαστικά. Η ευδιάκριτη μετάπτωση που παρατηρείται στο ορατό στο φάσμα ανάκλασης του αποθέματος ANCs οδηγεί στον υπολογισμό εύρους διακένου ίσο με 1.97 eV (DCF)/1.94 eV (K-M). Τα δεδομένα σχετικά με λεπτά υμένια CCN είναι σχετικά περιορισμένα και οπτικές μελέτες αποθεμάτων που λαμβάνονται μέσω τεχνικών, όπως spin coating, πυρόλυση ψευκασμού ή εμβάπτιση, αναφέρουν ένα αρκετά μεγάλο εύρος τιμών για το ενεργειακό διάκενο (έως και 2.7 eV) με το μέσο όρο αυτών, ωστόσο, να βρίσκεται στην περιοχή 1.6-1.9 eV ²⁵⁴⁻²⁵⁸. Εδώ, το ενεργειακό διάκενο υπολογίζεται στα 1.76 eV (DCF)/1.72 eV (K-M) (**Πίνακας II.3.11**).

Πίνακας II.3.11. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων ANCs κόκκινου λάχανου και CCN εναποθεθειμένων επί υποστρωμάτων Ti (spin coating), όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).

I.D.	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)
CCN	1.76	1.72
ANCs	1.97	1.94



Εικόνα II.3.20. (α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για λεπτά υμένια ανθοκυανινών (ANCs) κόκκινου λάχανου και χλωροφυλλίνης του χαλκού νατρίου (CCN) εναποτεθειμένων επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating. Σημειώνονται οι τιμές λ_{max} (nm) και $h\nu$ (eV), αντίστοιχα, που υπολογίζονται από τα σημεία τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.

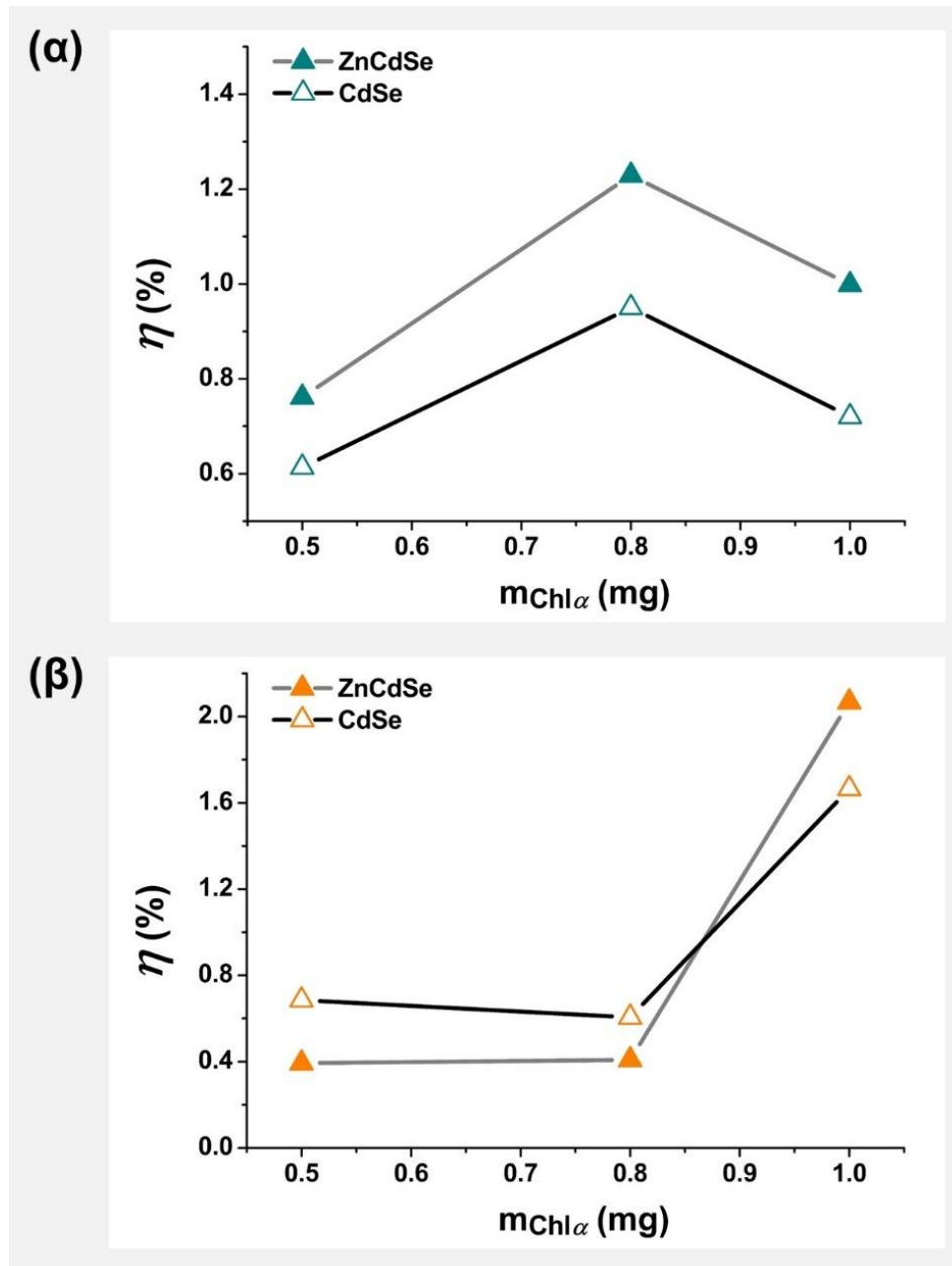
II.3.3.2. Υβριδικοί ημιαγωγοί (Zn,Cd)Se πολλαπλών στρωμάτων με φυσικά προϊόντα

Στην παρούσα παράγραφο περιγράφεται η σύνθεση και μελέτη υβριδικών συστημάτων ημιαγωγών δύο (DL) και τριών (SDW) στρωμάτων που αξιοποιούν ως οργανικό στρώμα λεπτά υμένια των φυσικών προϊόντων (Natural Products, NP), των οποίων η απομόνωση περιεγράφηκε προηγουμένα στην §II.3.3.1.1. Πιο συγκεκριμένα, λεπτές μεμβράνες χλωροφύλλης α (Chl α), χλωροφύλλης β (Chl β) και β -καροτένιου (β -Crt ή απλά Crt, όπως εφεξής αναφέρεται, χάριν συντομίας) εναποτίθενται μέσω spin coating επί ηλεκτροχημικά ανεπτυγμένων λεπτών υμενίων (Zn,Cd)Se, οπότε προκύπτουν δομές DL. Εν συνεχεία και υπό όμοιες συνθήκες, συντίθεται δεύτερο ημιαγωγίμο στρώμα επί των συστημάτων {Ti-(Zn,Cd)Se-NP} για τη σύνθεση δομών τύπου SDW. Η διαδικασία που ακολουθείται αναλογεί σε αυτή του **Κεφαλαίου II.2** για πολυστρωματικά υβριδικά συστήματα μεταλλοκενίων, με τα υμένια των ανόργανων ημιαγωγών να λαμβάνονται από τυπικά ηλεκτρολυτικά λουτρά και υπό τις βέλτιστες συνθήκες, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που έχουν είδη παρουσιαστεί και σχολιαστεί.

Εν αντιθέσει με την περίπτωση των χρωστικών χλωροφύλλης α και β -καροτένιο, των οποίων η εισαγωγή σε τριστρωματικές δομές “sandwich” οδηγεί σε υβριδικά συστήματα με σημαντικά ενισχυμένη φωτοαπόκριση -αναλύεται στη συνέχεια-, η χρήση χλωροφύλλης β σε ανάλογα σχήματα έχει πάντοτε ως αποτέλεσμα την παρασκευή δειγμάτων που καταγράφουν μειωμένη φωτοβολταϊκή απόδοση ως φωτοάνοδοι PEC, σε σχέση με τα αντίστοιχα ανόργανα λεπτά υμένια. Συγκεκριμένα, σε υβρίδια τύπου SDW της μορφής (Zn,Cd)Se-Chl β -(Zn,Cd)Se υπολογίζονται τιμές η από 0.343% (-38% vs. $\eta_{inorg.}$) έως 0.401% (-28% vs. $\eta_{inorg.}$) για συστήματα CdSe και από 0.148% (-60% vs. $\eta_{inorg.}$) έως 0.185% (-50% vs. $\eta_{inorg.}$) για συστήματα ZnCdSe, ανάλογα με το πάχος του εξωτερικού ημιαγωγίμου στρώματος (χρήση 0.8 mg Chl β σε όλες τις περιπτώσεις). Μάλιστα, καταγράφεται μία σταθερά ανοδική τάση του συντελεστή απόδοσης με αύξηση του πάχους του εξωτερικού στρώματος (Zn,Cd)Se (h_2), καθώς δηλαδή οι ιδιότητες του συστήματος σταδιακά προσεγγίζουν αυτές του ανόργανου ημιαγωγού. Συνεπώς, μπορεί με ασφάλεια να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ενσωμάτωση Chl β σε τέτοια συστήματα οδηγεί σε αρνητικά αποτελέσματα αναφορικά με την φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά των συγκεκριμένων ημιαγωγών, παρά τη δομική και χημική της συγγένεια με την Chl α . Κατ' επέκταση, δεν κρίνεται σκόπιμη η αναλυτική παράθεση δεδομένων χαρακτηρισμού για τα συγκεκριμένα συστήματα.

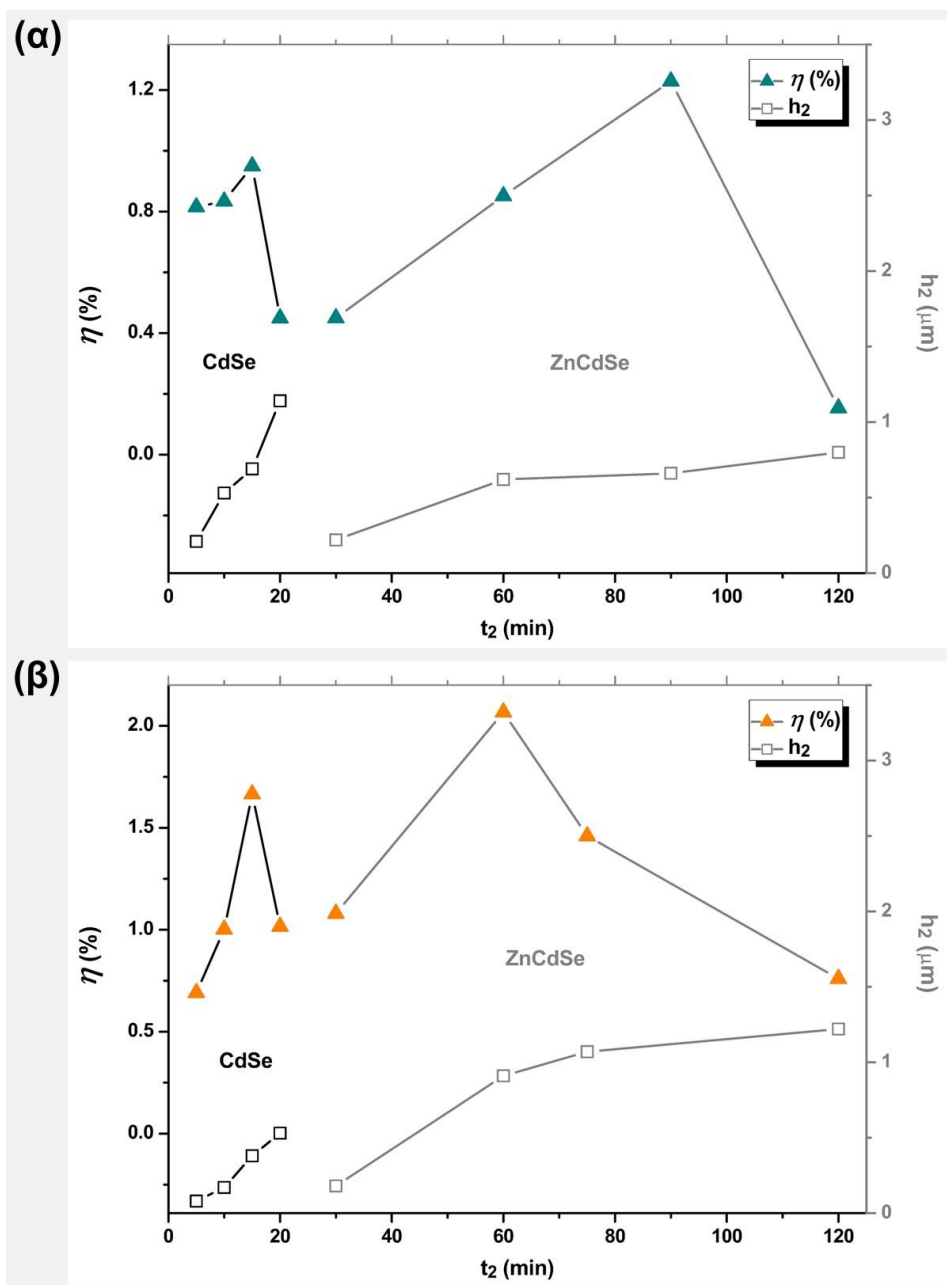
Η χρήση των παραπάνω νέων οργανικών ενώσεων, οι οποίες δεν έχουν συνδυαστεί ξανά στο παρελθόν με ημιαγωγούς (Zn,Cd)Se σε συστήματα τύπου SDW, απαιτεί διερεύνηση αναφορικά με (i) τη βέλτιστη ποσότητα φυσικής χρωστικής που χρησιμοποιείται για το σχηματισμό του οργανικού υμενίου μέσω spin coating (διάλυμα σε ακετόνη), καθώς και (ii) το βέλτιστο πάχος εξωτερικού στρώματος (h_2) σε τριστρωματικές δομές, το οποίο ρυθμίζεται μέσω κατάλληλης προσαρμογής του αντίστοιχου χρόνου απόθεσης (t_2). Για το σκοπό αυτό διεξήχθη σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων, τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται στις **Εικόνες II.3.21** και **II.3.22**. Κριτήριο επιλογής και στις δύο περιπτώσεις αποτέλεσε η μεγιστοποίηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης κατά την χρήση των συστημάτων ως φωτο-ενεργά ηλεκτρόδια σε PEC. Μπορούν να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις:

- (i) Απαιτείται η εισαγωγή ~0.5 mg Chl α και ~0.9 mg Crt, κατ' ελάχιστον, προκειμένου τα υβριδικά συστήματα να παρουσιάσουν αξιόλογη διαφοροποίηση της φωτοηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς σε σχέση με τους αντίστοιχους ανόργανους ημιαγωγούς.
- (ii) Βελτιστοποίηση της ικανότητας φωτομετατροπής σημειώνεται κατά την εισαγωγή 0.8 mg Chl α και 1.0 mg Crt στα ανάλογα συστήματα, οπότε περαιτέρω άνοδος της χρησιμοποιούμενης ποσότητας χρωστικής οδηγεί σε μείωση της φωτοβολταϊκής



Εικόνα 11.3.21. Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η (%) υβριδικών συστημάτων της μορφής (α) (Zn,Cd)Se-Chl α -(Zn,Cd)Se και (β) (Zn,Cd)Se-Crt-(Zn,Cd)Se συναρτήσει της μάζας m (mg) της φυσικής χρωστικής που ενσωματώνουν.

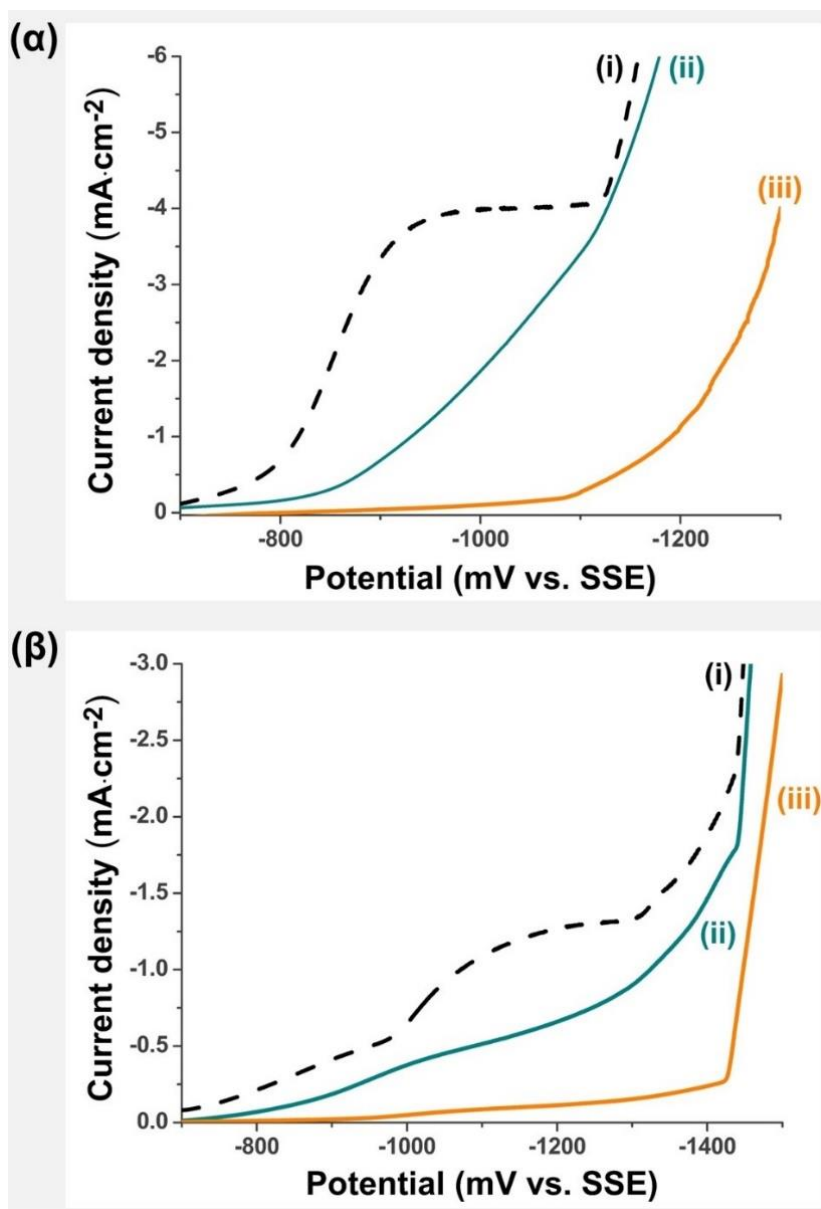
απόδοσης σε δομές που ενσωματώνουν Chl α και αδυναμία ανάπτυξης του εξωτερικού στρώματος ημιαγωγού σε δομές που ενσωματώνουν Crt, λόγω μεγάλης πτώσης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του ηλεκτροδίου εργασίας που οδηγεί σε παθητικοποίηση της καθόδου και καταστολή των απαιτούμενων ηλεκτροδιακών αντιδράσεων. (iii) Μεγιστοποίηση του η παρατηρείται στην περίπτωση συστημάτων CdSe σε χρόνο απόθεσης t_2 ίσο με 15 min, οπότε το πάχος του εξωτερικού υμενίου έχει διαμορφωθεί σε $\sim 0.7 \mu\text{m}$ για δομές Chl α και $\sim 0.4 \mu\text{m}$ για δομές Crt, ενώ στην περίπτωση συστημάτων ZnCdSe σε χρόνο απόθεσης t_2 ίσο με 90 min για δομές Chl α με πάχος εξωτερικού υμενίου $\sim 0.6 \mu\text{m}$ και 60 min για δομές Crt με μέσο $h_2 \sim 0.8 \mu\text{m}$. Εν γένει ισχύει κι εδώ ο κανόνας ότι το πάχος του δεύτερου στρώματος του ημιαγωγού δεν πρέπει να ξεπερνά το $\sim 1.0 \mu\text{m}$,



Εικόνα II.3.22. Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η (%) (-▲-) και του πάχους h_2 (μm) του εξωτερικού στρώματος (Zn,Cd)Se (-□-) συναρτήσει του χρόνου απόθεσής t_2 (min) του εξωτερικού ημιαγωγίου στρώματος για υβριδικά συστήματα της μορφής (α) (Zn,Cd)Se-ChIa-(Zn,Cd)Se και (β) (Zn,Cd)Se-Crt-(Zn,Cd)Se ($m_{\text{ChIa}}=0.8$ mg και $m_{\text{Crt}}=1.0$ mg, σε όλες τις περιπτώσεις).

προκειμένου να είναι δυνατή η εκδήλωση των συνεργιστικών φαινομένων μεταξύ ανόργανου και οργανικού μέρους που οδηγούν σε βελτίωση της φωτοαπόκρισης των συστημάτων, καθώς σε αντίθετη περίπτωση η συμπεριφορά των υβριδίων τείνει να προσεγγίσει αυτή ενός ανόργανου ημιαγωγού.

Οι παράμετροι σύνθεσης των υβριδικών δειγμάτων τριών στρωμάτων βέλτιστης απόδοσης των ημιαγωγών CdSe και ZnCdSe με τις χρωστικές ενώσεις ChIa Crt δίνονται στον Πίνακα II.3.12. Τα δεδομένα για αντίστοιχες δομές DL παρασκευασμένες στις ίδιες συνθήκες παρατίθενται επίσης, προς εξυπηρέτηση σκοπών σύγκρισης και εξαγωγής συμπερασμάτων. Από τις καμπύλες πόλωσης J-V που λαμβάνονται για ηλεκτρόδια της



Εικόνα 11.3.23. Καμπύλη καθοδικής πόλωσης (*s.r.* 5 mV·s⁻¹, *s.p.* 0.5 mV) περιστρεφόμενου (500 rpm) ηλεκτροδίου (α) Ti-CdSe-NP και (β) Ti-ZnCdSe-NP, όπου NP: (ii) Chl α (0.8 mg) και (iii) Cr t (1.0 mg), σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης CdSe και ZnCdSe, αντίστοιχα. Ως αναφορά, συμπεριλαμβάνεται η ανάλογη καμπύλη (i) για απλό ηλεκτρόδιο Ti (απουσία αποθέματος επί του υποστρώματος).

μορφής {Ti-(Zn,Cd)Se-NP} πριν από τη λήψη των αποθεμάτων SDW και παρουσιάζονται στην **Εικόνα 11.3.23** είναι εμφανής η μεγάλη πτώση της πυκνότητας του ρεύματος που διέρχεται από το ηλεκτρολυτικό κελί, συγκριτικά με τις καμπύλες που λαμβάνονται για “γυμνό” μεταλλικό WE. Το φαινόμενο αυτό συνάδει με την, όπως προαναφέρθηκε, σημαντική πτώση της αγωγιμότητας του υποστρώματος που συνεπάγεται η κάλυψη της επιφάνειας του από λεπτά υμένα των φυσικών προϊόντων. Ακόμη, παρατηρείται μία σχετική αλλοίωση της μορφής της καμπύλης και η περιοχή δυναμικών εμφάνισης του πλατό οριακού ρεύματος καθίσταται ασαφέστερη, λόγω αυξημένης κλίσης σε σύγκριση με την περίπτωση των απλών ηλεκτροδίων τιτανίου, για όλα τα συστήματα που εξετάζονται. Παρά ταύτα είναι δυνατή η διάκρισή του και από τα λαμβανόμενα δεδομένα μπορεί να διατυπωθεί η υπόθεση ότι δεν υπάρχει σημαντική μεταβολή των ορίων απόθεσης σε

Πίνακας II.3.12. Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων με φυσικά προϊόντα (NP) της μορφής (Zn,Cd)Se-NP (DL) και (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se (SDW). Τα ανόργανα υμένια λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από λουτρά τυπικής σύστασης σε βέλτιστες συνθήκες, CdSe (-1.00 V vs. SSE): CdSO₄ 0.2 M, H₂SeO₃ 2 mM, ZnSO₄ (-1.20 V vs. SSE): 0.2 M, CdSO₄ 0.2 mM H₂SeO₃ 0.2 mM, 85 °C, pH 2.2, *r.r.* 500 rpm. Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει $m_{Chl\alpha}=0.8$ mg και $m_{CrI}=1.0$ mg.

I.D.	Ημ/γος	Τύπος	NP	t_1 (min)	Q_1 (C)	J_{av1} (mA·cm ²)	h_1 (μ m)	t_2 (min)	Q_2 (C)	J_{av2} (mA·cm ²)	h_2 (μ m)
II.25	CS	DL	Chl α	15	7.5	-7.3	3.9	-	-	-	-
II.26	CS	SDW	Chl α	15	6.1	-6.0	3.1	15	1.3	-1.3	0.69
II.27	CS	DL	Crt	15	7.2	-7.1	3.7	-	-	-	-
II.28	CS	SDW	Crt	15	7.6	-7.5	4.2	15	0.74	-0.73	0.38
II.29	ZCS	DL	Chl α	120	7.2	-0.88	3.0-3.7	-	-	-	-
II.30	ZCS	SDW	Chl α	120	5.2	-0.64	2.2-2.7	90	1.3	-0.21	0.53-0.66
II.31	ZCS	DL	Crt	120	7.4	-0.90	3.1-3.8	-	-	-	-
II.32	ZCS	SDW	Crt	120	5.7	-0.70	2.4-3.0	60	1.8	-0.43	0.74-0.91

σχέση τα απλά ανόργανα συστήματα και ότι τα δυναμικά που έχουν προσδιοριστεί ως βέλτιστα για την ανάπτυξη αυτών συνεχίζουν και βρίσκονται εντός πλατό. Τέλος, δεν καταγράφονται ενδείξεις για πραγματοποίηση νέων ηλεκτροχημικών δράσεων λόγω της παρουσίας των νέων οργανικών ενώσεων. Η παραπάνω υπόθεση και ο επιτυχής σχηματισμός του εξωτερικού ημιαγωγίμου στρώματος επιβεβαιώνονται σαφώς από τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υβριδικών συστημάτων φυσικών προϊόντων τριών στρωμάτων που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Τονίζεται ότι αυτά εμφανίζουν διαφοροποιημένες ιδιότητες σε σχέση με αντίστοιχα συστήματα δύο στρωμάτων (τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνδυαστικά προς άμεση σύγκριση), απόδειξη ότι για το σχηματισμό του υβριδίου είναι απαραίτητη η ανάπτυξη εξωτερικού στρώματος (Zn,Cd)Se, το οποίο είναι και το καθοριστικό ημιαγωγίμο στρώμα για την εκδήλωση διαφοροποιημένης συμπεριφοράς.

Στις **Εικόνες II.3.24-II.3.25** και τον **Πίνακα II.3.13** δίνονται τα αποτελέσματα περιθλασιομετρίας για τα δείγματα II.25-II.32. Παρατηρείται ότι διατηρούν στο σύνολό τους την κλασική κυβική δομή zb-(Zn,Cd)Se και τον εκλεκτικό προσανατολισμό ανάπτυξης με άξονα υψής [111], σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό ανάλογα με τη σύσταση. Περαιτέρω ιδιαιτερότητες δεν καταγράφονται, αναφορικά με την θέση των κορυφών και τις εξαγόμενες παραμέτρους μικροδομής, πλην μίας αξιόλογης πτώσης της έντασης της ανάκλασης (111)

Πίνακας II.3.13. Παράμετροι μικροδομής υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής της μορφής (Zn,Cd)Se-NP (DL) και (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se (SDW). Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

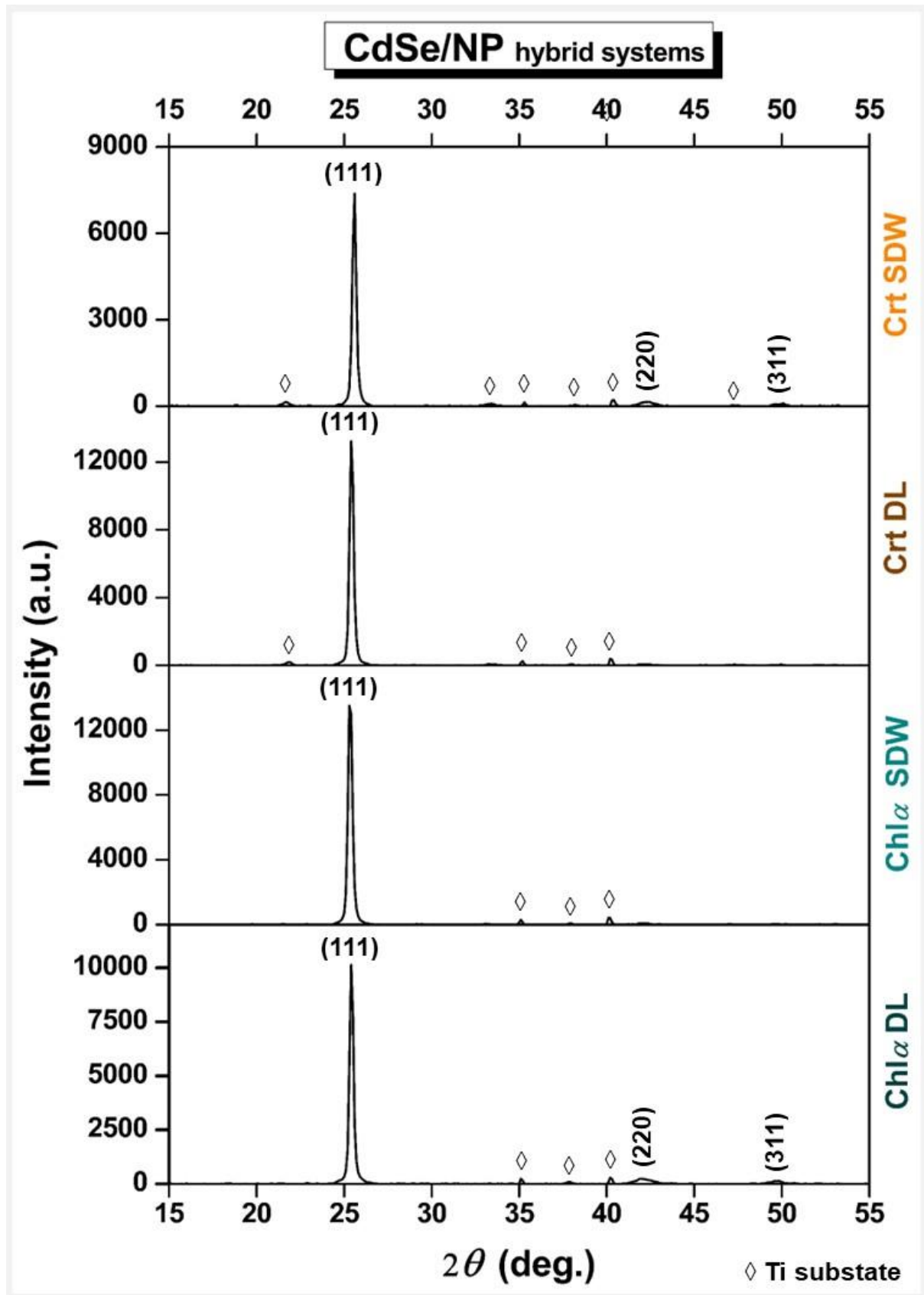
I.D.	Δομή	2θ (111) (deg.)	I_{max} (a.u.)	$FWHM$ (deg.)	a_{111} (\AA)	d_{111} (\AA)	D_{111} (nm)	ϵ_{111} ($\times 10^{-3}$)	δ_{111} ($\times 10^{14}$ lines·m ⁻²)
II.25	CS-Chl α	25.42	10173	0.269	6.07	3.50	31.6	5.21	10.0
II.26	CS-Chl α -CS	25.34	13544	0.304	6.09	3.51	28.0	5.90	12.8
II.27	CS-Crt	25.42	13300	0.270	6.07	3.50	31.6	5.21	10.0
II.28	CS-Crt-CS	25.58	7477	0.271	6.03	3.48	31.4	5.21	10.1
II.29	ZCS-Chl α	25.85	2073	0.441	5.97	3.45	19.3	8.37	26.7
II.30	ZCS-Chl α -ZCS	25.80	4676	0.305	5.98	3.45	28.0	5.80	12.8
II.31	ZCS-Crt	25.84	2449	0.437	5.97	3.45	19.5	8.32	26.3
II.32	ZCS-Crt-ZCS	25.86	4096	0.359	5.97	3.45	23.7	6.83	17.8

σε συστήματα CdSe (έως και ~ -50%) και μίας σχετικής διεύρυνσής της σε δομές DL (που επηρεάζει και τις τιμές D_{111} , ϵ_{111} και δ_{111}). Το τελευταίο, όμως, είναι πιο πιθανό να σχετίζεται με την ύπαρξη ενός εξωτερικού οργανικού στρώματος στο οποίο προσπίπτει απευθείας η δέσμη του οργάνου πάρα σε πραγματική διαφοροποίηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλινών, δεδομένου ότι η ανάπτυξη του ημιαγωγού προηγείται της επικάλυψης με την οργανική βαφή και δεν επηρεάζεται από αυτήν. Το D_{111} βρίσκεται εντός της νανοκλίμακας στην περιοχή των 20-30 nm, χωρίς ουσιαστική διαφοροποίηση σε σχέση με τα αντίστοιχα ανόργανα υμένια.

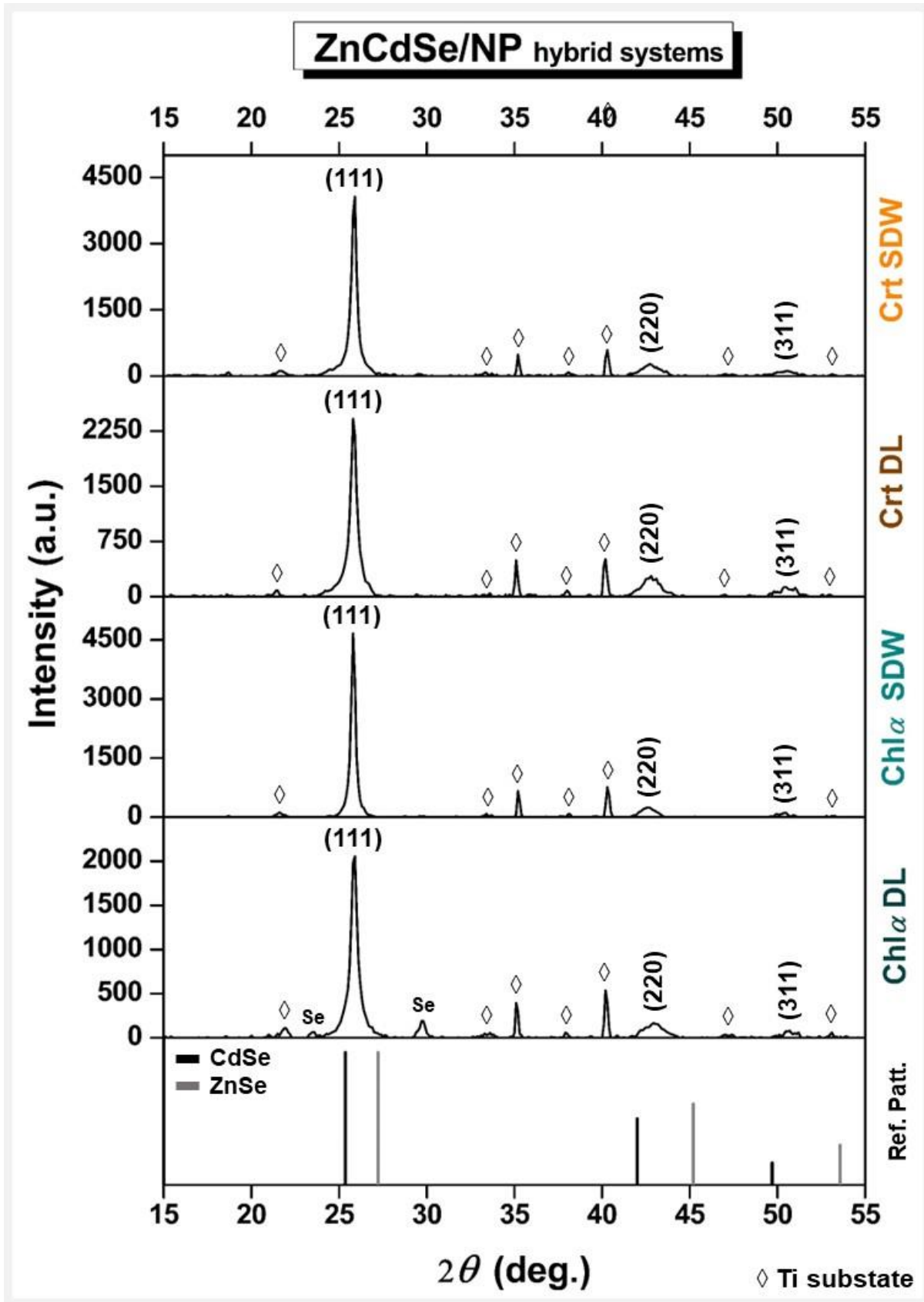
Τα δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης που συλλέγονται μέσω EDAX παρατίθενται στον **Πίνακα II.3.14** και φανερώνουν ικανοποιητικά ποσοστά ενσωμάτωσης Zn για δομές του τριμερούς ημιαγωγού ($x=0.25-0.30$) και υψηλά ποσοστά άνθρακα για όλα τα υβρίδια. Μάλιστα, στην περίπτωση διστρωματικών δομών ChIa ανιχνεύεται και η παρουσία του μαγνησίου του μακρόκυκλου της χλωροφύλλης. Οι μικρογραφίες που λαμβάνονται στο μικροσκόπιο σάρωσης και δίνονται στις **Εικόνες II.3.26** και **II.3.27** καταγράφουν μία σχετικά ανομοιογενή επιφανειακή μορφολογία, συγκριτικά με τα απλά ανόργανα λεπτά ημιαγωγιμα υμένια (Zn,Cd)Se της Ενότητας I. Είναι εμφανές ότι, στην περίπτωση δομών τύπου “sandwich” με ChIa η ανάπτυξη του εξωτερικού ημιαγωγίμου στρώματος, είτε αυτό συνίσταται από CdSe, είτε από ZnCdSe, δεν είναι συμπαγής κι ενιαία, ούτως ώστε να καλύπτει πλήρως το ενδιάμεσο οργανικό υμένιο σε όλη του την έκταση. Τα σχηματιζόμενα συσσωματώματα τύπου cauliflower είναι μεν εκτεταμένα και σχετικά ομοιόμορφα, αλλά παρουσιάζουν κενά μεταξύ τους, ένα φαινόμενο που είναι πιο έντονο στην περίπτωση συστημάτων CdSe. Μπορεί να διακριθεί, οπτικά, ότι αποτελούν συνένωση μικρότερων κρυσταλλικών κόκκων με κλίμακα μεγέθους αρκετών δεκάδων ή μερικών εκατοντάδων νανομέτρων. Τα δείγματα που περιέχουν CrI, από την άλλη πλευρά, παρουσιάζουν μια αρκετά διαφορετική εικόνα, χωρίς να παρατηρείται διάρρηξη της συνοχής του εξωτερικού υμενίου. Τα συστήματα CdSe-CrI-CdSe έχουν πιο συμπαγή και συνεκτική μορφολογία, χωρίς εκτεταμένες οπές ή ρωγμές, διακρίνεται, ωστόσο, μία τάση για σημειακή ανάπτυξη σφαιρικών κόκκων αυξημένου μεγέθους, τα οποία προεξέχουν της επιφάνειας του ημιαγωγού. Μία αντίστοιχη τάση σποραδικής κάθετης ανάπτυξης εκδηλώνεται και σε αποθέματα ZnCdSe-CrI-ZnCdSe, μοιάζει όμως λιγότερο έντονη, λόγω του ιδιαίτερου ανάγλυφου της επιφάνειάς τους, που χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ανομοιομορφία, αναφορικά με το μέγεθος και το σχήμα των συσσωματωμάτων που την αποτελούν.

Πίνακας II.3.14. Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής της μορφής (Zn,Cd)Se-NP (DL) και (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se (SDW) (**Πίνακας II.3.14**) βάσει δεδομένων EDAX.

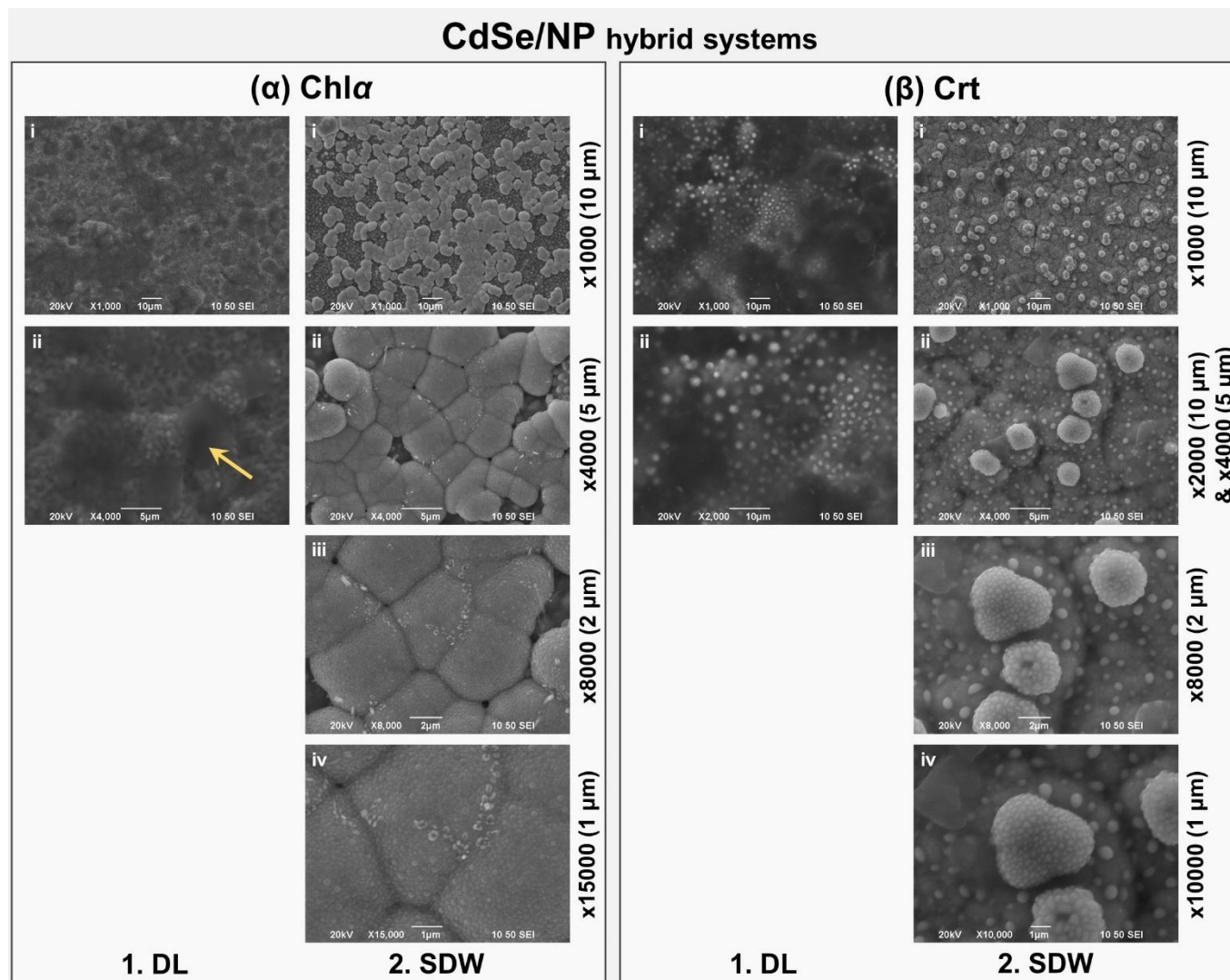
I.D.	Εξεταζόμενη περιοχή	Zn (At.%)	Cd (At.%)	Se (At.%)	O (At.%)	C (At.%)	Mg (At.%)	x	Δs
II.25	Ευρεία (mapx100)	-	7.21	12.65	11.77	68.38	-	-	0.75
	Σημειακή [II.3.26.α1(ii) -spot-]	-	2.09	4.64	9.52	83.34	0.41	-	
II.26	Ευρεία (mapx100)	-	9.42	15.76	9.73	65.09	-	-	0.67
II.27	Ευρεία (mapx100)	-	0.96	3.21	5.12	90.71	-	-	2.34
II.28	Ευρεία (mapx100)	-	13.84	17.15	-	69.01	-	-	0.24
II.29	Ευρεία (mapx100)	0.80	1.75	7.46	8.14	81.30	0.54	0.31	1.93
II.30	Ευρεία (mapx100)	0.70	1.62	4.97	-	92.70	-	0.30	1.14
II.31	Ευρεία (mapx100)	0.55	1.35	1.63	5.98	90.48	-	0.29	-0.14
II.32	Ευρεία (mapx100)	4.4	14.27	17.86	-	63.03	-	0.25	-0.07



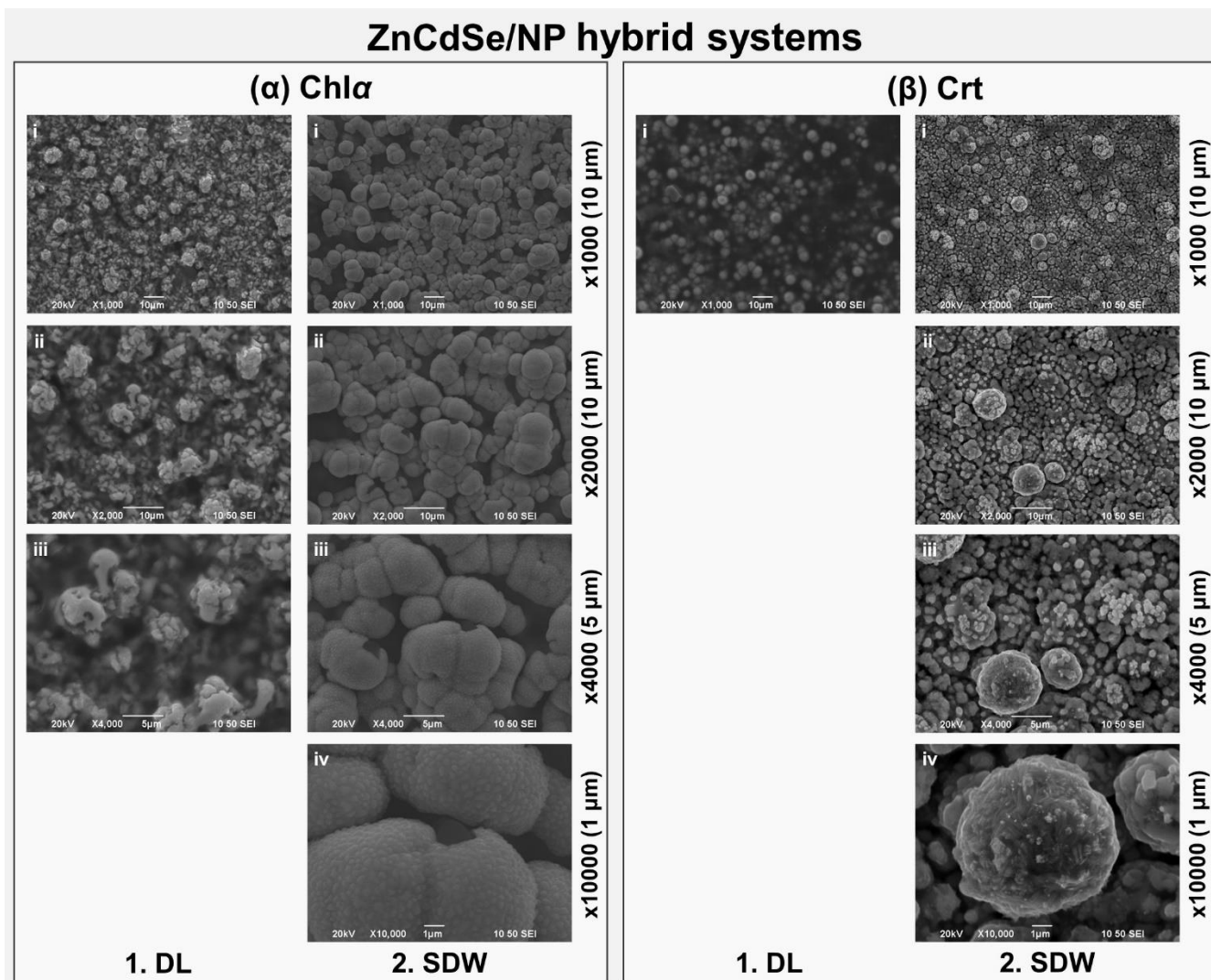
Εικόνα II.3.24. Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής CdSe-NP (DL) και CdSe-NP-CdSe (SDW) (Πίνακας II.2.12). Αναγνωρίζονται κατά σειρά οι κορυφές (111), (220) και (311) zb-CdSe. Οι κορυφές του υποστρώματος Τι υποδεικνύονται με \diamond .



Εικόνα II.3.25. Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-NP (DL) και ZnCdSe-NP-ZnCdSe (SDW) (Πίνακας II.2.12). Αναγνωρίζονται κατά σειρά οι κορυφές (111), (220) και (311) zb-ZnCdSe, εντός των ορίων 2θ που θέτουν οι διμερείς ημιαγωγοί CdSe και ZnSe. Οι κορυφές του υποστρώματος Ti υποδεικνύονται με ◇.



Εικόνα II.3.26. Μικρογραφίες SEM υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής CdSe-NP (DL) και CdSe-NP-CdSe (SDW), όπου (α) NP:Chla και (β) NP:Crt σε ποικίλες μεγεθύνσεις: i. x1000 με κλίμακα 10 μm, ii. x2000 με κλίμακα 10 μm ή x4000 με κλίμακα 5 μm, iii. x8000 με κλίμακα 2 μm και iv. x10000 ή x15000 με κλίμακα 1 μm (υποδεικνύονται περιοχές ενδιαφέροντος).

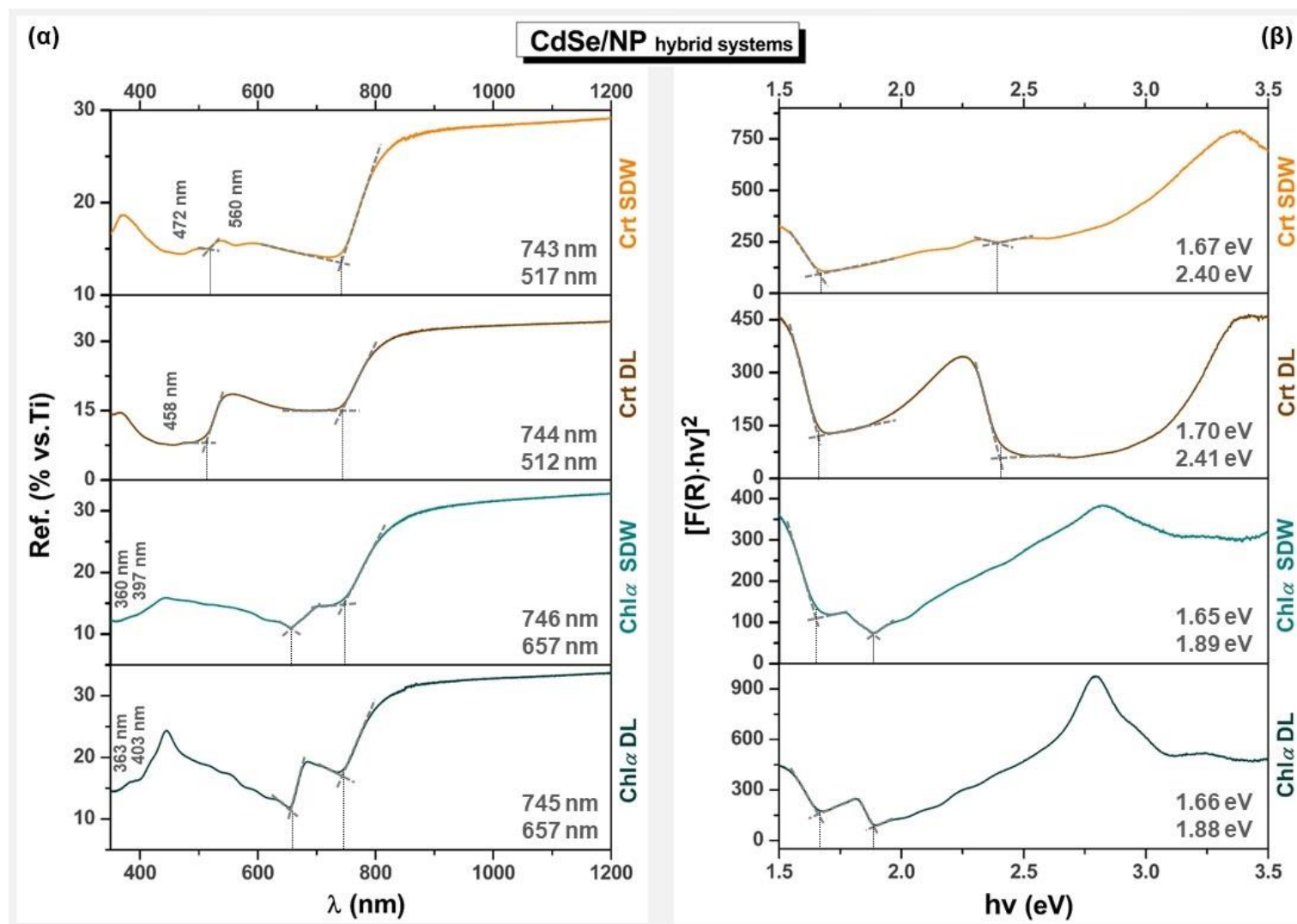


Εικόνα II.3.27. Μικρογραφίες SEM υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-NP (DL) και ZnCdSe-NP-ZnCdSe (SDW), όπου (α) NP:Chla και (β) NP:Crt σε ποικίλες μεγεθύνσεις: i. x1000 με κλίμακα 10 μm, ii. x2000 με κλίμακα 10 μm, iii. x4000 με κλίμακα 5 μm και iv. x10000 με κλίμακα 1 μm (υποδεικνύονται περιοχές ενδιαφέροντος).

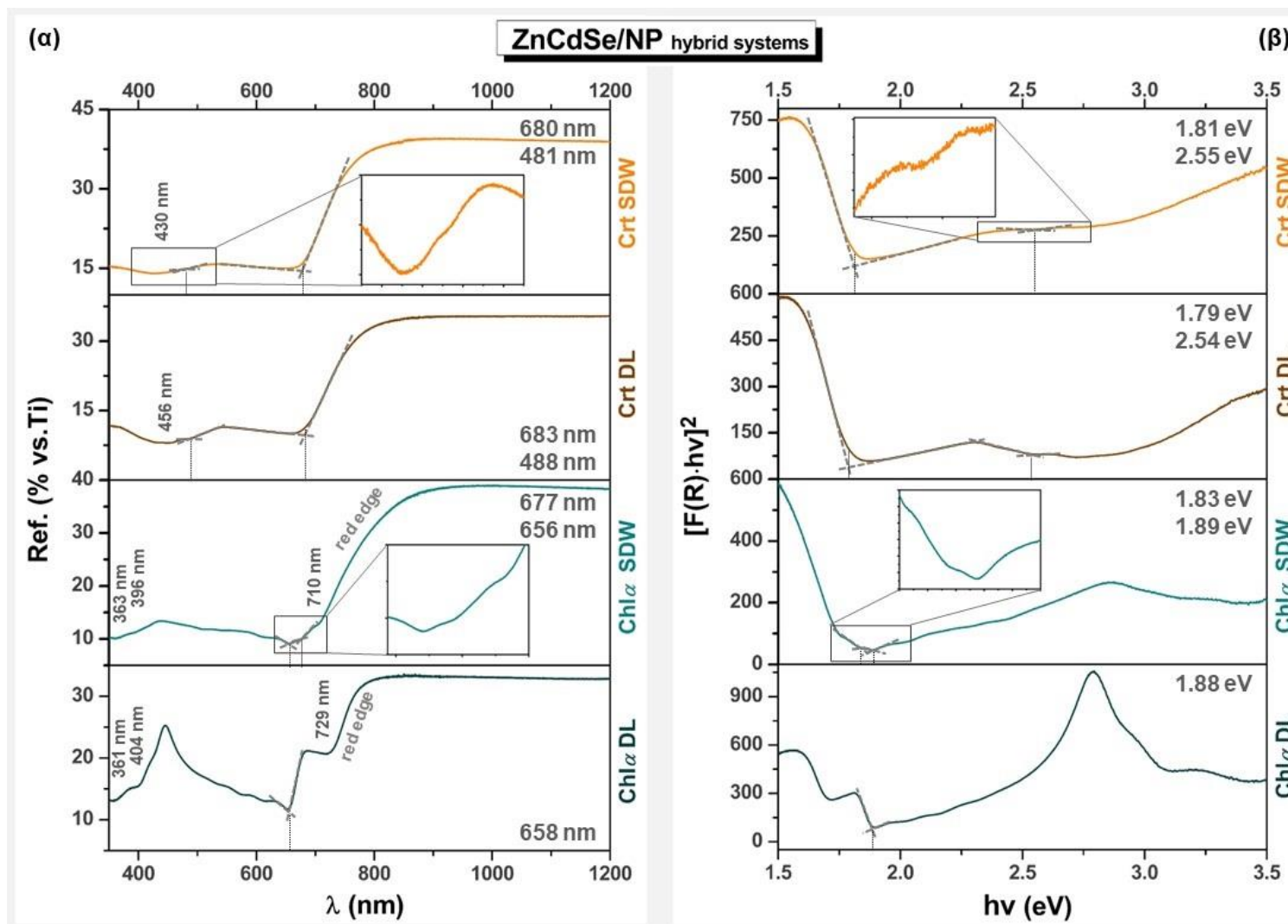
Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης και τα τροποποιημένα διαγράμματα Ταυc που χαράζονται κατόπιν εφαρμογής της προσέγγισης K-M για τα εξεταζόμενα συστήματα δίνονται στις **Εικόνες II.3.28** και **II.3.29**, ενώ οι υπολογιζόμενες βάσει αυτών τιμές του ενεργειακού τους διακένου στον **Πίνακα II.3.15**. Οι τιμές E_g (DCF) και E_g (K-M) παρουσιάζουν καλή εγγύτητα σε όλες τις περιπτώσεις με τις μεταπτώσεις να συνεχίζουν να είναι πιο οξείες, δηλαδή να διαθέτουν μεγαλύτερη κλίση, στα φάσματα ανάκλασης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα διαγράμματα Ταυc, διευκολύνοντας τους υπολογισμούς. Σύμφωνα και με τις δύο μεθόδους, τα φάσματα/γραφήματα των υβριδικών συστημάτων στο σύνολό τους εμφανίζουν μία κύρια μετάπτωση χαμηλότερης ενέργειας, η οποία αναλογεί στο ενεργειακό διάκενο του ανόργανου ημιαγωγού -περί τα 1.7 eV για δομές CdSe ή τα 1.8 eV για δομές $Zn_xCd_{1-x}Se$ - και μία επιπλέον μετάπτωση υψηλότερης ενέργειας - περί τα 1.9 eV για δομές Chlα ή τα 2.4-2.5 eV για δομές Crt- που σχετίζεται με τις διεγέρσεις ενός ηλεκτρονίου με χαρακτήρα HOMO-LUMO στις αντίστοιχες χρωστικές. Μοναδική εξαίρεση αποτελούν δείγματα $ZnCdSe-Chlα$, όπου οι δύο μεταπτώσεις ενδέχεται να εμφανίζονται ως μία λόγω εγγύτητας. Εντοπίζονται, επίσης, μία σειρά δευτερευουσών ακμών, σε συμφωνία με τα φάσματα/γραφήματα για λεπτά υμένα των καθαρών NPs της **Εικόνας II.3.17**. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται η χαρακτηριστική μείωση της ανάκλασης λόγω της ύπαρξης του “κόκκινου άκρου” της χλωροφύλλης σε συστήματα $Zn_xCd_{1-x}Se$ (σε συστήματα CdSe κατά κανόνα δεν είναι ορατή λόγω επικάλυψης με την ακμή απορρόφησης του ανόργανου ημιαγωγού που εντοπίζεται σε πολύ κοντινά μήκη κύματος), οι μεταπτώσεις που αποδίδονται στη ζώνη Soret εντός του υπεριώδους σε όλα τα συστήματα Chlα, καθώς και οι, μικρής έντασης, μεταπτώσεις των δειγμάτων που περιέχουν Crt σε χαμηλά μήκη κύματος, λόγω των ανάλογων απορροφήσεων στο όριο UV-Vis.

Πίνακας II.3.15. Εύρος ενεργειακού διακένου υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se (SDW) και (Zn,Cd)Se-NP (DL), όπου NP: Chlα ή Crt, όπως υπολογίζεται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης, μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).

I.D.	Ημ/γος	Τύπος	NP	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)
II.25	CdSe	DL	Chlα	1.66	1.66
				1.89	1.88
II.26	CdSe	SDW	Chlα	1.66	1.65
				1.89	1.89
I.27	CdSe	DL	Crt	1.67	1.70
				2.42	2.41
II.28	CdSe	SDW	Crt	1.67	1.67
				2.40	2.40
II.29	ZnCdSe	DL	Chlα	1.89	1.88
II.30	ZnCdSe	SDW	Chlα	1.83	1.83
				1.89	1.89
II.31	ZnCdSe	DL	Crt	1.82	1.79
				2.54	2.54
II.32	ZnCdSe	SDW	Crt	1.82	1.81
				2.58	2.55



Εικόνα II.3.28. (α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας K-M για αποθέματα πολλαπλών στρωμάτων της μορφής CdSe-NP-CdSe (SDW) και CdSe-NP (DL) -NP: ChI α ή Crt-. Σημειώνονται οι τιμές λ_{max} (nm) και $h\nu$ (eV), αντίστοιχα, που υπολογίζονται από τα σημεία τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.

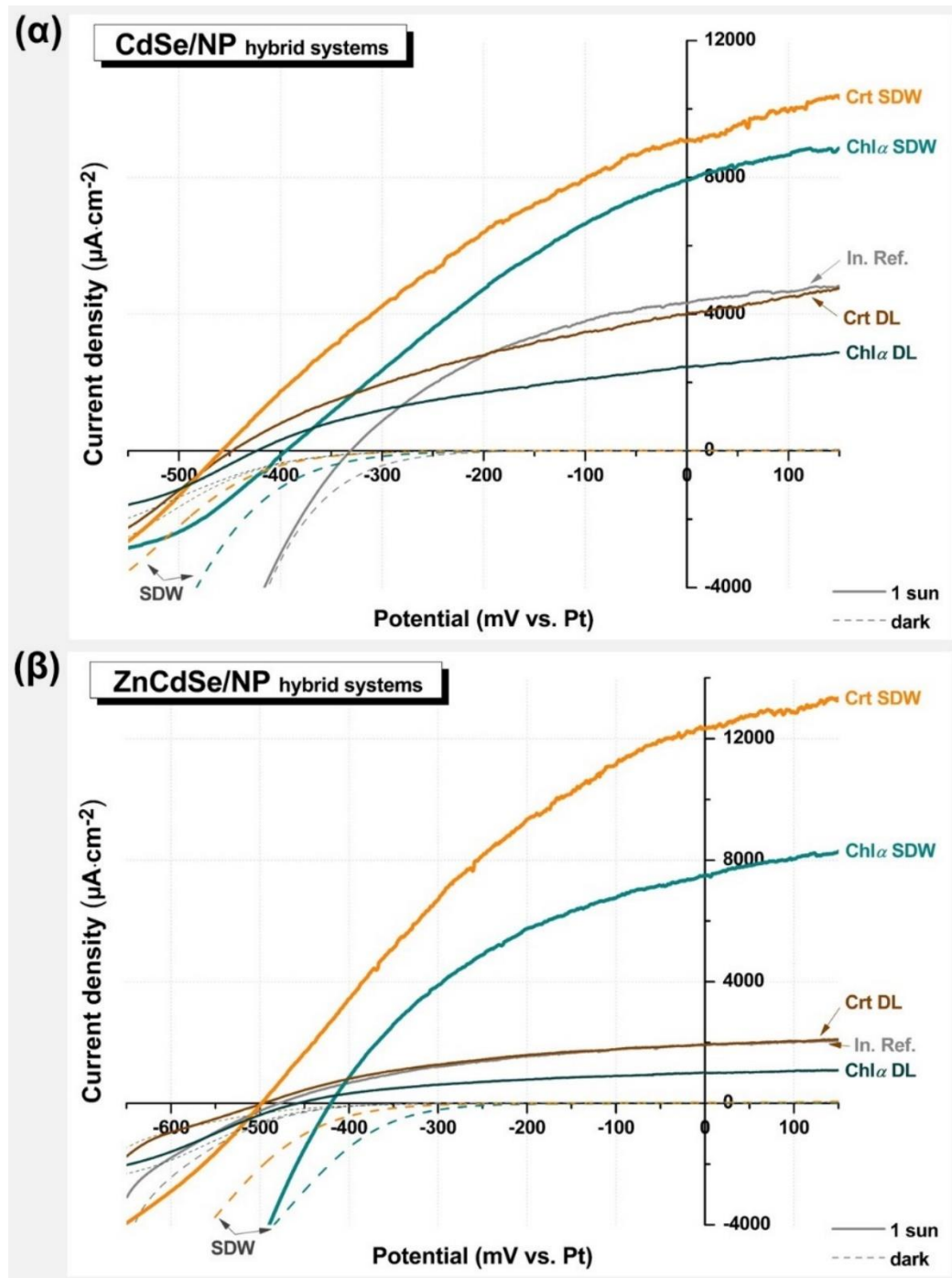


Εικόνα II.3.29. (α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας K-M για αποθέματα πολλαπλών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-NP-ZnCdSe (SDW) και ZnCdSe-NP (DL) -NP: Chl α ή Crt-. Σημειώνονται οι τιμές λ_{max} (nm) και $h\nu$ (eV), αντίστοιχα, που υπολογίζονται από τα σημεία τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.

Η πραγματοποίηση πειραμάτων φωτοβολταμμετρίας σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά που αξιοποιούν υβριδικά ημιαγωγίμα συστήματα με NPs ως WEs (**Εικόνα II.3.30** και **Πίνακας II.3.16**) παρέχουν ιδιαίτερος ενθαρρυντικά αποτελέσματα για δομές τύπου SDW, οριακά εντυπωσιακά στην περίπτωση τριστρωμάτων ZnCdSe-Crt-ZnCdSe, όπου καταγράφεται ενίσχυση της φωτοβολταϊκής απόδοσης μεγαλύτερη του +450%, συγκριτικά με τα αντίστοιχα ανόργανα υμένια. Οι δομές DL στο σύνολό τους οδηγούν σε τιμές η συγκρίσιμες (Crt) ή και μικρότερες (Chla) αυτών των απλών υμενίων CdSe και ZnCdSe, αποδεικνύοντας ότι για την εκδήλωση ενισχυμένης ικανότητας φωτομετατροπής απαιτείται η ανάπτυξη ενός εξωτερικού στρώματος του ημιαγωγού, ενώ η απευθείας ακτινοβολήση ενός λεπτού υμενίου χρωστικής σε άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη δεν συνεπάγεται εμφάνιση βελτιωμένης φωτοαπόκρισης. Το αποτέλεσμα αυτό είναι, ενδεχομένως, αναμενόμενο λόγω της προαναφερθείσας συμπεριφοράς απλών μονοστρωμάτων των NPs επί Ti σε όμοιες συνθήκες. Οι τιμές του συντελεστή απόδοσης διαμορφώνονται σε 0.95% (+70% vs. ανόργανο) για δομές CdSe-Chla-CdSe, 1.1% (+200% vs. ανόργανο) για δομές ZnCdSe-Chla-ZnCdSe, 1.7% (+200% vs. ανόργανο) για δομές CdSe-Crt-CdSe και 2.1% (+460% vs. ανόργανο) για δομές ZnCdSe-Crt-ZnCdSe. Κατ' επέκταση, η χρήση Crt αποτιμάται ως ευνοϊκότερη της χρήσης Chla συνολικά και η ανταπόκριση του τριμερούς ημιαγωγού στον συνδυασμό του με NPs ως θετικότερη αυτής του διμερούς ημιαγωγού.

Η βελτίωση της φωτοηλεκτοχημικής απόδοσης των ανωτέρω συστημάτων μπορεί να ερμηνευτεί στην βάση της λογικής που εισάγεται κατά το σχεδιασμό DSSC ή ετεροδομημένων ηλιακών κελιών πολλαπλών επαφών (MJSCs). Τα συγκεκριμένα τεχνολογικά πεδία χαρακτηρίζονται μεν από σημαντικές διαφοροποιήσεις και διαθέτουν πολλές υποκατηγορίες (π.χ. διατάξεις τύπου tandem -διαδοχικές- ή cascaded -“καταρράκτη”- για MJSCs), ωστόσο, έχουν ένα κοινό πυρήνα λογικής γύρω από τον οποίο αναπτύσσονται: την χρήση διαφορετικών υλικών (συχνά ανόργανων και οργανικών) με διαφορετικές φωτοαγωγιμότητες και χαρακτηριστικά απορρόφησης, προκειμένου να κατασκευαστούν διατάξεις βελτιωμένης απόδοσης μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική. Φυσικά, στην αποδοτική λειτουργία διατάξεων ετεροεπαφών σημαντικό ρόλο παίζουν πολλοί παράγοντες, όπως το κατάλληλο “ταίριασμα” των σχετικών ενεργειών VB και CB των ημιαγωγίμων στρωμάτων, η προσαρμογή του πάχους του καθενός από αυτά, οι ιδιότητες επιπλέον βοηθητικών στρωμάτων που αξιοποιούνται κ.ά. Έτσι, ποίκιλες, και αρκετές φορές περίπλοκες, διαμορφώσεις έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να διασφαλιστεί ο αποτελεσματικός σχηματισμός, διαχωρισμός και διέλευση φορέων φορτίου στις σχηματιζόμενες διεπαφές.

Σε κάθε περίπτωση όμως, η χρήση υλικών με διαφορετικά ενεργειακά διάκενα και συντελεστές απορρόφησης σε μία δομή στοχεύει στην μεγιστοποίηση της απόδοσης, μέσω συλλογής ενός ευρύτερου φάσματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας και μείωσης των απωλειών ενέργειας που προκύπτουν σε διατάξεις που διαθέτουν ένα μόνον ημιαγωγό για την απορρόφηση του φωτός. Οι δύο κύριοι παράγοντες απωλειών σχετίζονται i. με την θερμοποίηση (thermalization losses), δηλαδή με την μετατροπή της διαφοράς ενέργειας μεταξύ του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού και ενός απορροφούμενου φωτονίου υψηλής συχνότητας σε θερμότητα, ένα φαινόμενο που παρατηρείται έντονα σε υλικά με σχετικά μικρό E_g , και ii. με την διέλευση (transmission losses), δηλαδή την αδυναμία απορρόφησης φωτονίων με ενέργεια χαμηλότερη από αυτή του E_g , κάτι που συμβαίνει σε μεγάλο βαθμό σε ημιαγωγούς ευρέως διακένου. Έτσι, τουλάχιστον θεωρητικά, ο συνδυασμός υλικών με μεγαλύτερα και μικρότερα διάκενα, καθένα από τα οποία απορροφά ένα συγκεκριμένο τμήμα του ηλιακού φάσματος, οδηγεί σε αποτελεσματικότερη εκμετάλλευση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και ελαχιστοποίηση των απωλειών στην τελική δομή²⁵⁹⁻²⁶⁴.



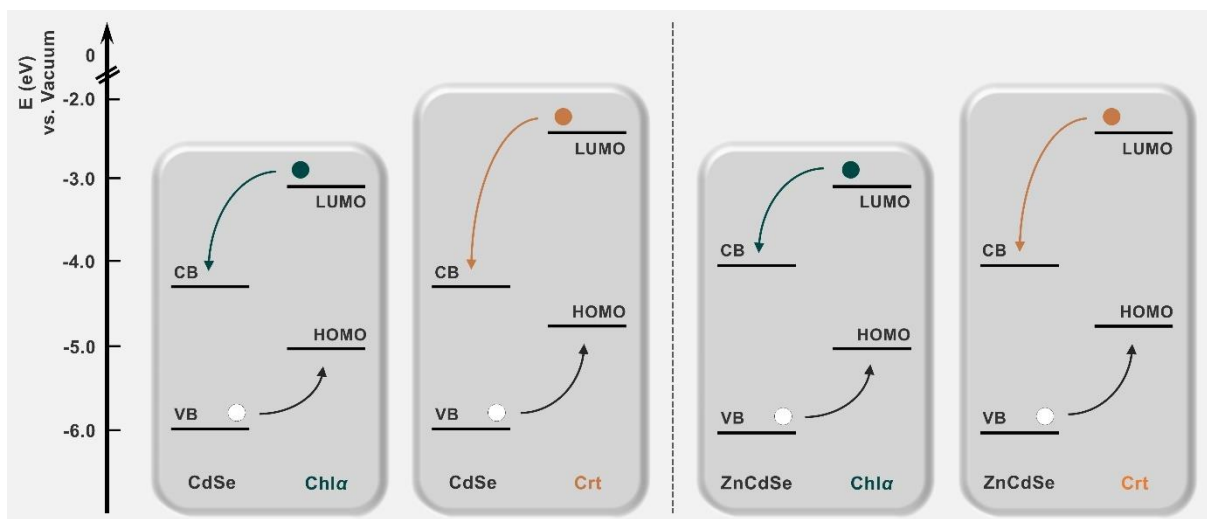
Εικόνα II.3.30. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης (*s.r.* $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) υβριδικών ηλεκτροδίων δύο (DL) και τριών (SDW) στρωμάτων των ημιαγωγών (α) CdSe και (β) ZnCdSe με NP (Chl α ή Crt) υπό φωτισμό $1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

Πίνακας 11.3.16. Ηλεκτρονικοί παράμετροι υβριδικών φωτοανόδων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se και (Zn,Cd)Se-NP, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

I.D.	Ημ/γος	Τύπος	NP	J_{sc} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)	$\Delta\eta$ (vs. IRS)
11.25	CdSe	DL	ChI α	2463	-423	0.374	0.390	-29.9%
11.26	CdSe	SDW	ChI α	7924	-395	0.304	0.950	+70.9%
11.27	CdSe	DL	Crt	4018	-448	0.337	0.608	+9.35%
11.28	CdSe	SDW	Crt	9063	-458	0.401	1.67	+200%
11.29	ZnCdSe	DL	ChI α	1007	-457	0.402	0.185	-49.5%
11.30	ZnCdSe	SDW	ChI α	7489	-420	0.367	1.12	+205%
11.31	ZnCdSe	DL	Crt	1926	-497	0.404	0.387	+5.16%
11.32	ZnCdSe	SDW	Crt	12345	-498	0.336	2.07	+463%

Αναφορικά με τις περιπτώσεις των συστημάτων που εξετάζονται εδώ, οι σχετικές ενέργειες των ορίων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας των ανόργανων ημιαγωγών και των HOMO και LUMO τροχιακών των οργανικών βαφών φαίνεται να επιτρέπουν στις φωτοδιεγερμένες χρωστικές να λειτουργήσουν ως δότες ηλεκτρονίων. Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια ChI α και Crt, ως φωτοσυλλεκτικές ενώσεις με ημιαγωγικές ιδιότητες, απορροφούν φωτόνια κατάλληλης ενέργειας από την εισερχόμενη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα τη διέγερση ηλεκτρονίων από τα HOMO στα LUMO τροχιακά τους. Δεδομένου ότι τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα τροχιακά, τόσο της χλωροφύλλης α , όσο και του β -καροτενίου, βρίσκονται ενεργειακά ψηλότερα από το άκρο της ζώνης αγωγιμότητας του ανόργανου ημιαγωγού, η μεταφορά φορτίου από την οργανική ένωση στο χαλκογενίδιο είναι δυνατή. Άρα, με τον τρόπο αυτό, η ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού ενισχύεται με φορείς πλειοψηφίας, δηλαδή ευκίνητα ηλεκτρόνια, τα οποία συμβάλουν στο παραγόμενο φωτόρρευμα. Επίσης είναι δυνατή η αντίστοιχη “μετακίνηση” οπών από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, ο οποίος επίσης διεγείρεται κατά το φωτισμό παράγοντας ζεύγη e^-h^+ , στα HOMO τροχιακά των ChI α και Crt ²⁶⁵. Σημειώνεται ότι οι πραγματικές ενέργειες των εμπλεκόμενων επιπέδων δεν μπορούν να είναι επακριβώς γνωστές για το συγκεκριμένο σύστημα και η παραπάνω υπόθεση βασίζεται στα βιβλιογραφικά δεδομένα θεωρητικών και πειραματικών υπολογισμών για τις φυσικές χρωστικές σε διαφορετικές συνθήκες, καθώς και των τιμών ενέργειας VB/CB για τους συμπαγείς (bulk) ημιαγωγούς, οι οποίες μπορεί να διαφέρουν από αυτές σε λεπτά υμένα. Ωστόσο, μπορεί να θεωρηθεί με ασφάλεια ότι η παραπάνω προϋπόθεση ($E_{LUMO} > E_{CB}$) πληρείται ²⁶⁶⁻²⁶⁹. Στην **Εικόνα 11.3.31** δίνεται η προσεγγιστική σχετική θέση των προαναφερθέντων επιπέδων για τα μελετώμενα συστήματα ημιαγωγών/χρωστικών. Σημειώνεται ότι οι θέσεις CB και VB για τον τριμερή ημιαγωγό τοποθετούνται ανάμεσα σε εκείνες των διμερών ημιαγωγών CdSe και ZnSe (βλ. **υποκεφάλαιο 1.2.2**) και οι θέσεις των HOMO και LUMO τροχιακών των φυσικών προϊόντων σε τιμές ενδεικτικές του μέσου όρου των βιβλιογραφικών δεδομένων.

Επίσης, στην **Εικόνα 11.3.32** γίνεται μία προσπάθεια σχηματικής αναπαράστασης της μεταφοράς φορτίου σε ένα σύστημα τριών στρωμάτων σε επαφή με ηλεκτρολύτη πολυθειοανιόντων εντός PEC για τη γενική περίπτωση (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se. Αναφέρεται ότι η οξειδωση των ανηγμένων ειδών του ηλεκτρολύτη (κυρίως S^{2-}) μπορεί θεωρητικά να προκύψει και κατόπιν απευθείας αλληλεπίδρασής τους με τις φωτοπαραγόμενες οπές των HOMO επιπέδων των χρωστικών, δεδομένου ότι αυτά βρίσκονται ενεργειακά χαμηλότερα από το επίπεδο του ηλεκτρολύτη, στην περίπτωση όπου η ανάπτυξη του εξωτερικού υμενίου του ημιαγωγού είναι ατελής και το οργανικό στρώμα έρχεται σε απευθείας επαφή με το διάλυμα. Ενδεχομένως, βέβαια, κάτι τέτοιο να μην ευνοείται, όπως υπονοείται από τις χαμηλές αποδόσεις των δειγμάτων διπλού στρώματος. Επίσης, η καταγραφή ιδιαίτερως αυξημένων φωτορευμάτων στην περίπτωση

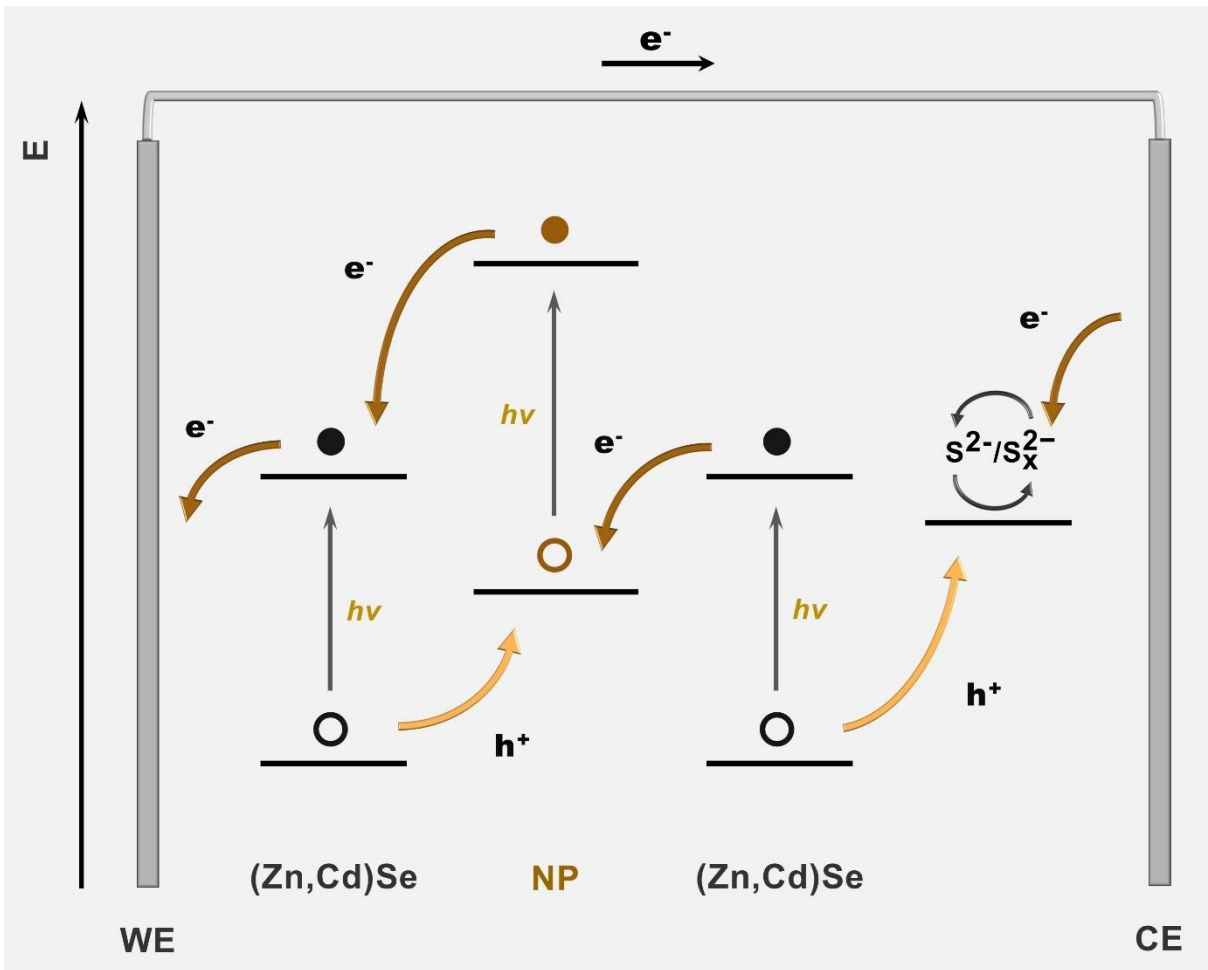


Εικόνα II.3.31. Προσεγγιστική σχετική θέση ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) ανόργανων ημιαγωγών (Zn,Cd)Se και επιπέδων HOMO και LUMO φυσικών χρωστικών (Chlα και CrT). Σημειώνονται οι δυνατότητες μεταξύ τους μεταβάσεων ηλεκτρονίων (●) και οπών (○) ^{267–269}.

των συστημάτων SDW, έναντι των DL, αποτελεί ένδειξη ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του εξωτερικού ημιαγωγού μπορεί να μην πραγματοποιείται αποκλειστικά προς το επίπεδο HOMO της οργανικής ένωσης, αλλά και προς το ηλεκτρόδιο μέσω νέων ενεργειακών καταστάσεων που ενδεχομένως σχηματίζονται στο υβριδικό σύστημα. Ωστόσο, στην **Εικόνα II.3.32** δίνεται μία συνολική πορεία μεταφοράς φορτίου που ερμηνεύει τόσο την εκδήλωση φωτοαγωγιμότητας, όσο και την αναγέννηση της χρωστικής, χωρίς να είναι απαραίτητο ότι είναι και η μοναδική οδός.

Βάσει της λογικής που περιγράφεται παραπάνω, οι μεγαλύτερες αποδόσεις των συστημάτων (Zn,Cd)Se-Crt-(Zn,Cd)Se έναντι των (Zn,Cd)Se-Chlα-(Zn,Cd)Se ενδεχομένως οφείλονται στο μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο του CrT, το οποίο επιτρέπει την αξιοποίηση φωτονίων υψηλότερης ενέργειας. Επίσης, ο ίδιος παράγοντας πιθανώς συντελεί στη μεγαλύτερη ενίσχυση της κάμψης ζωνών στη διεπιφάνεια ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη, άρα και του φωτοδυναμικού, που εκφράζεται από αυξημένες (απόλυτες) τιμές V_{oc} σε συστήματα CrT. Ωστόσο, θα ήταν υπεραπλούστευση να αποδοθεί μόνο σε αυτή τη διαφοροποίηση η συμπεριφορά των συγκεκριμένων υβριδικών δομών, καθώς στο τελικό αποτέλεσμα μπορεί να συμβάλλουν πολλοί παράγοντες σχετιζόμενοι π.χ. με την αποτελεσματικότητα διαχωρισμού e^-h^+ , την κινητικότητα των φορέων και άλλα φαινόμενα και ιδιότητες που δεν είναι επακριβώς γνωστά.

Τέλος, οφείλουν να σημειωθούν τα εξής: (i). Η χρήση μίγματος χρωστικών Chlα/Crt ως ενδιάμεσο οργανικό στρώμα για τη σύνθεση υβριδικών συστημάτων τριών στρωμάτων επιχειρήθηκε, αλλά οδηγεί σε τιμές φωτοβολταϊκής απόδοσης μεταξύ αυτών που λαμβάνονται για ανάλογα συστήματα που αξιοποιούν μόνο μία οργανική ένωση (π.χ. 1.12% για σύστημα SDW της μορφής CdSe-Chlα/Crt-CdSe με χρήση μίγματος 0.4 mg Chlα και 0.4 mg CrT). Δεδομένου ότι οι δύο χρωστικές φαίνεται να επιδρούν με τρόπο αθροιστικό και όχι συνεργικό στο τελικό αποτέλεσμα, κρίνεται ότι η συνδυαστική χρήση τους δεν εξυπηρετεί σκοπούς βελτίωσης των ιδιοτήτων των ημιαγωγών που μελετώνται και, επομένως, δεν διερευνάται περαιτέρω. (ii). Στο ίδιο συμπέρασμα οδηγούμαστε και για υβριδικά συστήματα ZnCdSeTe αυτής της κατηγορίας, όπου καταγράφεται πλήρης αδυναμία σχηματισμού εξωτερικού στρώματος του ημιαγωγού και μεγάλη πτώση της πυκνότητας ρεύματος κατά την προσπάθεια απόθεσης, πιθανότατα λόγω ιδιαίτερως χαμηλής αγωγιμότητας του συστήματος {Ti-ZnCdSeTe-NP}.



Εικόνα 11.3.32. Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ενεργειακών επιπέδων και πιθανής οδού μεταφοράς φορτίου σε ένα σύστημα τριών στρωμάτων της γενικής μορφής (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se σε επαφή με ηλεκτρολύτη SPS εντός διάταξης PEC.

II.3.3.3. Συναποθέματα ημιαγωγών (Zn,Cd)Se με φυσικά και ημισυνθετικά προϊόντα

II.3.3.3.1. Συναποθέματα ημιαγωγών (Zn,Cd)Se με χλωροφύλλη α

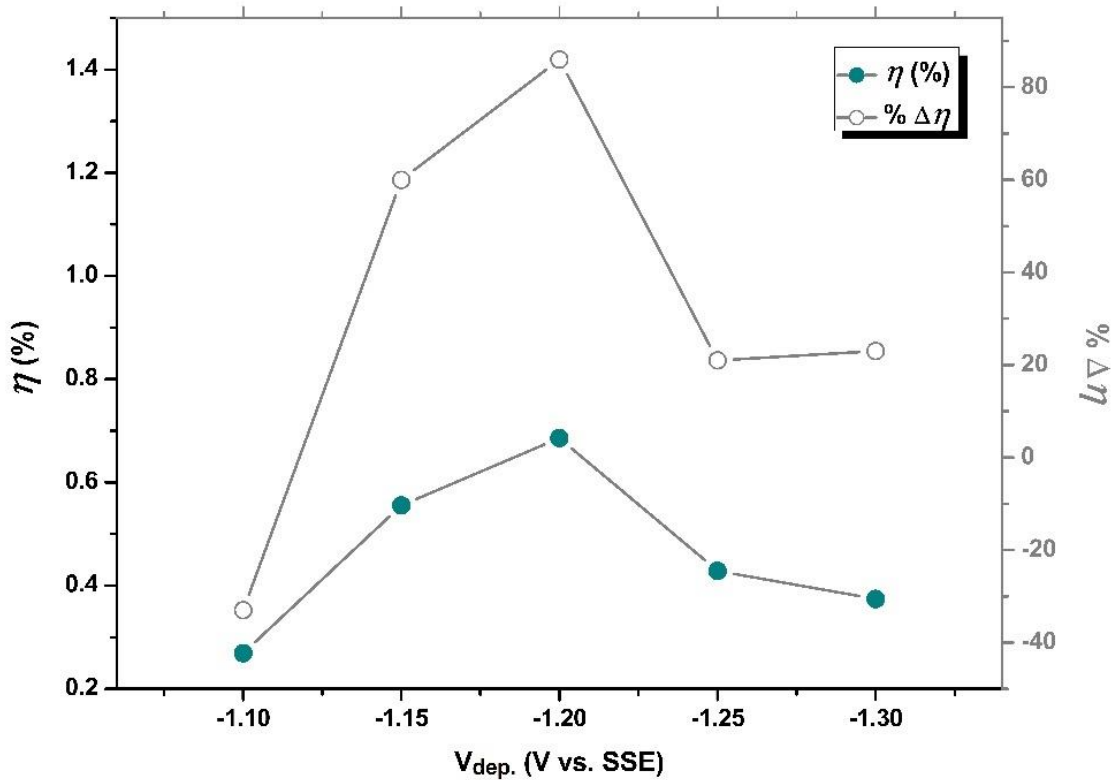
Προσπάθειες για σύνθεση συναποθεμάτων ημιαγωγών (Zn,Cd)Se με τα ανωτέρω NPs (ChI_a, CrI) οδήγησαν σε ανάπτυξη ορισμένων μόνον υβριδικών προϊόντων, τα οποία χαρακτηρίζονται από ελαφρώς διαφοροποιημένη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά, συγκριτικά με τα αντίστοιχα ανόργανα υμένια. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι, η ουσιαστικά υδρόφοβη φύση των ενώσεων αυτών καθιστά δύσκολη την ομοιόμορφη διασπορά τους στο διάλυμα εργασίας και, συνεπώς, τη λήψη υβριδικών αποθεμάτων. Ειδικά στην περίπτωση προσθήκης CrI, τείνουν να σχηματίζονται συσσωματώματα του προσθέτου εντός του λουτρού, τα οποία είτε καθιζάνουν στον πυθμένα της κυψελίδας, είτε εξαναγκάζονται σε συνεχή κίνηση πλησίον του ηλεκτροδίου εργασίας, λόγω των υδροδυναμικών συνθηκών που επιβάλλουν η περιστροφή του WE ή/και η μηχανική ανάδευση (όταν αυτή επιχειρείται) με αποτέλεσμα να αποτρέπεται η προσρόφηση και ενσωμάτωση της ένωσης στο σχηματιζόμενο υμένιο. Κατ' επέκταση υβριδικά δείγματα ZnCdSe/CrI δεν κατέστη δυνατό να παρασκευαστούν και δεν παρουσιάζονται εδώ.

Συστήματα ZnCdSe/ChI_a συντίθενται επιτυχώς για χαμηλές συγκεντρώσεις ChI_a, οπότε καταγράφεται ικανοποιητική αύξηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης που ανέρχεται σε +86% ($\eta=0.686\%$) για αποθέματα που λαμβάνονται από λουτρά συγκέντρωσης 0.05 mM σε ChI_a σε δυναμικό -1.20 V vs. SSE. Για την περίπτωση αυτή δίνονται αναλυτικά δεδομένα χαρακτηρισμού στις **Εικόνες II.3.35** έως **II.3.38** και στους **Πίνακες II.3.17** έως **II.3.23**, παράλληλα με εκείνα για τα ανάλογα συστήματα CdSe/ChI_a, για τα οποία, όμως, παρατηρείται πάντοτε οριακή μείωση της απόδοσης, με τη μέγιστη λαμβανόμενη τιμή η να είναι 0.509% (-8.5% $\Delta\eta$) σε δυναμικό -1.00 V vs. SSE. Οι παράμετροι σύνθεσης των ενδεικτικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ChI_a παρατίθενται στον **Πίνακα II.3.17**. Η διακύμανση της φωτοβολταϊκής απόδοσης υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ChI_a συναρτηθεί του δυναμικού απόθεσής τους, καθώς και της μεταβολής αυτής σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ανόργανα υμένια, καταγράφεται στο γράφημα της **Εικόνας II.3.33**. Τέλος, η καμπύλη πόλωσης του ηλεκτροδίου εργασίας σε τυπικό διάλυμα απόθεσης του τριμερούς που εμπεριέχει ChI_a και επιβεβαιώνει την επιλογή των εφαρμοζόμενων δυναμικών απόθεσης, καθώς και την απουσία νέων ηλεκτροχημικών διεργασιών λόγω προσθέτου, δίνεται στην **Εικόνα II.3.34**.

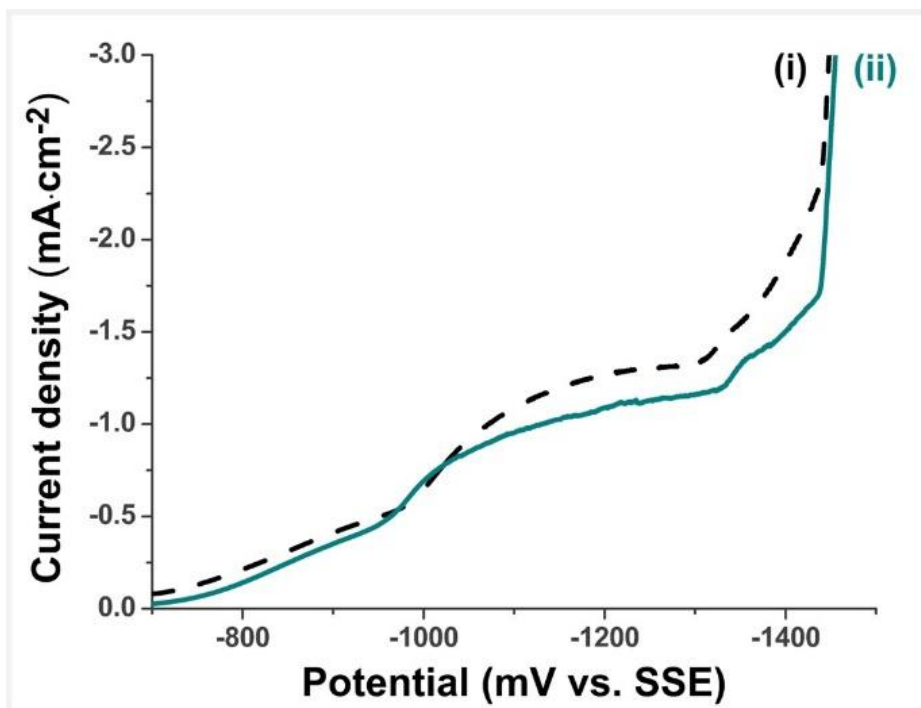
Αναλυτικός σχολιασμός σχετικά με τη μικροδομή ή την επιφανειακή μορφολογία των συναποθεμάτων δεν απαιτείται, καθώς δεν εντοπίζονται ουσιαστικές διαφοροποιήσεις σε σχέση με απλά υμένια (Zn,Cd)Se. Σημειώνονται μόνον η μεγάλη πτώση της έντασης της ανάκλασης του επιπέδου (111) στα διαγράμματα XRD δειγμάτων CdSe/ChI_a (**Εικόνα II.3.33**), καθώς και η ανίχνευση ικανοποιητικού ποσοστού άνθρακα μέσω EDAX (25-35% σε $\text{mass} \times 100$), ενδεικτικού της καλής ενσωμάτωσης ChI_a σε αυτά. Η παρουσία της επιβεβαιώνεται και με την οπτική παρατήρηση επιφανειακών σκουρόχρωμων συσσωματωμάτων τυχαίας διασποράς (**Εικόνα II.3.36**), όπου τα ποσοστά C (At.%) εμφανίζονται αυξημένα κατά τη σημειακή εξέταση (**Πίνακας II.3.19**). Επιπρόσθετα, μέσω

Πίνακας II.2.17. Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ChI_a που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά απόθεσης CdSe και ZnCdSe παρουσία ChI_a.

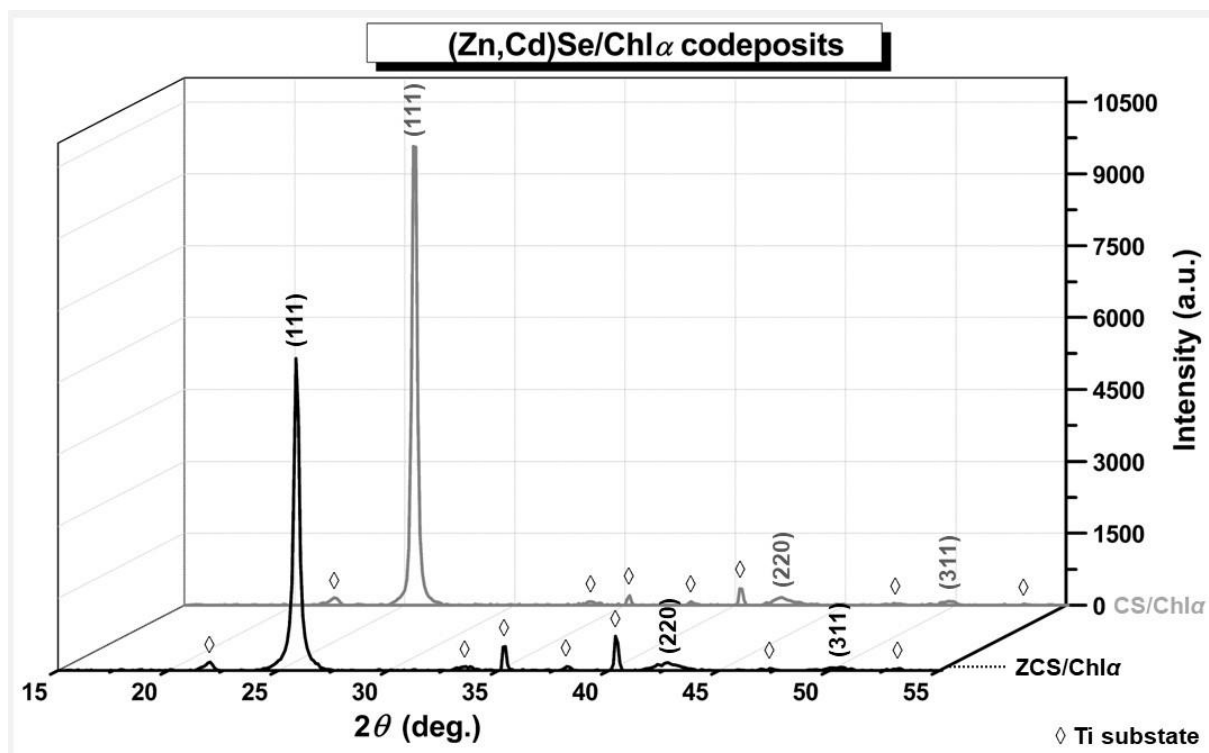
I.D.	Ημ/γος	NP	C (mM)	$V_{dep.}$ (V)	t (min)	Q (C)	J_{av} (mA·cm ²)	h (μm)
II.33	CdSe	ChI _a	0.05 mM	-1.00	15	6.9	-6.8	3.6
II.34	ZnCdSe	ChI _a	0.05 mM	-1.20	120	4.6	-0.57	1.9-2.4



Εικόνα II.3.33. Διακύμανση της φωτοβολταϊκής απόδοσης η (%) υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ChIα συναρτήσει του δυναμικού απόθεσής τους, καθώς και της μεταβολής αυτής (% $\Delta\eta$) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ανόργανα υμένα.



Εικόνα II.3.34. Καμπύλη καθοδικής πόλωσης (*s.r.* $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) περιστρεφόμενου (500 rpm) ηλεκτροδίου Τι σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdSe (ZnSO_4 0.2 M , CdSO_4 0.2 mM , H_2SeO_3 0.2 mM , pH 2.2 , 85°C), κατόπιν προσθήκης 0.05 mM ChIα. Ως αναφορά, συμπεριλαμβάνεται και η αντίστοιχη καμπύλη (i) που λαμβάνεται απουσία NP.

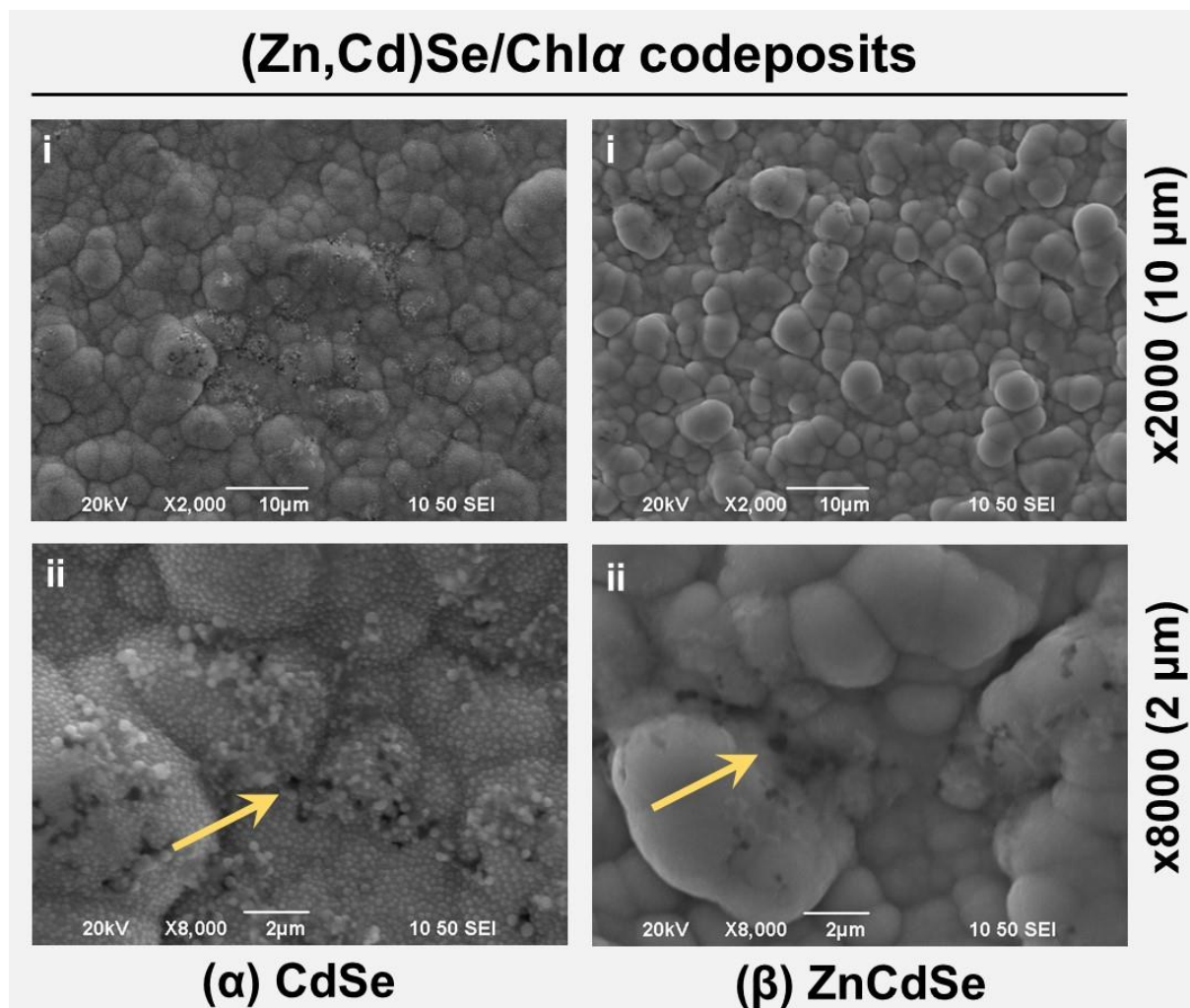


Εικόνα II.3.35. Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Chlα. Αναγνωρίζονται κατά σειρά οι κορυφές (111), (220) και (311) zb-(Zn,Cd)Se. Οι κορυφές του υποστρώματος Ti υποδεικνύονται με ◇.

Πίνακας II.3.18. Παράμετροι μικροδομής υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Chlα. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

I.D.	Σύστημα	2θ (111) (deg.)	I_{max} (a.u.)	$FWHM$ (deg.)	a_{111} (Å)	d_{111} (Å)	D_{111} (nm)	ϵ_{111} ($\times 10^{-3}$)	δ_{111} ($\times 10^{14}$ lines·m ⁻²)
II.33	CdSe/Chlα	25.45	9617	0.275	6.06	3.50	31.0	5.31	10.4
II.34	ZnCdSe/Chlα	25.82	6555	0.304	5.98	3.45	28.0	5.79	12.7

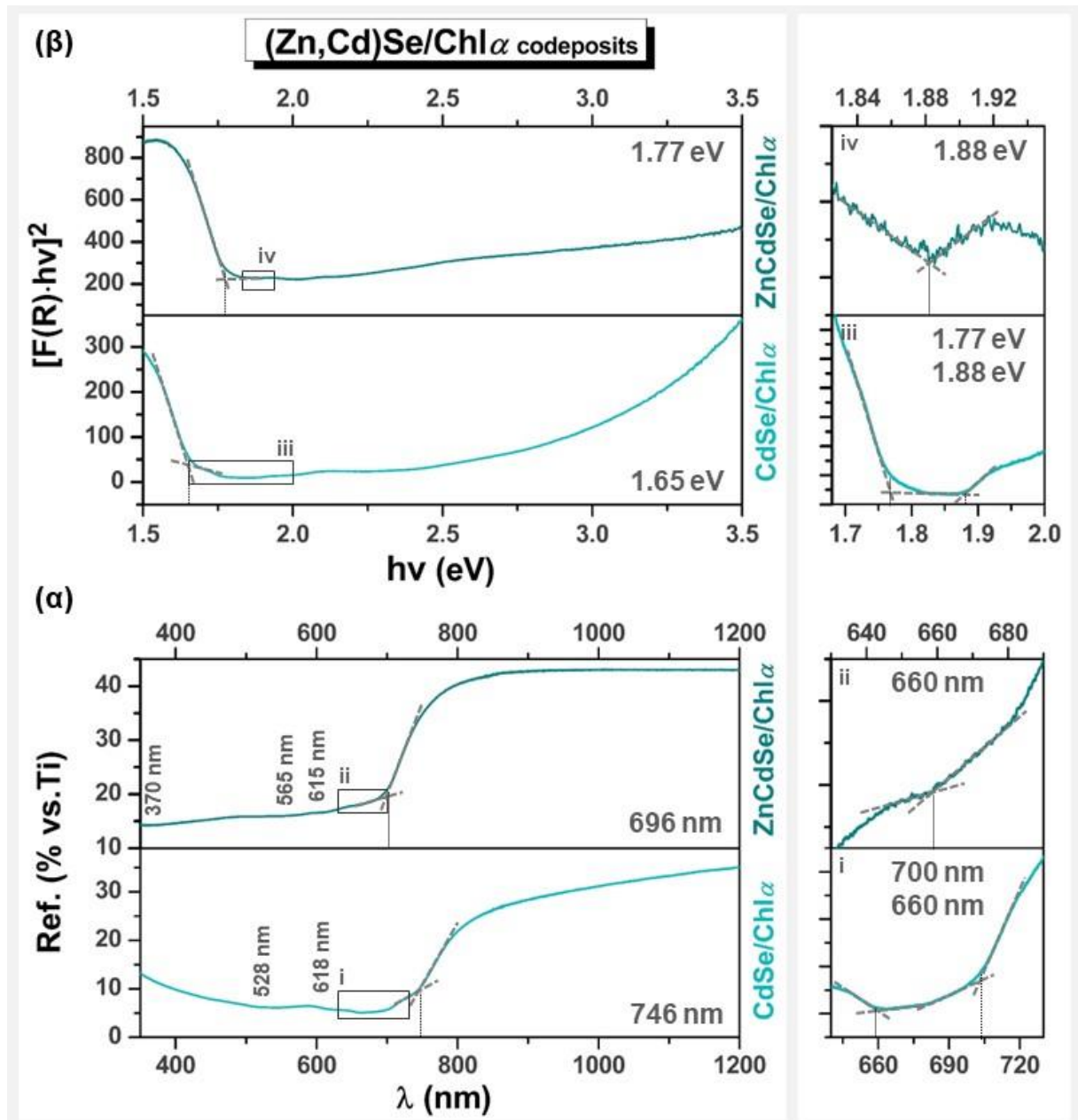
των δεδομένων φασματοσκοπίας ανάκλασης είναι δυνατός ο εντοπισμός της χαρακτηριστικής μετάπτωσης περί τα 1.9 eV που καταδεικνύει την ενσωμάτωση χλωροφύλλης, συνοδευόμενη από ορισμένες δευτερεύουσες απορροφήσεις (**Εικόνα II.3.37**). Για τα υβριδικά συναποθέματα, δηλαδή, καταγράφονται δύο ενεργειακά διάκενα (**Πίνακας II.3.20**), όπως και στην περίπτωση ανάλογων συστημάτων πολλαπλών στρωμάτων, απλά οι μεταπτώσεις είναι χαμηλότερης έντασης -πιο δυσδιάκριτες- λόγω μικρότερης περιεκτικότητας σε οργανική ένωση. Στα δείγματα CdSe/Chlα εμφανίζεται και μία τρίτη ενδιαφέρουσα μετάπτωση περί τα 700 nm/1.77 eV, η οποία δεν είναι ευκρινής αν οφείλεται στον υβριδισμό, καθώς εμφανίζεται μεταξύ των μεταπτώσεων που αντιστοιχούν σε ανόργανο (1.66 eV) και οργανικό μέρος (1.88 eV) ή σε επίδραση του “κόκκινου άκρου” της χλωροφύλλης, δεδομένου ότι εμφανίζεται σε κοντινό, αλλά όχι ταυτόσημο, μήκος κύματος με αυτήν. Στην **Εικόνα II.3.38** φαίνεται ότι η καμπύλη πόλωσης φωτισμού σε PEC για φωτοάνοδο CdSe/Chlα πρακτικά ακολουθεί αυτήν του ανόργανου CdSe, ενώ για ZnCdSe/Chlα παρατηρείται διπλασιασμός της πυκνότητας του ρεύματος βραχυκύκλωσης που οδηγεί σε ενίσχυση της απόδοσης, χωρίς ουσιαστική διαφοροποίηση του V_{oc} (**Πίνακας II.2.21**).



Εικόνα II.3.36. Μικρογραφίες SEM υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Chl α σε μεγέθυνση i. x2000 με κλίμακα 10 μm και ii. x8000 με κλίμακα 2 μm . Υποδεικνύονται περιοχές ενδιαφέροντος.

Πίνακας II.3.19. Στοιχειακή ανάλυση συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Chl α βάσει δεδομένων EDAX.

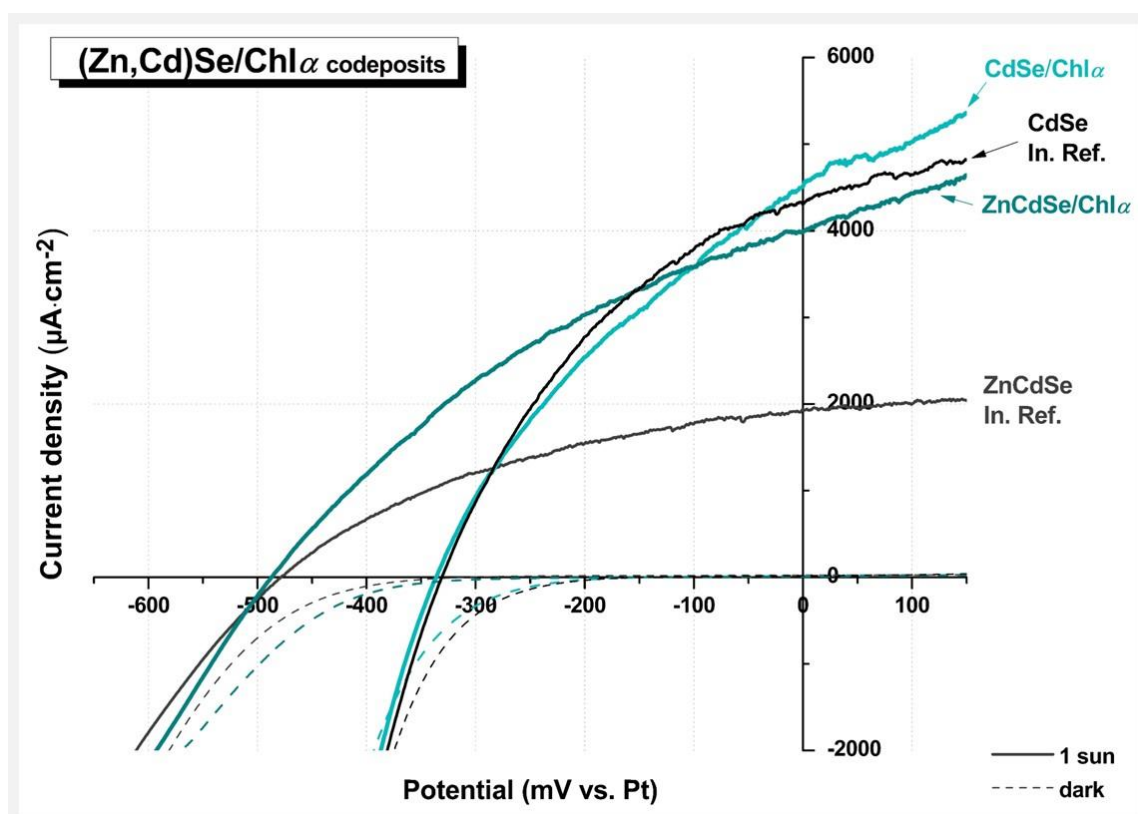
I.D.	Σύστημα	Εξεταζόμενη περιοχή	Zn (At.%)	Cd (At.%)	Se (At.%)	O (At.%)	C (At.%)	x	Δs
II.33	CdSe/Chl α	Ευρεία (mapx100)	0.00	30.71	32.57	12.63	24.08	0.00	0.06
		Σημειακή [II.3.34.α(ii) -spot-]	0.00	19.92	23.37	12.48	44.24	-	-
II.34	ZnCdSe/Chl α	Ευρεία (mapx100)	7.12	20.92	26.64	10.49	34.83	0.25	0.05
		Σημειακή [II.3.34.β(ii) -spot-]	3.29	11.45	16.41	9.95	58.90	-	-



Εικόνα II.3.37. (α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας K-M για συναποθέματα (Zn,Cd)Se/Chlα. Σημειώνονται οι τιμές λ_{max} (nm) και $h\nu$ (eV), αντίστοιχα, που υπολογίζονται από τα σημεία τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.

Πίνακας II.3.20. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Chlα όπως υπολογίζεται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης, μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).

I.D.	Σύστημα	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)
II.33	CdSe/Chlα	1.66	1.65
		1.77	1.77
		1.88	1.88
II.34	ZnCdSe/Chlα	1.78	1.77
		1.78	1.77
		1.88	1.88



Εικόνα II.3.38. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης (*s.r.* $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) υβριδικών ηλεκτροδίων $(\text{Zn,Cd})\text{Se}/\text{ChI}\alpha$ που λαμβάνονται μέσω συναπόθεσης υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

Πίνακας II.2.21. Ηλεκτρονικοί παράμετροι υβριδικών φωτοανόδων $(\text{Zn,Cd})\text{Se}/\text{ChI}\alpha$ που λαμβάνονται μέσω συναπόθεσης, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

I.D.	Σύστημα	J_{sc} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)	$\Delta\eta$ (vs. IRS)
II.33	CdSe/ChIα	4513	-336	0.336	0.509	-8.45%
II.34	ZnCdSe/ChIα	3993	-487	0.353	0.686	+86.4%

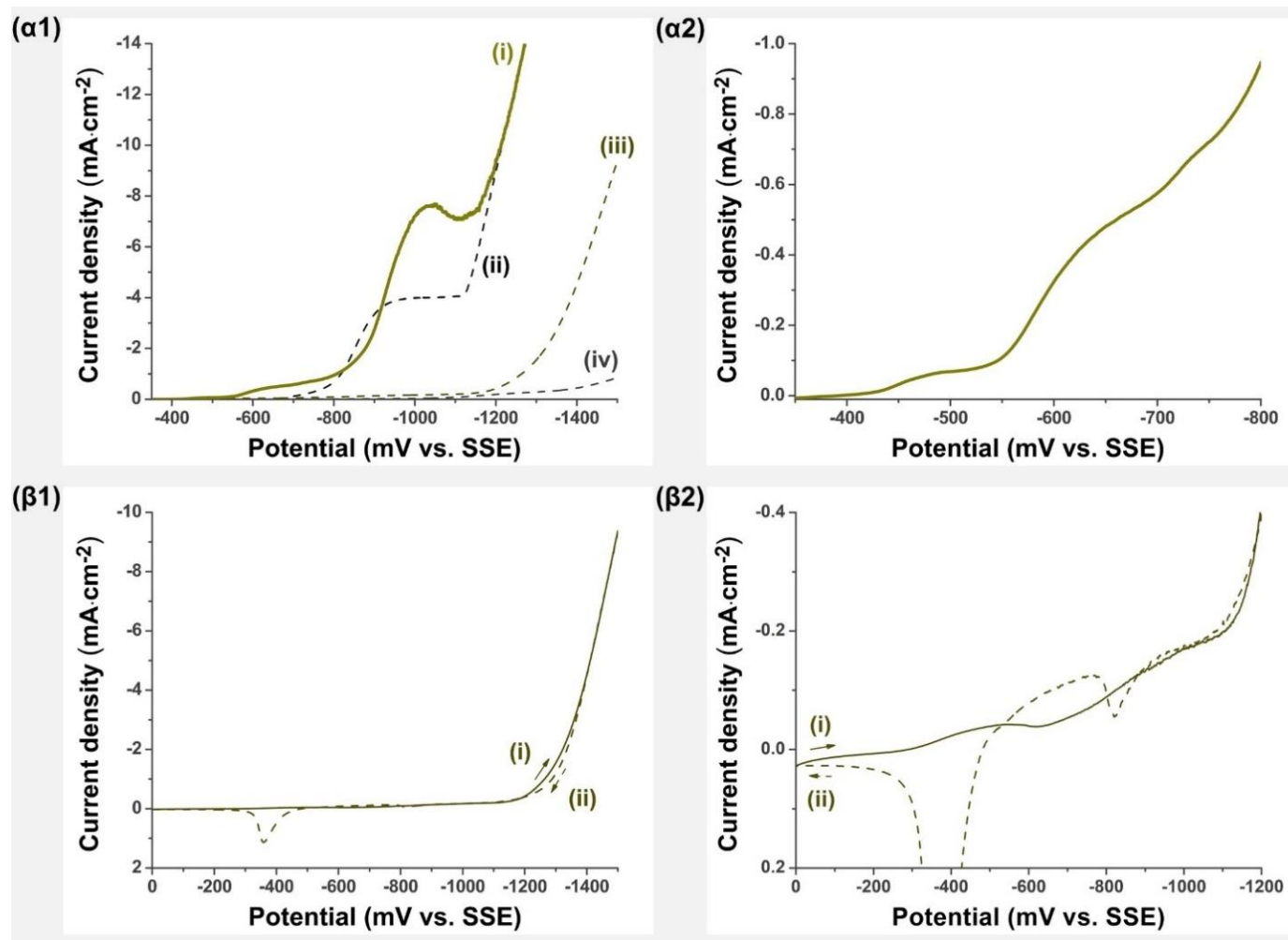
Βάσει των αποτελεσμάτων αυτών, τέτοια συστήματα $(\text{Zn,Cd})\text{Se}/\text{ChI}\alpha$ δεν κρίνεται σκόπιμο να διερευνηθούν διεξοδικότερα και ο σχηματισμός ανάλογων υβριδίων με δομή πολλαπλών στρωμάτων κρίνεται αποδοτικότερος (§II.3.2.2) και προτείνεται έναντι των συναποθεμάτων. Ωστόσο, η -συγκρατημένα- θετική επίδραση της ενσωμάτωσης ChIα σε αποθέματα ZnCdSe και μάλιστα σε ποσότητες εύκολα ανιχνεύσιμες μέσω EDAX, έδωσε έναυσμα για την ηλεκτροχημική ανάπτυξη υβριδικών υμενίων σε ένα στάδιο με χρήση νέων χρωστικών, οι οποίες να διαθέτουν τις επιθυμητές φωτοχημικές ιδιότητες, αλλά να είναι, ταυτόχρονα, διαλυτές στο νερό, προκειμένου να ευνοηθεί και να ελεγχθεί η εισαγωγή τους στο απόθεμα. Έτσι, την παρασκευή νέων υβριδικών συναποθεμάτων επιλέχθηκαν να δοκιμαστούν i. η ημισυνθετική ένωση (Semi-Synthetic Product, SSP) χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου, η οποία πληροί τα παραπάνω κριτήρια, παρουσιάζει χημική συγγένεια με την χλωροφύλλη α και αυξημένη σταθερότητα, ενώ είναι εμπορικά διαθέσιμη και προσιτή και ii. το φυσικό εκχύλισμα ανθοκυανινών που απομονώνεται εύκολα από κόκκινο λάχανο και έχει αξιοποιηθεί με επιτυχία σε DSSCs.

II.3.3.3.2. Συναποθέματα ημιαγωγών (Zn,Cd)Se με χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου

Καταρχάς, ξεκινώντας από την περίπτωση της CCN, κατάλληλη εστίαση στο βολταμμογράφημα που λαμβάνεται κατά την καθοδική πόλωση του WE σε μονομερή διαλύματα της ένωσης **[Εικόνα II.2.39(β2)]**, αποκαλύπτει την εμφάνιση δύο καθοδικών κυμάτων που εκκινούν ελαφρώς αρνητικότερα των -0.3 και -0.6 V vs. SSE, καθώς και δύο ανοδικών κορυφών περί τα -0.35 και -0.8 V vs. SSE κατά την αντίστροφη σάρωση, συμβατών με την αναγωγή Cu(II) προς μεταλλικό χαλκό. Σε αυτήν τη διεργασία είναι πιο πιθανό να συμμετέχει ένα πολύ μικρό ποσοστό ενυπαρχόντων ελεύθερων μεταλλικών ιόντων χαλκού, παρά ο δισθενής χαλκός που είναι συμπλεγμένος με την κύρια δομή της CCN, καθώς κατά την αναγωγή τέτοιων μορίων η μεταφορά των ηλεκτρονίων γίνεται κατά κανόνα προς τον τετραπυρρολικό δακτύλιο και όχι προς το κεντρικό μεταλλικό άτομο, όπως έχει προαναφερθεί (**§II.3.1.2.3**). Άλλωστε, τα δυναμικά αναγωγής συγγενών μορίων χλωροφύλλης, για τα οποία υπάρχουν περισσότερα βιβλιογραφικά δεδομένα, τοποθετούνται σε ιδιαίτερες μεγάλες τιμές (<-1 V vs. SSE για την πρώτη αναγωγή και <-1.5 V vs. SSE για τη δεύτερη στους περισσότερους διαλύτες που έχουν μελετηθεί (**Πίνακας II.3.2**), οπότε είναι λογικό, αναγωγή της CCN να μην παρατηρείται υπό τις εφαρμοζόμενες συνθήκες. Επιπρόσθετα, η ένταση των παρατηρούμενων ρευμάτων είναι ιδιαίτερος μικρή, εξ ου και τα καθοδικά κύματα δεν είναι εύκολα ορατά κατά την μακροσκοπική εξέταση της καμπύλης. Ανάλογα καθοδικά κύματα εμφανίζονται και στις καμπύλες πόλωσης για τυπικά διαλύματα απόθεσης των ημιαγωγών, στα οποία έχει γίνει προσθήκη CCN, αν και σε ελαφρώς μετατοπισμένα δυναμικά, με το καθοδικό ρεύμα να εκκινεί περί τα -0.45 V και -0.55 V vs. SSE, αντίστοιχα **[Εικόνα II.2.39(α)]**²⁷⁰. Στην περίπτωση αυτή το δεύτερο καθοδικό κύμα παρουσιάζεται ενισχυμένο, λόγω της ταυτόχρονης αναγωγής του Se(IV) που λαμβάνει χώρα σε δυναμικά αρνητικότερα των -0.6 V vs. SSE. Πρέπει να τονιστεί ότι, παρά τα παραπάνω, δεν υπάρχει καμία ένδειξη ενσωμάτωσης μεταλλικού χαλκού ή σχηματισμού κράματος αυτού στα αποθέματα και νέες κορυφές ή μετατοπίσεις αυτών που αντιστοιχούν στους μελετώμενους ημιαγωγούς δεν εντοπίζονται στο XRD. Μπορεί να διατυπωθεί η υπόθεση ότι, ακόμη κι αν η αναγωγή ιόντων Cu(II) είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί στο διάλυμα, η συγκέντρωσή τους είναι ιδιαίτερος μικρή και οι ανταγωνιστικές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις πολλές [αναγωγή Cd(II), Zn(II), Se(IV), H(I)], κατ' επέκταση η απόθεση χαλκού δεν ευνοείται.

Εν γένει, η πυκνότητα του διερχόμενου ρεύματος είναι αυξημένη σε σχέση με αυτή που λαμβάνεται κατά τη διεξαγωγή βολταμμετρίας σε απλά τυπικά διαλύματα. Επίσης εντοπίζεται μία μικρή μετατόπιση του πλατό οριακού ρεύματος σε ελαφρώς καθοδικότερα δυναμικά, της τάξης των ~ 70 mV για το ανοδικό άκρο, με τα επιλεγμένα βέλτιστα δυναμικά απόθεσης να παραμένουν, ωστόσο, εντός αυτού. Στην πράξη, τα μοναδικά δυναμικά, στα οποία καθίσταται δυνατή η παρασκευή ημιαγωγίμων αποθεμάτων παρουσία CCN (2.0 mM) εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού, είναι τα -1.0 V vs. SSE για το CdSe και -1.20 V vs. SSE για το ZnCdSe. Στην πρώτη περίπτωση, υπό δυναμικό -0.9 V και -1.10 V vs. SSE λαμβάνονται λεπτά, ημιδιάφανα, αποθέματα ιδιαίτερος πλούσια σε Se⁽⁰⁾ και Cd⁽⁰⁾, αντίστοιχα, ενώ στη δεύτερη, υπό δυναμικό -1.10 V vs. SSE και για τιμές $V \leq -1.25$ V vs. SSE, δεν παρατηρείται σχηματισμός υμενίου στην επιφάνεια του υποστρώματος, παρά την καταγραφή καθοδικού ρεύματος πυκνότητας $1-1.4$ mA·cm² κατά την εφαρμογή τάσης. Οι παράμετροι σύνθεσης δειγμάτων που λαμβάνονται στα ανωτέρω επιλεγμένα δυναμικά δίνονται στον **Πίνακα II.3.22**. Η προσπάθεια σύνθεσης υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdTeSe/CCN δεν στέφθηκε με επιτυχία, καθώς δεν κατέστη δυνατή η λήψη αποθέματος σε κανένα πιθανό δυναμικό.

Τα διαγράμματα XRD των συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN (**Εικόνα II.3.40**) οδηγούν στο συμπέρασμα ότι πρόκειται περί πολυκρυσταλλικών δειγμάτων στατιστικού προσανατολισμού, στα οποία παρατηρείται μεγάλη πτώση της έντασης της ανάκλασης

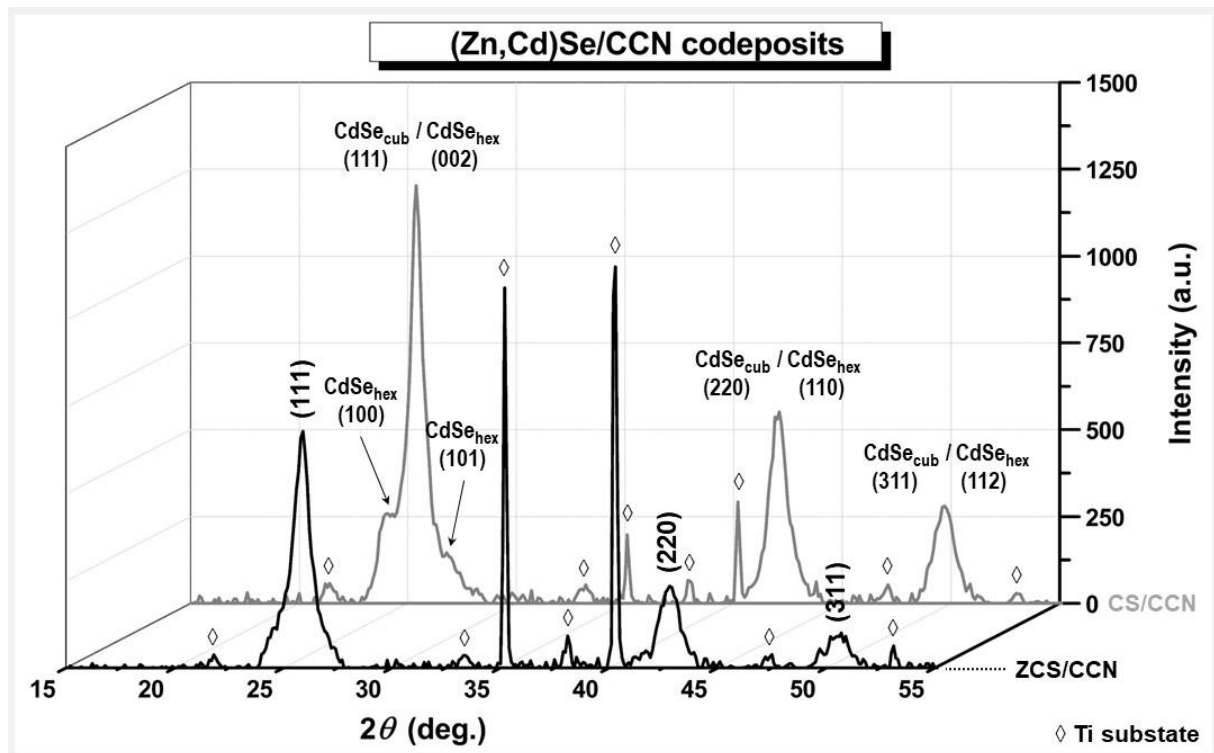


Εικόνα II.2.39. Καμπύλη καθοδικής πόλωσης (*s.r.* 5 mV·s⁻¹, *s.p.* 0.5 mV) περιστρεφόμενου (500 rpm) ηλεκτροδίου Τι σε επαφή με (α) τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης CdSe κατόπιν προσθήκης 2 mM CCN (καμπύλη i) και (β) μονομερές διάλυμα CCN (K₂SO₄ 0.2 M, CCN 2 mM). Ως αναφορά, στο γράφημα (α1) συμπεριλαμβάνονται οι αντίστοιχες καμπύλες (ii) απουσία προσθέτου, (iii) μονομερούς διαλύματος CCN -καθοδική σάρωση- και (iv) τυφλού διαλύματος. Στο γράφημα (α2) δίνεται τμήμα της καμπύλης α1(i) κατόπιν εστίασης στην περιοχή ενδιαφέροντος -400 → -800 mV vs. SSE, ενώ στο γράφημα (β2) τμήμα των καμπυλών β1(i) και (ii) κατόπιν εστίασης στην περιοχή 0 → -1200 mV vs. SSE.

Πίνακας II.3.22. Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά απόθεσης CdSe και ZnCdSe παρουσία CCN.

I.D.	Ημ/γος	SSP	C (mM)	$V_{dep.}$ (V)	t (min)	Q (C)	J_{av} (mA·cm ²)	h (μm)
I.35	CdSe	CCN	2.0 mM	-1.00	15	7.6	-7.5	3.9
I.36	ZnCdSe	CCN	2.0 mM	-1.20	120	6.2	-0.76	2.6-3.2

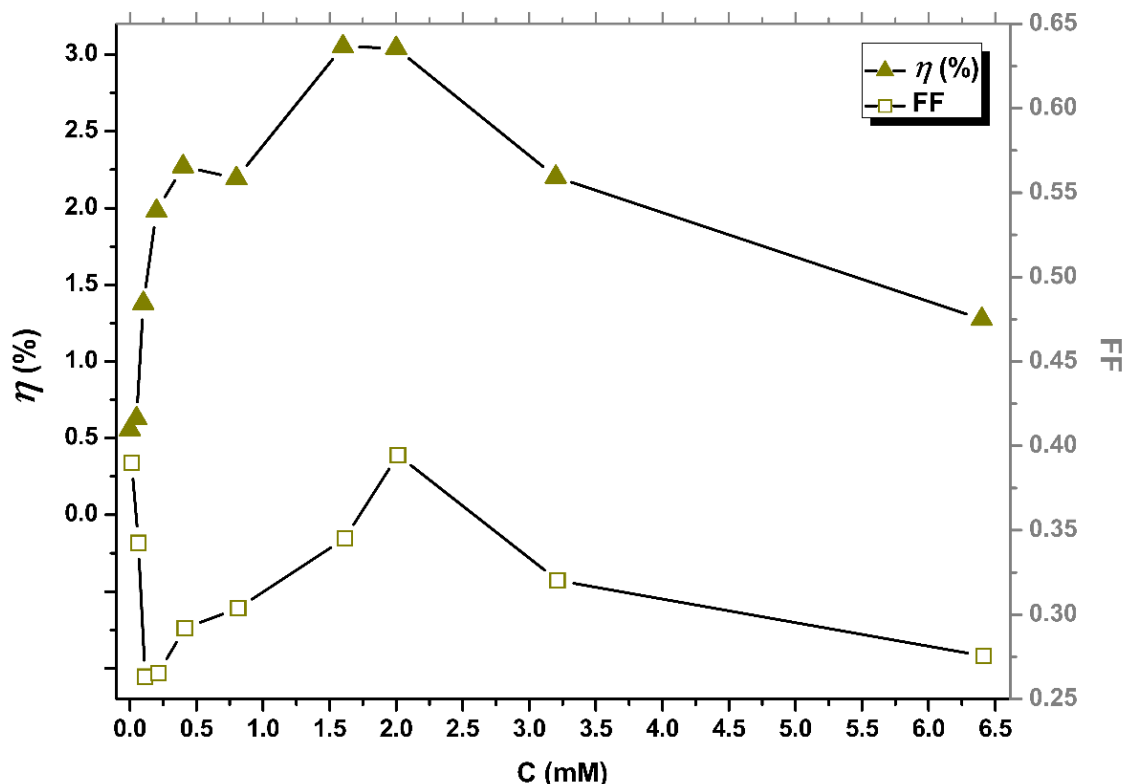
των επιπέδων (111). Αυτό ενδεχομένως συνδέεται με τη διατάραξη της κρυσταλλικής δομής και της ομαλής ανάπτυξης της που συνεπάγεται η ενσωμάτωση CCN στα αποθέματα, καθώς και με την εμφάνιση μικτής κυβικής-εξαγωνικής δομής σε συναποθέματα CdSe/CCN. Ενδεικτικές είναι οι αυξημένες τιμές της πυκνότητας διαταραχών και του παράγοντα μικρο-τάσεων, σε σχέση με ανόργανα υμένα. Διαφοροποιήσεις σχετικά με τη θέση των κορυφών της κυβικής δομής δεν παρατηρούνται, αλλά η μεγάλη διεύρυνση των κορυφών οδηγεί σε (φαινόμενα) χαμηλό εξαγόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών. Οι υπολογιζόμενοι παράμετροι μικροδομής περιλαμβάνονται στον Πίνακα II.3.23.



Εικόνα II.3.40. Διαγράμματα XRD υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN. Οι κορυφές του υποστρώματος Ti υποδεικνύονται με ◇.

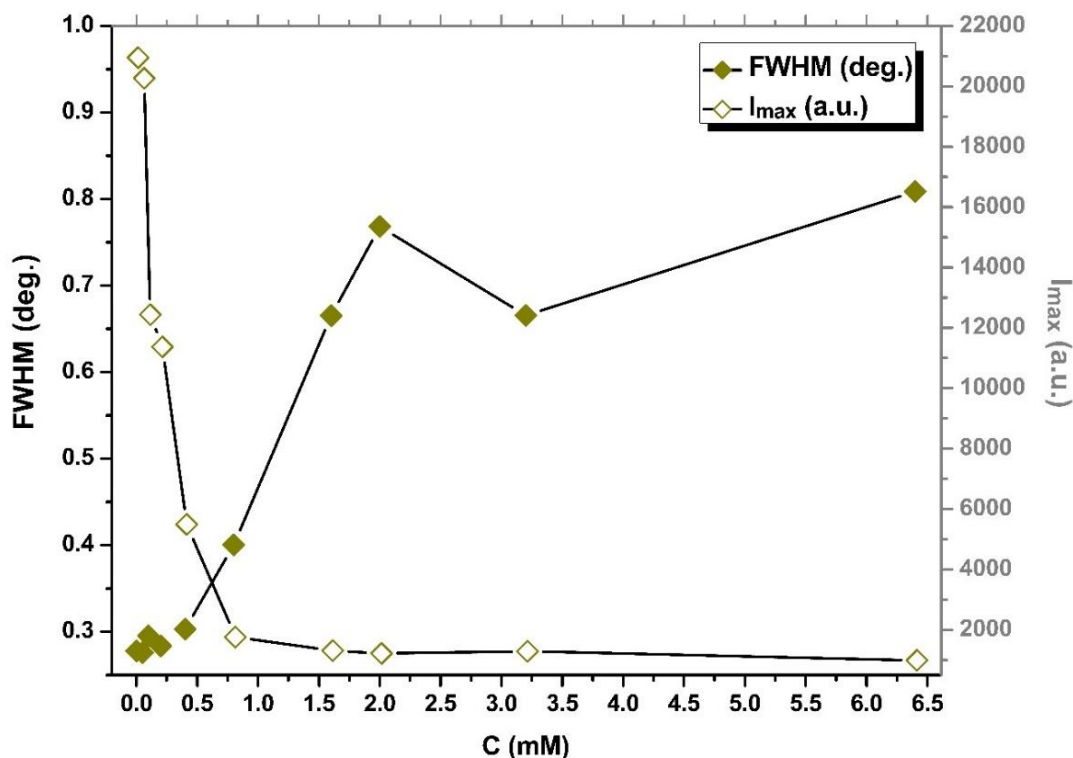
Πίνακας II.3.23 Παράμετροι μικροδομής υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

I.D.	Ημ/γος	2θ (111) (deg.)	I_{max} (a.u.)	FWHM (deg.)	a_{111} (Å)	d_{111} (Å)	D_{111} (nm)	ϵ_{111} ($\times 10^{-3}$)	δ_{111} ($\times 10^{14}$ lines·m ⁻²)
II.35	CdSe	25.42	1217	0.768	6.07	3.50	11.1	14.9	81.5
II.36	ZnCdSe	25.84	693	0.879	5.97	3.45	9.70	16.7	106

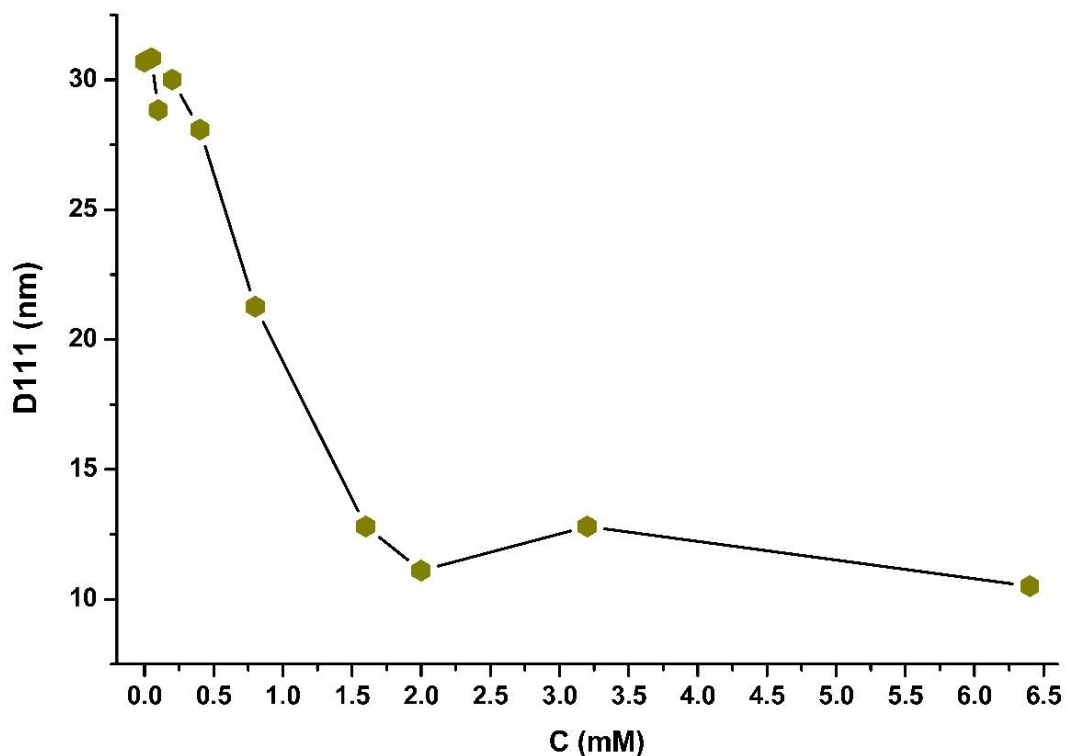


Εικόνα II.3.41. Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η (\blacktriangle) και του συντελεστή πλήρωσης FF (\square) υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/CCN συναρτήσει της συγκέντρωσης CCN στο λουτρό απόθεσης (0.0 mM \rightarrow 0.05 mM \rightarrow 0.1 mM \rightarrow 0.2 mM \rightarrow 0.4 mM \rightarrow 0.8 mM \rightarrow 1.6 mM \rightarrow 2 mM \rightarrow 3.2 mM \rightarrow 6.4 mM).

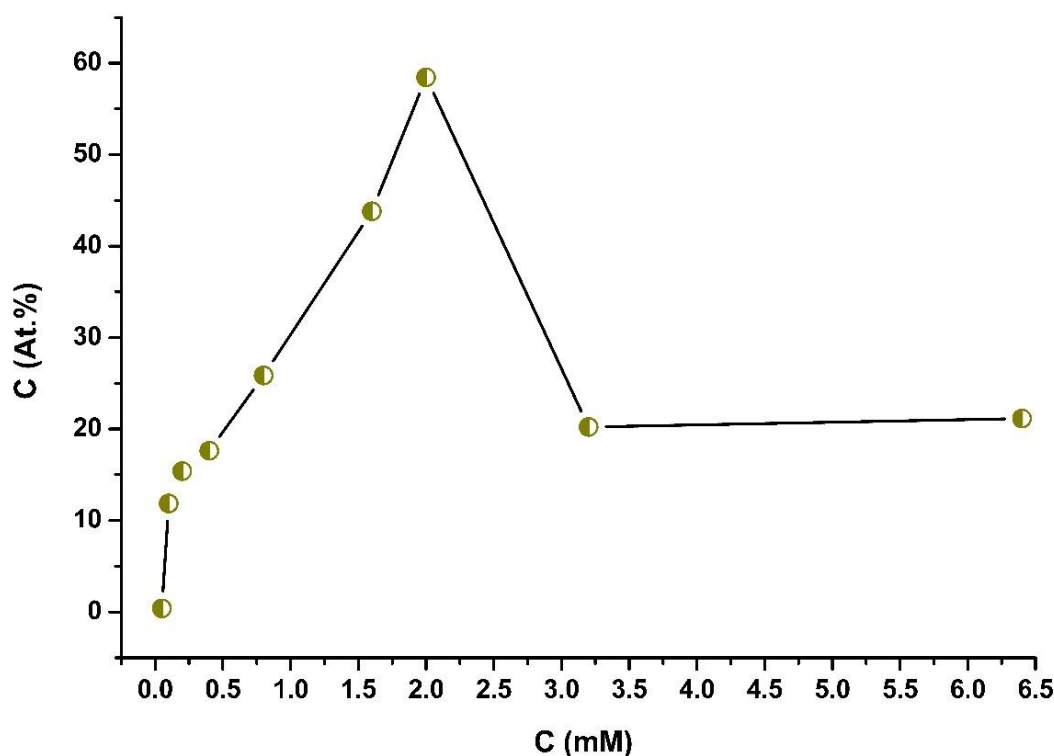
Η επιλογή της προσθήκης CCN σε συγκέντρωση 2.0 mM εντός του λουτρού γίνεται κατόπιν εξέτασης της διαμόρφωσης των παραμέτρων η (%) και FF για PECs που διαθέτουν ημιαγώγιμες φωτοανόδους παρασκευασμένες σε λουτρά μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας σε CCN. Όπως φαίνεται στην **Εικόνα II.3.41**, μεγιστοποίηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης παρατηρείται για συγκέντρωση προσθέτου 1.6-2.0 mM, αλλά στη δεύτερη περίπτωση συνδυάζεται με ταυτόχρονη άνοδο του συντελεστή πλήρωσης, οπότε θεωρείται ως βέλτιστη επιλογή. Στις **Εικόνες II.3.42** και **II.3.43** δίνονται οι μεταβολές I_{max} (ένταση κύριας κορυφής διαγραμμάτων XRD) / FWHM (πλήρες εύρος στο ήμισυ της κύριας κορυφής των διαγραμμάτων XRD) και D_{111} (μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών), αντίστοιχα, για συναποθέματα CdSe/CCN που λαμβάνονται από λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης CCN. Από αυτά εξάγεται το συμπέρασμα ότι η περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη σε CCN (που ορίζει το ποσοστό ενσωμάτωσή της στο απόθεμα, βλ. παρακάτω) είναι όντως καθοριστικός παράγοντας στη διαμόρφωση των τιμών των ανωτέρω παραμέτρων, πιθανότατα λόγω της παραμόρφωσης που η οργανική ένωση προκαλεί στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού και της εισαγωγής ατελειών και διαταραχών σε αυτό. Όλες οι μεταβολές είναι έντονες κατά την αύξηση της συγκέντρωσης CCN έως τα 1.6-2.0 mM CCN, οπότε και παρατηρείται μία σταθεροποίηση κατά την περαιτέρω άνοδο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το φαινόμενο της πτώσης του περιεχομένου σε άνθρακα (At.%), όπως αυτό προσδιορίζεται βάσει δεδομένων EDAX, πέραν του σημείου των 2.0 mM (**Εικόνα II.3.44**). Η στοιχειακή ανάλυση των επιλεγμένων αποθεμάτων (Zn,Cd)Se που παρουσιάζονται εδώ δίνονται, αναλυτικότερα, στον **Πίνακα II.3.24** και οι ανάλογες μικρογραφίες SEM στην **Εικόνα II.3.45**. Σημειώνονται τα ιδιαίτερος



Εικόνα II.3.42. Μεταβολή της έντασης της κύριας κορυφής I_{max} (\diamond) των διαγραμμάτων XRD υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/CCN, καθώς και του πλήρους εύρους στο ήμισυ αυτής $FWHM$ (\blacklozenge), συναρτήσει της συγκέντρωσης CCN στο λουτρό απόθεσης (0.0 mM→0.05 mM→0.1 mM→0.2 mM→0.4 mM→0.8 mM→1.6 mM→2 mM→3.2 mM→6.4 mM).



Εικόνα II.3.43. Μεταβολή μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών D_{111} υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/CCN, συναρτήσει της συγκέντρωσης CCN στο λουτρό απόθεσης (0.0 mM→0.05 mM→0.1 mM→0.2 mM→0.4 mM→0.8 mM→1.6 mM→2 mM→3.2 mM→6.4 mM).

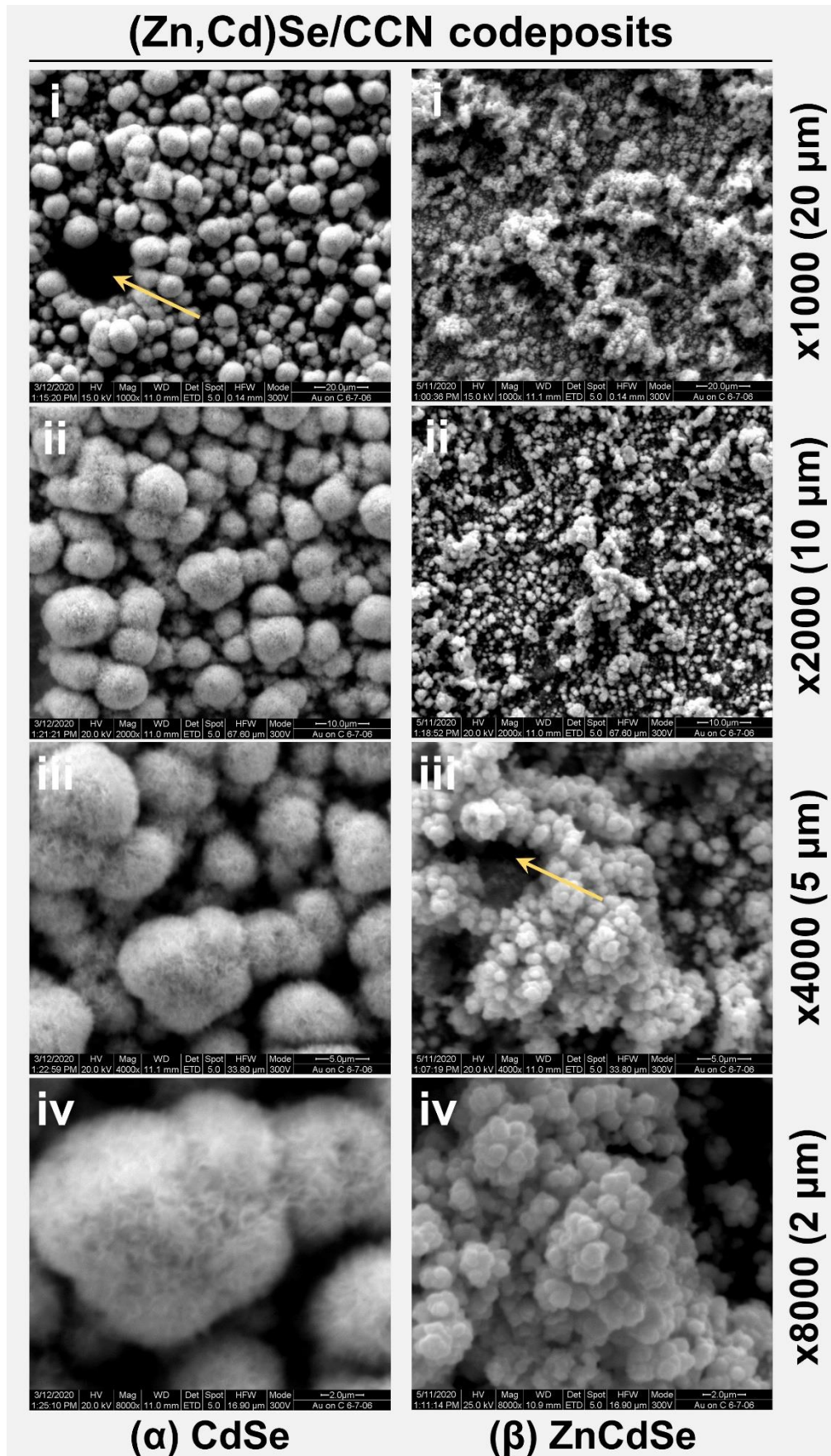


Εικόνα 11.3.44. Μεταβολή του περιεχομένου άνθρακα (At.%) υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/CCN που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.00 V vs. SSE συναρτήσεως της συγκέντρωσης ChiCuNa (CCN) στο λουτρό απόθεσης ($0.0\text{ mM} \rightarrow 0.05\text{ mM} \rightarrow 0.1\text{ mM} \rightarrow 0.2\text{ mM} \rightarrow 0.4\text{ mM} \rightarrow 0.8\text{ mM} \rightarrow 1.6\text{ mM} \rightarrow 2\text{ mM} \rightarrow 3.2\text{ mM} \rightarrow 6.4\text{ mM}$) βάσει δεδομένων EDAX.

ικανοποιητικά ποσοστά ενσωμάτωσης άνθρακα, αλλά και ψευδαργύρου στα αποθέματα ZnCdSe ($x=0.3$). Η οργανική ένωση εντοπίζεται ως σκουρόχρωμα (μαύρα) συσσωματώματα ποικίλων μεγεθών με τοπικά αυξημένη περιεκτικότητα C (At.%), καταναμημένα στο σύνολο της επιφάνειας του υμενίου και ορατά στα όρια των κόκκων του ημιαγωγού. Κατά την οπτική παρατήρηση δίνεται η εντύπωση ότι οι κρύσταλλοι του ανόργανου υλικού έχουν αναπτυχθεί πέριξ των συσσωματωμάτων αυτών, εγκλωβίζοντάς

Πίνακας 11.3.24. Στοιχειακή ανάλυση υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN βάσει δεδομένων EDAX.

I.D.	1.75 (CdSe/CCN)		1.76 (ZnCdSe/CCN)	
	Ευρεία (mapx100)	Σημειακή [11.3(α.i) -spot-]	Ευρεία (mapx100)	Σημειακή [11.3(β.iii) -spot-]
Zn (At.%)	0.00	0.00	9.20	0.32
Cd (At.%)	14.38	1.01	20.33	1.27
Se (At.%)	16.11	1.26	25.31	1.38
Ti (At.%)	0.30	0.00	6.58	0.21
O (At.%)	8.71	6.46	8.90	14.55
C (At.%)	58.45	89.92	20.31	78.07
S (At.%)	0.48	0.12	0.66	0.21
Cu (At.%)	1.57	1.23	8.61	0.41
x	0.00	-	0.31	-
Δs	0.12	-	-0.14	-



Εικόνα II.3.45. Μικρογραφίες SEM υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN σε ποικίλες μεγεθύνσεις. Υποδεικνύονται περιοχές ενδιαφέροντος.

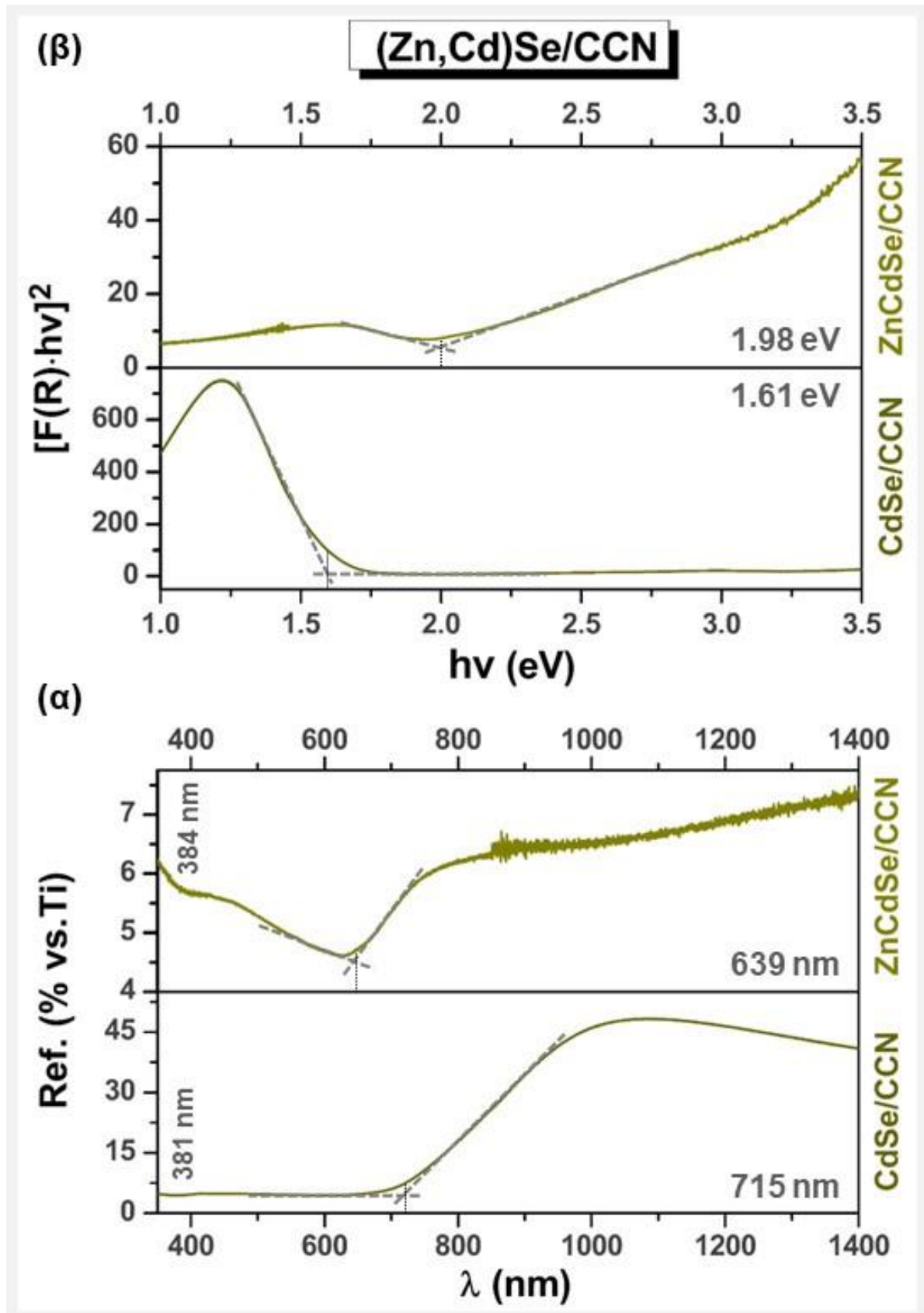
τα εντός της μάζας του υμενίου. Εκτός από την ομοιομορφία όσον αφορά στην διασπορά του οργανικού υλικού, η μορφολογία των υμενίων CdSe και ZnCdSe διαφέρει αρκετά: τα πρώτα αποτελούνται από καλύτερα σχηματισμένους και μεγαλύτερους σφαιρικούς κόκκους ($\varnothing \sim 2-10 \mu\text{m}$), πιο προσεκτική εξέταση των οποίων δείχνει ότι απαρτίζονται από βελονοειδείς κρυστάλλους πάχους λίγων εκατοντάδων νανομέτρων ($\sim 100-200 \text{ nm}$) και μήκους στην κλίμακα του μικρομέτρου ($\sim 0.5-1 \mu\text{m}$). Η δομή αυτή θυμίζει τη μορφολογία τύπου “γρασιδιού” που παρατηρήθηκε ότι συνοδεύει την εμφάνιση εξαγωγικής δομής σε CdSe-Fc-ZnCdSe/(Na₂C₂O₄) (**§II.2.2.1.4**), χωρίς να ταυτίζεται πλήρως, αφού σε δείγματα μεταλλοκενίων η συνολική όψη της επιφάνειας είναι πιο ενιαία χωρίς ιδιαίτερα προεξέχοντες σφαιρικούς σχηματισμούς. Τα δείγματα ZnCdSe/CCN από την άλλη διαθέτουν μικρότερους ($\varnothing \sim 0.5-1 \mu\text{m}$) και ακανόνιστα σφαιρικούς κόκκους που συγκεντρώνονται σε σχετικά ανομοιόμορφα συσσωματώματα, από άποψη σχήματος και μεγέθους.

Το ενεργειακό διάκενο για υμένια CdSe/CCN υπολογίζεται στα 1.73 eV και για υμένια ZnCdSe/CCN στα 1.94 eV (**Πίνακας II.3.25**) μέσω DCF, εμφανίζεται δηλαδή ελάχιστα αυξημένο στην πρώτη περίπτωση σε σχέση με τα ανάλογα ανόργανα υμένια (1.66 eV) και ελάχιστα μειωμένο στη δεύτερη περίπτωση σε σχέση με την τιμή που προβλέπεται για τη συγκεκριμένη σύσταση (Zn_{0.31}Cd_{0.69}Se, 2.09 eV) υμενίου από την πειραματική καμπύλη μεταβολής E_g vs. x (**§I.3.3.2.2**). Φαίνεται επομένως να επηρεάζεται από την παρουσία της οργανικής ένωσης ($E_g^{CCN} = 1.76 \text{ eV}$, **Πίνακας II.3.11/Εικόνα II.3.20**), ενώ στα φάσματα ανάκλασης των δειγμάτων (**Εικόνα II.3.46**) αναγνωρίζεται, επίσης, η μικρή σε ένταση μετάπτωση στο όριο UV-Vis που εντοπίζεται και στο αντίστοιχο φάσμα του λεπτού υμενίου της καθαρής CCN. Από το γράφημα μεταβολής του ενεργειακού διακένου υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/CCN συναρτήσει της συγκέντρωσης CCN στο λουτρό απόθεσης που δίνεται στην **Εικόνα II.3.47** είναι εμφανές ότι η τιμή του σταδιακά προσεγγίζει αυτήν της CCN, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητά της στο απόθεμα. Η καταγραφή τιμής $E_g > 1.76 \text{ eV}$ για τη μέγιστη συγκέντρωση των 6.4 mM είναι ανορθόδοξη, οι τιμές που λαμβάνονται όμως σε τέτοιες “ακραίες” συνθήκες είναι αμφισβητήσιμες, καθώς είναι εμφανής η κατάρρευση του συστήματος και μη-ομαλή συμπεριφορά των δειγμάτων, όπως είναι αντιληπτό συνολικότερα από τα γραφήματα μεταβολών διαφόρων παραμέτρων που έχουν δοθεί έως τώρα.

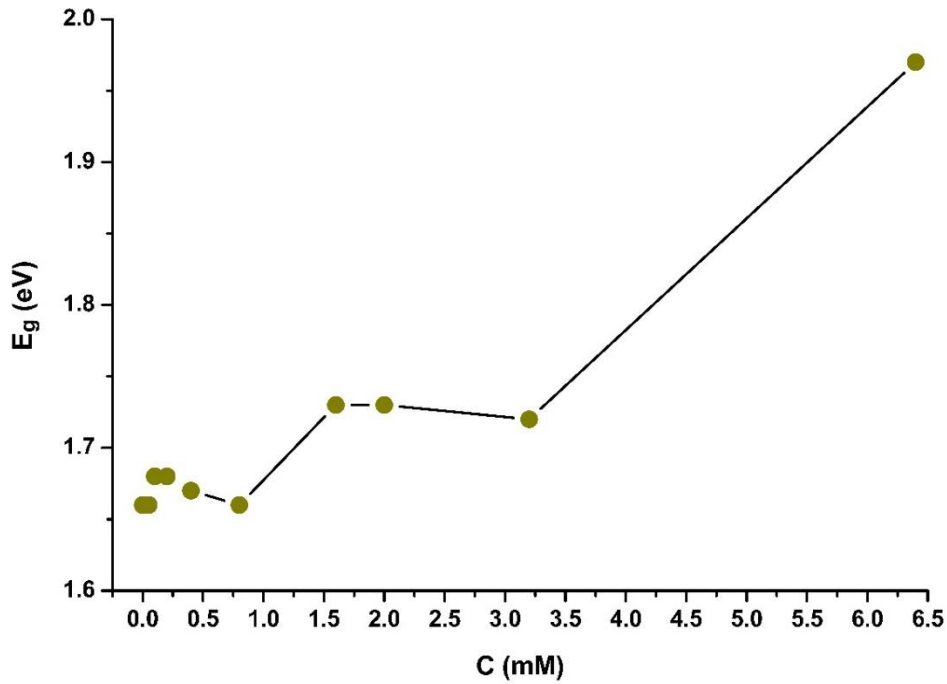
Τέλος, κατά την λήψη καμπυλών πόλωσης των ηλεκτροδίων (Zn,Cd)Se/CCN υπό φωτισμό εντός PEC καταγράφεται ταυτόχρονη άνοδος του υπολογιζόμενου ρεύματος βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοιχτού κυκλώματος που οδηγούν σε σημαντική ενίσχυση της ικανότητας φωτομετατροπής των υβριδικών συστημάτων έναντι των ανόργανων με άνοδο του συντελεστή φωτοβολταϊκής απόδοσης κατά +185% για υμένια ZnCdSe και σχεδόν +450% για υμένια CdSe. Τα αντίστοιχα δεδομένα παρέχονται στο **Πίνακα II.3.26** και την **Εικόνα II.3.48**. Η τιμή $\eta = 3.0\%$ που λαμβάνεται για το σύστημα CdSe/CCN είναι και η μεγαλύτερη που καταγράφεται στα πλαίσια της παρούσας έρευνας. Αξιολογείται ως ιδιαίτερος σημαντικό το γεγονός ότι επιτυγχάνεται μέσω συναπόθεσης σε ένα μόνο βήμα, παρουσία μίας μη-τοξικής, εμπορικά διαθέσιμης και χαμηλού κόστους οργανικής ένωσης, όπως η χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι μία

Πίνακας II.3.25. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN, όπως υπολογίζεται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης, μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).

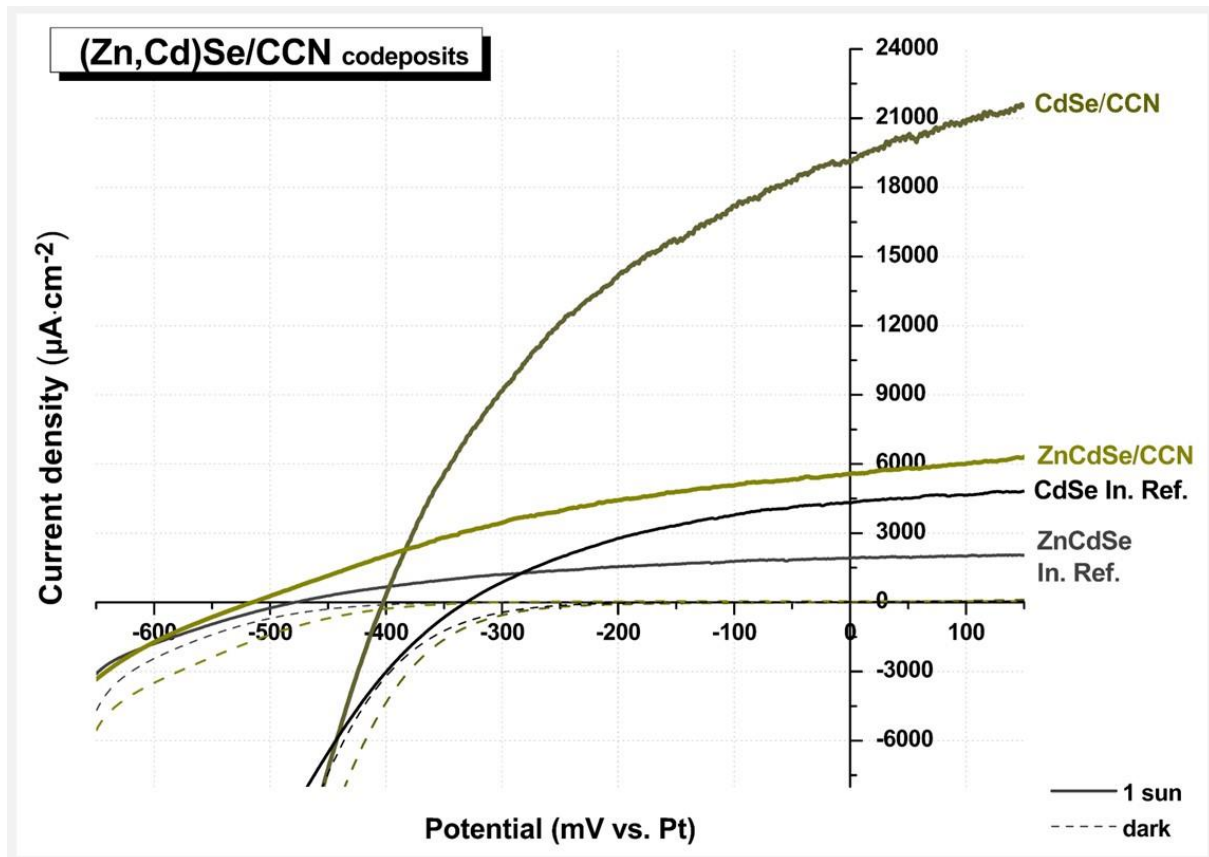
I.D.	Σύστημα	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)
II.35	CdSe/CCN	1.73	1.61
II.36	ZnCdSe/CCN	1.94	1.98



Εικόνα II.346. (α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας Κ-Μ για συναποθέματα (Zn,Cd)Se/CCN. Σημειώνονται οι τιμές λ_{max} (nm) και $h\nu$ (eV), αντίστοιχα, που υπολογίζονται από τα σημεία τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.



Εικόνα II.3.47. Μεταβολή του εύρους του ενεργειακού διακένου E_g (DCF) υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/CCN συναρτήσει της συγκέντρωσης CCN στο λουτρό απόθεσης (0.0 mM→0.05 mM→0.1 mM→0.2 mM→0.4 mM→0.8 mM→1.6 mM→2 mM→3.2 mM→6.4 mM).



Εικόνα II.3.48. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης (*s.r.* $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) υβριδικών ηλεκτροδίων (Zn,Cd)Se/CCN που λαμβάνονται μέσω συναπόθεσης υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

Πίνακας II.3.26. Ηλεκτρονικοί παράμετροι υβριδικών φωτοανόδων (Zn,Cd)Se/CCN που λαμβάνονται μέσω συναπόθεσης, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

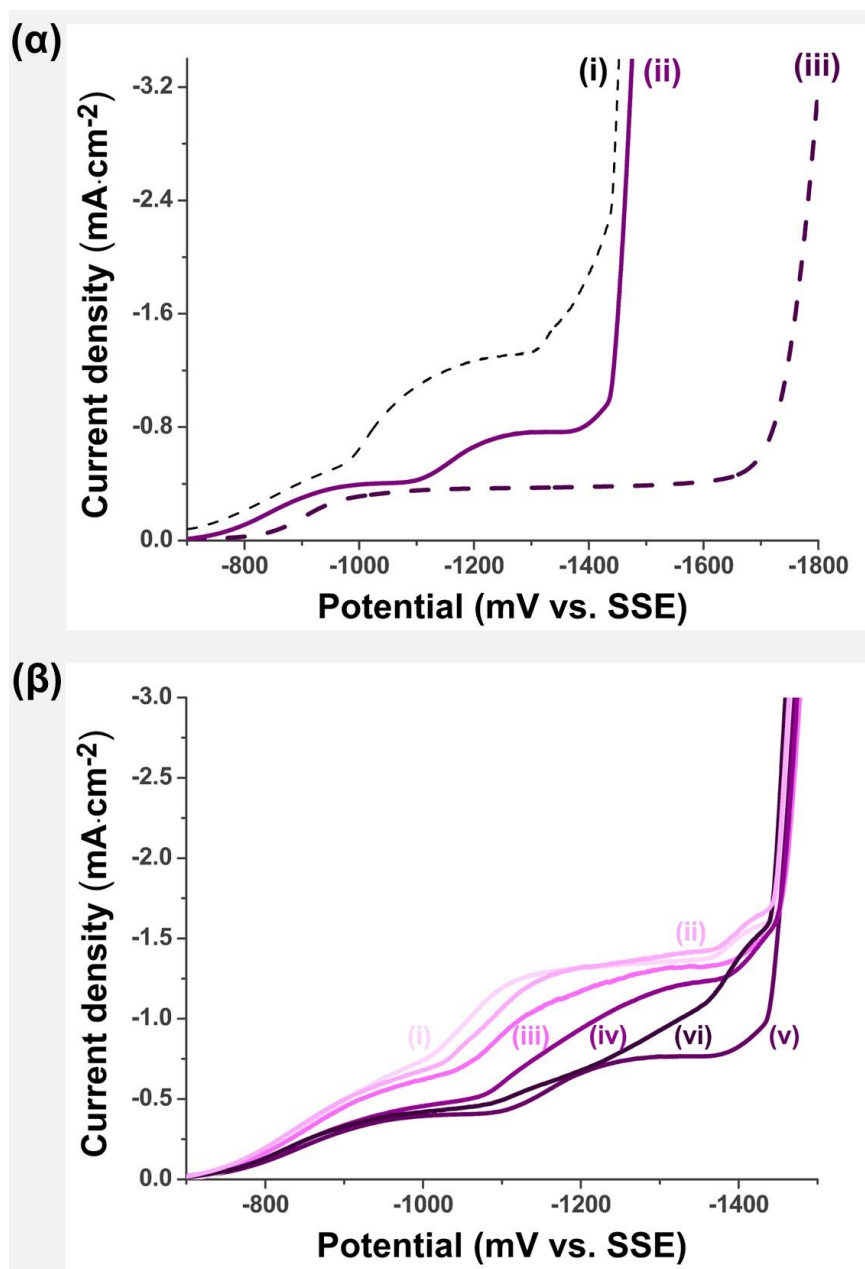
I.D.	Σύστημα	J_{sc} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)	$\Delta\eta$ (vs. IRS)
II.35	CdSe/CCN	19167	-402	0.394	3.04	+447%
II.36	ZnCdSe/CCN	5569	-515	0.366	1.05	+185%

φωτοσυλλεκτική ένωση μπορεί να λειτουργήσει ως δότης ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό και κατά την ένταξή της σε μία ενιαία δομή μονοστρώματος, χωρίς δηλαδή να απαιτείται η ανάπτυξη δομής τύπου SDW, πιθανώς μέσω ενός σχήματος μεταφοράς φορτίου ανάλογο με το παρουσιαζόμενο στην **Εικόνα II.3.31**. Επαρκής αριθμός αναφορών σχετικά με τις τιμές ενέργειας των τροχιακών HOMO και LUMO της συγκεκριμένης ένωσης δεν βρέθηκαν, ωστόσο πιθανότατα το LUMO τροχιακό τοποθετείται ακόμα ψηλότερα από αυτό της χλωροφύλλης a^{271} .

II.3.3.3.3. Συναποθέματα ημιαγωγών (Zn,Cd)Se με ανθοκυανίνες

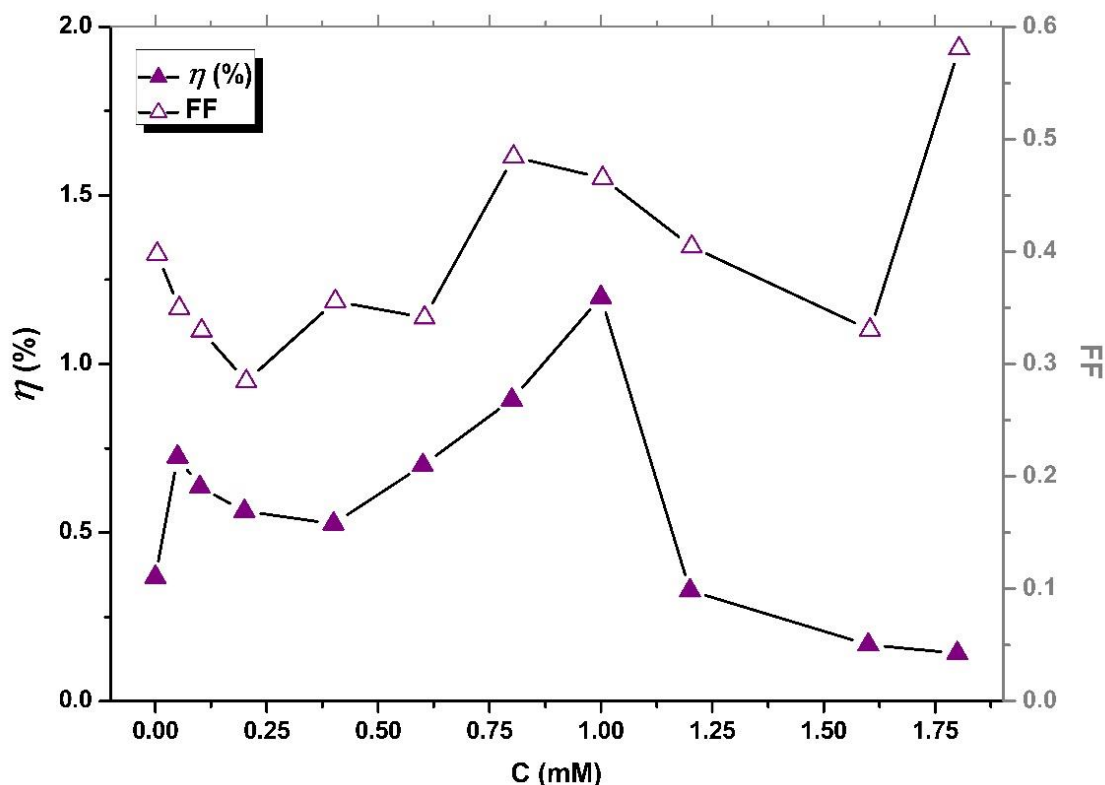
Τα αποτελέσματα βολταμμετρίας σε ηλεκτρολυτικά κελιά που εμπεριέχουν τυπικά διαλύματα απόθεσης των ημιαγωγών, στα οποία έχει γίνει προσθήκη εκχυλίσματος ανθοκυανινών, καταδεικνύουν μετατόπιση του πλατό οριακού ρεύματος, σε βαθμό σχετιζόμενο με τη συγκέντρωση ANCs σε αυτά. Έτσι, όπως φαίνεται στην **Εικόνα II.3.47(β)**, άνοδος της περιεκτικότητας του ηλεκτρολύτη στο συγκεκριμένο μίγμα χρωστικών οδηγεί σε εκκίνηση του καθοδικού ρεύματος που σηματοδοτεί την έναρξη της απόθεσης του ημιαγωγού σε σταδιακά αρνητικότερα δυναμικά, καθώς και τάση μείωσης της πυκνότητας του διερχόμενου ρεύματος. Η θέση του καθοδικού άκρου του πλατό και η γενική μορφή της καμπύλης φαίνεται να μην επηρεάζεται καθοριστικά από την εισαγωγή των οργανικών ενώσεων στο λουτρό, μέχρι του σημείου όπου η συγκέντρωση ANCs γίνεται αρκετά μεγάλη [2.0 mM, καμπύλη νί **Εικόνας II.3.49(β)**] ώστε να προκαλέσει σημαντική αύξηση της κλίσης στην περιοχή $-1.10 \geq V \geq -1.40$ V vs. SSE και σχετική ασάφεια στον προσδιορισμό του εύρους δυναμικών απόθεσης. Τα ανωτέρω οφείλονται στην αναγωγή των ενυπαρχόντων πρωτονιωμένων οργανικών ειδών στο όξινο διάλυμα, στο οποίο -όπως προαναφέρεται στο **§II.3.1.4.3**- οι ANCs βρίσκονται υπό τη μορφή κατιόντων φλαβιλίου AH^+ , που μπορούν σχετικά εύκολα να λάβουν ηλεκτρόνια σε ελαφρώς αρνητικά δυναμικά, αποδίδοντας ένα μη αναστρέψιμο κύμα αναγωγής. Το κύμα αυτό καταγράφεται εδώ κατά τη λήψη καμπύλης πόλωσης του WE σε επαφή με μονομερές διάλυμα ανθοκυανινών, όπως φαίνεται στην **Εικόνα II.3.49(α)** (καμπύλη iii). Η αναγωγή των AH^+ μοιάζει να εκκινεί λίγο μετά την έναρξη αναγωγής του Se(IV), περί τα -0.8 V vs. SSE. Είναι πιθανόν η διεργασία αυτή να δρα ανταγωνιστικά προς την αναγωγή των ειδών Zn(II), Cd(II), Se(IV), για την οποία απαιτείται εφαρμογή καθοδικότερων δυναμικών.

Για την ανάπτυξη υβριδικών συναποθεμάτων επιλέγεται η προσθήκη ανθοκυανινών στο λουτρό απόθεσης σε συγκέντρωση 1.0 mM, βάσει της διαμόρφωσης των ηλεκτρονικών παραμέτρων η και FF των ανάλογων κελιών PEC που διαθέτουν ημιαγωγιμες φωτοανόδους συντιθέμενες από λουτρά μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας σε ANCs (**Εικόνα II.3.50**). Υπό δυναμικό -1.10 V vs. SSE σε τυπικό λουτρό απόθεσης ZnCdSe παρουσία 1.0 mM ANCs καταγράφεται η διέλευση καθοδικού ρεύματος εξαιρετικά χαμηλής πυκνότητας (~ -0.1 mA \cdot cm $^{-2}$) και λαμβάνεται λεπτό, ημιδιάφανο απόθεμα, πιθανότατα άμορφο, το οποίο χαρακτηρίζεται από μηδενική φωτοαπόκριση και απουσία κορυφών (πλην του υποστρώματος) στα λαμβανόμενα ακτινοδιαγράμματα XRD. Το



Εικόνα 11.3.49. Καμπύλη καθοδικής πόλωσης (*s.r.* 5 mV·s⁻¹, *s.p.* 0.5 mV) περιστρεφόμενου (500 rpm) ηλεκτροδίου Τι σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdSe (ZnSO₄ 0.2 M, CdSO₄ 0.2 mM, H₂SeO₃ 0.2 mM, pH 2.2, 85 °C) που λαμβάνεται (α) κατόπιν προσθήκης ANCs 1.0 mM (καμπύλη ii) και (β) κατά την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης των ANCs από (i) 0.2 mM σε (ii) 0.4 mM, (iii) 0.6 mM, (iv) 0.8 mM, (v) 1.0 mM και (vi) 2.0 mM. Ως αναφορά, στο γράφημα (α) συμπεριλαμβάνονται οι αντίστοιχες καμπύλες (i) απουσία προσθέτου και (iii) μονομερούς διαλύματος ANCs (K₂SO₄ 0.2 M, ANCs 1.0, pH 2.2, 85 °C).

γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι αποτελεί το σημείο έναρξης της εμφάνισης καθοδικού ρεύματος στο συγκεκριμένο σύστημα, όπως σαφώς φαίνεται στην **Εικόνα 11.3.49(α)**.



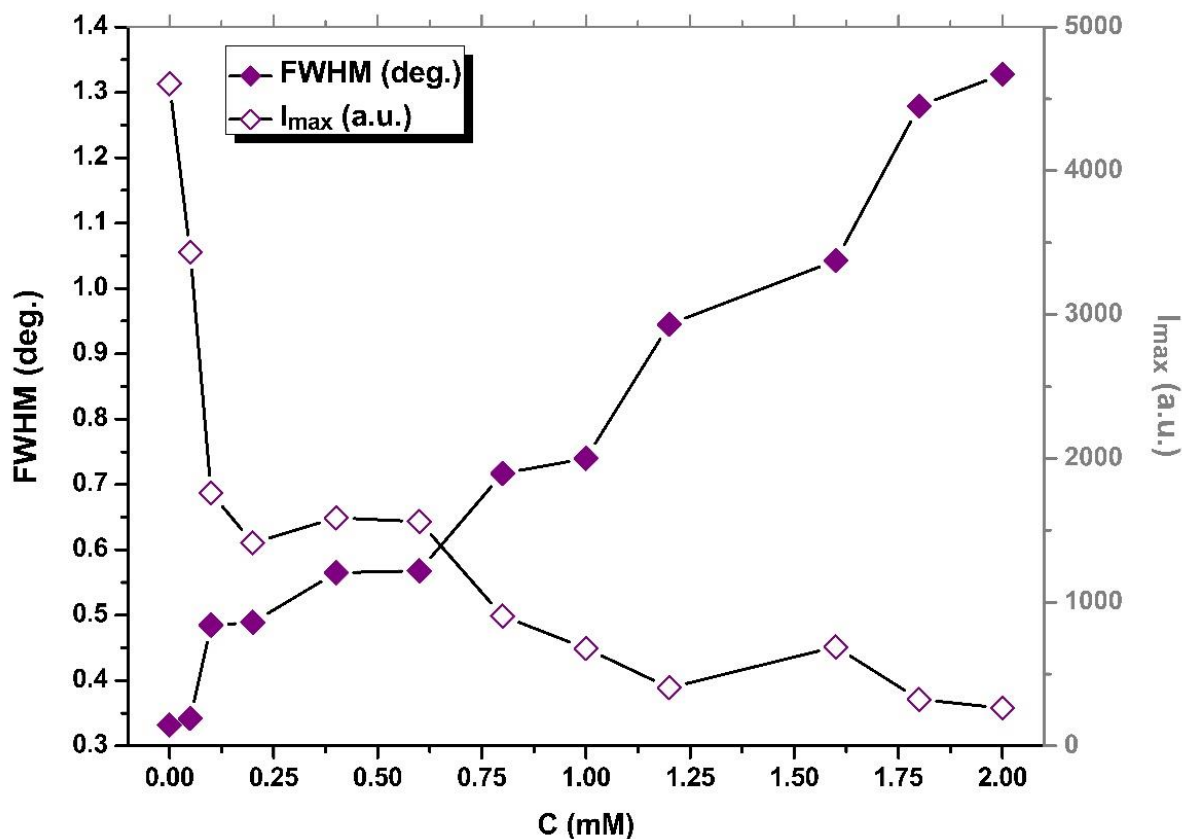
Εικόνα II.3.50. Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η (\blacktriangle) και του συντελεστή πλήρωσης FF (\triangle) υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ANCs που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE συναρτήσει της συγκέντρωσης ANC στο λουτρό απόθεσης (0.0 mM \rightarrow 0.05 mM \rightarrow 0.1 mM \rightarrow 0.2 mM \rightarrow 0.4 mM \rightarrow 0.6 mM \rightarrow 0.8 mM \rightarrow 1.0 mM \rightarrow 1.2 mM \rightarrow 1.6 mM \rightarrow 1.8 mM).

Πίνακας II.3.27. Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ANCs που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά απόθεσης CdSe και ZnCdSe κατόπιν προσθήκης ANCs.

I.D.	Ημ/γος	NP	$C_{add.}$ (mM)	$V_{dep.}$ (V)	t (min)	Q (C)	J_{av} (mA·cm ²)	h (μ m)
II.37	CdSe	ANCs	1.0 mM	-1.00	15	8.0	-7.9	4.2
II.38	ZnCdSe	ANCs	1.0 mM	-1.20	120	7.3	-0.90	3.1-3.8
II.39	ZnCdSe	ANCs	1.0 mM	-1.25	120	7.4	-0.91	3.1-3.8

Επίσης, σημειώνεται ότι, παρά την εμφάνιση του καθοδικού κύματος που υποδηλώνει την έναρξη απόθεσης στοιχειακού Cd σε ελαφρώς αρνητικότερη τιμή δυναμικού, δείγματα που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.30 V vs. SSE συνεχίζουν και χαρακτηρίζονται από παρουσία Cd^0 , βάσει των αποτελεσμάτων περιθλασιομετρίας. Άρα, στην πράξη, η λήψη αξιοποιήσιμων αποθεμάτων περιορίζεται στα δυναμικά -1.20 V και -1.25 V vs. SSE. Οι παράμετροι σύνθεσης των υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ANCs δίνονται στον **Πίνακα II.3.27** και οι παράμετροι μικροδομής τους στον **Πίνακα II.3.28**.

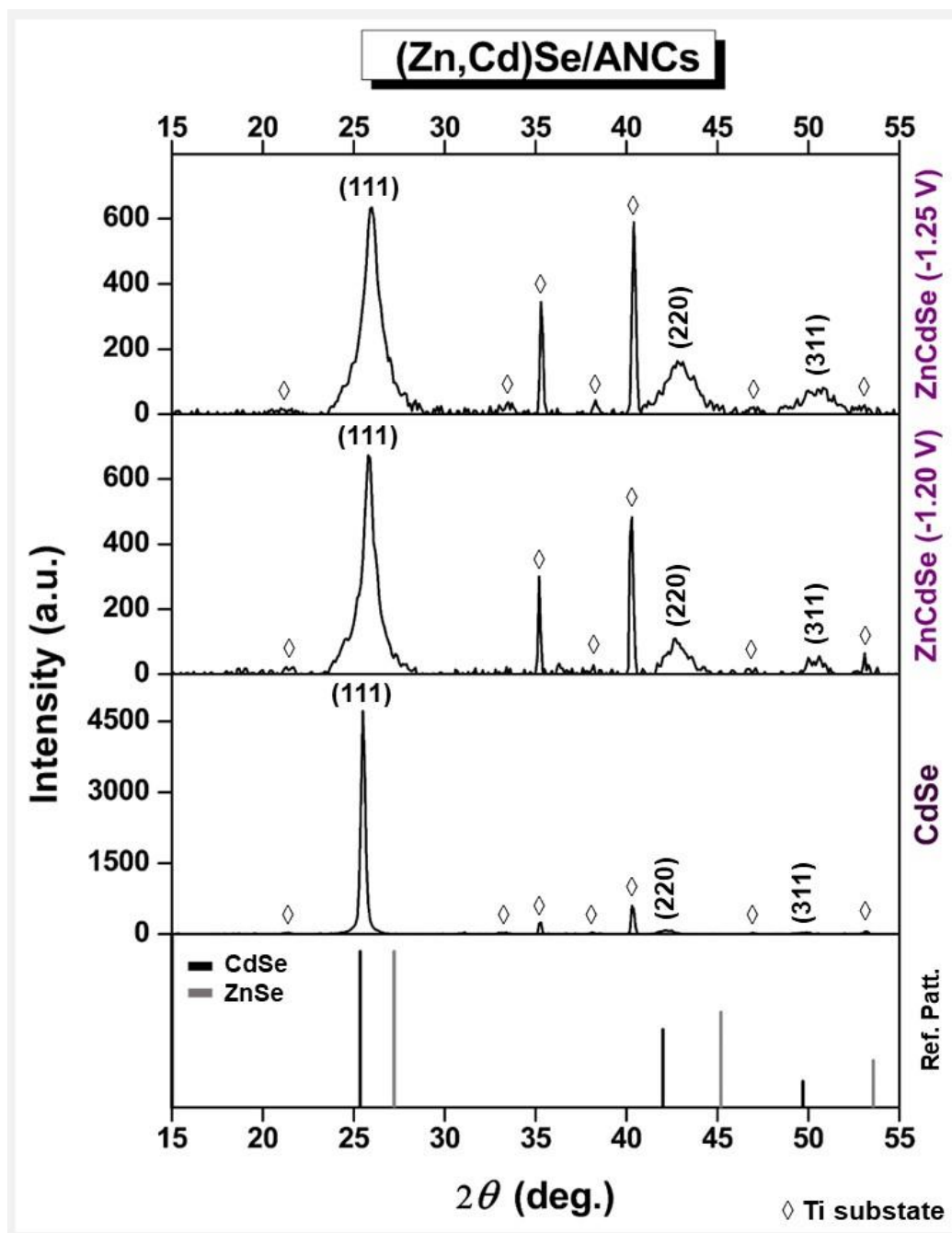
Τα διαγράμματα XRD των υβριδικών λεπτών υμενίων (Zn,Cd)Se/ANCs (**Εικόνα II.3.52**) υποδηλώνουν την εμφάνιση αποκλειστικά κυβικής δομής σε όλες τις περιπτώσεις, αλλά επικράτηση τυχαίου προσανατολισμού σε συστήματα ZnCdSe/ANCs και εκλεκτικού προσανατολισμού κατά τον άξονα $[111]$ σε συστήματα CdSe/ANCs. Οι κορυφές περίθλασης παρουσιάζουν κι εδώ, όπως και στην περίπτωση των συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN, τάση για διεύρυνση και μειωμένη ένταση, συγκριτικά με αυτές των



Εικόνα II.3.51. Μεταβολή της έντασης της κύριας κορυφής I_{max} (\diamond) των διαγραμμάτων XRD υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ANCs ($V_{dep.} = -1.20$ V vs. SSE), καθώς και του πλήρους εύρους στο ήμισυ αυτής $FWHM$ (\blacklozenge) συναρτήσει της συγκέντρωσης ANC στο λουτρό απόθεσης (0.0 mM \rightarrow 0.05 mM \rightarrow 0.1 mM \rightarrow 0.2 mM \rightarrow 0.4 mM \rightarrow 0.6 mM \rightarrow 0.8 mM \rightarrow 1.0 mM \rightarrow 1.2 mM \rightarrow 1.6 mM \rightarrow 1.8 mM).

ανόργανων ημιαγωγών, σχετιζόμενη με τη συγκέντρωση ANC στο λουτρό απόθεσης (**Εικόνα II.3.51**). Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, το οποίο βρίσκεται εντός της νανοκλίμακας, εμφανίζει ανάλογη τάση ελάττωσης με την άνοδο της περιεκτικότητας των ANC, πιθανότατα λόγω διεύρυνσης των κορυφών.

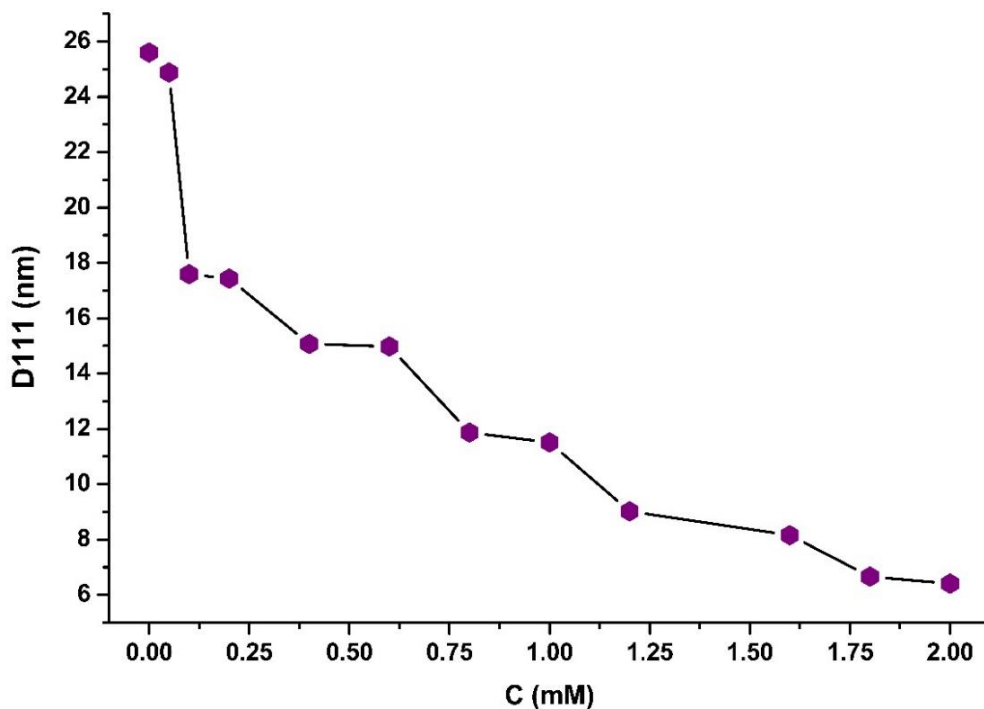
Επιπλέον, ο παράγοντας αυτός επηρεάζει, όπως είναι λογικό, την περιεκτικότητα του άνθρακα στα αποθέματα, η οποία αυξάνεται ομαλά με την άνοδο της συγκέντρωσης ανθοκυανινών -εξαιρώντας τις ακραίες περιπτώσεις- από ~0.05 At.% για λουτρό 0.1 mM σε ANC έως ~35 At.% για λουτρό 1.8 mM σε ANC (εντός των ορίων 0.4-1.2 mM μάλιστα διατηρείται στην περιοχή 20-25%). Το αντίστοιχο γράφημα μεταβολής παρουσιάζεται στην **Εικόνα II.3.54**, συνδυαστικά με την ανάλογη διαμόρφωση του γραμμομοριακού κλάσματος του ψευδαργύρου για τον τριμερή ημιαγωγό σε σταθερό δυναμικό απόθεσης -1.20 V vs. SSE (x vs. C_{ANC}). Φαίνεται ότι η ενσωμάτωση Zn στα αποθέματα ευνοείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ANC ($x > 0.2$) και περιορίζεται σε σχετικά μεγάλες ($x < 0.2$), ενώ στο διάστημα 0.4-1.0 mM το γραμμομοριακό κλάσμα διαμορφώνεται σε ~0.2, προσεγγίζει δηλαδή την τιμή που υπολογίζεται σε όμοιες συνθήκες για ανόργανα υμένια. Γενικότερα, η στοιχειακή ανάλυση των συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ANCs που εξάγεται μέσω EDAX δίνεται στον **Πίνακα II.3.29**.



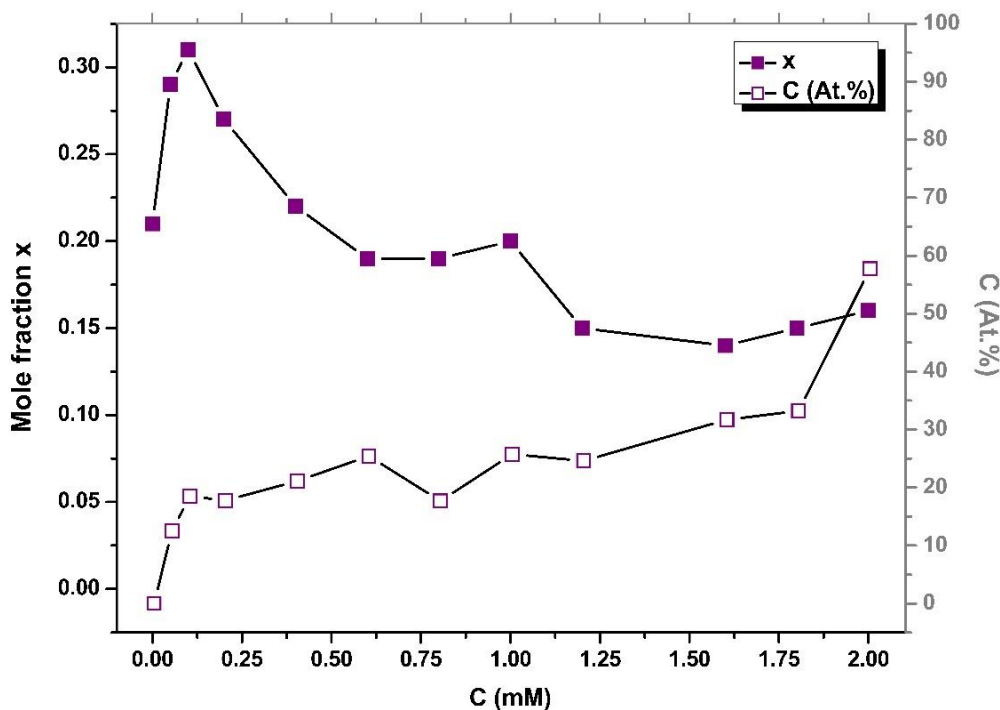
Εικόνα II.3.52. Διαγράμματα XRD υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ANCs που λαμβάνονται παρουσία του προσθέτου σε συγκέντρωση 1.0 mM. Οι κορυφές του υποστρώματος Ti υποδεικνύονται με ◇.

Πίνακας II.3.28. Παράμετροι μικροδομής υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ANCs. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται βάσει των δεδομένων XRD για την κύρια κορυφή (εξαγωγή μέσω του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus).

I.D.	Σύστημα	2θ (111) (deg.)	I_{max} (a.u.)	$FWHM$ (deg.)	a_{111} (Å)	d_{111} (Å)	D_{111} (nm)	ϵ_{111} ($\times 10^{-3}$)	δ_{111} ($\times 10^{14}$ lines·m ⁻²)
II.37	CdSe/ANCs	25.52	4752	0.284	6.05	3.49	30.0	5.49	11.1
II.38	ZnCdSe/ANCs	25.84	678	0.740	5.97	3.45	11.5	14.07	75.5
II.39	ZnCdSe/ANCs	25.99	641	1.04	5.94	3.43	8.17	19.72	150



Εικόνα 11.3.53. Μεταβολή μέσου μεγέθους κρυσταλλινών D_{111} υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ANCs ($V_{\text{dep.}} = -1.20$ V vs. SSE) συναρτήσει της συγκέντρωσης ANCs στο λουτρό απόθεσης (0.0 mM→0.05 mM→0.1 mM→0.2 mM→0.4 mM→0.6 mM→0.8 mM→1.0 mM→1.2 mM→1.6 mM→1.8 mM).



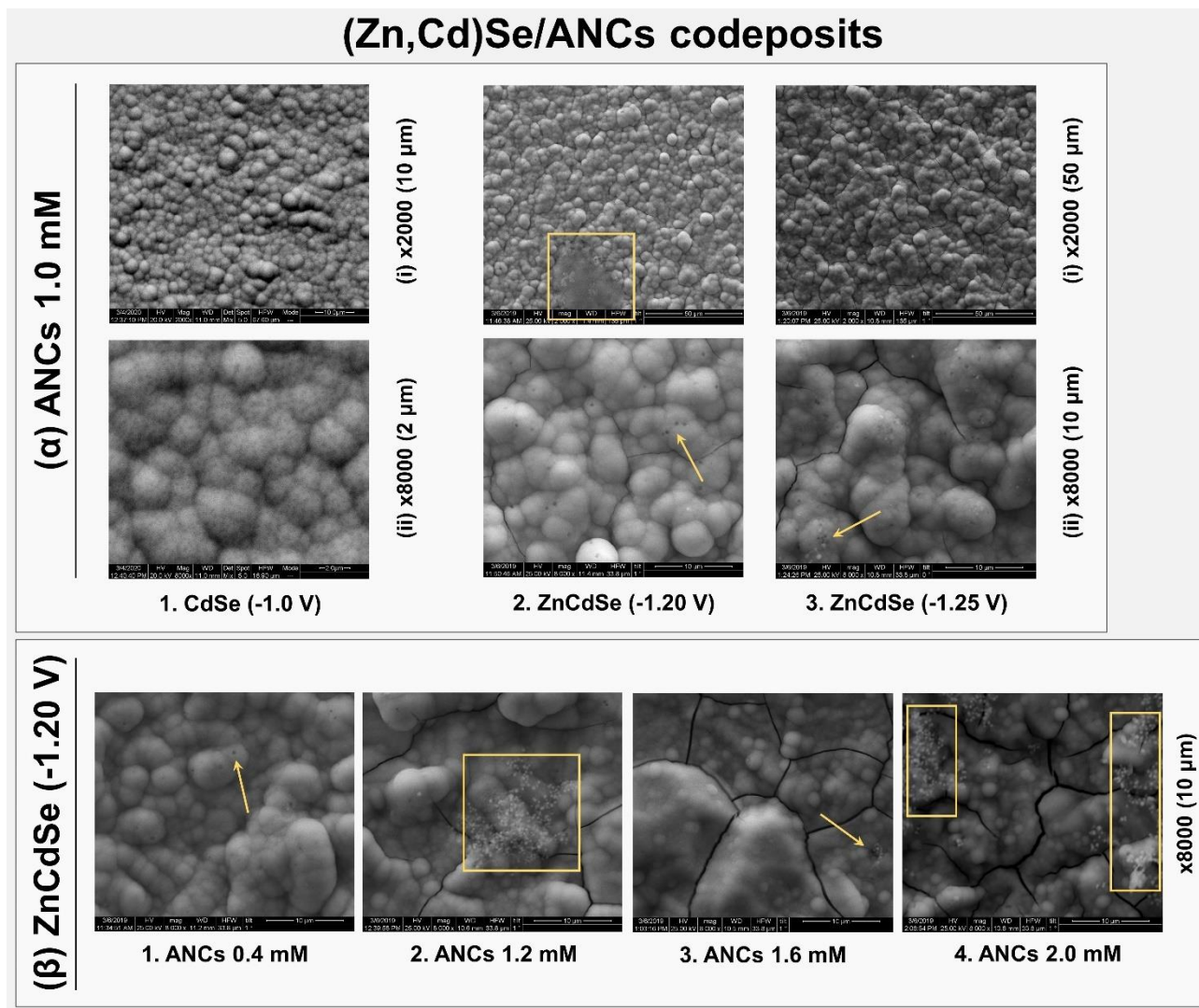
Εικόνα 11.3.54. Μεταβολή του γραμμομοριακού κλάσματος x του Zn (■) και του At.% περιεχομένου άνθρακα (□) υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ANCs που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE συναρτήσει της συγκέντρωσης ANCs στο λουτρό απόθεσης (0.0 mM→0.05 mM→0.1 mM→0.2 mM→0.4 mM→0.6 mM→0.8 mM→1.0 mM→1.2 mM→1.6 mM→1.8 mM 2.0 mM) βάσει δεδομένων EDAX.

Πίνακας II.3.29. Στοιχειακή ανάλυση συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ANCs (**Πίνακας II.3.29**) βάσει δεδομένων EDAX.

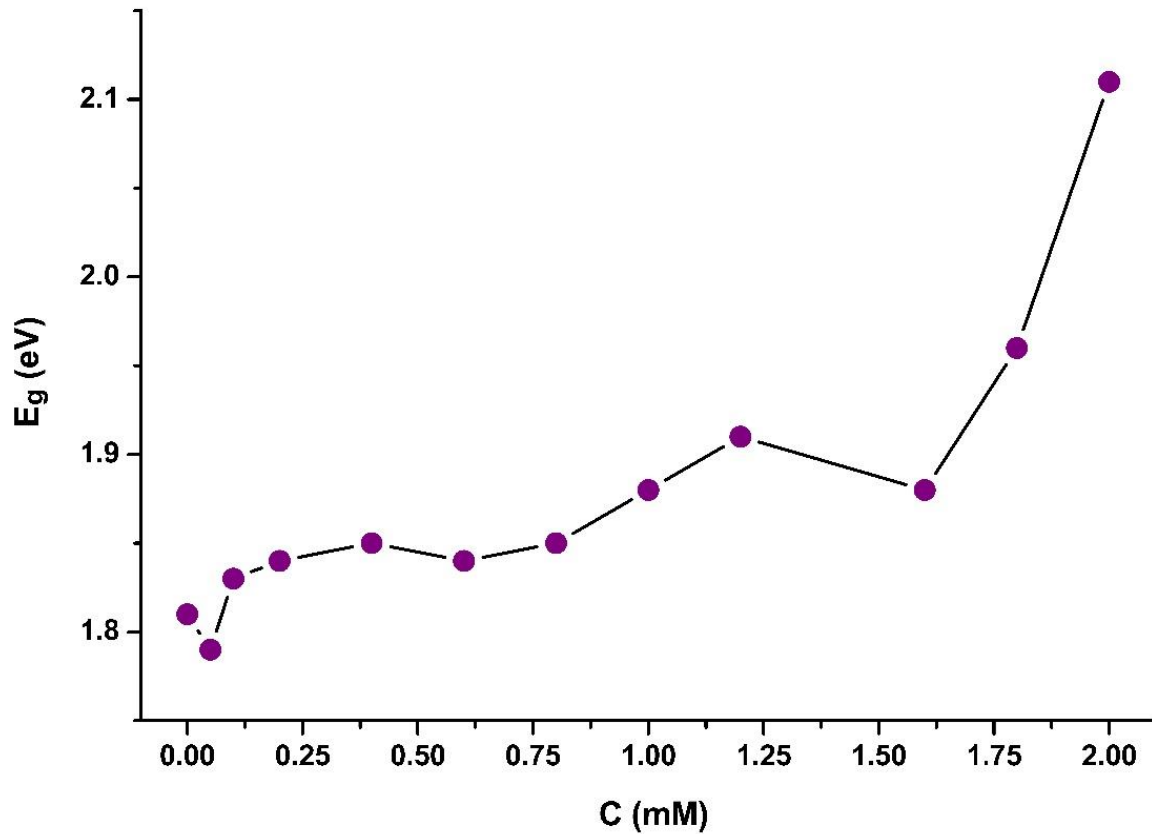
I.D.	Εξεταζόμενη περιοχή	Zn (At.%)	Cd (At.%)	Se (At.%)	O (At.%)	C (At.%)	x	Δs
II.37	Ευρεία (μαρx100) 645	0.00	30.52	44.22	6.06	18.35	0.00	0.45
II.38	Ευρεία (μαρx100) 569	6.92	27.20	35.39	4.76	25.73	0.20	0.04
	Σημειακή [II.3.55(α).2ii -spot-]	6.05	28.26	27.52	6.39	31.78	-	-
II.39	Ευρεία (μαρx100) 567	8.23	25.98	36.95	5.32	23.52	0.24	0.08

Μορφολογικά, τα υμένα που λαμβάνονται παρουσιάζουν κλασική επιφανειακή δομή τύπου cauliflower, προσεγγιστικά σφαιρικών, συσσωματωμάτων μέσου μεγέθους 1-2 μm στην περίπτωση του CdSe και 2-7 μm στην περίπτωση του ZnCdSe. Το οργανικό πρόσθετο αναγνωρίζεται ως διεσπαρμένες σκουρόχρωμες κουκίδες (“στίγματα”) επί των κόκκων του υλικού (υποδεικνύονται με βέλη στην **Εικόνα II.3.55**), αλλά και ως ευρύτερα τοπικά επιφανειακά συσσωματώματα σε δείγματα που αποτίθενται από λουτρά με σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ανθοκυανινών ($\geq 0.8 \text{ mM}$) [υποδεικνύονται με πλαίσιο στην **Εικόνα II.3.55** - ανάλυση στην περιορισμένη περιοχή της **Εικόνας II.3.55(β2)** αποδίδει σύσταση: 2.24 At.% Zn, 7.45 At.% Cd, 10.55 At.% Se, 11.15 At.% O, 68.61 At.% C]. Σε αποθέματα ZnCdSe που λαμβάνονται από λουτρά με $C_{\text{ANCs}} \geq 0.6 \text{ mM}$ γίνεται παρατήρηση της έναρξης σχηματισμού ρωγμών, οι οποίες εμφανίζονται ασθενείς/επιφανειακές έως και για συγκέντρωση ANCs ίση με 1.0 mM, γίνονται όμως εντονότερες σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Είναι προφανές ότι η παρουσία του προσθέτου συνεπάγεται την ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων που έχουν ως αποτέλεσμα την τοπική διάρρηξη της συνοχής των υμενίων σε έκταση σχετιζόμενη με την ενσωμάτωση αυτού στα αποθέματα. Το συγκεκριμένο φαινόμενο δεν παρατηρείται σε δείγματα CdSe που όπως έχει αναλυθεί εμφανίζουν, εν γένει, καλύτερη συνοχή και ποιότητα κρυστάλλωσης, ούτε και για αποθέματα του τριμερούς που λαμβάνονται από λουτρά που διαθέτουν συγκέντρωση ANCs έως και 0.4 mM.

Η μεταβολή του εύρους του ενεργειακού διακένου υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ANCs (-1.20 V vs. SSE) συναρτήσει της συγκέντρωσης ανθοκυανινών στο λουτρό απόθεσης δίνεται στην **Εικόνα II.3.56**, ενώ ο τρόπος υπολογισμού του E_g μέσω των δεδομένων φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης για τα δείγματα που παρουσιάζονται αναλυτικότερα εδώ, παρέχεται στην **Εικόνα II.3.57**. Εξέταση των ανωτέρω, καθώς και των εξαγόμενων τιμών διακένου που δίνονται στον **Πίνακα II.3.30**, καθιστά εμφανή την επίδραση της ένταξης των ANCs στα υμένα των ημιαγωγών. Το πλήθος των σχετικών μεταπτώσεων εξαρτάται από το εύρος διακένου του ανόργανου ημιαγωγού: στην περίπτωση συναποθεμάτων CdSe/ANCs, η διαφορά ενέργειας μεταξύ του διακένου του ανόργανου (1.66 eV) και του οργανικού μέρους του συστήματος (υπολογίζεται στα 1.97eV για λεπτά υμένα ANCs επί Ti, **Πίνακας II.3.11-Εικόνα II.3.20**) οδηγεί στην εμφάνιση δύο διαδοχικών μεταπτώσεων. Παρατηρείται, επίσης, μία χαμηλή σε ένταση μετάπτωση σε υψηλή ενέργεια, η οποία εμφανίζεται και στο αντίστοιχο φάσμα ανάκλασης των ANCs. Στην περίπτωση των συναποθεμάτων ZnCdSe/ANCs, οι ανάλογες μεταπτώσεις παρουσιάζουν υψηλή εγγύτητα και, συνεπώς, δεν είναι δυνατή η διάκρισή τους, έχοντας ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μίας μόνο μετάπτωσης σε ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές ενέργειας συγκριτικά με τα ανόργανα υμένα, λόγω της παρουσίας ANCs.



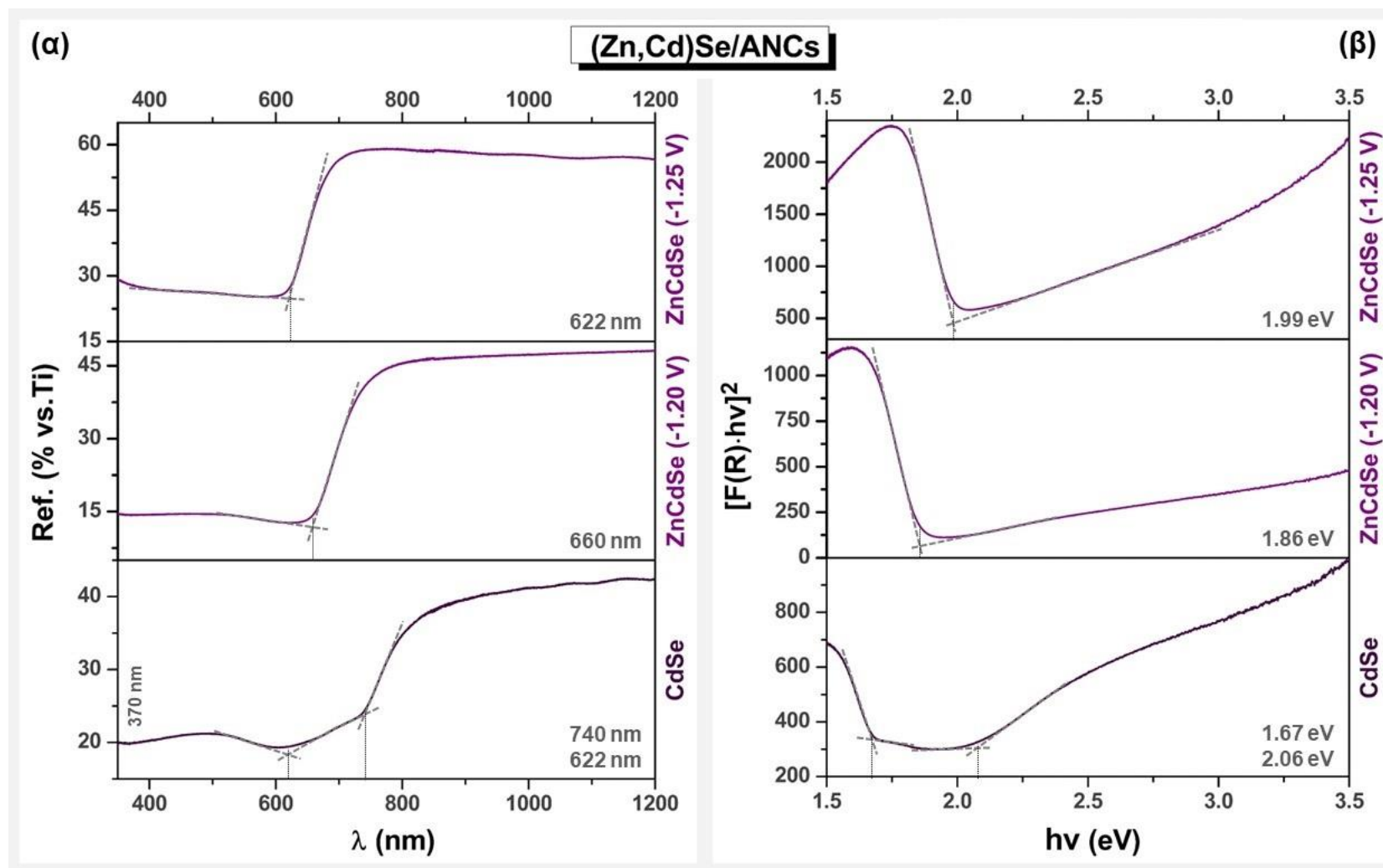
Εικόνα II.3.55. Μικρογραφίες SEM υβριδικών συναποθεμάτων (α) (Zn,Cd)Se/ANCs που λαμβάνονται παρουσία του προσθέτου σε συγκέντρωση 1.0 mM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις και (β) ZnCdSe/ANCs για διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωστικής εντός του λουτρού σε μεγέθυνση x8000 (κλίμακα 10 μm). Υποδεικνύονται περιοχές ενδιαφέροντος.



Εικόνα II.3.56. Μεταβολή του εύρους του ενεργειακού διακένου E_g (DCF) υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ANCs που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE συναρτήσει της συγκέντρωσης ANCs στο λουτρό απόθεσης (0.0 mM→0.05 mM→0.1 mM→0.2 mM→0.4 mM→0.6 mM→0.8 mM→1.0 mM→1.2 mM→1.6 mM→1.8 mM 2.0 mM).

Πίνακας II.3.30. Εύρος ενεργειακού διακένου E_g συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ANCs, όπως υπολογίζεται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης, μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).

I.D.	Σύστημα	E_g (DCF) (eV)	E_g (K-M) (eV)
II.37	CdSe/ANCs	1.67	1.67
		1.99	2.06
II.38	ZnCdSe/ANCs	1.88	1.86
II.39	ZnCdSe/ANCs	1.99	1.99

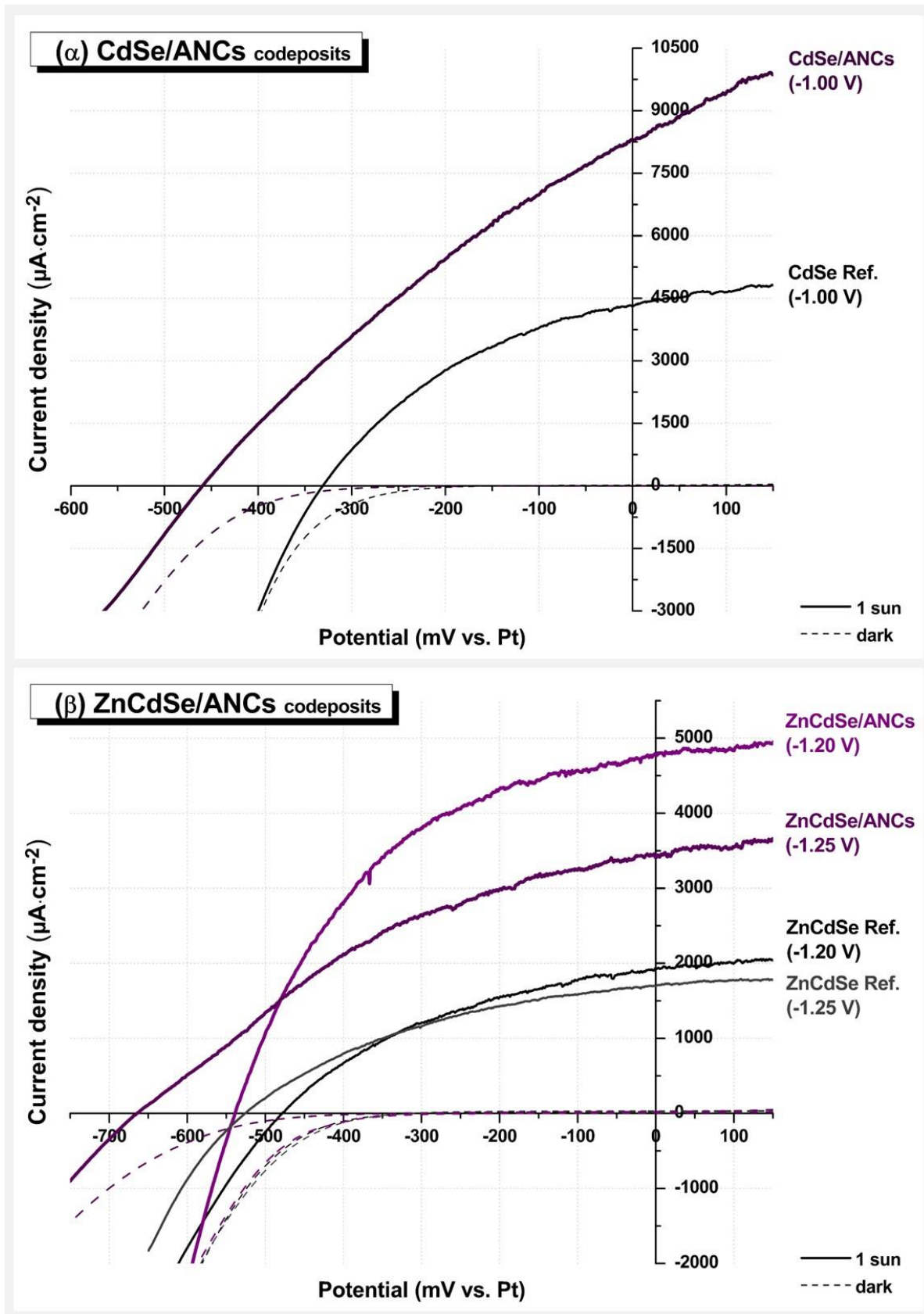


Εικόνα II.3.57. (α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει K-M για συναποθέματα (Zn,Cd)Se/ANCs. Σημειώνονται οι τιμές λ_{max} (nm) και $h\nu$ (eV), αντίστοιχα, που υπολογίζονται από τα σημεία τομής των διακεκομμένων ευθειών που υποδεικνύονται.

Η διεξαγωγή πειραμάτων φωτοβολταμμετρίας σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά που διαθέτουν υβριδικά συναποθέματα (Zn,Cd)Se/ANCs ως ηλεκτρόδια εργασίας οδηγούν στη λήψη των καμπυλών πόλωσης της **Εικόνας II.3.58**, από τις οποίες εξάγονται οι ηλεκτρονικοί παράμετροι του **Πίνακα II.3.31**. Τα καταγραφόμενα ρεύματα είναι ανοδικά, όπως και σε όλες τις προαναφερθέντες περιπτώσεις ανόργανων και υβριδικών συστημάτων που εξετάζονται, και συμβατά με εκδήλωση ημιαγωγίμου χαρακτήρα n-τύπου για τα συντιθέμενα υμένια. *Η μέγιστη ενίσχυση της φωτοβολταϊκής απόδοσης, συγκριτικά με τα ανόργανα αποθέματα, καταγράφεται για το σύστημα ZnCdSe/ANCs που λαμβάνεται σε δυναμικό -1.20 eV vs. SSE και ανέρχεται σε +226%. Η φωτοαπόκριση του μικτού ημιαγωγού ευνοείται σε μεγαλύτερο βαθμό από την υβριδοποίηση σε σχέση με το διμερή, με τις λαμβανόμενες τιμές συντελεστή απόδοσης, οι οποίες είναι 1.2% (-1.20 eV vs. SSE) και 1.1%, αντίστοιχα, να βρίσκονται αρκετά κοντά για τα δύο συστήματα, παρά το ότι εκκινούν από διαφορετικές αφετηρίες για τα ανόργανα (0.56% και 0.37%, αντίστοιχα). Το γεγονός αυτό συνδέεται με τη σχετικά μεγάλη απόκλιση της φωτοκαμπύλης από την ιδανική συμπεριφορά στην περίπτωση του CdSe/ANCs, που εκφράζεται και από τη χαμηλή τιμή που λαμβάνει ο συντελεστή πλήρωσης, και έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη σχετικά χαμηλής μέγιστης ισχύος εξόδου, παρά την ταυτόχρονη άνοδο του φωτορεύματος και της τάσης ανοιχτού κυκλώματος. Αυτό το πρόβλημα δεν παρατηρείται στην περίπτωση συστημάτων του τριμερούς ημιαγωγού. Επίσης, το δυναμικό απόθεσης των -1.20 eV vs. SSE αποδεικνύεται προτιμότερο των -1.25 eV vs. SSE, κάτι που ενδεχομένως είναι αναμενόμενο, λόγω των κατά κανόνα καλύτερων χαρακτηριστικών των αποθεμάτων που λαμβάνονται υπό αυτό. Η περιορισμένη άνοδος της περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο σε αποθέματα που λαμβάνονται στο ελαφρώς αρνητικότερο δυναμικό (+4%) πιθανότατα δεν αντισταθμίζει την απώλεια σε απόδοση. Σημειώνεται ότι η τιμές V_{oc} που υπολογίζονται για συστήματα με ANCs είναι οι αρνητικότερες που καταγράφονται για τους ανάλογους ημιαγωγούς στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας. Η λογική της μετάβασης ηλεκτρονίων, κατόπιν της διέγερσής τους από την εισερχόμενη ακτινοβολία, από τα LUMO τροχιακά των ανθοκυανινών στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού μπορεί να ακολουθηθεί κι εδώ, υπό την προϋπόθεση ότι οι ANCs του φυσικού εκχυλίσματος έχουν ανάλογα χαρακτηριστικά με μεμονωμένες ανθοκυανίνες και ανθοκυανιδίνες, για τις οποίες η ενέργεια των HOMO τροχιακών υπολογίζεται συνήθως εντός του εύρους των -5.5 - -6.5 eV και των LUMO εντός του εύρους των 2.6-3.2 eV ως προς το κενό δηλαδή στην πράξη ανάμεσα στα αντίστοιχα LUMO των Chla και Crt (κατά βάση θεωρητικοί υπολογισμοί) ²⁷²⁻²⁷⁴.*

Πίνακα II.3.31. Ηλεκτρονικοί παράμετροι υβριδικών φωτοανόδων (Zn,Cd)Se/ANCs που λαμβάνονται μέσω συναπόθεσης, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.

ID.	Σύστημα	J_{sc} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV vs. Pt)	FF	η (%)	$\Delta\eta$ (vs. IRS)
II.37	CdSe/ANCs	8305	-460	0.298	1.14	+105%
II.38	ZnCdSe/ANCs	4777	-539	0.465	1.20	+226%
II.39	ZnCdSe/ANCs	3411	-664	0.378	0.855	+141%



Εικόνα II.3.58. Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης (*s.r.* $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, *s.p.* 0.5 mV) υβριδικών ηλεκτροδίων (α) CdSe/ANCs και (β) ZnCdSe/ANCs που λαμβάνονται μέσω συναπόθεσης από λουτρό συγκέντρωσης 1.0 mM σε πρόσθετο υπό φωτισμό $1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (1 sun, συμπαγείς καμπύλες) και υπό συνθήκες σκότους (dark, διακεκομμένες καμπύλες) εντός PEC.

II.3.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. Tangorra RR, Antonucci A, Milano F, et al. Hybrid Interfaces for Electron and Energy Transfer Based on Photosynthetic Proteins. In: Pessaraki M, ed. *Handbook of Photosynthesis*. CRC Press; 2018:201-220. doi:10.1201/9781315372136
2. El-Khouly ME, El-Mohsawy E, Fukuzumi S. Solar energy conversion: From natural to artificial photosynthesis. *J Photochem Photobiol C*. 2017;31:36-83. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2017.02.001
3. Rozhkova EA, Ariga K, eds. *From Molecules to Materials*. Springer International Publishing; 2015. doi:10.1007/978-3-319-13800-8
4. Razeghifard R, ed. *Natural and Artificial Photosynthesis. Solar Power as an Energy Source*. John Wiley&Sons, Inc.; 2013.
5. Brinkert K. *Energy Conversion in Natural and Artificial Photosynthesis*. (Castleman AW, Toennies JP, Yamanouchi K, Zinth W, eds.). Springer; 2018. doi:10.1007/978-3-319-77980-5
6. DeEll JR, Toivonen PMA, eds. *Practical Applications of Chlorophyll Fluorescence in Plant Biology*. Springer US; 2003. doi:10.1007/978-1-4615-0415-3
7. Wolstenholme GEW, FitzSimons DW, eds. Structure and function of photoreaction-centre chlorophyll. In: *Chlorophyll Organization and Energy Transfer in Photosynthesis*. Excerpta Medica; 1979:1-14.
8. Green BR, Parson WW, eds. *Light-Harvesting Antennas in Photosynthesis*. Springer Netherlands; 2003. doi:10.1007/978-94-017-2087-8
9. McConnell I, Li G, Brudvig GW. Energy Conversion in Natural and Artificial Photosynthesis. *Chem Biol*. 2010;17(5):434-447. doi:10.1016/j.chembiol.2010.05.005
10. Cogdell RJ, Brotsudarmo THP, Gardiner AT, Sanchez PM, Cronin L. Artificial photosynthesis – solar fuels: current status and future prospects. *Biofuels*. 2010;1(6):861-876. doi:10.4155/bfs.10.62
11. Collings AF, Critchley C, eds. *Artificial Photosynthesis*. Wiley; 2005. doi:10.1002/3527606742
12. Stetsenko LA, Pashkovsky PP, Voloshin RA, Kreslavski VD, Kuznetsov VLV, Allakhverdiev SI. Role of anthocyanin and carotenoids in the adaptation of the photosynthetic apparatus of purple- and green-leaved cultivars of sweet basil (*Ocimum basilicum*) to high-intensity light. *Photosynthetica*. 2020;58(4):890-901. doi:10.32615/ps.2020.048
13. Liu Y, Tikunov Y, Schouten RE, Marcelis LFM, Visser RGF, Bovy A. Anthocyanin Biosynthesis and Degradation Mechanisms in Solanaceous Vegetables: A Review. *Front Chem*. 2018;6(MAR). doi:10.3389/fchem.2018.00052
14. Naing AH, Kim CK. Abiotic stress-induced anthocyanins in plants: Their role in tolerance to abiotic stresses. *Physiol Plant*. 2021;172(3):1711-1723. doi:10.1111/ppl.13373
15. Steyn WJ, Wand SJE, Holcroft DM, Jacobs G. Anthocyanins in vegetative tissues: a proposed unified function in photoprotection. *New Phytologist*. 2002;155(3):349-361. doi:10.1046/j.1469-8137.2002.00482.x
16. Gould KS. Nature's Swiss Army Knife: The Diverse Protective Roles of Anthocyanins in Leaves. *J Biomed Biotechnol*. 2004;2004(5):314-320. doi:10.1155/S1110724304406147
17. Zheng XT, Yu ZC, Tang JW, et al. The major photoprotective role of anthocyanins in leaves of *Arabidopsis thaliana* under long-term high light treatment: antioxidant or light attenuator? *Photosynth Res*. 2021;149(1-2):25-40. doi:10.1007/s11120-020-00761-8
18. Ort DR, Yocum CF, Heichel IF, eds. *Oxygenic Photosynthesis: The Light Reactions*. Springer Netherlands; 1996. doi:10.1007/0-306-48127-8
19. Ramaraj R, Kaneko M. Metal Complex in Polymer Membrane as a Model for Photosynthetic Oxygen Evolving Center. In: *Synthesis and Photosynthesis*. Advances in Polymer Science. Springer; 1995:217-220. doi:10.1007/3-540-58908-2
20. Najafpour M, ed. *Applied Photosynthesis*. InTechOpen; 2012. doi:10.5772/2444
21. Senge M, Ryan A, Letchford K, MacGowan S, Mielke T. Chlorophylls, Symmetry, Chirality, and Photosynthesis. *Symmetry (Basel)*. 2014;6(3):781-843. doi:10.3390/sym6030781
22. Gross J. *Pigments in Vegetables*. Springer US; 1991. doi:10.1007/978-1-4615-2033-7
23. Queiroz MI, Fernandes AS, Deprá MC, Jacob-Lopes E, Zepka LQ. Introductory Chapter: Chlorophyll Molecules and Their Technological Relevance. In: Jacob-Lopes E, Zepka LQ, Queiroz MI, eds. *Chlorophyll*. InTechOpen; 2017:1-5. doi:10.5772/67953
24. Guidi L, Tattini M, Landi M. How Does Chloroplast Protect Chlorophyll Against Excessive Light? In: Jacob-Lopes E, Zepka LQ, Queiroz MI, eds. *Chlorophyll*. InTechOpen; 2017:21-36. doi:http://dx.doi.org/10.5772/67887
25. Smith A, Witty M. *Heme, Chlorophyll, and Bilins*. (Smith AG, Witty M, eds.). Humana Press; 2001. doi:10.1385/1592592430
26. Koczorowski T, Szczolko W, Goslinski T. Physicochemical Properties and Catalytic Applications of Iron Porphyrins and Phthalocyanines. In: *Recent Progress in Organometallic Chemistry*. InTechOpen; 2017:101-121. doi:10.5772/68071

27. Janiszewska-Turak E, Pisarska A, Królczyk JB. Natural food pigments application in food products. *Nauka Przyr Tech.* 2016;10(4):#51. doi:10.17306/J.NPT.2016.4.51
28. Scotter MJ, Castle L, Roberts D. Method development and HPLC analysis of retail foods and beverages for copper chlorophyll (E141[i]) and chlorophyllin (E141[iii]) food colouring materials. *Food Addit Contam.* 2005;22(12):1163-1175. doi:10.1080/02652030500306885
29. Humphrey AM. Chlorophyll as a color and functional ingredient. *J Food Sci.* 2004;69(5). doi:10.1111/j.1365-2621.2004.tb10710.x
30. Mortensen A, Geppel A. HPLC–MS analysis of the green food colorant sodium copper chlorophyllin. *Innov Food Sci Emerg Technol.* 2007;8(3):419-425. doi:10.1016/j.ifset.2007.03.018
31. Perez-Galvez A, Viera I, Roca M. Chemistry in the Bioactivity of Chlorophylls: An Overview. *Curr Med Chem.* 2018;24(40):4515-4536. doi:10.2174/0929867324666170714102619
32. Tumolo T, Lanfer-Marquez UM. Copper chlorophyllin: A food colorant with bioactive properties? *Food Res Int.* 2012;46(2):451-459. doi:10.1016/j.foodres.2011.10.031
33. Silva MM, Reboredo FH, Lidon FC. Food Colour Additives: A Synoptical Overview on Their Chemical Properties, Applications in Food Products, and Health Side Effects. *Foods.* 2022;11(3):379. doi:10.3390/foods11030379
34. Copper Chlorophyllin. Accessed May 4, 2022. https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/substance/copperchlorophyllin7241511006341?gclid=Cj0KCQjwma6TBhDIARIsAOKuANylq1pb-ABd27m4c-KBMOsOWBAT7qDvOUzJ4rNXaiOVGZfAb3InWQ4aAvXJEALw_wcB
35. Pucci C, Martinelli C, Degl'Innocenti A, Desii A, de Pasquale D, Ciofani G. Light-Activated Biomedical Applications of Chlorophyll Derivatives. *Macromol Biosci.* 2021;21(9):2100181. doi:10.1002/mabi.202100181
36. Sirohiwal A, Berraud-Pache R, Neese F, Izsák R, Pantazis DA. Accurate Computation of the Absorption Spectrum of Chlorophyll a with Pair Natural Orbital Coupled Cluster Methods. *J Phys Chem B.* 2020;124(40):8761-8771. doi:10.1021/acs.jpcc.0c05761
37. Giovannetti R. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. In: Uddin J, ed. *Macro To Nano Spectroscopy.* InTechOpen; 2012:87-108. doi:10.5772/38797
38. Graczyk A, Zurek J, Paterson M. On the linear and non-linear electronic spectroscopy of chlorophylls: a computational study. *Photochem Photobiol Sci.* 2014;13(1):103-111. doi:10.1039/c3pp50262g
39. Buscemi G, Vona D, Trotta M, Milano F, Farinola GM. Chlorophylls as Molecular Semiconductors: Introduction and State of Art. *Adv Mater Technol.* 2022;7(2):2100245. doi:10.1002/admt.202100245
40. Gruber E, Kjær C, Nielsen SB, Andersen LH. Intrinsic Photophysics of Light-harvesting Charge-tagged Chlorophyll a and b Pigments. *Chem Eur J.* 2019;25(39):9153-9158. doi:10.1002/chem.201901786
41. Janik-Zabrotowicz E, Arczewska M, Prochniewicz P, Swietlicka I, Terpilowski K. Stability of Chlorophyll a Monomer Incorporated into Cremophor EL Nano-Micelles under Dark and Moderate Light Conditions. *Molecules.* 2020;25(21):5059. doi:10.3390/molecules25215059
42. Kosumi D, Nishiguchi T, Amao Y, Cogdell RJ, Hashimoto H. Singlet and triplet excited states dynamics of photosynthetic pigment chlorophyll a investigated by sub-nanosecond pump-probe spectroscopy. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2018;358:374-378. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.09.046
43. Ke B. Photosynthesis: An Overview. In: Govindjee, ed. *Photosynthesis: Photobiochemistry and Photobiophysics.* Kluwer Academic Publishers; 2003:8-13.
44. Milenković SM, Zvezdanović JB, Anđelković TD, Marković DZ. The identification of chlorophyll and its derivatives in the pigment mixtures: HPLC-chromatography, visible and mass spectroscopy studies. *Adv Technol.* 2012;1(1):16-24. <http://alfa.tf.ni.ac.rs/casopis/sveska1/c2.pdf>
45. Clementson LA, Wojtasiewicz B. Dataset on the absorption characteristics of extracted phytoplankton pigments. *Data Brief.* 2019;24(March):103875. doi:10.1016/j.dib.2019.103875
46. Calogero G, Citro I, Crupi C, Di Marco G. Absorption spectra and photovoltaic characterization of chlorophyllins as sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2014;132:477-484. doi:10.1016/j.saa.2014.04.196
47. Boussaad S, Tazi A, Leblanc RM. Chlorophyll a dimer: A possible primary electron donor for the photosystem II. *Proc Natl Acad Sci USA.* 1997;94(8):3504-3506. doi:10.1073/pnas.94.8.3504
48. Tarasevich MR, German ED, Borover GYu. Kinetics of the outer-sphere electrochemical reduction of chlorophyll adsorbed on a metal electrode reorganization of the solvent. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem.* 1986;204(1-2):69-78. doi:10.1016/0022-0728(86)80508-3
49. Wang Y, Chen L, Compton RG. Selective voltammetric detection of chlorophylls using a semi-circular potential wave. *Food Chem.* 2020;323:126844. doi:10.1016/j.foodchem.2020.126844

50. Tadini Buoninsegni F, Becucci L, Moncelli MR, Guidelli R, Agostiano A, Cosma P. Electrochemical and photoelectrochemical behavior of chlorophyll a films adsorbed on mercury. *J Electroanal Chem.* 2003;550-551:229-240. doi:10.1016/S0022-0728(02)01433-X
51. Szabó T, Magyar M, Hajdu K, et al. Structural and Functional Hierarchy in Photosynthetic Energy Conversion-from Molecules to Nanostructures. *Nanoscale Res Lett.* 2015;10(10):458. doi:10.1186/s11671-015-1173-z
52. Ishikita H, Loll B, Biesiadka J, Saenger W, Knapp EW. Redox potentials of chlorophylls in the photosystem II reaction center. *Biochemistry.* 2005;44(10):4118-4124. doi:10.1021/bi047922p
53. Kuroiwa Y, Kato Y, Watanabe T. Negative shift of chlorophyll a oxidation potential by aggregation in acetonitrile/ionic liquid mixed solvents. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2009;202(2-3):191-195. doi:10.1016/j.jphotochem.2008.12.006
54. Saji T, Bard AJ. Electrogenenerated Chemiluminescence. 29. The Electrochemistry and Chemiluminescence of Chlorophyll a in N,N-Dimethylformamide Solutions. *J Am Chem Soc.* 1977;99(7):2235-2240. doi:10.1021/ja00449a034
55. Kobayashi M, Ohashi S, Iwamoto K, Shiraiwa Y, Kato Y, Watanabe T. Redox potential of chlorophyll d in vitro. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics.* 2007;1767(6):596-602. doi:10.1016/j.bbabi.2007.02.015
56. Wasielewski MR, Smith RL, Kostka AG. Electrochemical Production of Chlorophyll a and Pheophytin a Excited States. *J Am Chem Soc.* 1980;102(23):6923-6928. doi:10.1021/ja00543a004
57. Bevilacqua AC, Köhler MH, Iglesias BA, Piquini PC. Photophysical and photocatalytic properties of corophyll and chlorophyll. *Comput Mater Sci.* 2019;158:228-234. doi:10.1016/j.commatsci.2018.11.031
58. Kobayashi M, Akutsu S, Fujinuma D, et al. Physicochemical Properties of Chlorophylls in Oxygenic Photosynthesis - Succession of Co-Factors from Anoxygenic to Oxygenic Photosynthesis. In: Dubinsky Z, ed. *Photosynthesis.* IntechOpen; 2013:47-90. doi:10.5772/55460
59. Zia-Ul-Haq M. Historical and Introductory Aspects of Carotenoids. In: Zia-Ul-Haq M, Dewanjee S, Riaz M, eds. *Carotenoids: Structure and Function in the Human Body.* Springer; 2021:1-42. doi:10.1007/978-3-030-46459-2
60. Maoka T. Carotenoids as natural functional pigments. *J Nat Med.* 2020;74(1):1-16. doi:10.1007/s11418-019-01364-x
61. Fernandes AS, Nascimento TC do, Jacob-Lopes E, Rosso VV de, Zepka LQ. Introductory Chapter: Carotenoids - A Brief Overview on Its Structure, Biosynthesis, Synthesis, and Applications. In: Queiroz Zepka L, Jacob-Lopes E, Vera De Rosso V, eds. *Progress in Carotenoid Research.* IntechOpen; 2018:137-144. doi:10.5772/intechopen.79542
62. Britton G. Carotenoid research: History and new perspectives for chemistry in biological systems. *Biochim Biophys Acta Mol Cell Biol Lipids.* 2020;1865(11):158699. doi:10.1016/j.bbalip.2020.158699
63. Young A, Britton G. *Carotenoids in Photosynthesis.* (Young AJ, Britton G, eds.). Springer Netherlands; 1993. doi:10.1007/978-94-011-2124-8
64. Frank HA, Young AJ, Britton G, Cogdell RJ. *The Photochemistry of Carotenoids.* Vol 8. (Frank HA, Young AJ, Britton G, Cogdell RJ, eds.). Springer Netherlands; 1999. doi:10.1007/0-306-48209-6
65. Rodriguez-Amaya DB. *Food Carotenoids.* John Wiley & Sons, Ltd; 2015. doi:10.1002/9781118864364
66. Frank HA, Christensen RL. Excited Electronic States, Photochemistry and Photophysics of Carotenoids. In: Britton G, Liaaen-Jensen S, Pfander H, eds. *Carotenoids Vol. 4: Natural Functions.* Birkhäuser; 2008:167-188.
67. Stange C, ed. *Carotenoids in Nature.* Springer; 2016. doi:10.1007/978-3-319-39126-7
68. Polívka T. Effects of Self-Assembled Aggregation on Excited States. In: Landrum JT, ed. *Carotenoids.* CRC Press; 2009:89-91, 137-141. doi:10.1201/9781420052312
69. Young AJ, Frank HA. Energy transfer reactions involving carotenoids: quenching of chlorophyll fluorescence. *J Photochem Photobiol B.* 1996;36(1):3-15. doi:10.1016/S1011-1344(96)07397-6
70. Zigmantas D, Hiller RG, Sundstrom V, Polivka T. Carotenoid to chlorophyll energy transfer in the peridinin-chlorophyll-a-protein complex involves an intramolecular charge transfer state. *Proc Natl Acad Sci.* 2002;99(26):16760-16765. doi:10.1073/pnas.262537599
71. Krinsky NI, Mayne ST, Sies H, eds. *Carotenoids in Health and Disease.* Marcel Dekker, Inc.; 2004.
72. Preedy VR, ed. *Vitamin A and Carotenoids.* The Royal Society of Chemistry; 2012. doi:10.1039/9781849735506-FP001
73. Bernhard K. Chromatography: Part II Column Chromatography. In: Britton G, Liaaen-Jensen S, Pfander H, eds. *Carotenoids, Volume 1A: Isolation and Analysis.* Birkhäuser; 1995:117-208.
74. Britton G, Liaaen-Jensen S, Pfander H, eds. Section I. In: *Carotenoids.* Birkhäuser; 2004:17-33. doi:10.1007/978-3-0348-7836-4
75. Pazhanivel T, Nataraj D, Devarajan VP, Senthil K, Seol M, Yong K. Hot electron extraction from CdTe quantum dots via beta carotene molecular energy levels. *Appl Phys Lett.* 2012;100(26):261110. doi:10.1063/1.4730623
76. Ehrenfreund E, Moses D, Heeger AJ, Cornil J, Brédas JL. Doped β -carotene films: spinless charge storage stabilized by structural relaxation. *Chem Phys Lett.* 1992;196(1-2):84-90. doi:10.1016/0009-2614(92)85933-2
77. Wei-Long L, De-Min W, Zhi-Ren Z, Ai-Hua L, Wen-Hui S. Solvent effects on the S₀ \rightarrow S₂ absorption spectra of β -carotene. *Chin Phys B.* 2010;19(1):013102. doi:10.1088/1674-1056/19/1/013102

78. Kleinová M, Hewitt M, Brezová V, Madden JC, Cronin MTD, Valko M. Antioxidant properties of carotenoids: QSAR prediction of their redox potentials. *Gen Physiol Biophys*. 2007;26(2):97-103.
79. Liu D, Gao Y, Kispert LD. Electrochemical properties of natural carotenoids. *J Electroanal Chem*. 2000;488(2):140-150. doi:10.1016/S0022-0728(00)00205-9
80. Niedzwiedzki D, Rusling JF, Frank HA. Voltammetric redox potentials of carotenoids associated with the xanthophyll cycle in photosynthesis. *Chem Phys Lett*. 2005;415(4-6):308-312. doi:10.1016/j.cplett.2005.09.010
81. Jeevarajan JA, Kispert LD. Electrochemical oxidation of carotenoids containing donor/acceptor substituents. *J Electroanal Chem*. 1996;411(1-2):57-66. doi:10.1016/0022-0728(96)04572-X
82. Mairanovskii VG, Engovatov AA, Ioffe NT, Samokhvalov GI. Electron donor-acceptor properties of the carotenoids I. The electrochemical behavior of the carotenes. *Pharm Chem J*. 1976;10(9):1238-1246. doi:10.1007/BF01156284
83. Masek A, Chrzescijanska E, Diakowska K, Zaborski M. Application of β -carotene, a natural flavonoid dye, to polymeric materials as a natural antioxidant and determination of its characteristics using cyclic voltammetry and FTIR spectroscopy. *Int J Electrochem Sci*. 2015;10(4):3372-3386.
84. Čížmek L, Komorsky-Lovrić Š. Study of Electrochemical Behaviour of Carotenoids in Aqueous Media. *Electroanalysis*. 2019;31(1):83-90. doi:10.1002/elan.201800531
85. Gao Y, Ligia Focsan A, Kispert LD. Antioxidant activity in supramolecular carotenoid complexes favored by nonpolar environment and disfavored by hydrogen bonding. *Antioxidants*. 2020;9(7):1-21. doi:10.3390/antiox9070625
86. Deng Y, Gao G, He Z, Kispert LD. Effects of polyene chain length and acceptor substituents on the stability of carotenoid radical cations. *J Phys Chem B*. 2000;104(23):5651-5656. doi:10.1021/jp994436g
87. Hapiot P, Kispert LD, Konovalov V V., Savéant JM. Single two-electron transfers vs successive one-electron transfers in polyconjugated systems illustrated by the electrochemical oxidation and reduction of carotenoids. *J Am Chem Soc*. 2001;123(27):6669-6677. doi:10.1021/ja0106063
88. Houghton A, Appelhagen I, Martin C. Natural Blues: Structure Meets Function in Anthocyanins. *Plants*. 2021;10(4):726. doi:10.3390/plants10040726
89. Amogne NY, Ayele DW, Tsigie YA. Recent advances in anthocyanin dyes extracted from plants for dye sensitized solar cell. *Mater Renew Sustain Energy*. 2020;9(4):23. doi:10.1007/s40243-020-00183-5
90. Kumar KA, Kunjappan S. Anthocyanin-a Review on Health Benefits. *Zeichen*. 2021;7(3):202-218.
91. Alvarez-Suarez JM, Cuadrado C, Redondo IB, Giampieri F, González-Paramás AM, Santos-Buelga C. Novel approaches in anthocyanin research - Plant fortification and bioavailability issues. *Trends Food Sci Technol*. Published online 2021. doi:10.1016/j.tifs.2021.01.049
92. Qi Q, Chu M, Yu X, et al. Anthocyanins and Proanthocyanidins: Chemical Structures, Food Sources, Bioactivities, and Product Development. *Food Rev Int*. 2022;00(00):1-29. doi:10.1080/87559129.2022.2029479
93. Sang-aroon W, Tontapha S, Amornkitbamrung V. Photovoltaic Performance of Natural Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. In: Soroush M, Lau KKS, eds. *Dye-Sensitized Solar Cells*. Elsevier; 2019:203-229. doi:10.1016/B978-0-12-814541-8.00006-9
94. Li J, Wang B, He Y, et al. A review of the interaction between anthocyanins and proteins. *Food Sci Technol Int*. 2021;27(5):470-482. doi:10.1177/1082013220962613
95. Mannino G, Gentile C, Ertani A, Serio G, Berteà CM. Anthocyanins: Biosynthesis, distribution, ecological role, and use of biostimulants to increase their content in plant foods—a review. *Agriculture (Switzerland)*. 2021;11(3):1-25. doi:10.3390/agriculture11030212
96. Oliveira Filho JG de, Braga ARC, Oliveira BR de, et al. The potential of anthocyanins in smart, active, and bioactive eco-friendly polymer-based films: A review. *Food Res Int*. 2021;142:110202. doi:10.1016/j.foodres.2021.110202
97. Alam MA, Islam P, Subhan N, et al. Potential health benefits of anthocyanins in oxidative stress related disorders. *Phytochem Rev*. 2021;20(4):705-749. doi:10.1007/s11101-021-09757-1
98. Roy S, Rhim JW. Anthocyanin food colorant and its application in pH-responsive color change indicator films. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2021;61(14):2297-2325. doi:10.1080/10408398.2020.1776211
99. Arif Rakhman K, Khadijah K, Abdjan MI, Kumendong N, Puspitasari SD. Modeling of Anthocyanin Derivatives as Anti UV Agents. *J Turk Chem Soc Sect A: Chem*. 2018;5(3):1287-1294. doi:10.18596/jotcsa.452558
100. Rusishvili M, Grisanti L, Laporte S, et al. Unraveling the molecular mechanisms of color expression in anthocyanins. *Phys Chem Chem Phys*. 2019;21(17):8757-8766. doi:10.1039/c9cp00747d
101. Marcano E. DFT study of anthocyanidin and anthocyanin pigments for Dye-Sensitized Solar Cells: Electron injecting from the excited states and adsorption onto TiO₂ (anatase) surface. *Phys Sci Rev*. 2019;2(6):1-9. doi:10.1515/psr-2017-0008
102. Rustioni L, Di Meo F, Guillaume M, Failla O, Trouillas P. Tuning color variation in grape anthocyanins at the molecular scale. *Food Chem*. 2013;141(4):4349-4357. doi:10.1016/j.foodchem.2013.07.006

103. Dangles O, Fenger JA. The Chemical Reactivity of Anthocyanins and Its Consequences in Food Science and Nutrition. *Molecules*. 2018;23(8):1970. doi:10.3390/molecules23081970
104. El Kouari Y, Migalska-Zalas A, Arof AK, Sahraoui B. Computations of absorption spectra and nonlinear optical properties of molecules based on anthocyanidin structure. *Opt Quantum Electron*. 2015;47(5):1091-1099. doi:10.1007/s11082-014-9965-4
105. Qin C, Li Y, Niu W, Ding Y, Zhang R, Shang X. Analysis and characterisation of anthocyanins in mulberry fruit. *Czech J Food Sci*. 2010;28(No. 2):117-126. doi:10.17221/228/2008-CJFS
106. Iosub I, Kajzar F, Makowska-Janusik M, Meghea A, Tane A, Rau I. Electronic structure and optical properties of some anthocyanins extracted from grapes. *Opt Mater (Amst)*. 2012;34(10):1644-1650. doi:10.1016/j.optmat.2012.03.020
107. Taghavi T, Patel H, Akande OE, Galam DCA. Total Anthocyanin Content of Strawberry and the Profile Changes by Extraction Methods and Sample Processing. *Foods*. 2022;11(8). doi:10.3390/foods11081072
108. Alejo-Armijo A, Basilio N, Freitas AA, et al. Ground and excited state properties of furanoflavylum derivatives. *Phys Chem Chem Phys*. 2019;21(38):21651-21662. doi:10.1039/c9cp04917g
109. Moreira PF, Giestas L, Yihwa C, et al. Ground- and excited-state proton transfer in anthocyanins: From weak acids to superphotoacids. *J Phys Chem A*. 2003;107(21):4203-4210. doi:10.1021/jp027260i
110. Da Silva PF, Lima JC, Quina FH, Maçanita AL. Excited-state electron transfer in anthocyanins and related flavylum salts. *J Phys Chem A*. 2004;108(46):10133-10140. doi:10.1021/jp047300d
111. de Lima AA, Sussuchi EM, de Giovani WF. Electrochemical and antioxidant properties of anthocyanins and anthocyanidins. *Croatica Chemica Acta*. 2007;80(1):29-34.
112. Gil ES, Couto RO. Flavonoid electrochemistry: a review on the electroanalytical applications. *Rev Bras Farmacogn*. 2013;23(3):542-558. doi:10.1590/S0102-695X2013005000031
113. Khady N, Cheikhou K, Nicolas A, Mady C, Codou Mar D. Characterisation of Electrochemical Parameters for the Stabilisation of Anthocyanins from Hibiscus Sabdarrifa L. *Am J Food Technol*. 2021;9(4):125-133. doi:10.12691/ajfst-9-4-3
114. Yang L. Electrochemical Studies of Polyphenols, Anthocyanins, and Flavonoids Extracted from Blueberry Fruit. *Int J Electrochem Sci*. 2022;17:ArticleID:22038. doi:10.20964/2022.03.14
115. Aguirre MJ, Chen YY, Isaacs M, Matsuhira B, Mendoza L, Torres S. Electrochemical behaviour and antioxidant capacity of anthocyanins from Chilean red wine, grape and raspberry. *Food Chem*. 2010;121(1):44-48. doi:10.1016/j.foodchem.2009.11.088
116. Janeiro P, Brett AMO. Redox behavior of anthocyanins present in *Vitis vinifera* L. *Electroanalysis*. 2007;19(17):1779-1786. doi:10.1002/elan.200703941
117. Iosub I, Kajzar F, Meghea A, Mircea ML, Geana I, Rau I. Spectro-Electrochemical Properties of Pelargonidin-3-O-Glucoside. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2014;603(1):136-145. doi:10.1080/15421406.2014.968077
118. Khayyat SA, Selvin R, Roselin LS. Recent Progress in Semiconductor Photocatalysis for Organic Fine Chemical Synthesis. In: Najafpour MM, ed. *Applied Photosynthesis - New Progress*. IntechOpen; 2016:148-160. doi:10.5772/62220
119. Zhang T, Tremblay PL. Hybrid photosynthesis-powering biocatalysts with solar energy captured by inorganic devices. *Biotechnol Biofuels*. 2017;10(1):249. doi:10.1186/s13068-017-0943-5
120. Singh A, Mukherjee T. Application of carotenoids in sustainable energy and green electronics. *Mater Adv*. 2022;3(3):1341-1358. doi:10.1039/d1ma01070k
121. Ennaceri H, Abel B. Conversion of carbon dioxide into storable solar fuels using solar energy. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*. 2019;291(1):012038. doi:10.1088/1755-1315/291/1/012038
122. He J, Janáky C. Recent Advances in Solar-Driven Carbon Dioxide Conversion: Expectations versus Reality. *ACS Energy Lett*. 2020;5(6):1996-2014. doi:10.1021/acsenerylett.0c00645
123. Roy K, Ghosh D, Sarkar K, Devi P, Kumar P. Chlorophyll(a)/Carbon Quantum Dot Bio-Nanocomposite Activated Nano-Structured Silicon as an Efficient Photocathode for Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2020;12(33):37218-37226. doi:10.1021/acsmi.0c10279
124. Agarwal P, Bora DK. The Photoelectrochemical Response of a β -Carotene Coated Hematite Nanoarchitecture Biophotoelectrode with Cauliflower and Nano Octahedron Types Morphologies. *J Electrochem Soc*. 2019;166(12):H541-H548. doi:10.1149/2.0961912jes
125. Li J, Feng X, Fei J, Cai P, Huang J, Li J. Integrating photosystem II into a porous TiO₂ nanotube network toward highly efficient photo-bioelectrochemical cells. *J Mater Chem A Mater*. 2016;4(31):12197-12204. doi:10.1039/C6TA04964H
126. Feng Y, Cheng H, Han J, et al. Chlorophyll sensitized BiVO₄ as photoanode for solar water splitting and CO₂ conversion. *Chin Chem Lett*. 2017;28(12):2254-2258. doi:10.1016/j.ccl.2017.10.025
127. Shiyani T, Mahapatra SK, Bogle KA, Banerjee I. Biohybrid electrodes for photoelectrochemical solar energy conversion. *J Renew Sustain Energy*. 2020;12(4):044701. doi:10.1063/5.0015139

128. Lv Z, Meng L, Cao F, Li L. Wrapping BiVO₄ with chlorophyll for greatly improved photoelectrochemical performance and stability. *Sci China Mater.* 2022;(February):1-10. doi:10.1007/s40843-021-1948-2
129. Prasad M, Sharma V, Mayabadi A, et al. Chlorophyll-a/ZnO Nanorod Based Hybrid Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Splitting of Water. *ChemistrySelect.* 2017;2(5):1911-1916. doi:10.1002/slct.201601814
130. Voloshin RA, Rodionova M V., Zharmukhamedov SK, Hou HJM, Shen JR, Allakhverdiev SI. Components of Natural Photosynthetic Apparatus in Solar Cells. In: Najafpour MM, ed. *Applied Photosynthesis - New Progress.* IntechOpen; 2016:177. doi:10.5772/62238
131. Arof AK, Ping TL. Chlorophyll as Photosensitizer in Dye-Sensitized Solar Cells. In: *Chlorophyll.* InTechOpen; 2017:105-121. doi:10.5772/67955
132. Maddah HA, Berry V, Behura SK. Biomolecular photosensitizers for dye-sensitized solar cells: Recent developments and critical insights. *Renew Sust Energ Rev.* 2020;121:109678. doi:10.1016/j.rser.2019.109678
133. Wang D, Wei W, Hu YH. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Compositing Food Dyes. *Ind Eng Chem Res.* 2020;59(22):10457-10463. doi:10.1021/acs.iecr.0c00612
134. Patni N, G. Pillai S, Sharma P. Effect of using betalain, anthocyanin and chlorophyll dyes together as a sensitizer on enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cell. *Int J Energy Res.* 2020;44(13):10846-10859. doi:10.1002/er.5752
135. Djibrilla M, Sanda A, Badu M, Awudza JAM, Boadi N. Development of TiO₂-based dye-sensitized solar cells using natural dyes extracted from some plant-based materials Nanocrystal Synthesis View project Dye-sensitized solar cells View project. *Chem Int.* 2021;7(1):9-20. doi:10.5281/zenodo.4018012
136. Munusami V, Arutselvan K, Vadivel S. Dye-sensitized solar cells (DSSCs) as a potential photovoltaic technology based on La₂MoO₆/bio-carbon hybrid composite photoanodes with ~12.5% efficiency. *Surf Interfaces.* 2021;22:100844. doi:10.1016/j.surfin.2020.100844
137. Srihari Naidu R, Swaminathan G. Fabrication and characterization of dye sensitized solar cell with ZnO nanoflowers as photoelectrode. *Mater Today Proc.* 2020;42:637-641. doi:10.1016/j.matpr.2020.11.048
138. Zhou H, Wu L, Gao Y, Ma T. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2011;219(2-3):188-194. doi:10.1016/j.jphotochem.2011.02.008
139. Chawla P, Tripathi M. Novel improvements in the sensitizers of dye-sensitized solar cells for enhancement in efficiency-a review. *Int J Energy Res.* 2015;39:1579-1596. doi:10.1002/er.3366
140. Siddick SZ, Lai CW, Juan JC. An investigation of the dye-sensitized solar cell performance using graphene-titania (TrGO) photoanode with conventional dye and natural green chlorophyll dye. *Mater Sci Semicond Process.* 2018;74:267-276. doi:10.1016/j.mssp.2017.10.046
141. San Esteban ACM, Enriquez EP. Graphene-anthocyanin mixture as photosensitizer for dye-sensitized solar cell. *Solar Energy.* 2013;98(PC):392-399. doi:10.1016/j.solener.2013.09.036
142. Ramamoorthy R, Radha N, Maheswari G, Anandan S, Manoharan S, Victor Williams R. Betalain and anthocyanin dye-sensitized solar cells. *J Appl Electrochem.* 2016;46(9):929-941. doi:10.1007/s10800-016-0974-9
143. Kim JH, Kim DH, So JH, Koo HJ. Toward Eco-Friendly Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Natural Dyes and Aqueous Electrolytes. *Energies (Basel).* 2021;15(1):219. doi:10.3390/en15010219
144. Duan S, Zhou Q, Li A, Wang XF, Sasaki S ichi, Tamiaki H. Semisynthetic Chlorophyll Derivatives Toward Solar Energy Applications. *Solar RRL.* 2020;4(6). doi:10.1002/solr.202000162
145. Pina F. Chemical Applications of Anthocyanins and Related Compounds. A Source of Bioinspiration. *J Agric Food Chem.* 2014;62(29):6885-6897. doi:10.1021/jf404869m
146. Subodro R, Kristiawan B, Ramelan AH, et al. Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) reengineering using TiO₂ with natural dye (anthocyanin). In: *AIP Conf Proc.* Vol 1788. ; 2017:030104. doi:10.1063/1.4968357
147. Ammar AM, Mohamed HSH, Yousef MMK, Abdel-Hafez GM, Hassanien AS, Khalil ASG. Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) Based on Extracted Natural Dyes. *J Nanomater.* 2019;2019:1-10. doi:10.1155/2019/1867271
148. Castillo-Robles JA, Rocha-Rangel E, Ramírez-de-León JA, Caballero-Rico FC, Armendáriz-Mireles EN. Advances on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) Nanostructures and Natural Colorants: A Review. *J Compos Sci.* 2021;5(11):288. doi:10.3390/jcs5110288
149. N. P, R. B, Kristoffersen AS, et al. Enhanced photostability of anthocyanin dye for increased efficiency in natural dye sensitized solar cells. *Optik (Stuttg).* 2021;227:166053. doi:10.1016/j.ijleo.2020.166053
150. Kim JH, Park SY, Lim DH, Lim SY, Choi J, Koo HJ. Eco-Friendly Dye-Sensitized Solar Cells Based on Water-Electrolytes and Chlorophyll. *Materials.* 2021;14(9):2150. doi:10.3390/ma14092150
151. Chang H, Wu HM, Chen TL, Huang KD, Jwo CS, Lo YJ. Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from spinach and ipomoea. *J Alloys Compd.* 2010;495(2):606-610. doi:10.1016/j.jallcom.2009.10.057
152. Pote FI, Supriyanto A, Nurosyid F, Diyanahesa NE, Ramelan AH. Performance of DSSC transparent based on hybrid Dn-F015 with spinach chlorophyll dye. In: *AIP Conf Proc.* Vol 2202. ; 2019:020012. doi:10.1063/1.5141625

153. Cari C, Khairuddin, Septiawan TY, Suciarmoko PM, Kurniawan D, Supriyanto A. The preparation of natural dye for dye-sensitized solar cell (DSSC). In: *AIP Conference Proceedings*. Vol 2014. ; 2018:020106. doi:10.1063/1.5054510
154. Puspitasari N, Rabi'atul Adawiyah S, Noer Fajar M, et al. Enhancement of Dye Sensitized Solar Cell Efficiency Using Chlorophyll as Dye Sensitizer by Adding The SnO₂ Material to TiO₂. *J Phys Conf Ser*. 2020;1445(1):012024. doi:10.1088/1742-6596/1445/1/012024
155. Dawood AmirF, Humadi SAJ, Ali NB. Dye Sensitized Solar Cells by Using Natural Dyes Anthocyanin Dye Extracted from Red Cabbage and Chlorophyll Dye Extracted from Palm Leaf as Photosensitizer. *Diyala J Pure Sci*. 2018;14(2):45-52. doi:10.24237/djps.1402.371C
156. Ridwan MA, Noor E, Rusli MS, Akhiruddin. Fabrication of dye-sensitized solar cell using chlorophylls pigment from sargassum. In: *IOP Conf Ser: Earth Environ Sci*. Vol 144. ; 2018:012039. doi:10.1088/1755-1315/144/1/012039
157. Orona-Navar A, Aguilar-Hernández I, López-Luke T, Pacheco A, Ornelas-Soto N. Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) by Using a Natural Pigment from Microalgae. *Int J Chem Eng Appl*. 2020;11(1):14-17. doi:10.18178/ijcea.2020.11.1.772
158. Abbaspour Aghdam F, Janfaza S. Dye-sensitized solar cells using microalgal chlorophyll. In: *8th IChEC*. ; 2014:24-27.
159. Panda BB, Mahapatra PK, Ghosh MK. Application of Chlorophyll as Sensitizer for ZnS Photoanode in a Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). *J Electron Mater*. 2018;47(7):3657-3665. doi:10.1007/s11664-018-6215-8
160. Joseph S, Paul Winston AJP, Muthupandi S, Shobha P, Margaret SM, Sagayaraj P. Performance of Natural Dye Extracted from Annatto, Black Plum, Turmeric, Red Spinach, and Cactus as Photosensitizers in TiO₂NP/TiNT Composites for Solar Cell Applications. Subramanian N, ed. *J Nanomater*. 2021;2021:1-12. doi:10.1155/2021/5540219
161. Pratiwi DD, Nurosyid F, Kusumandari, Supriyanto A, Suryana R. Effect of composition of chlorophyll and ruthenium dyes mixture (hybrid) on the dye-sensitized solar cell performance. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2018;333(1):012030. doi:10.1088/1757-899X/333/1/012030
162. Arifina Z, Soeparmana S, Widhiyanuriyawana D, Suyitnob ATS. Improving Stability of Chlorophyll as Natural Dye for Dye-Sensitized Solar Cells. *J Teknol*. 2018;80(1):27-33. <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/1/198>
163. Pote FI, Supriyanto A, Nurosyid F, Kurniawan D. Performance of natural chlorophyll *Amaranthus* and *Carica Papaya* dye on TiO₂ coating in the making of dye sensitized solar cell (DSSC) through the spin coating method. *J Phys: Theor Appl*. 2019;3(2):69. doi:10.20961/jphystheor-appl.v3i2.38292
164. Wuryanti S. The performance of solar cells using chlorophyll dye from *Syzygium paniculatum*. *Clean Energy*. 2021;5(3):433-440. doi:10.1093/ce/zkab022
165. Dhafina WA, Daud MZ, Salleh H. The sensitization effect of anthocyanin and chlorophyll dyes on optical and photovoltaic properties of zinc oxide based dye-sensitized solar cells. *Optik (Stuttg)*. 2020;207:163808. doi:10.1016/j.ijleo.2019.163808
166. Wang XF, Matsuda A, Koyama Y, et al. Effects of plant carotenoid spacers on the performance of a dye-sensitized solar cell using a chlorophyll derivative: Enhancement of photocurrent determined by one electron-oxidation potential of each carotenoid. *Chem Phys Lett*. 2006;423(4-6):470-475. doi:10.1016/j.cplett.2006.04.008
167. Ishak N, Salleh H, Rahman SA, et al. Application of Conjugated Chlorophyll from Natural Dye (*Imperata cylindrica*) to Apply in Hybrid DSSC as Third Generation Solar Energy. *Solid State Phenomena*. 2020;301:135-144. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.301.135
168. Shiyani T, Agrawal S, Banerjee I. Natural-dye-sensitized photoelectrochemical cells for solar energy conversion. *Nanomater Energy*. 2020;9(2):215-226. doi:10.1680/jnaen.19.00059
169. Chevrier M, Fattori A, Lasser L, et al. In Depth Analysis of Photovoltaic Performance of Chlorophyll Derivative-Based "All Solid-State" Dye-Sensitized Solar Cells. *Molecules*. 2020;25(1):198. doi:10.3390/molecules25010198
170. Cui Y, Zhao W, Ogasawara S, Wang XF, Tamiaki H. Fabrication and performance of all-solid-state dye-sensitized solar cells using synthetic carboxylated and pyridylated chlorophyll derivatives. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2018;353:625-630. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.08.029
171. Ekanayake P, Iskandar M, Tennakoon K, et al. Fabrication of Eco-friendly Dye Sensitized Solar Cells Using Pigments from *Melastoma malabathricum* L., a Native Plant in Borneo. *Ceylon J Sci*. 2012;16:65-70. http://www.pdn.ac.lk/research/journal/cjsps/pdf/paper_16_8.pdf
172. Munandar MR, Hakim ASR, Puspitadinda HA, Andiyani SP, Nurosyid F. The effect of mixing Chlorophyll-Antocyanin as a natural source dye on the efficiency of dye-sensitized solar cell (DSSC). *J Phys Conf Ser*. 2022;2190(1):012042. doi:10.1088/1742-6596/2190/1/012042
173. Sanjay P, Deepa K, Madhavan J, Senthil S. Performance of TiO₂ based dye-sensitized solar cells fabricated with dye extracted from leaves of *Peltophorum pterocarpum* and *Acalypha amentacea* as sensitizer. *Mater Lett*. 2018;219:158-162. doi:10.1016/j.matlet.2018.02.085
174. Diantoro M, Suprayogi T, Taufiq A, Fuad A, Mufti N. The Effect of PANI Fraction on Photo Anode Based on TiO₂-PANI /ITO DSSC with β -carotene as Dye Sensitizer on its Structure, Absorbance, and Efficiency. In: *Mater Today: Proc*. Vol 17. Elsevier Ltd.; 2019:1197-1209. doi:10.1016/j.matpr.2019.05.345

175. Nirwana Sari Halidun WO, Cahya Prima E, Yulianto B, Suyatman. Fabrication Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) Using β -Carotene Pigment Based Natural Dye. Setiadji BH, Han AL, Widodo A, Setiawan JD, Kurdi O, Hatmoko JUD, eds. *MATEC Web Conf.* 2018;159:02052. doi:10.1051/mateconf/201815902052
176. Suryana R, Khoiruddin, Supriyanto A. Beta-Carotene Dye of *Daucus Carota* as Sensitizer on Dye-Sensitized Solar Cell. *Mater Sci Forum.* 2013;737:15-19. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.737.15
177. Srivastava SK, Piwek P, Ayakar SR, Bonakdarpour A, Wilkinson DP, Yadav VG. A Biogenic Photovoltaic Material. *Small.* 2018;14(26):1-6. doi:10.1002/sml.201800729
178. Gómez-Ortiz NM, Vázquez-Maldonado IA, Pérez-Espadas AR, Mena-Rejón GJ, Azamar-Barrios JA, Oskam G. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2010;94(1):40-44. doi:10.1016/j.solmat.2009.05.013
179. Sebastian RR, Xavier TS, Athulya S, Aswathy JS. Comparison of Optical and Structural Characters of Different Nature Based Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Int J Innov Sci Res Technol.* 2017;2(10):572-575.
180. Supriyanto A, Nurosyid F, Ahliha AH. Carotenoid pigment as sensitizers for applications of dye-sensitized solar cell (DSSC). *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2018;432(1):012060. doi:10.1088/1757-899X/432/1/012060
181. Sathyajothi S, Jayavel R, Dhanemozhi AC. The Fabrication of Natural Dye Sensitized Solar Cell (Dssc) based on TiO₂ Using Henna And Beetroot Dye Extracts. In: *Mater Today: Proc.* Vol 4. Elsevier Ltd; 2017:668-676. doi:10.1016/j.matpr.2017.01.071
182. Al-Ba'hi SAM, Alaei I, Sopyan I. Natural photosensitizers for dye sensitized solar cells. *Int J Renew Energy Res.* 2013;3(1):138-143.
183. Ghann W, Kang H, Sheikh T, et al. Fabrication, Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell. *Sci Rep.* 2017;7(1):41470. doi:10.1038/srep41470
184. Garcia-Salinas MJ, Ariza MJ. Optimizing a Simple Natural Dye Production Method for Dye-Sensitized Solar Cells: Examples for Betalain (*Bougainvillea* and Beetroot Extracts) and Anthocyanin Dyes. *Appl Sci.* 2019;9(12):2515. doi:10.3390/app9122515
185. Güzel E, Arslan BS, Durmaz V, et al. Photovoltaic performance and photostability of anthocyanins, isoquinoline alkaloids and betalains as natural sensitizers for DSSCs. *Sol Energy.* 2018;173:34-41. doi:10.1016/j.solener.2018.07.048
186. Błaszczyk A, Joachimiak-Lechman K, Sady S, Tański T, Szindler M, Drygala A. Environmental performance of dye-sensitized solar cells based on natural dyes. *Sol Energy.* 2021;215:346-355. doi:10.1016/j.solener.2020.12.040
187. Maulana E, Rahmadwati R, Sari SN, Sabarudin A. Optical sensor based on dye-sensitized solar cell with tobacco chlorophyll. *TELKOMNIKA.* 2019;17(4):1907. doi:10.12928/telkomnika.v17i4.12613
188. Bogacz-Radowska L, Harasym J, Piwowar A. Commercialization aspects of carotenoids. In: *Carotenoids: Properties, Processing and Applications.* Elsevier Inc.; 2020:327-357. doi:10.1016/b978-0-12-817067-0.00010-5
189. Jaswir I, Noviendri D, Hasrini RF, Octavianti F. Carotenoids: Sources, medicinal properties and their application in food and nutraceutical industry. *J Med Plant Res.* 2011;5(33):7119-7131. doi:10.5897/JMPRx11.011
190. Cheng SH, Khoo HE, Kong KW, Prasad KN, Galanakis CM. Extraction of carotenoids and applications. In: *Carotenoids: Properties, Processing and Applications.* Elsevier Inc.; 2020:259-288. doi:10.1016/b978-0-12-817067-0.00008-7
191. Berman J, Zorrilla-López U, Farré G, et al. Nutritionally important carotenoids as consumer products. *Phytochem Rev.* 2015;14(5):727-743. doi:10.1007/s11101-014-9373-1
192. Carocho M, Morales P, Ferreira ICFR. Natural food additives: Quo vadis? *Trends Food Sci Technol.* 2015;45(2):284-295. doi:10.1016/j.tifs.2015.06.007
193. Martins N, Roriz CL, Morales P, Barros L, Ferreira ICFR. Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices. *Trends Food Sci Technol.* 2016;52:1-15. doi:10.1016/j.tifs.2016.03.009
194. Khoo HE, Azlan A, Tang ST, Lim SM. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food Nutr Res.* 2017;61(1):1361779. doi:10.1080/16546628.2017.1361779
195. Chandrasekhar J, Madhusudhan MC, Raghavarao KSMS. Extraction of anthocyanins from red cabbage and purification using adsorption. *Food and Bioprod Process.* 2012;90(4):615-623. doi:10.1016/j.fbp.2012.07.004
196. Cortez R, Luna-Vital DA, Margulis D, Gonzalez de Mejia E. Natural Pigments: Stabilization Methods of Anthocyanins for Food Applications. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2017;16(1):180-198. doi:10.1111/1541-4337.12244
197. Ghareaghajlou N, Hallaj-Nezhadi S, Ghasempour Z. Red cabbage anthocyanins: Stability, extraction, biological activities and applications in food systems. *Food Chem.* 2021;365:130482. doi:10.1016/j.foodchem.2021.130482
198. Abedi-Firoozjah R, Yousefi S, Heydari M, et al. Application of Red Cabbage Anthocyanins as pH-Sensitive Pigments in Smart Food Packaging and Sensors. *Polymers (Basel).* 2022;14(8):1629. doi:10.3390/polym14081629

199. Chen M, Yan T, Huang J, Zhou Y, Hu Y. Fabrication of halochromic smart films by immobilizing red cabbage anthocyanins into chitosan/oxidized-chitin nanocrystals composites for real-time hairtail and shrimp freshness monitoring. *Int J Biol Macromol*. 2021;179:90-100. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.02.170
200. Wu C, Li Y, Sun J, et al. Novel konjac glucomannan films with oxidized chitin nanocrystals immobilized red cabbage anthocyanins for intelligent food packaging. *Food Hydrocoll*. 2020;98:105245. doi:10.1016/j.foodhyd.2019.105245
201. Wiczkowski W, Szawara-Nowak D, Topolska J. Changes in the content and composition of anthocyanins in red cabbage and its antioxidant capacity during fermentation, storage and stewing. *Food Chem*. 2015;167:115-123. doi:10.1016/j.foodchem.2014.06.087
202. Food E, Authority S, Aguilar F, et al. Scientific Opinion on the re-evaluation of chlorophylls (E 140(i)) as food additives. *EFSA Journal*. 2015;13(5):1-51. doi:10.2903/j.efsa.2015.4089
203. Martins FCOL, Sentanin MA, De Souza D. Analytical methods in food additives determination: Compounds with functional applications. *Food Chem*. 2019;272:732-750. doi:10.1016/j.foodchem.2018.08.060
204. Schoefs B. Chlorophyll and carotenoid analysis in food products. Properties of the pigments and methods of analysis. *Trends Food Sci Technol*. 2002;13(11):361-371. doi:10.1016/S0924-2244(02)00182-6
205. Mishra VK, Bacheti RK, Husen A. Medicinal uses of chlorophyll: A critical overview. In: Le H, Salcedo E, eds. *Chlorophyll: Structure, Production and Medicinal Uses*. Nova Science Publishers, Inc.; 2011:177-196.
206. Ozcan M, Aydemir D, Bacanlı M, Anlar HG, Ulusu NN, Aksoy Y. Protective Effects of Antioxidant Chlorophyllin in Chemically Induced Breast Cancer Model In vivo. *Biol Trace Elem Res*. 2021;199(12):4475-4488. doi:10.1007/s12011-021-02585-6
207. Liu Z, Xia S, Wang X, et al. Sodium Copper Chlorophyllin Is Highly Effective against Enterovirus (EV) A71 Infection by Blocking Its Entry into the Host Cell. *ACS Infect Dis*. 2020;6(5):882-890. doi:10.1021/acinfecdis.0c00096
208. Bhatt T, Patel K. Carotenoids: Potent to Prevent Diseases Review. *Nat Prod Bioprospect*. 2020;10(3):109-117. doi:10.1007/s13659-020-00244-2
209. Agustina S, Aidha NN, Oktarina E. The extraction of antioxidants from *Chlorella vulgaris* for cosmetics. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2021;1011(1). doi:10.1088/1757-899X/1011/1/012057
210. Fang S, Lin F, Qu D, Liang X, Wang L. Characterization of Purified Red Cabbage Anthocyanins: Improvement in HPLC Separation and Protective Effect against H₂O₂-Induced Oxidative Stress in HepG2 Cells. *Molecules*. 2018;24(1):124. doi:10.3390/molecules24010124
211. Ravanfar R, Tamadon AM, Niakousari M. Optimization of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from red cabbage using Taguchi design method. *J Food Sci Technol*. 2015;52(12):8140-8147. doi:10.1007/s13197-015-1880-6
212. Jampani C, Raghavarao KSMS. Process integration for purification and concentration of red cabbage (*Brassica oleracea* L.) anthocyanins. *Sep Purif Technol*. 2015;141:10-16. doi:10.1016/j.seppur.2014.11.024
213. Shipp J, Abdel-Aal ESM. Food Applications and Physiological Effects of Anthocyanins as Functional Food Ingredients. *Open Food Sci J*. 2010;4(1):7-22. doi:10.2174/1874256401004010007
214. S. Jaiswal Y, Guan Y, Hwan Moon K, L. Williams L. Anthocyanins: Natural Sources and Traditional Therapeutic Uses. In: *Flavonoids - A Coloring Model for Cheering up Life*. IntechOpen; 1AD:1-15. doi:10.5772/intechopen.86888
215. Demirdöven A, Özdoğan K, Erdoğan-Tokatlı K. Extraction of Anthocyanins from Red Cabbage by Ultrasonic and Conventional Methods: Optimization and Evaluation. *J Food Biochem*. 2015;39(5):491-500. doi:10.1111/jfbc.12153
216. Rose PM, Cantrill V, Benohoud M, Tidder A, Rayner CM, Blackburn RS. Application of Anthocyanins from Blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) Fruit Waste as Renewable Hair Dyes. *J Agric Food Chem*. 2018;66(26):6790-6798. doi:10.1021/acs.jafc.8b01044
217. Calderaro A, Barreca D, Bellocco E, Smeriglio A, Trombetta D, Laganà G. Colored phytonutrients: Role and applications in the functional foods of anthocyanins. In: *Phytonutrients in Food*. Elsevier; 2020:177-195. doi:10.1016/B978-0-12-815354-3.00011-3
218. de Pascual-Teresa S, Sanchez-Ballesta MT. Anthocyanins: from plant to health. *Phytochem Rev*. 2008;7(2):281-299. doi:10.1007/s11101-007-9074-0
219. Ahmadiani N, Robbins RJ, Collins TM, Giusti MM. Anthocyanins Contents, Profiles, and Color Characteristics of Red Cabbage Extracts from Different Cultivars and Maturity Stages. *J Agric Food Chem*. 2014;62(30):7524-7531. doi:10.1021/jf501991q
220. Kidmose U, Edelenbos M, Christensen LP, Hegelund E. Chromatographic determination of changes in pigments in spinach (*Spinacia oleracea* L.) during processing. *J Chromatogr Sci*. 2005;43(9):466-472. doi:10.1093/chromsci/43.9.466
221. Chitchumroonchokchai C, Schwartz SJ, Failla ML. Assessment of lutein bioavailability from meals and a supplement using simulated digestion and Caco-2 human intestinal cells. *J Nutr*. 2004;134(9):2280-2286. doi:10.1093/jn/134.9.2280
222. Duma M, Alsina I, Zeipina S, Lepse L, Dubova L. Leaf Vegetables As Source of Phytochemicals. In: *FOODBAL T.* ; 2014:262-265.

223. Bunea A, Andjelkovic M, Socaciu C, et al. Total and individual carotenoids and phenolic acids content in fresh, refrigerated and processed spinach (*Spinacia oleracea* L.). *Food Chem.* 2008;108(2):649-656. doi:10.1016/j.foodchem.2007.11.056
224. Zakynthinos G, Varzakas T. Carotenoids: From Plants to Food Industry. *Curr Res Nutr Food Sci.* 2016;4(1):38-51. doi:10.12944/CRNFSJ.4.Special-Issue1.04
225. Chopra M, O'Neill ME, Keogh N, Wortley G, Southon S, Thurnham DI. Influence of increased fruit and vegetable intake on plasma and lipoprotein carotenoids and LDL oxidation in smokers and nonsmokers. *Clin Chem.* 2000;46(11):1818-1829. doi:10.1093/clinchem/46.11.1818
226. Isler O, Gutmann H, Solms U, eds. *Carotenoids*. Birkhäuser Basel; 1971. doi:10.1007/978-3-0348-5831-1
227. Wiczowski W, Szawara-Nowak D, Topolska J. Red cabbage anthocyanins: Profile, isolation, identification, and antioxidant activity. *Food Res Int.* 2013;51(1):303-309. doi:10.1016/j.foodres.2012.12.015
228. Lee J, Rennaker C. Influence of extraction methodology on grape composition values. *Food Chem.* 2011;126(1):295-300. doi:10.1016/j.foodchem.2010.11.006
229. Ge Q, Ma X. Composition and antioxidant activity of anthocyanins isolated from Yunnan edible rose (*An ning*). *Food Sci Hum Wellness.* 2013;2(2):68-74. doi:10.1016/j.fshw.2013.04.001
230. Vargas M de LV, Cortez JAT, Duch ES, Lizama AP, Méndez CHH. Extraction and Stability of Anthocyanins Present in the Skin of the Dragon Fruit. *Food Nutr Sci.* 2013;04(12):1221-1228. doi:10.4236/fns.2013.412156
231. Wahyuningsih S, Wulandari L, Wartono MW, Munawaroh H, Ramelan AH. The Effect of pH and Color Stability of Anthocyanin on Food Colorant. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2017;193(1):012047. doi:10.1088/1757-899X/193/1/012047
232. Trikas E, Papi R, Kyriakidis D, Zachariadis G. A Sensitive LC-MS Method for Anthocyanins and Comparison of Byproducts and Equivalent Wine Content. *Separations.* 2016;3(2):18. doi:10.3390/separations3020018
233. Peters RD, Noble SD. Using Spectral Measurements to Differentiate Between Anthocyanin and Betacyanin Containing Plant Species. In: *ICEAE* . ; 2012:1-6.
234. Ferreiro-González M, Carrera C, Ruiz-Rodríguez A, et al. A New Solid Phase Extraction for the Determination of Anthocyanins in Grapes. *Molecules.* 2014;19(12):21398-21410. doi:10.3390/molecules191221398
235. Schoefs B. Determination of pigments in vegetables. *J Chromatogr A.* 2004;1054(1-2):217-226. doi:10.1016/j.chroma.2004.05.105
236. Qin CG, Li Y, Niu W, Ding Y, Shang X, Xu C. Composition analysis and structural identification of anthocyanins in fruit of waxberry. *Czech J Food Sci.* 2011;29(2):171-180. doi:10.17221/177/2010-cjfs
237. Dikio ED, Isabirye DA. Isolation of chlorophyll a from spinach leaves. *Bull Chem Soc Ethiop.* 2008;22(2):301-304. doi:10.4314/bcse.v22i2.61302
238. Iriyama K, Shiraki M, Yoshiura M. An Improved Method For Extraction, Partial Purification, Separation and Isolation of Chlorophyll from Spinach Leaves. *J Liq Chromatogr.* 1979;2(2):255-276. doi:10.1080/01483917908060061
239. Khalyfa A, Kermasha S, Alli I. Extraction, purification, and characterization of chlorophylls from spinach leaves. *J Agric Food Chem.* 1992;40(2):215-220. doi:10.1021/jf00014a010
240. Bakker HA. Purification of chlorophyll. *Proceedings Akadamie van Wetenschappen Amsterdam.* 1934;37:679-684. <http://www.dwc.knaw.nl/DL/publications/PU00016625.pdf>
241. Rifqi M, Setiasih IS, Cahayana Y. Total β -carotene of β -carotene carrot powder (*Daucus Carota* L.) encapsulation result. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* Vol 443. Institute of Physics Publishing; 2020. doi:10.1088/1755-1315/443/1/012063
242. Lichtenthaler HK. Chlorophylls and carotenoids: Pigments of photosynthetic biomembranes. In: *Methods in Enzymology.* ; 1987:350-382. doi:10.1016/0076-6879(87)48036-1
243. Jeyanthi Rebecca L, Sharmila S, Das MP, Seshiah C. Extraction and purification of carotenoids from vegetables. *J Chem Pharm Res.* 2014;6(4):594-598. <http://www.jocpr.com/articles/extraction-and-purification-of-carotenoids-from-vegetables.pdf>
244. Bhattacharya A, Biswas P, Kar P, et al. Nitric oxide sensing by chlorophyll α . *Anal Chim Acta.* 2017;985:101-113. doi:10.1016/j.aca.2017.07.026
245. Manolopoulou E, Varzakas T, Petsalaki A. Chlorophyll Determination in Green Pepper Using two Different Extraction Methods. *Current Research in Nutrition and Food Science Journal.* 2016;4(1):52-60. doi:10.12944/CRNFSJ.4.Special-Issue1.05
246. Hu X, Tanaka A, Tanaka R. Simple extraction methods that prevent the artifactual conversion of chlorophyll to chlorophyllide during pigment isolation from leaf samples. *Plant Methods.* 2013;9(1):19. doi:10.1186/1746-4811-9-19
247. Buscemi G, Vona D, Trotta M, Milano F, Farinola GM. Chlorophylls as Molecular Semiconductors: Introduction and State of Art. *Adv Mater Technol.* 2022;7(2). doi:10.1002/admt.202100245

248. Hedayatifar L, Irani E, Mazarei M, et al. Optical absorption and electronic spectra of chlorophylls a and b. *RSC Adv.* 2016;6(111):109778-109785. doi:10.1039/c6ra20226h
249. Oktariza LG, Yuliarto B, Suyatman. Performance of dye sensitized solar cells (DSSC) using Syngonium Podophyllum Schott as natural dye and counter electrode. In: *AIP Conference Proceedings*. Vol 1958. American Institute of Physics Inc.; 2018. doi:10.1063/1.5034553
250. Baranoski GVG, Rokne JG. A practical approach for estimating the red edge position of plant leaf reflectance. *Int J Remote Sens.* 2005;26(3):503-521. doi:10.1080/01431160512331314029
251. Curran PJ, Windham WR, Gholz HL. Exploring the relationship between reflectance red edge and chlorophyll concentration in slash pine leaves. *Tree Physiol.* 1995;15(3):203-206. doi:10.1093/treephys/15.3.203
252. Curran PJ, Dungan JL, Ghglz HL. *Exploring the Relationship between Reflectance Red Edge and Chlorophyll Content in Slash Pine*. Vol 7. Heron PublishinffVictoria; 1990. <https://academic.oup.com/treephys/article/7/1-2-3-4/33/1648524>
253. Lopes TJ, Yaginuma SR, Quadri MGN, Quadri MB. Evaluation of red cabbage anthocyanins after partial purification on clay. *Braz Arch Biol Technol.* 2011;54(6):1349-1356. doi:10.1590/S1516-89132011000600022
254. Farag AAM. Optical absorption of sodium copper chlorophyllin thin films in UV-vis-NIR region. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2006;65(3-4):667-672. doi:10.1016/j.saa.2005.12.026
255. Aydin ME, Farag AAM, Abdel-Rafea M, Ammar AH, Yakuphanoglu F. Device characterization of organic nanostructure based on sodium copper chlorophyllin (SCC). *Synth Met.* 2012;161(23-24):2700-2707. doi:10.1016/j.synthmet.2011.10.004
256. Farag AAM, Mansour AM, Ammar AH, Rafea MA, Farid AM. Electrical conductivity, dielectric properties and optical absorption of organic based nanocrystalline sodium copper chlorophyllin for photodiode application. *J Alloys Compd.* 2012;513:404-413. doi:10.1016/j.jallcom.2011.10.058
257. Dutta S, Steeneken PG, Verbiest GJ. Optical Sensing of Chlorophyll(in) with Dual-Spectrum Si LEDs in SOI-CMOS Technology. *IEEE Sens J.* 2022;22(12):11280-11289. doi:10.1109/JSEN.2021.3086588
258. Vebber MC, Faria ACR, Dal'Acqua N, et al. Hydrogen production by photocatalytic water splitting using poly(allylamine hydrochloride)/poly(acrylic acid)/TiO₂/copper chlorophyllin self-assembled thin films. *Int J Hydrogen Energy.* 2016;41(40):17995-18004. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.238
259. Di Liberto G, Cipriano LA, Tosoni S, Pacchioni G. Rational Design of Semiconductor Heterojunctions for Photocatalysis. *Chem Eur J.* 2021;27(53):13306-13317. doi:10.1002/chem.202101764
260. Nakano K, Suzuki K, Chen Y, Tajima K. Roles of Energy/Charge Cascades and Intermixed Layers at Donor/Acceptor Interfaces in Organic Solar Cells. *Sci Rep.* 2016;6. doi:10.1038/srep29529
261. Yeom KM, Kim SU, Woo MY, Noh JH, Im SH. Recent Progress in Metal Halide Perovskite-Based Tandem Solar Cells. *Advanced Materials.* 2020;32(51). doi:10.1002/adma.202002228
262. Mil'shtein S, Asthana DN. Brief Comparison of Tandem and Cascaded Solar Cells. In: *2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. IEEE; 2021:2260-2263. doi:10.1109/PVSC43889.2021.9519095
263. Jeddi M, Rabbani M, Tarlani A. Fabrication of novel Chlorophyll/CuFe₂O₄ nanoparticles exploiting as photocatalyst for dye-scavenging under LED light. *Int J Environ Sci Technol.* 2022;19(11):10547-10562. doi:10.1007/s13762-022-04239-z
264. Sreeja S, Pesala B. Co-sensitization aided efficiency enhancement in betanin-chlorophyll solar cell. *Mater Renew Sustain Energy.* 2018;7(4). doi:10.1007/s40243-018-0132-x
265. Ndiaye A, Dioum A, Oprea CI, et al. A Combined Experimental and Computational Study of Chrysanthemine as a Pigment for Dye-Sensitized Solar Cells. *Molecules.* 2021;26(1). doi:10.3390/MOLECULES26010225
266. Sreeja S, Pesala B. Co-sensitization aided efficiency enhancement in betanin-chlorophyll solar cell. *Mater Renew Sustain Energy.* 2018;7(4). doi:10.1007/s40243-018-0132-x
267. Bevilaqua RCA, Zanella I, Fagan SB. Chlorophyll a and pheophytin a as gas sensors of CO₂ and O₂ molecules. *Chem Phys Lett.* 2010;496(4-6):310-315. doi:10.1016/j.cplett.2010.07.066
268. Ahmad Khan A, Zainal N, Mokhtar M, Mamat MH, Abdullah MH. Properties of Chlorophyll Based Organic Dye Sensitizer Molecule Extracted in Various Solvents. *J Electr Electron Eng.* 2022;20(APR2022):102-107. doi:10.24191/jeesr.v20i1.014
269. Flores-Hidalgo M, Torres-Rivas F, Monzon-Bensojo J, Escobedo-Bretado M, Glossman-Mitnik D, Barraza-Jimenez D. Electronic Structure of Carotenoids in Natural and Artificial Photosynthesis. In: *Carotenoids*. InTech; 2017. doi:10.5772/67636
270. Κούτσικου Ρ. *Παλμική Ηλεκτροαπόθεση Και Χαρακτηρισμός Λεπτών Φίλμ Χαλκοπυριτικού CuInSe₂*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 2016.
271. Wang XF, Kitao O. Natural chlorophyll-related porphyrins and chlorins for dye-sensitized solar cells. *Molecules.* 2012;17(4):4484-4497. doi:10.3390/molecules17044484

272. Cahya Prima E, Yulianto B, Suyatman, Dipojono HK. Theoretical Investigation of Anthocyanidin Aglycones as Photosensitizers for Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells. *Adv Mat Res.* 2015;1112:317-320. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1112.317
273. Abdulsalami IO, Semire B, Bello IA. Theoretical examination of efficiency of anthocyanidins as sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Physical Sciences Reviews.* 2023;8(1):33-50. doi:10.1515/psr-2019-0133
274. Păușescu I, Todea A, Dreavă DM, et al. Experimental and Computational Studies on Bio-Inspired Flavylium Salts as Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Materials.* 2022;15(19):6985. doi:10.3390/ma15196985

ΕΝΟΤΗΤΑ ΙΙΙ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Κεφάλαιο III.1

Συμπεράσματα

III.1. Συμπεράσματα

III.1.1. Συμπεράσματα αναφορικά με τη σύνθεση και μελέτη ανόργανων λεπτών υμενίων δυαδικών και μικτών χαλκογενιδίων – συστημάτων αναφοράς

III.1.1.1. Γενικά

Στο Κεφάλαιο I.3, το οποίο επί της ουσίας αποτελεί το πειραματικό μέρος της Ενότητας I (Ανόργανοι ημιαγωγοί - Βασικές έννοιες και τεχνικές), γίνεται αναλυτική παράθεση της πειραματικής διαδικασίας σύνθεσης και των αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού ανόργανων υμενίων της γενικής μορφής $(\text{Zn,Cd})(\text{Te,Se})$. Πιο συγκεκριμένα, μελετώνται μονοστρώματα (single layers) των δυαδικών ημιαγωγών CdSe και ZnSe, καθώς και των μικτών συστημάτων υποκατάστασης $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ (ZnCdSe) και $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y}$ (ZnCdTeSe). Αυτά τα λεπτά υμένια λαμβάνονται επί υποστρωμάτων τιτανίου, τα οποία λειτουργούν ως περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια εργασίας (WE r.r.: 500 rpm), για την ποτενσιοστατική καθοδική ηλεκτροαπόθεση των κατάλληλων πρόδρομων ηλεκτρενεργών ειδών Cd(II), Zn(II), Te(IV) και Se(IV) από όξινα (pH: 2.2-3.0), υδατικά διαλύματα υψηλών θερμοκρασιών (85 °C). Η μελέτη του ηλεκτροχημικού σχηματισμού και των χαρακτηριστικών απλών ανόργανων υμενίων κρίνεται απαραίτητη, προκειμένου i. να καταστεί εφικτή η επιτυχής σύνθεση υβριδικών ημιαγωγών με βάση αυτά (αντικείμενο Ενότητας II) και ii. να γίνει η οριοθέτηση των ιδιοτήτων, βάσει των οποίων αξιολογούνται αυτά τα υβριδικά συστήματα, δηλαδή να καθοριστεί ένα σύστημα αναφοράς.

Η σύσταση των λουτρών απόθεσης για τους διμερείς ημιαγωγούς επιλέγεται αξιοποιώντας την υπάρχουσα βιβλιογραφία και την πολυετή εμπειρία των Εργαστηρίων Γενικής και Οργανικής Χημείας του ΕΜΠ στη σύνθεση μεταλλικών χαλκογενιδίων, ενώ στην περίπτωση των μικτών συστημάτων εξετάζονται επιλεγμένα ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης σύστασης. Από αυτά λαμβάνονται σειρές δειγμάτων των ανωτέρω ημιαγωγών σε διαφορετικά δυναμικά, κατόπιν διεξαγωγής της απαραίτητης βολταμετρικής μελέτης για τα ανάλογα συστήματα Cd(II)-Se(IV), Zn(II)-Se(IV), Zn(II)-Cd(II)-Se(IV) και Zn(II)-Cd(II)-Te(IV)-Se(IV), ώστε να γίνει προσδιορισμός/επιβεβαίωση του εύρους δυναμικών απόθεσης στην κάθε περίπτωση.

Βάσει των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων σχετικά με την ποιότητα, την κρυστάλλωση, τη σύσταση και, κυρίως, τη φωτοαπόκριση των παρασκευασθέντων αποθεμάτων εντός φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC), ορίζονται οι κάτωθι συγκεντρώσεις τυπικών ηλεκτρολυτικών λουτρών για κάθε ανόργανο ημιαγωγό:

- CdSe | CdSO_4 0.2 M, H_2SeO_3 2 mM, pH 2.2
- ZnSe | ZnSO_4 0.2 M, H_2SeO_3 0.5 mM, pH 3.0
- ZnCdSe | ZnSO_4 0.2 M, CdSO_4 0.2 mM, H_2SeO_3 0.2 mM, pH 2.2
- ZnCdTeSe | ZnSO_4 0.2 M, CdSO_4 0.2 mM, H_2SeO_3 0.2 mM, TeO_2 0.4 mM, pH 2.2

καθώς και τα ακόλουθα όρια δυναμικών απόθεσης:

- CdSe | -0.90 → -1.10 V vs. SSE
- ZnSe | -1.10 → -1.30 V vs. SSE
- ZnCdSe | -1.10 → -1.25 V vs. SSE για το ZnCdSe
- ZnCdTeSe | -1.05 → -1.20 V vs. SSE για το ZnCdTeSe

Κατά κανόνα, η ηλεκτροαναγωγή των αντίστοιχων ενεργών ειδών υπό τις ανωτέρω συνθήκες οδηγεί στον σχηματισμό συνεκτικών, πολυκρυσταλλικών λεπτών υμενίων των ανόργανων ημιαγωγών, τα οποία χαρακτηρίζονται από:

- i. Καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα
- ii. Απουσία (κρυσταλλικών) στοιχειακών φάσεων $M^{(0)}/X^{(0)}$
- iii. Καλά καθορισμένη στοιχειομετρία και
- iv. Εκδήλωση φωτοαγωγιμότητας τύπου n κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων φωτοβολταμμετρίας εντός PEC, αλλά και σταθερότητας υπό τις εφαρμοζόμενες συνθήκες μέτρησης.

Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση του ZnSe, τα υμένια του οποίου δεν εμφανίζουν πρακτικά μετρήσιμη/αξιοποιήσιμη φωτοαπόκριση, ούτε σταθερότητα εντός PEC, ενώ χαρακτηρίζονται από χαμηλή ποιότητα κρυστάλλωσης και έντονη παρουσία φάσεων εξαγωνικού και άμορφου ερυθρού στοιχειακού Se⁽⁰⁾. Στον αντίποδα, τα αποθέματα CdSe διαθέτουν συνεκτικότητα, ομοιογένεια και αναλογία M:X πλησίον της μονάδας, ενώ εκδηλώνουν σαφή ημιαγωγιμο χαρακτήρα τύπου n, όταν χρησιμοποιούνται ως ενεργά ηλεκτρόδια εργασίας εντός PEC. Λειτουργούν, δηλαδή, ως φωτοάνοδοι, με εμφάνιση ανοδικού φωτορεύματος κατά την πόλωση του κελιού και βέλτιστη απόδοση φωτομετατροπής ίση με 0.56% υπό φωτισμό ενός ήλιου ($1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) για δείγματα που λαμβάνονται υπό δυναμικό απόθεσης -1.0 V vs. SSE . Οι ιδιότητες των σύνθετων, μικτών συστημάτων $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ και $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y}$ βρίσκονται, στην πράξη, μεταξύ αυτών των δύο “ακραίων” περιπτώσεων που ορίζουν οι διμερείς ημιαγωγοί και εξαρτώνται άμεσα από τη στοιχειομετρία (x, y), η οποία, με τη σειρά της, καθορίζεται από τις συνθετικές παραμέτρους. Λόγω αυτής της ιδιαιτερότητάς τους, ορισμένες επιπλέον παρατηρήσεις σχετικά με τους συγκεκριμένους ημιαγωγούς δίνονται στην επόμενη παράγραφο (§III.1.1.2).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περιθλασιομετρίας ακτίνων-X (XRD), τα συντιθέμενα απλά υμένια CdSe, ZnSe, ZnCdSe και ZnCdTeSe κρυσταλλώνονται στο σύνολό τους σύμφωνα με το κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη, zb) που είναι η θερμοδυναμικά μετασταθής, αλλά κινητικά ευνοούμενη, φάση κατά την ηλεκτροχημική τους σύνθεση. Διαθέτουν τυχαίο ή επικρατών (111) κρυσταλλικό προσανατολισμό, ανάλογα με τη φύση του ημιαγωγού και τις παρασκευαστικές συνθήκες (κυρίως το δυναμικό απόθεσης), και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών εντός της νανοκλίμακας (4-31 nm). Πιο συγκεκριμένα, βάσει των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν, μέσω της εξίσωσης Scherrer και λαμβάνοντας υπόψη την ανάκλαση υψηλότερης έντασης των επιπέδων (111), το φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών τοποθετείται εντός των ορίων:

- CdSe | 29-31 nm (31 nm για δείγματα υπό το “βέλτιστο” δυναμικό -1.00 V vs. SSE)
- ZnSe | 24-27 nm (26 nm για δείγματα υπό το “βέλτιστο” δυναμικό -1.20 V vs. SSE)
- ZnCdSe | 9-28 nm (26 nm για δείγματα υπό το “βέλτιστο” δυναμικό -1.20 V vs. SSE)
- ZnCdTeSe | 4-18 nm (12 nm για δείγματα υπό το “βέλτιστο” δυναμικό -1.20 V vs. SSE),

ανάλογα με το δυναμικό απόθεσης. Εν γένει, η τάση υιοθέτησης στατιστικού προσανατολισμού, αλλά και μείωσης της έντασης των παρατηρούμενων κορυφών στα ακτινοδιαγράμματα, ακολουθεί το σχήμα $\text{CdSe} \rightarrow \text{ZnCdSe} \rightarrow \text{ZnCdTeSe} \rightarrow \text{ZnSe}$. Σημειώνεται ότι, στα δείγματα των μικτών ημιαγωγών παρατηρείται τάση για διεύρυνση των κορυφών που πιθανότατα οφείλεται στη συνύπαρξη διαφορετικών συγγενών φάσεων στα αποθέματα, καθώς και στην εκδήλωση εσωτερικών τάσεων και αυξημένης παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος, λόγω της ένταξης ατόμων διαφορετικού μεγέθους σε αυτό. Έτσι, οι λαμβανόμενες τιμές D_{111} , ειδικά στην περίπτωση δειγμάτων υψηλού x,y ή/και φτωχής ποιότητας κρυστάλλωσης που λαμβάνονται στα άκρα των πλατό απόθεσης, ενδεχομένως να αντανakλούν σε ένα βαθμό το φαινόμενο αυτό και να μην είναι απόλυτα ακριβής (αρνητική απόκλιση). Σε κάθε περίπτωση, και τα δύο φαινόμενα, δηλαδή αυτό της μείωσης του μεγέθους των κρυσταλλιτών και της εμφάνισης εσωτερικής ανομοιογένειας, συμβάλλουν στην επανασύνδεση e^-h^+ στα περατωτικά όρια

κρυσταλλικών κόκκων και φάσεων, μειώνοντας τη φωτοαπόκριση των ημιαγωγών. Πιθανώς, αυτός είναι ένας από τους λόγους που οδηγούν στη μειωμένη απόδοση των φωτοηλεκτροχημικών κελιών του τετραμερούς ημιαγωγού ZnCdTeSe, όπου το φαινόμενο είναι πιο έντονο, παρά το γεγονός ότι σε αρκετά δείγματά του καταγράφονται ελαττωμένες τιμές ενεργειακού διακένου συγκριτικά με τα ανάλογα δείγματα των ημιαγωγών CdSe και ZnCdSe.

Κατά την παρατήρηση σε SEM, όλα τα αποθέματα φαίνεται να εμφανίζουν επιφανειακή μορφολογία τύπου cauliflower (δηλαδή δομής που προσομοιάζει σε “κουνουπίδι”) αποτελούμενη στις περισσότερες περιπτώσεις από σφαιρικά συσσωματώματα μεγέθους ορισμένων μικρομέτρων:

- CdSe | ~1-10 μm
- ZnSe | Αδυναμία εκτίμησης λόγω άμορφης φύσης και επιφανειακής ανομοιογένειας
- ZnCdSe | ~0.9-6 μm
- ZnCdTeSe | ~0.4-4 μm

Σε αρκετά δείγματα διακρίνεται σαφώς ότι αυτοί οι σχηματισμοί απαρτίζονται από μικρότερους κρυσταλλικούς κόκκους με μέγεθος δεκάδων ή εκατοντάδων νανομέτρων. Μεγαλύτερες ιδιαιτερότητες παρουσιάζουν τα υμένα ZnSe, τα οποία χαρακτηρίζονται από την παρουσία πλήθους ανοιχτόχρωμων, σφαιρικών, ραβδοειδών ή/και πλήρως ακανόνιστων επιφανειακών σχηματισμών υψηλής περιεκτικότητας σε σελήνιο, καθώς και τα δείγματα ZnCdTeSe, όπου η μορφολογία επηρεάζεται σε ένα βαθμό από τη σύσταση. Δείγματα που λαμβάνονται από διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης Te(IV) έχουν συσσωματώματα με χαρακτηριστική εμφάνιση “ροζέτας”, ενώ άνοδος της συγκέντρωσης ενισχύει τους σφαιρικούς σχηματισμούς. Ανοιχτόχρωμοι επιφανειακοί σχηματισμοί αυξημένης τοπικής περιεκτικότητας σε Te/Se που προσομοιάζουν σε ακτινωτά λουλούδια παρατηρούνται σε αποθέματα αυξημένου γ .

Το εύρος ενεργειακού διακένου των ημιαγωγών προσδιορίζεται από τα δεδομένα φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης μέσω δύο μεθόδων:

- i. άμεσης γραφικής επεξεργασίας των φασμάτων ανάκλασης (DCF) και
- ii. χάραξης και γραφικής επεξεργασίας των ανάλογων τροποποιημένων διαγραμμάτων T_{auc} που λαμβάνονται κατόπιν εφαρμογής της προσέγγισης Kubelka-Munk (K-M).

Διαπιστώνεται ικανοποιητική ταύτιση των υπολογιζόμενων τιμών διακένου με ελάχιστες εξαιρέσεις. Οι τιμές E_g που εξάγονται για τους δυαδικούς ημιαγωγούς:

- CdSe | 1.66-1.69 eV (DCF) / 1.71-1.74 eV (K-M)
- ZnSe | 1.86-1.88 eV (DCF αρχικά αποθέματα) →
2.71-2.72 eV (DCF, κατόπιν απομάκρυνσης $\text{Se}^{(0)}$) / 2.64-2.66 eV (K-M)

μεταβάλλονται ελαφρώς με το δυναμικό απόθεσης, αλλά συνολικά παρουσιάζουν ικανοποιητική εγγύτητα στις θεωρητικές τιμές (1.7 eV και 2.7 eV, αντίστοιχα). Το ενεργειακό διάκενο στους μικτούς ημιαγωγούς εξαρτάται από τη σύσταση και σχολιάζεται στη συνέχεια (§III.1.1.2).

III.1.1.2. Ιδιαιτερότητες συστημάτων μεταβλητής σύστασης

Πέραν των ανωτέρω γενικών και συγκριτικών παρατηρήσεων, κρίνεται ορθή μία εκτενέστερη αναφορά στα μικτά συστήματα υποκατάστασης $Zn_xCd_{1-x}Se$ και $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$, λόγω των ιδιαιτεροτήτων που παρουσιάζουν και της εξάρτησης των ιδιοτήτων τους από τη στοιχειομετρία (x, y).

□ ZnCdSe

Μέσω της σύνθεσης του τριμερούς ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Se$, όπως έχει προαναφερθεί, επιδιώκεται η παρασκευή επαρκώς σταθερών και φωτοαγωγιμών λεπτών υμενίων με περιορισμένη τοξικότητα και κόστος, συγκριτικά με τον συμβατικό ημιαγωγό CdSe, πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη μερική υποκατάσταση του Cd από Zn. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας καθίσταται εφικτή η επιτυχής σύνθεση αποθεμάτων μεταβλητής σύστασης με τιμές x από 0.13 έως 0.47, τα οποία εξετάζονται συστηματικά (§1.3.3.2.2) σε σχέση με την εξάρτηση των ιδιοτήτων τους, δηλαδή των παραμέτρων μικροδομής, της μορφολογίας, του ενεργειακού διακένου και της φωτοηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς, από το βαθμό ενσωμάτωσης ψευδαργύρου σε αυτά. Ο τελευταίος εκτιμάται μέσω υπολογισμού του γραμμομοριακού κλάσματος x του ψευδαργύρου, βάσει των δεδομένων ατομικής σύστασης που λαμβάνονται κατά τη μικροανάλυση ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDAX) εντός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

Η σύνθεση αποθεμάτων με περιεχόμενο Zn πέραν του αναφερόμενου περιορίζεται από αντικειμενικές συνθετικές δυσκολίες που εμφανίζονται υπό τις συνθήκες που ευνοούν την απόθεση Zn, κυρίως α. από την εμφάνιση στοιχειακού $Cd^{(0)}$ σε αποθέματα που λαμβάνονται σε ιδιαιτέρως καθοδικά δυναμικά ($V_{dep.} \leq -1.30$ V vs. SSE) και ii. την υπέρμετρη αύξηση του χρόνου απόθεσης για την παρασκευή δειγμάτων επαρκούς πάχους από λουτρά χαμηλής συγκέντρωσης $Cd(II)$ (<0.2 mM). Σε κάθε περίπτωση, ωστόσο, η ελάττωση της φωτοαπόκρισης που συνοδεύει την άνοδο του x καθιστά μη εποικοδομητική την προσπάθεια για περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης Zn στα αποθέματα. Εντός των ανωτέρω ορίων x οι προσδιοριζόμενες τιμές συντελεστή φωτοβολταϊκής απόδοσης για τα συντιθέμενα υμένια κυμαίνονται από 0.19% έως 0.43% ακολουθώντας σχεδόν γραμμική πτώση με αύξηση του περιεχομένου των αποθεμάτων σε ψευδάργυρο. Στην πράξη, αξιοποιήσιμα αποθέματα, δηλαδή επαρκώς συνεκτικά και φωτοαγωγιμα, χωρίς ανίχνευση $Cd^{(0)}$ στα ακτινοδιαγράμματα, μπορούν να διαθέτουν x έως ~ 0.3 , στη βάση των εφαρμοζόμενων τεχνικών και συνθηκών. Η επίτευξη βέλτιστης ισορροπίας μεταξύ ενσωμάτωσης ψευδαργύρου και φωτοαγωγιμότητας θεωρείται ότι αντιστοιχεί στα αποθέματα που λαμβάνονται υπό δυναμικά:

- -1.20 V vs. SSE | $x=0.21, \eta=0.37\%$
- -1.25 V vs. SSE | $x=0.26, \eta=0.36\%$

από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό, οπότε οι συνθήκες αυτές συνήθως προτιμώνται κατά την ανάπτυξη των υβριδικών συστημάτων της Ενότητας II.

Περαιτέρω, τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι, ενώ το σύστημα $Zn_xCd_{1-x}Se$ ακολουθεί ικανοποιητικά το νόμο του Vegard για τα μικτά συστήματα (§1.1.2.2) αναφορικά με ορισμένες παραμέτρους, όπως η πλεγματική σταθερά που εξετάστηκε εδώ, κάτι τέτοιο δεν ισχύει καθολικά για όλες τις ιδιότητες. Έτσι, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μη γραμμική εξάρτηση του ενεργειακού διακένου από τη στοιχειομετρία, το εύρος του οποίου ορίζεται από 1.58 έως 2.90 eV, ανάλογα με το x , λαμβάνει δηλαδή τιμές εκτός των ορίων που θέτουν οι διμερείς ημιαγωγοί CdSe και ZnSe και οι θεωρητικές σχέσεις $E_g(x)$. Για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων κρίνεται ορθή η εκμετάλλευση δεδομένων δειγμάτων που αποτίθενται υπό δυναμικά έως και -1.30 V vs. SSE, δεδομένου

ότι καθοδικότερα εμφανίζονται συνθετικές δυσκολίες που επηρεάζουν αρνητικά την ποιότητα των αποθεμάτων και την αξιοπιστία των λαμβανόμενων τιμών.

□ ZnCdTeSe

Η σύνθεση του τετραμερούς ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ μπορεί να θεωρηθεί ως μία προσπάθεια (περεταίρω) μερικής υποκατάστασης, αυτή τη φορά του σεληνίου από τελλούριο, με απαρχή το τριμερές $Zn_xCd_{1-x}Se$, σε μία κατεύθυνση ανάπτυξης συστημάτων μικρότερου ενεργειακού διακένου και ακόμη πιο φιλικών προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Η μελέτη του συγκεκριμένου ημιαγωγού συμβάλλει στην ολοκλήρωση της μελέτης σχετικά με ανόργανα λεπτά υμένια χαλκογενιδίων του Cd και του Zn που εξελίσσεται στα εργαστήρια Γενικής και Οργανικής Χημείας του ΕΜΠ επί σειρά πολλών ετών και έχει ήδη καλύψει συστήματα όπως CdSe, CdTe, ZnSe, ZnTe, $Zn_xCd_{1-x}Se$ και $CdTe_xSe_{1-x}$, καθώς και ορισμένες σχετικές ετεροεπαφές π.χ. CdSe/ZnSe. Ταυτόχρονα, κρίνεται ως ιδιαίτερου ενδιαφέροντος, δεδομένου ότι δεν έχει διερευνηθεί ως τώρα. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα που συλλέχθηκαν περιλαμβάνουν μονάχα περιορισμένες αναφορές σύνθεσης του μέσω επιταξίας μοριακής δέσμης ¹⁻⁶ και χημικής εναπόθεσης ατμών ⁷ (απαντήθηκε, επίσης, μία αναφορά του παρασκευής του συγγενούς τετραμερούς ZnCdTeS μέσω ηλεκτροαπόθεσης από υδατικά διαλύματα των πρόδρομων ενώσεων CdSO₄, ZnSO₄, Na₂S₂O₃ και TeO₂/Na₂Te₂O₃ επί μονοκρυστάλλων p-GaAs ⁸).

Δυστυχώς, τα αποτελέσματα του συνόλου των διεξαχθέντων πειραμάτων οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η ηλεκτροχημική παρασκευή του μικτού συστήματος ZnCdTeSe χαρακτηρίζεται από σοβαρές συνθετικές δυσκολίες, οι οποίες καθιστούν μη δυνατή τη σύνθεση ιδιαίτερος ποιοτικών ημιαγωγών, τουλάχιστον εντός του πλαισίου των τεχνικών και των συνθηκών που διερευνήθηκαν. Τα δείγματα ZnCdTeSe που λαμβάνονται χαρακτηρίζονται από κακή κρυστάλλωση, με καταγραφή ιδιαίτερος διευρυμένων κορυφών χαμηλής έντασης στα διαγράμματα XRD, και σχετικά φτωχή φωτοαπόκριση. Η ταυτόχρονη ενσωμάτωση ψευδαργύρου και τελλουρίου στα αποθέματα δεν είναι εύκολη και πραγματοποιείται υπό συγκεκριμένες συνθήκες, αναφορικά με την σύσταση του λουτρού και το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης, οδηγώντας σε ένα περιορισμένο εύρος τιμών x, y που δύνανται να επιτευχθούν. Αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος y του τελλουρίου σε τιμές άνω του 0.10 προϋποθέτει τη χρήση ηλεκτρολύτη με συγκέντρωση TeO₂ κατ' ελάχιστο 0.4 mM. Ωστόσο, υμένιο ενδεικτικής σύστασης $Zn_{x0.27}Cd_{0.73}Te_{0.14}Se_{0.86}$ που λαμβάνεται από λουτρό συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) ίση με 0.4 mM και υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE έχει απόδοση σε PEC μόνο 0.16%, έναντι απόδοσης 0.32% που επιτυγχάνεται με απόθεμα από λουτρό συγκέντρωσης 0.2 mM στο ίδιο δυναμικό, το οποίο όμως έχει σύσταση $Zn_{0.24}Cd_{0.76}Te_{y0.04}Se_{0.96}$ (δηλαδή πολύ περιορισμένη ενσωμάτωση τελλουρίου). Περαιτέρω άνοδος της περιεκτικότητας του λουτρού σε TeO₂, σε τιμές ≥ 0.6 mM, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση στοιχειακών φάσεων Se⁽⁰⁾, Te⁽⁰⁾ ή/και TeO₂ στα αποθέματα, καθώς και τη δραματική μείωση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης που καταγράφεται εντός PEC (<0.1%), με ταυτόχρονη εμφάνιση φαινομένων μερικής διάλυσης των ημιαγωγίμων στρωμάτων κατά τη διεργασία της μέτρησης. Η περιορισμένη φωτοαπόκριση και η έλλειψη σταθερότητας του συγκεκριμένου ημιαγωγού κατά την επαφή του με διάλυμα SPS, ιδιαίτερος στις περιπτώσεις αυξημένου x ή/και y, πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη υψηλού βαθμού παραμόρφωσης στο κρυσταλλικό πλέγμα τεσσάρων στοιχείων αυτών των υλικών, καθώς και αυξημένης επιφανειακής και εσωτερικής ανομοιογένειας που μειώνουν τη συνοχή των υμενίων, επιτρέπουν την διείδυση του ηλεκτρολύτη και αυξάνουν τις οδούς παγίδευσης και ανασυνδυασμού φορέων φορτίου.

Εν κατακλείδι, τα αποτελέσματα υποστηρίζουν τη χρήση ηλεκτρολυτικού λουτρού τυπικής σύστασης ZnSO₄ 0.2 M, CdSO₄ 0.2 mM, H₂SeO₃ 0.2 mM, TeO₂ 0.4 mM και εφαρμογή δυναμικών απόθεσης στο στενό εύρος $-1.10 \text{ V} \geq V_{dep.} \geq -1.20 \text{ V}$, προς λήψη

αποθεμάτων με x και y εντός των ορίων 0.2-0.3 και 0.1-0.2, αντίστοιχα, προς επίτευξη σχετικά ικανοποιητικών τιμών η για το δεδομένο σύστημα (στο εύρος 0.16-0.10%). Παρά από τις εντοπιζόμενες δυσκολίες και περιορισμούς, τα ημιαγώγιμα υμένια (Zn,Cd)(Te,Se) συνεχίζουν και αποτελούν ενδιαφέροντα συστήματα προς διερεύνηση για χρήση ως στρώματα απορρόφησης ή παραθύρου σε φωτοβολταϊκά συστήματα, δεδομένου ότι ιδιότητές τους, όπως η τάση ανοιχτού κυκλώματος και η φωτοβολταϊκή απόδοση, μπορούν εύκολα να προσαρμοστούν και να ενισχυθούν με προσαρμογή των παραμέτρων της ηλεκτροαπόθεσης ή χρήση απλών προσθέτων κατά τη διάρκεια αυτής. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων με ένα ιδιαίτερα μεγάλο εύρος ενεργειακών διακένων (1.5-2.1 eV) μέσω μικρών και εύκολα εφαρμόσιμων αλλαγών κατά τη διάρκεια της συνθετικής διαδικασίας. Ωστόσο, σε τέτοια αποθέματα ενδεχομένως δεν μπορεί να αποφευχθεί η εφαρμογή μίας μετασυνθετικής θερμικής επεξεργασίας (ανόπτησης) προς απομάκρυνση στοιχειακών φάσεων, βελτίωση της κρυστάλλωσης και της πρόσφυσής τους στο υπόστρωμα, ώστε να ληφθούν υμένια βελτιωμένων ιδιοτήτων και απόδοσης. Πέρα από εφαρμογές ηλιακών κελιών λεπτής μεμβράνης, θα μπορούσαν να φανούν χρήσιμα στον σχεδιασμό φωτοανιχνευτών και ενεργών στρωμάτων οπτικών συσκευών, όπως οι δίοδοι εκπομπής φωτός (LED) και λέιζερ (LDs) που λειτουργούν στην περιοχή του ορατού φάσματος (κόκκινο - κίτρινο), ένα εύρος το οποίο καλύπτουν οι συγκεκριμένοι ημιαγωγοί. Επίσης, ο βαθμός ελευθερίας που δίνεται στον έλεγχο της σταθεράς πλέγματος, μέσω προσαρμογής της στοιχειομετρίας, παρέχει τη δυνατότητα περιορισμού της αναντιστοιχίας πλέγματος που εμφανίζεται σε ανάλογες ετεροδομές.

III.1.1.3. Αξιολόγηση συστημάτων που αποτίθενται παρουσία προσθέτων

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας, ως πρόσθετα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης διερευνώνται τα είδη:

- i. Κιτρικό οξύ ($C_6H_8O_7$) 0.25 M / κιτρικό νάτριο ($Na_3C_6H_5O_7$) 0.25 M (H_3Cit/Na_3Cit) και
- ii. **Οξαλικό νάτριο** ($Na_2C_2O_4$) 2 mM (oxal).

Μέσω της χρήσης του ζεύγους H_3Cit/Na_3Cit (πρόδρομοι συμπλεκτικών ιόντων μετάλλων H_2Cit/Cit^{2-} , σχηματισμός ρυθμιστικού διαλύματος) επιδιώκεται η βελτίωση της ποιότητας των αποθεμάτων $ZnCdTeSe$ και κυρίως της κρυστάλλωσης και της πρόσφυσης των υμενίων στο υπόστρωμα. Ωστόσο, δεν καθίσταται εφικτή η σύνθεση αποθεμάτων με πρακτικά βελτιωμένα χαρακτηριστικά, πέραν της καταγραφής μίας μικρής ενίσχυσης της φωτοαπόκρισης που πιθανόν οφείλεται στη δημιουργία κρυσταλλικών ατελειών στο πλέγμα του ημιαγωγού κατά την απόθεσή του παρουσία του προσθέτου. Η χρήση του συγκεκριμένου συστήματος οδηγεί σε σχηματισμό φωτοανόδων που καταγράφουν αρνητικότερες τιμές τάσης ανοιχτού κυκλώματος σε σχέση με τα τυπικά υμένια (κατά 23-29%) και ελαφρώς αυξημένη φωτοβολταϊκή απόδοση (+13-26%). Δυστυχώς, η μεταβολή αυτή δεν να μπορεί να θεωρηθεί επαρκής για την επιδίωξη περαιτέρω διερεύνησης αυτών των συστημάτων, δεδομένων των περιορισμών που συνεχίζουν να εντοπίζονται.

Αντιθέτως, το οξαλικό νάτριο, το οποίο χρησιμοποιείται καθαρά ως πρόσθετο βελτίωσης της φωτοβολταϊκής απόδοσης, δίνει εντυπωσιακά αποτελέσματα και η χρήση του προτείνεται. Τα λαμβανόμενα φωτοηλεκτρόδια αποδίδουν τιμές η προσαυξημένες έως και σχεδόν +100% συγκριτικά με τα ανάλογα απλά ανόργανα υμένια αναφοράς στις ίδιες συνθήκες (Inorganic Reference Sample, IRS), ενώ η ενσωμάτωση Zn/Te για τα μικτά συστήματα είναι ικανοποιητική. Πιο συγκεκριμένα (για τυπικά λουτρά) ισχύει:

- $CdSe$ -oxal (-1.0 V vs. SSE) | $\eta=0.92\%$, $\Delta\eta= +65\%$ (vs. IRS)
- $ZnCdSe$ -oxal (-1.20 V vs. SSE) | $x=0.25$, $\eta=0.73\%$, $\Delta\eta=98\%$ (vs. IRS)
- $ZnCdTeSe$ -oxal (-1.20 V vs. SSE) | $x=0.30$, $y=0.18$, $\eta=0.32\%$, $\Delta\eta=+94\%$ (vs. IRS)

Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην παρουσία κρυσταλλικών ατελειών ή/και πλεγματικών κενών στα υμένια των ημιαγωγών που λαμβάνονται παρουσία προσθέτου, τα οποία δημιουργούνται είτε μέσω μίας διαδικασίας ρόφησης/εκρόφησης των οργανικών ειδών στο σχηματιζόμενο απόθεμα κατά τη διάρκεια της απόθεσης, είτε μέσω (περιορισμένης) ενσωμάτωσή τους σε αυτό. Η ύπαρξή τους ενισχύει τον n -ημιαγωγίμο χαρακτήρα των υμενίων και επηρεάζει θετικά την απόδοση των ανάλογων φωτοηλεκτροχημικών κελιών. Στην περίπτωση του $CdSe$ σε αυτό το γεγονός πιθανώς συμβάλλει η υιοθέτηση μικτής κυβικής-εξαγωνικής δομής. Στα αντίστοιχα διαγράμματα XRD καταγράφονται σαφείς ενδείξεις σχηματισμού αυτής της σταθερότερης και αποδοτικότερης δομής, καθώς και παρεμπόδισης της ανάπτυξης κατά τον άξονα [111] του κυβικού συστήματος, με ενίσχυση των ανακλάσεων (220) και (311).

III.1.2. Συμπεράσματα αναφορικά με τη σύνθεση και μελέτη υβριδικών ημιαγωγών μεταλλοκενίων

Το Κεφάλαιο II.2 έχει αντικείμενο τη μελέτη της σύνθεσης και των ιδιοτήτων υβριδικών συστημάτων των προαναφερθέντων ημιαγωγών με τα μεταλλοκενία φερροκένιο (Fc), νικελοκένιο (Nc) και χρωμοκένιο (Cc). Της παράθεσης των πειραματικών αποτελεσμάτων (**υποκεφάλαιο II.2.2**) προηγείται επισκόπηση των βασικών ιδιοτήτων αυτής της εξέχουσας κατηγορίας οργανομεταλλικών ενώσεων (**υποκεφάλαιο II.2.1**), καθώς και εισαγωγή στα υβριδικά συστήματα (**υποκεφάλαια II.1.1 & II.1.2**) και στις τεχνικές σχηματισμού αυτών που εφαρμόζονται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας (**υποκεφάλαιο II.1.3**). Πιο συγκεκριμένα, τα ανόργανα-οργανικά ημιαγωγίμα συστήματα που παρασκευάζονται εδώ, είτε με μεταλλοκενία, είτε με φυσικά/ημισυνθετικά προϊόντα, όπως αυτά που περιγράφονται στη συνέχεια, σχηματίζονται μέσω δύο οδών:

i. Μέσω εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων επί του υποστρώματος τιτανίου, προς σύνθεση δομών δύο (Double-Layered, DL) και τριών (Three-Layered/“Sandwich”, SDW) στρωμάτων της γενικής μορφής:

- DL | Ti-Ανόργανος Ημιαγωγός-Οργανική Ένωση ή
- SDW | Ti-Ανόργανος Ημιαγωγός-Οργανική Ένωση-Ανόργανος Ημιαγωγός

Στην περίπτωση αυτή συνδυάζονται οι τεχνικές της ηλεκτροαπόθεσης για τη σύνθεση των ανόργανων ημιαγωγών και της περιστροφικής επίστρωσης (spin coating) για την προσαρμογή της οργανικής ένωσης. Συνακόλουθα, η μέθοδος χαρακτηρίζεται ως δύο ή τριών σταδίων για δομές DL και SDW, αντίστοιχα.

ii. Μέσω (ηλεκτρο)συναπόθεσης (ECD), σε μία διαδικασία ενός σταδίου, όπου η επιθυμητή οργανική ένωση προστίθεται απευθείας στο λουτρό απόθεσης σε κατάλληλη συγκέντρωση και τα υβριδικά συστήματα παραλαμβάνονται ηλεκτροχημικά με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ανόργανου και οργανικού μέρους στο υμένιο.

Αναφορικά με τα υβριδικά συστήματα μεταλλοκενίων, παρασκευάζονται και χαρακτηρίζονται πλήρως:

i. Υβριδικές δομές τριών στρωμάτων (SDW) της μορφής:

- (Zn,Cd)Se-Mc-(Zn,Cd)Se,
δηλαδή CdSe-Mc-CdSe και ZnCdSe-Mc-ZnCdSe, όπου Mc: Fc, Nc, Cc

Τα λεπτά ημιαγωγίμα υμένια (Zn,Cd)Se αποτίθενται ηλεκτροχημικά από θερμά (85°C), όξινα (pH 2.2), υδατικά λουτρά τυπικής σύστασης (**βλ. §III.1.1.1**) επί περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου εργασίας (*r.r.*: 500 rpm). Το δυναμικό απόθεσης εσωτερικού και εξωτερικού στρώματος χαλκογενιδίου είναι κοινό και ορίζεται σε -1.00 V vs. SSE για το διμερές και σε -1.20 ή -1.25 V vs. SSE για το τριμερές, προσδοκώντας -στη δεύτερη περίπτωση- την επίτευξη της βέλτιστης ισορροπίας μεταξύ φωτοβολταϊκής απόδοσης και ενσωμάτωσης ψευδαργύρου. Σε όλες τις περιπτώσεις, της απόθεσης του εξωτερικού στρώματος προηγείται εκ νέου βολταμετρική μελέτη, στην οποία ως WE χρησιμοποιείται το σύστημα {Ti-(Zn,Cd)Se-Mc} (πραγματικό υπόστρωμα ανάπτυξης του ημιαγωγού), έναντι του καθαρού Ti. Ωστόσο, τα προσδιοριζόμενα όρια πλατό δεν απέχουν σημαντικά από εκείνα που έχουν οριστεί για τα απλά συστήματα Cd(II)-Se(IV) και Zn(II)-Cd(II)-Se(IV) επί τιτανίου, κατ' επέκταση δεν θεωρείται ότι υπάρχει διαφοροποίηση στα εύρη δυναμικών απόθεσης των ημιαγωγών και, έτσι,

χρησιμοποιούνται οι τιμές που έχουν προσδιοριστεί ως “βέλτιστες” κατά την μελέτη των ανόργανων μονοστρωμάτων.

Το ενδιάμεσο οργανικό υμένιο Mc εναποτίθεται υπέρ της δομής Ti-(Zn,Cd)Se μέσω spin coating με ενστάλαξη του ανάλογου διαλύματος:

- Fc (συνολικά 10 mg) | 10 mg·ml⁻¹ σε τολουόλιο (Tol)
- Nc (συνολικά 0.8 mg) | 1.6 mg·ml⁻¹ σε εξάνιο (Hex)
- Cc (συνολικά 0.8 mg) | 1.6 mg·ml⁻¹ σε τετραϋδροφουράνιο (THF)

➤ CdSe-Fc-ZnCdSe και CdSe-Fc-ZnCdSe/Na₂C₂O₄

Στη συγκεκριμένη σειρά ο ημιαγωγός μεταβλητής σύστασης αναπτύσσεται επί υποστρώματος {Ti-CdSe-Fc} με στόχο τη βελτίωση της κρυστάλλωσής του και την επίτευξη της μέγιστης δυνατής ικανότητας φωτομετατροπής στις υποκύπτουσες υβριδικές δομές. Το εξωτερικό υμένιο ZnCdSe ή ZnCdSe/Na₂C₂O₄ λαμβάνεται από διαλύματα μεταβαλλόμενης ισομοριακής συγκέντρωσης H₂SeO₃/CdSO₄ (0.10 mM, 0.25 mM και 0.50 mM). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνδυαστικά με εκείνα μονοστρωμάτων ZnCdSe/Na₂C₂O₄ που παρασκευάζονται σε όμοιες συνθήκες (Na₂C₂O₄ 2 mM).

- ii. Υβριδικά συναποθέματα των ημιαγωγών CdSe και ZnCdSe με μεταλλοκένια, δηλαδή μονοστρώματα της μορφής (Zn,Cd)Se/Mc, όπου Mc: Fc, Nc, Cc.

Τα λεπτά υμένια αυτά λαμβάνονται μέσω ηλεκτροσυναπόθεσης των επιμέρους ειδών [Cd(II)-Se(IV)-Mc ή Zn(II)-Cd(II)-Se(IV)-Mc, αντίστοιχα] από τα ανάλογα τυπικά λουτρά απόθεσης, στα οποία έχει γίνει προσθήκη κατάλληλης ποσότητας του επιθυμητού μεταλλοκενίου. (1.0 mM Fc και 4.0 mg/100 mL Nc ή Cc). Προηγείται ανάλογη βολταμετρική μελέτη.

Η σύνθεση των ανωτέρω υβριδικών πολυστρωμάτων SDW ημιαγωγών-μεταλλοκενίων θεωρείται επιτυχής, οδηγώντας σε, κατά κανόνα, σταθερά και φωτοαγώγιμα υμένια, μακροσκοπικά ομοιογενή και με ικανοποιητική πρόσφυση στο υπόστρωμα. Σημειώνεται ότι, εν αντιθέσει, η παρασκευή ανάλογων συστημάτων του τετραμερούς ZnCdSeTe με Mcs επιχειρείται, αλλά δεν καθίσταται δυνατή, λόγω ηλεκτρικών και δομικών χαρακτηριστικών του συγκεκριμένου ημιαγωγού που θέτουν περιορισμούς και δυσκολίες. Η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και ποιότητα κρυστάλλωσης των υμενίων ZnCdSeTe, συγκριτικά με υμένια CdSe και ZnCdSe, καθιστά αδύνατη την ανάπτυξη ενός συνεκτικού συστήματος τριών στρωμάτων. Έτσι, τέτοια πολυστρώματα είτε δεν αποτίθενται (Cc), είτε είναι ψαθυρά και ασταθή κατά την επαφή με τον ηλεκτρολύτη SPS, οπότε διαλύονται/αποκολλώνται ολικώς ή μερικώς από το μεταλλικό υπόστρωμα κατά την εισαγωγή τους σε PEC (Fc, Nc).

Ο χαρακτηρισμός των συστημάτων (Zn,Cd)Se-Mc-(Zn,Cd)Se μέσω XRD δεν αποκαλύπτει διαφοροποιήσεις σε σχέση με τα απλά ανόργανα υμένια, πλην μίας μικρής πτώσης στην ένταση των καταγραφόμενων κορυφών. Η παρουσία του άνθρακα επιβεβαιώνεται μέσω EDAX και η επιφανειακή μορφολογία όλων των αποθεμάτων επιβεβαιώνεται ως τύπου cauliflower. Σε συστήματα CdSe το εξωτερικό ημιαγωγικό στρώμα φαίνεται να αναπτύσσεται ομοιόμορφα, ακολουθώντας το μοτίβο των σφαιρικών συσσωματωμάτων που ορίζεται από το εσωτερικό ανόργανο υμένιο. Η κάλυψη του οργανικού στρώματος είναι πρακτικά πλήρης για συστήματα CdSe-Fc και CdSe-Nc, αλλά μερική για συστήματα CdSe-Cc. Τα δείγματα ZnCdSe-Mc-ZnCdSe εμφανίζουν, ως σύνολο, μεγαλύτερο βαθμό επιφανειακής ανομοιομορφίας σε σχέση με τα δείγματα

CdSe-Mc-CdSe, και σκουρόχρωμες περιοχές αυξημένης συγκέντρωσης άνθρακα είναι πιο εύκολο να εντοπιστούν κατά την οπτική παρατήρηση.

Τα φάσματα ανάκλασης των υβριδικών συστημάτων SDW των Fc και Cc χαρακτηρίζονται, κατά κανόνα, από την παρουσία δύο βασικών μεταπτώσεων: μία χαμηλότερης ενέργειας που αντιστοιχεί στον ανόργανο ημιαγωγό και μία υψηλότερης ενέργειας, οφειλόμενη στην ένταξη του Mc στο υβριδικό σύστημα (περί τα 2.1-2.4 eV σε δομές Fc και τα 2.1-2.3 σε δομές Cc). Εξαιρέση αποτελούν περιπτώσεις όπου το πάχος του εξωτερικού υμενίου είναι αυξημένο, παρεμποδίζοντας την εμφάνιση της μετάπτωσης που σχετίζεται με το ενδιάμεσο στρώμα. Σε δείγματα Nc η διάκριση δύο μεταπτώσεων συνήθως δεν είναι δυνατή, λόγω εγγύτητας θέσης, παρότι εντοπίζονται μικρής έντασης δευτερεύουσες μεταπτώσεις στα φάσματα, που αποδίδονται στο μεταλλοκένιο. Μικρές αποκλίσεις στις εξαγόμενες τιμές διακένου για καθαρά μεταλλοκένια (Fc: 2.4 eV, Nc: 1.6 eV, Cc: 2.2 eV) και υβριδικά συστήματα πιθανώς οφείλονται στον υβριδισμό, ο οποίος επηρεάζει το ηλεκτροστατικό δυναμικό στο εσωτερικό του ημιαγωγού και προκαλεί μετατοπίσεις των επιπέδων ενέργειας, οι οποίες δεν μπορούν να είναι επακριβώς γνωστές, αλλά επιδρούν σαφώς στις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών.

Οι αποδόσεις φωτοηλεκτροχημικών κελιών των δομών SDW της γενικής μορφής (Zn,Cd)Se-Mc-(Zn,Cd)Se υπό φωτισμό ενός ήλιου διαμορφώνονται ως εξής:

➤ CdSe-Mc-CdSe

Fc | $\eta=1.86\%$ / $\Delta\eta=+235\%$ vs. IRS

Nc | $\eta=1.17\%$ / $\Delta\eta=+110\%$ vs. IRS

Cc | $\eta=1.28\%$ / $\Delta\eta=+130\%$ vs. IRS

➤ ZnCdSe-Mc-ZnCdSe

Fc | $\eta=0.657\%$ / $\Delta\eta=+79\%$ vs. IRS (-1.20 V vs. SSE, x=0.20)

$\eta=0.613\%$ / $\Delta\eta=+73\%$ vs. IRS (-1.25 V vs. SSE, x=0.27)

Nc | $\eta=0.432\%$ / $\Delta\eta=+17\%$ vs. IRS (-1.20 V vs. SSE, x=0.30)

$\eta=0.357\%$ / Αμετάβλητη (-1.25 V vs. SSE, x=0.32)

Cc | $\eta=0.621\%$ / $\Delta\eta=+69\%$ vs. IRS (-1.20 V vs. SSE, x=0.18)

$\eta=0.516\%$ / $\Delta\eta=+45\%$ vs. IRS (-1.25 V vs. SSE, x=0.25)

Όλα τα υβριδικά συστήματα (Zn,Cd)Se-Mc-(Zn,Cd)Se συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί τύπου n, παρέχοντας ανοδικές φωτοκαμπύλες. Είναι σαφές ότι το φερροκένιο είναι το μεταλλοκένιο εκείνο που, κατά τη χρήση του ως ενδιάμεσο οργανικό στρώμα σε τέτοιες πολυστρωματικές δομές, οδηγεί στα υβριδικά συστήματα με τη βέλτιστη φωτοαπόκριση κατά την εξέταση των δειγμάτων ως ενεργά ηλεκτρόδια φωτοηλεκτροχημικών κελιών. Είναι επίσης ευδιάκριτο το γεγονός ότι υβριδικά κελιά CdSe παρουσιάζουν, σε όλες τις περιπτώσεις, μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση της φωτοβολταϊκής τους απόδοσης, συγκριτικά υβριδικά κελιά ZnCdSe. Αυτό πιθανότατα δεν σχετίζεται με τη μεγαλύτερη ικανότητα φωτομετρατροπής του αντίστοιχου ανόργανου υλικού, καθώς υπάρχουν άλλα οργανικά μόρια που οδηγούν σε βέλτιστα αποτελέσματα κατά τον συνδυασμό τους με τον τριμερή ημιαγωγό, όπως φανερώνεται από τα αποτελέσματα συστημάτων φυσικών χρωστικών που συγκεντρώνονται στη συνέχεια. Λιγότερο επιτυχημένη επιλογή μπορεί να θεωρηθεί η εισαγωγή Nc σε συστήματα ZnCdSe, όπου η ενίσχυση της απόδοσης είναι από μηδαμινή (+17% vs. IRS, -1.20 V vs. SSE) έως ανύπαρκτη (-1.25 V vs. SSE).

Η γενική τάση για ενίσχυση της φωτοαπόκρισης αυτών των συστημάτων μπορεί να αποδοθεί στην ικανότητα των μεταλλοκενίων να λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων. Όντας οργανομεταλλικές ενώσεις που διαθέτουν π-συζυγιακούς δακτυλίους αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας φαίνεται ότι μπορούν να συνεισφέρουν στη δημιουργία ευκίνητων ηλεκτρονίων, δηλαδή φορέων πλειοψηφίας, και στην ενίσχυση του ημιαγωγίμου χαρακτήρα των μελετώμενων υλικών. Ωστόσο, στην φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά των

συστημάτων φαίνεται να επιδρούν και άλλοι παράγοντες, όπως η διατάραξη της μικροδομής, που μπορεί να έχουν αρνητικά αποτελέσματα, σε βαθμό που ο υβριδισμός να μην συνεπάγεται αυτόματα την σύνθεση ενός συστήματος υψηλότερης απόδοσης παρά την εκμετάλλευση ενός μορίου-δότη.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στις αποδόσεις φωτομετατροπής τριστρωματικών δομών μεταλλοκενίων σημαντικό ρόλο παίζει το πάχος του εξωτερικού ημιαγωγίμου υμενίου, το οποίο διατηρείται κατά κανόνα εντός των ορίων $0.5 \leq h_2 \leq 1.5 \mu\text{m}$, μέσω ανάλογης προσαρμογής του χρόνου απόθεσης. Αυτό είναι αποτέλεσμα δύο παραγόντων. Από τη μία φαίνεται να απαιτείται ένα ορισμένο πάχος υμενίου, προκειμένου να αναπτυχθεί επαρκώς ο εξωτερικός ημιαγωγός και να σχηματιστεί το υβριδικό σύστημα. Από την άλλη, περαιτέρω άνοδος του χρόνου απόθεσης οδηγεί σε πλήρη κάλυψη του οργανικού στρώματος και υπέρμετρη αύξηση του πάχους του εξωτερικού υμενίου, με αποτέλεσμα οι ιδιότητες του συστήματος να προσομοιάζουν σταδιακά σε εκείνες του καθαρού ανόργανου ημιαγωγού. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται και σε πολυστρωματικά υβριδικά συστήματα άλλων οργανικών ενώσεων και είναι ένας παράγοντας που πρέπει να εξετάζεται κατά περίπτωση, ανάλογα με τη φύση του ανόργανου και του οργανικού μέρους.

Στη βάση της ιδιαίτερως θετικής επίδρασης του φερροκενίου, επιχειρείται η σύνθεση και η μελέτη συστημάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe από διαλύματα μεταβαλλόμενης ισομοριακής συγκέντρωσης $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{CdSO}_4$ (0.10 mM, 0.25 mM και 0.50 mM). Επίσης, δεδομένων των ενθαρρυντικών αποτελεσμάτων που λαμβάνονται κατά τη λήψη ημιαγωγίμων αποθεμάτων παρουσία οξαλικού νατρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, στη συγκεκριμένη σειρά περιλαμβάνονται και δείγματα της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Μικρές συγκεντρώσεις $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{CdSO}_4$ (0.10 mM) δεν λειτουργούν ικανοποιητικά, αλλά μεσαίες και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (0.25 mM και 0.50 mM) οδηγούν σε υβριδικά συστήματα με βελτιωμένη φωτοαπόκριση. Η φωτοβολταϊκή απόδοση μεγιστοποιείται και προσεγγίζει το 2% για συστήματα της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.50 mM), όπου η δομή τριών στρωμάτων συνδυάζεται με την απόθεση του εξωτερικού στρώματος παρουσία προσθέτου. Στο αποτέλεσμα αυτό συμβάλλουν τρεις παράγοντες που φαίνεται να λειτουργούν συνδυαστικά:

- i. η παρουσία του φερροκενίου με χαρακτήρα δότη ηλεκτρονίων
- ii. η ύπαρξη στοχευμένων ατελειών στο εξωτερικό ημιαγωγίμο στρώμα εξαιτίας της παρουσίας των οξαλικών ιόντων στο λουτρό απόθεσής του και
- iii. η εμφάνιση μίας δευτερεύουσας εξαγωνικής φάσης CdSe, η οποία συνυπάρχει με την κυρίαρχη κυβική δομή, σε δείγματα CdSe-Fc-ZnCdSe (0.50 mM) και CdSe-Fc-ZnCdSe/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.25 και 0.50 mM), όπως επιβεβαιώνεται από τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X.

Οφείλει να αναφερθεί ότι, την άνοδο του η και την εμφάνιση δομής w-CdSe στις ανωτέρω περιπτώσεις συνοδεύει μία εμφανής αλλαγή της επιφανειακής μορφολογίας (SEM), η οποία λαμβάνει χαρακτηριστική δομή που προσομοιάζει με γρασίδι και διαθέτει ινώδεις σχηματισμούς με πάχος μερικών εκατοντάδων νανομέτρων (~100-400 nm) και μήκος στην κλίμακα του μικρομέτρου. Πλην των ανωτέρω περιπτώσεων, η επιφάνεια των αποθεμάτων είναι τύπου cauliflower, χωρίς ιδιαίτερη μεταβολή στην κοκκομετρία.

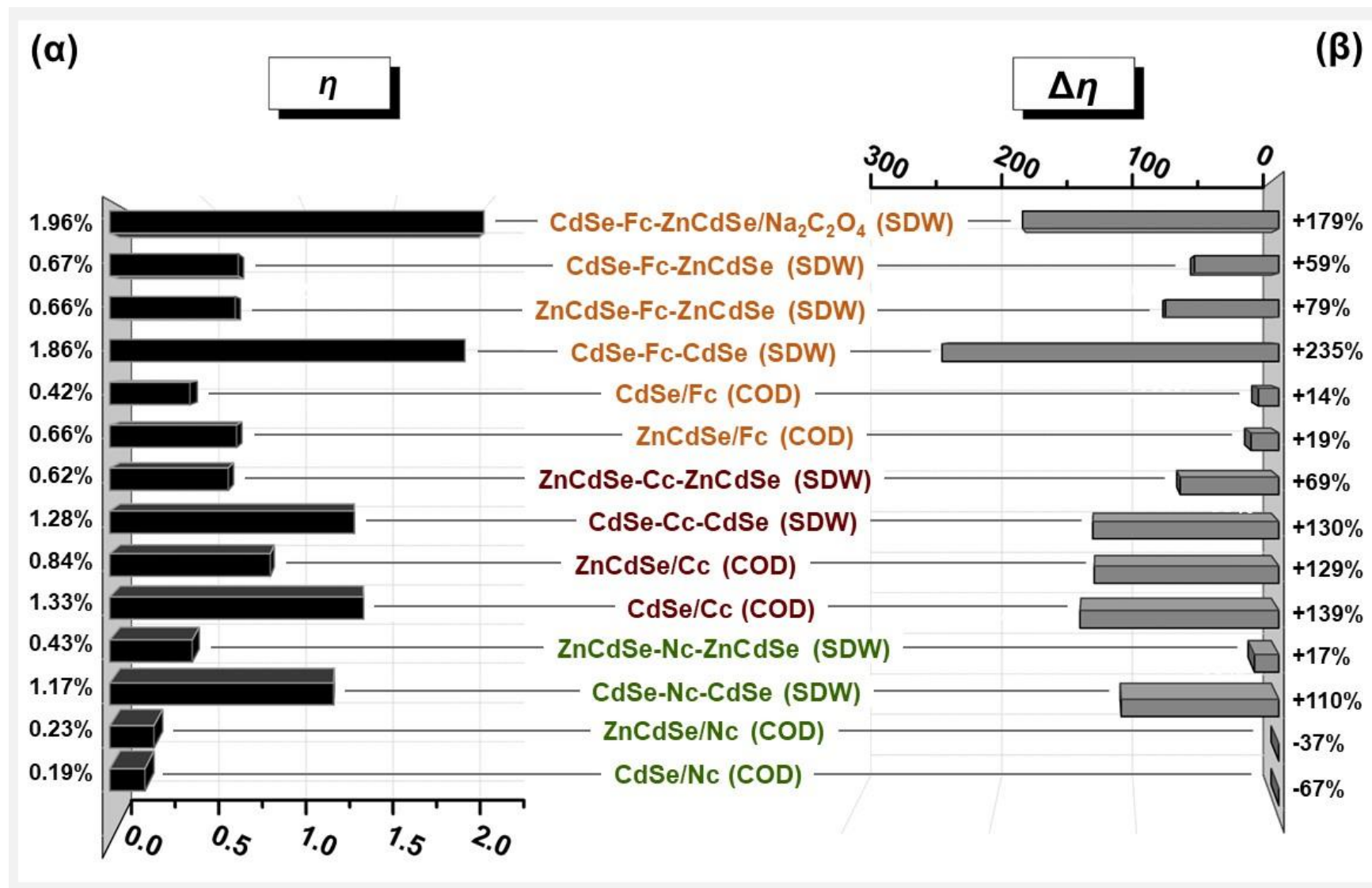
Στην αξιολόγηση των υβριδικών συστημάτων CdSe-Fc-ZnCdSe και CdSe-Fc-ZnCdSe/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ υψηλής απόδοσης, ωστόσο, οφείλει να ληφθεί υπόψιν το γεγονός ότι αποτελούν υβριδικές δομές χαμηλής περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο ($x=0.06-0.07$). Σε αυτές τις περιπτώσεις, δηλαδή, εξυπηρετείται ο στόχος της ενίσχυσης της ικανότητας φωτομετατροπής των ημιαγωγών μέσω υβριδισμού, αλλά όχι της υποκατάστασης του καδμίου από ψευδάργυρο σε ένα αξιολογικό βαθμό. Υπό αυτή την έννοια, ίσως θα ήταν ορθότερη η αντιμετώπισή τους ως εναλλακτικές δομές CdSe υψηλής φωτοβολταϊκής απόδοσης ($\Delta\eta=+253\%$ σε σχέση με ανόργανα υμένια CdSe) που ενσωματώνουν Zn και όχι ως δομές του τριμερούς ημιαγωγού ZnCdSe. Ως τέτοιες

χαρακτηρίζονται σαφώς οι δομές ZnCdSe-Mc-ZnCdSe ($x=0.18-0.32$), με μέγιστη άνοδο η ίση με +79% στην περίπτωση του φερροκενίου ($V_{dep.}=-1.20$ V vs. SSE, $x=0.20$).

Τέλος, αναφορικά με τα συναποθέματα ημιαγωγών-μεταλλοκενίων, μπορούν να γίνουν οι κάτωθι παρατηρήσεις:

- i. Στην περίπτωση των συστημάτων φερροκενίου, η θετική επίδραση στη φωτοαπόκριση των ημιαγωγών είναι ήπια, με τον συντελεστή φωτοβολταϊκής απόδοσης να παρουσιάζει άνοδο μικρότερη του +20%, τόσο σε συναποθέματα CdSe/Fc όσο και σε συναποθέματα ZnCdSe/Fc, και τους συντελεστές πλήρωσης να έχουν πτωτική τάση. Σε υβριδικά αποθέματα (Zn,Cd)Se/Nc καταγράφεται πάντοτε αρνητική μεταβολή της απόδοσης, συγκριτικά με τα ανόργανα υμένια, και μάλιστα σημαντική (-35 με -70%). Κατ' επέκταση δεν κρίνεται σκόπιμη η περαιτέρω διερεύνηση τέτοιων συστημάτων, ιδιαίτερος δεδομένων των θετικών αποτελεσμάτων που λαμβάνονται για δομές τριών στρωμάτων των ανάλογων μεταλλοκενίων.
- ii. Ηλεκτροαποθέματα (Zn,Cd)Se/Cc δίνουν ενθαρρυντικές τιμές φωτοβολταϊκής απόδοσης, αυξημένες κατά περίπου +140% και +130% σε σχέση με απλά λεπτά υμένια CdSe και ZnCdSe, αντίστοιχα. Μάλιστα στην περίπτωση του CdSe/Cc παρατηρείται η εμφάνιση μικτής κυβικής/εξαγωνικής δομής στα αποθέματα.

Στο ραβδόγραμμα της **Εικόνας III.1.1** αποδίδεται γραφικά το ύψος του συντελεστή απόδοσης η φωτοηλεκτροχημικών κελιών τυπικών υβριδικών συστημάτων μεταλλοκενίων τύπου "sandwich" (SDW) και συναποθεμάτων (COD) των ανωτέρω κατηγοριών, καθώς και η ποσοστιαία μεταβολή αυτού (% $\Delta\eta$), συγκριτικά με την απόδοση των αντίστοιχων κελιών απλών μονοστρωμάτων αναφοράς σε όμοιες συνθήκες. (Σημείωση: στην περίπτωση των δειγμάτων ZnCdSe-Mc-ZnCdSe περιλαμβάνονται οι τιμές για δυναμικό απόθεσης -1.20 V vs.SSE, ενώ στην περίπτωση των δειγμάτων CdSe-Fc-ZnCdSe και CdSe-Fc-ZnCdSe/Na₂C₂O₄ οι τιμές αυτών που αποτίθενται από λουτρό συγκέντρωσης H₂SeO₃/CdSO₄ 0.5 mM, όπου η απόδοση μεγιστοποιείται).



Εικόνα III.1.1. Διαμόρφωση (α) του συντελεστή φωτοβολταϊκής απόδοσης η κελιών PEC υπό φωτισμό ενός ήλιου ($1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) τυπικών υβριδικών δειγμάτων ημιαγωγών (Zn,Cd)Se τύπου “sandwich” (SDW) και συναποθεμάτων (COD) με μεταλλοκένια και (β) της ποσοστιαίας μεταβολής αυτού ($\Delta\eta$), συγκριτικά με αντίστοιχα κελιά απλών μονοστρωμάτων αναφοράς σε όμοιες συνθήκες.

III.1.3. Συμπεράσματα αναφορικά με τη σύνθεση και μελέτη υβριδικών ημιαγωγών φυσικών και ημισυνθετικών χρωστικών

Τα αποτελέσματα της μελέτης υβριδικών ημιαγωγών (Zn,Cd)Se με φυσικές και ημισυνθετικές χρωστικές, συγκεκριμένα με χλωροφύλλη α (ChI α), χλωροφύλλη β (ChI β), β -καροτένιο (Crt), ανθοκυανίνες (ANCs) και χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου (CCN), υπό τη μορφή πολυστρωμάτων και συναπποθεμάτων, παρατίθενται αναλυτικά στο **Κεφάλαιο II.3** της διατριβής (§II.3.3.2-II.3.3.3). Η επιλογή των συγκεκριμένων φυσικών προϊόντων (NPs) ως οργανικό μέρος στην ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων στοχεύει:

- i. Στην ενίσχυση της ικανότητας φωτομετατροπής των συντιθέμενων ημιαγωγών, στη λογική βάση της εκμετάλλευσης των εγγενών φωτοσυλλεκτικών και ημιαγωγικών ιδιοτήτων ενώσεων που η ίδια η φύση αξιοποιεί για τη δέσμευση της φωτεινής ενέργειας και το διαχωρισμό φορτίου κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης.
- ii. Στη χρήση απόλυτα φυσικών, ασφαλών, βιοαποδομήσιμων, μη τοξικών, άφθονων και φιλικών προς το περιβάλλον οργανικών ενώσεων.
- iii. Στη μείωση του κόστους που συνεπάγεται η δυνατότητα απομόνωσης των φυσικών χρωστικών από κοινές, οικονομικές και άμεσα διαθέσιμες πρώτες ύλες, όπως το σπανάκι (ChI α , ChI β , Crt) και το κόκκινο λάχανο (ANCs), από τις οποίες εκχυλίζονται για τους σκοπούς της εργασίας, χωρίς απαίτηση εξευγενισμένου και ακριβού εργαστηριακού εξοπλισμού.

Πέραν των απόλυτα φυσικών φωτοσυνθετικών χρωστικών ChI α , ChI β , Crt και ANCs, ένα ημισυνθετικό άλας (SSP), παράγωγο της ChI α στο οποίο το κεντρικό μεταλλικό ιόν του Mg(II) έχει υποκατασταθεί από Cu(II), η χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου (CCN), συμπεριλαμβάνεται σε αυτή τη σειρά, δεδομένου ότι είναι απόλυτα ασφαλής (αποτελεί μάλιστα κοινή χρωστική τροφίμων), ιδιαίτερος σταθερή, εμπορικά διαθέσιμη, οικονομική και υδατοδιαλυτή (εν αντιθέσει με την πρόδρομη ένωση), άρα διευκολύνει την παρασκευή υβριδικών συναπποθεμάτων.

Τα βήματα απομόνωσης, χρωματογραφικού διαχωρισμού, καθαρισμού και φασματοσκοπικού χαρακτηρισμού σε διάλυμα και υπό τη μορφή λεπτών υμενίων των ανωτέρω ενώσεων παρέχονται στην §II.3.3.1. Το εύρος ενεργειακού διακένου, όπως προσδιορίζεται μέσω φασματοσκοπίας ανάκλασης για λεπτά υμένια των χρωστικών εναποτεθειμένων επί Ti μέσω spin coating, ανέρχεται σε:

- ChI α | 1.87 eV (DCF) / 1.88 eV (K-M)
- ChI β | 1.89 eV (DCF) / 1.92 eV (K-M)
- Crt | 2.40 eV (DCF) / 2.38 eV (K-M)
- CCN | 1.76 eV (DCF) / 1.72 eV (K-M)
- ANCs | 1.97 eV (DCF) / 1.94 eV (K-M)

Πιο συγκεκριμένα, διερευνώνται οι κάτωθι υποκατηγορίες υβριδικών συστημάτων NPs και SSP:

- i. Υβριδικές δομές δύο (DL) τριών (SDW) στρωμάτων της μορφής:

- (Zn,Cd)Se-NP και (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se
δηλαδή CdSe-NP-CdSe και ZnCdSe-NP-ZnCdSe, όπου NP: ChI α , ChI β , Crt

Τα λεπτά ημιαγωγίμα υμένια (Zn,Cd)Se αποτίθενται ηλεκτροχημικά από θερμά (85°C), όξινα (pH 2.2), υδατικά λουτρά τυπικής σύστασης (βλ. §III.1.1.1) επί περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου εργασίας (*r.r.*: 500 rpm). Το δυναμικό απόθεσης του

εσωτερικού και εξωτερικού στρώματος χαλκογενιδίου είναι κοινό και ορίζεται σε -1.00 V vs. SSE για το διμερές και σε -1.20 V vs. SSE . Το ενδιάμεσο οργανικό υμένιο εναποτίθεται υπέρ της δομής Ti-(Zn,Cd)Se μέσω spin coating με ενστάλαξη του ανάλογου διαλύματος:

- $\text{CHI}\alpha$ (συνολικά 0.8 mg) | $1.6 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ σε ακετόνη (Ace)
- $\text{CHI}\beta$ (συνολικά 0.8 mg) | $1.6 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ σε ακετόνη (Ace)
- Crt (συνολικά 1.0 mg) | $2.0 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ σε ακετόνη (Ace)

Η ποσότητα φυσικής χρωστικής που χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό του οργανικού υμενίου μέσω spin coating, καθώς και το βέλτιστο πάχος εξωτερικού στρώματος (χρόνος απόθεσης t_2) σε τριστρωματικές δομές (εδώ $0.3 \leq h_2 \leq 1.0 \mu\text{m}$), επιλέγονται πειραματικά βάσει της διακύμανσης $\eta_{\text{PEC vs. C}}$. Σε όλες τις περιπτώσεις, της απόθεσης του εξωτερικού στρώματος προηγείται εκ νέου βολταμετρική μελέτη χρησιμοποιώντας ως WE το σύστημα $\{\text{Ti-(Zn,Cd)Se-NP}\}$ (πραγματικό υπόστρωμα ανάπτυξης), έναντι του καθαρού Ti. Ωστόσο, τα προσδιοριζόμενα όρια πλατό δεν απέχουν σημαντικά από εκείνα που έχουν οριστεί για τα απλά συστήματα Cd(II)-Se(IV) και $\text{Zn(II)-Cd(II)-Se(IV)}$ επί τιτανίου, κατ' επέκταση δεν θεωρείται ότι υπάρχει διαφοροποίηση στα εύρη δυναμικών απόθεσης των ημιαγωγών και χρησιμοποιούνται οι τιμές που έχουν προσδιοριστεί ως "βέλτιστες" κατά την μελέτη των ανόργανων μονοστρωμάτων. Δεν καταγράφονται ενδείξεις για πραγματοποίηση νέων ηλεκτροχημικών δράσεων λόγω της παρουσίας των νέων οργανικών ενώσεων, αλλά παρατηρείται μεγάλη πτώση της πυκνότητας του ρεύματος που διέρχεται από το ηλεκτρολυτικό κελί, συγκριτικά με τις καμπύλες που λαμβάνονται για "γυμνό" μεταλλικό ηλεκτρόδιο εργασίας, ενδεικτική της μείωσης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του WE κατά την κάλυψη με λεπτό υμένιο NP.

- ii. Υβριδικά συναποθέματα των ημιαγωγών CdSe και ZnCdSe με NPs ή SSP, δηλαδή μονοστρώματα της μορφής CdSe/(NP,SP) και ZnCdSe/(NP,SSP) , όπου NP: $\text{CHI}\alpha$, ANCs και SSP: CCN

Τα λεπτά υμένια αυτά λαμβάνονται μέσω ηλεκτροσυναπόθεσης των επιμέρους ειδών $[\text{Cd(II)-Se(IV)-(NP,SSP)}$ ή $\text{Zn(II)-Cd(II)-Se(IV)-(NP,SSP)}$, αντίστοιχα] από τα ανάλογα τυπικά λουτρά απόθεσης, στα οποία έχει γίνει προσθήκη κατάλληλης ποσότητας του επιθυμητού προϊόντος που επιλέγεται πειραματικά βάσει της διακύμανσης $\eta_{\text{PEC vs. C}}$:

- $\text{CHI}\alpha$ | 0.05 mM
- CCN | 2.0 mM
- ANCs | 1.0 mM

Τα αποτελέσματα βολταμετρικής μελέτης στα ανωτέρω διαλύματα, καθώς και μία σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων περιορίζουν τα δυναμικά απόθεσης των ημιαγωγών σε -1.0 V vs. SSE για το CdSe και -1.20 V vs. SSE για το ZnCdSe παρουσία CCN και σε -1.0 V vs. SSE για το CdSe και $-1.20 \text{ V}/-1.25 \text{ V vs. SSE}$ για το ZnCdSe παρουσία ANCs. Στην περίπτωση τυπικών ηλεκτρολυτικών λουτρών που εμπεριέχουν $\text{CHI}\alpha$ δεν παρατηρείται μεταβολή του εύρους των πιθανών δυναμικών απόθεσης κατά τη λήψη καμπυλών πόλωσης του WE.

Σημειώνεται ότι για υβρίδια τύπου SDW της μορφής $(\text{Zn,Cd)Se-CHI}\beta$ -(Zn,Cd)Se υπολογίζονται τιμές απόδοσης σε PEC μικρότερες των ανόργανων ημιαγωγών (από -30% έως -60%) σε όλες τις συνθήκες που διερευνήθηκαν και τα αρνητικά αποτελέσματα δεν ενθάρρυναν την αναλυτική τους μελέτη. Επίσης, δεν στέφθηκε με επιτυχία η λήψη

υβριδικών ημιαγωγών στη βάση του τετραμερούς ZnCdTeSe σε κανένα πιθανό δυναμικό, καθώς εκδηλώνονται φαινόμενα ανάλογα με αυτά που περιγράφονται προηγούμενα για συστήματα Mcs (αδυναμία σχηματισμού υμενίου, ψαθυρότητα, αποκόλληση κ.λπ.), ούτε υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Crt, καθώς η υδρόφοβη φύση του β-καροτένιου καθιστά δύσκολη τη διασπορά του στο διάλυμα εργασίας και την ενσωμάτωσή του στο σχηματιζόμενο υμένιο. Για τον ίδιο λόγο, συστήματα ZnCdSe/Chla συντίθενται επιτυχώς μόνο σε χαμηλές συγκεντρώσεις Chla, οπότε καταγράφεται ικανοποιητική αύξηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης που ανέρχεται σε +86% ($\eta=0.686\%$) υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE. Σε συνδυασμό με CdSe, ωστόσο, τα αποτελέσματα δεν είναι ανάλογα, με τη μέγιστη λαμβανόμενη τιμή η να είναι 0.509% (-8.5% vs. IRS) σε δυναμικό -1.00 V vs. SSE.

Ιδιαίτερως ενισχυμένη φωτοδραστηριότητα σε PEC εμφανίζουν δομές (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se με Chla και Crt, οδηγώντας σε αποδόσεις:

- CdSe-NP-CdSe
Chla | $\eta=0.95\%$ / $\Delta\eta=+71\%$ vs. IRS
Crt | $\eta=1.67\%$ / $\Delta\eta=+200\%$ vs. IRS
- ZnCdSe-NP-ZnCdSe
Chla | $\eta=1.12\%$ / $\Delta\eta=+205\%$ vs. IRS ($x=0.30$)
Crt | $\eta=2.07\%$ / $\Delta\eta=+463\%$ vs. IRS ($x=0.25$)

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα συστήματα ZnCdSe καταγράφουν μεγαλύτερες τιμές αποδόσης PEC σε σχέση με τα ανάλογα συστήματα CdSe, παρά το γεγονός ότι η σχετική τους αφετηρία (δηλαδή οι αποδόσεις των αντίστοιχων ανόργανων υμενίων) δεν τα ευνοεί. Κατ' επέκταση, η χρήση Crt αποτιμάται ως αποτελεσματικότερη της χρήσης Chla, συνολικά, και η ανταπόκριση του τριμερούς ημιαγωγού στον συνδυασμό του με NPs ως θετικότερη αυτής του διμερούς ημιαγωγού. Αναφέρεται ότι απλά μονοστρώματα των NPs επί Ti δεν παρουσιάζουν φωτοαγωγιμότητα σε όμοιες συνθήκες μέτρησης, ενώ οι αντίστοιχες δομές DL καθολικά οδηγούν σε τιμές η συγκρίσιμες (Crt) ή και μικρότερες (Chla) αυτών των απλών υμενίων CdSe και ZnCdSe, αποδεικνύοντας την επιτυχή ανάπτυξη υβριδικού συστήματος κατά την απόθεση του εξωτερικού ημιαγωγίμου στρώματος με σαφώς διαφοροποιημένη και ενισχυμένη συμπεριφορά (φωτοαπόκριση) σε σχέση με τα αρχικά υλικά.

Η αυξημένη απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική κατά τη χρήση των ανωτέρω αποθεμάτων (αλλά και των συναποθεμάτων χρωστικών που δίνονται στη συνέχεια) ως ενεργά ηλεκτρόδια εργασίας σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά, είναι αποτέλεσμα:

- i. Της διεύρυνσης του φάσματος αποτελεσματικής συλλογής φωτονίων της εισερχόμενης ακτινοβολίας και της συνακόλουθης μείωσης των απωλειών λόγω θερμοποίησης. Στη βάση αυτής της λογικής, οι μεγαλύτερες αποδόσεις των συστημάτων (Zn,Cd)Se-Crt-(Zn,Cd)Se έναντι των (Zn,Cd)Se-Chla-(Zn,Cd)Se δεν αποκλείεται να σχετίζονται με το μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο του Crt, το οποίο επιτρέπει την αξιοποίηση φωτονίων υψηλότερης ενέργειας.
- ii. Στην ικανότητα των φωτοσυλλεκτικών ενώσεων να λειτουργήσουν ως δότες φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό, με μετάβασή τους από το επίπεδο LUMO της χρωστικής στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, η οποία ενισχύεται με φορείς πλειοψηφίας, δηλαδή με ευκίνητα ηλεκτρόνια, τα οποία συμβάλουν στο παραγόμενο φωτόρευμα. Επίσης, πιθανόν συμμετέχουν θετικά στο διαχωρισμό φορτίου, δεδομένου ότι η σχετική θέση των ενεργειακών επιπέδων ανόργανου ημιαγωγού-χρωστικής επιτρέπει την αντίστοιχη "μετακίνηση" οπών από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού στα HOMO τροχιακά της οργανικής ένωσης.

Μέσω XRD επιβεβαιώνεται ότι τα δείγματα διατηρούν στο σύνολό τους την κλασική κυβική δομή zb-(Zn,Cd)Se και τον συνήθη εκλεκτικό προσανατολισμό ανάπτυξης κατά τον άξονα [111], σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό ανάλογα με τη σύσταση. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλινών βρίσκεται εντός της νανοκλίμακας στην περιοχή των 20-30 nm, χωρίς ουσιαστική διαφοροποίηση σε σχέση με τα ανόργανα δείγματα αναφοράς. Τα φάσματα υβριδικών συστημάτων καθολικά εμφανίζουν μία κύρια μετάπτωση χαμηλότερης ενέργειας, η οποία αναλογεί στο ενεργειακό διάκενο του ανόργανου ημιαγωγού (~1.7 eV για δομές CdSe και ~1.8 eV για δομές ZnCdSe) και μία επιπλέον μετάπτωση υψηλότερης ενέργειας (~1.9 eV για δομές ChIa και 2.4-2.5 eV για δομές Crt) που σχετίζεται με τις διεγέρσεις ενός ηλεκτρονίου με χαρακτήρα HOMO-LUMO στις αντίστοιχες χρωστικές. Μοναδική εξαίρεση αποτελούν δείγματα ZnCdSe-ChIa-ZnCdSe, όπου οι δύο μεταπτώσεις ενδέχεται να εμφανίζονται ως μία, λόγω εγγύτητας θέσης.

Το επίπεδο ενσωμάτωσης Zn στις δομές του τριμερούς ημιαγωγού είναι ιδιαίτερω ικανοποιητική ($x=0.25-0.30$) και τα αποτελέσματα EDAX επιβεβαιώνουν την παρουσία του άνθρακα σε υψηλή ποσοστιαία αναλογία. Επίσης, η επιφανειακή μορφολογία είναι τύπου cauliflower σε όλες τις περιπτώσεις, αλλά καταγράφεται αυξημένη ανομοιομορφία συγκριτικά με ανόργανα υμένια, που περιλαμβάνει κενά στην ανάπτυξη του εξωτερικού στρώματος (ChIa) ή διακυμάνσεις σε σχέση με το μέγεθος και το σχήμα των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων (Crt).

Αναφορικά με τη φωτοηλεκτροχημική απόδοση των ημιαγωγικών υμενίων (Zn,Cd)Se που λαμβάνονται παρουσία υδατοδιαλυτών χρωστικών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, υπολογίζονται οι κάτωθι τιμές:

- CdSe
CCN | $\eta=3.04\%$ / $\Delta\eta=+447\%$ vs. IRS
ANCs | $\eta=1.14\%$ / $\Delta\eta=+105\%$ vs. IRS
- ZnCdSe
CCN | $\eta=1.05\%$ / $\Delta\eta=+185\%$ vs. IRS (-1.20 V vs. SSE, $x=0.31$)
ANCs | $\eta=1.20\%$ / $\Delta\eta=+226\%$ vs. IRS (-1.20 V vs. SSE, $x=0.20$)
 $\eta=0.855\%$ / $\Delta\eta=+141\%$ vs. IRS (-1.25 V vs. SSE, $x=0.24$)

Στις περιπτώσεις αυτές, η άνοδος της απόδοσης είναι αποτέλεσμα ταυτόχρονης ενίσχυσης τόσο του φωτορεύματος όσο και της τάσης ανοιχτού κυκλώματος. Μάλιστα, οι τιμές V_{oc} που υπολογίζονται για συστήματα με ANCs είναι οι αρνητικότερες που καταγράφονται για τους ανάλογους ημιαγωγούς στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας (-460 mV vs. Pt για το CdSe/ANCs και -540 έως -660 mV vs. Pt για ZnCdSe/ANCs), υποδηλώνοντας σημαντική ενίσχυση του φωτοδυναμικού.

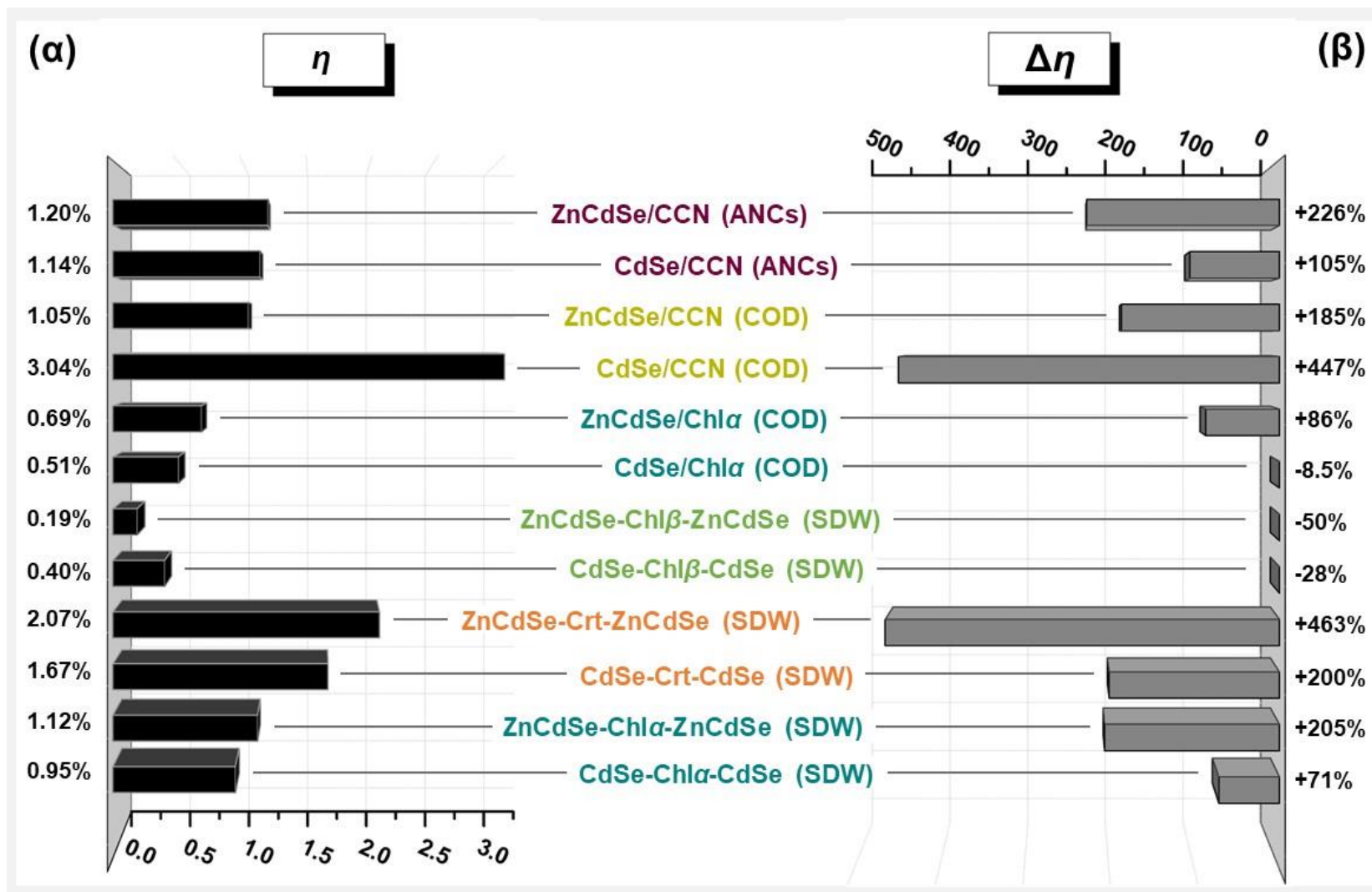
Τα δείγματα ZnCdSe, τόσο με CCN και όσο και με ANCs, είναι πάντοτε κυβικά με στατιστικό προσανατολισμό. Στα δείγματα CdSe/ANCs ευνοείται ο (111) εκλεκτικός προσανατολισμός της κυβικής δομής, ενώ στα δείγματα CdSe/CCN εμφανίζονται ενδείξεις συνυπάρχουσας εξαγωνικής δομής. Στα διαγράμματα XRD όλων των συναποθεμάτων καταγράφεται διεύρυνση και μεγάλη πτώση της έντασης των κορυφών που πιθανώς συνδέεται με τη διατάραξη της κρυσταλλικής δομής κατά την ενσωμάτωση των οργανικών μορίων σε αυτήν. Μάλιστα, κατά τη διερεύνηση διαφορετικών συγκεντρώσεων των χρωστικών εντός του λουτρού (στο εύρος 0.05 mM→6.4 για τη CCN και 0.05→1.8mM για τις ANCs), παρατηρήθηκε ότι οι παράμετροι I_{max} , $FWHM$ και D_{111} παρουσιάζουν εξάρτηση από την περιεκτικότητα του διαλύματος σε οργανική ένωση, η οποία καθορίζει, επίσης, την ατομική αναλογία του άνθρακα στα αποθέματα, το εύρος του ενεργειακού διακένου και το x .

Η μορφολογία των αποθεμάτων παρουσιάζει ιδιαιτερότητες. Στην περίπτωση αποθεμάτων που περιέχουν CCN η οργανική ουσία παρατηρείται ως σκουρόχρωμα συσσωματώματα ποικίλων μεγεθών κατανεμημένα στο σύνολο της επιφάνειας του υμενίου και ορατά στα όρια των κόκκων. Ωστόσο, τα δείγματα CdSe/CCN αποτελούνται σφαιρικούς κόκκους (\varnothing ~2-10 nm) απαρτιζόμενους από μικρότερους βελονοειδής κρυστάλλους, ενώ τα δείγματα ZnCdSe/CCN διαθέτουν μικρότερους (\varnothing ~0.5-1 nm), ακανόνιστα σφαιρικούς κόκκους που συγκεντρώνονται σε σχετικά ανομοιόμορφα συσσωματώματα. Αυτή η μείωση της κοκκομετρίας και η καθαρά κυβική δομή ίσως είναι παράγοντες που οδηγούν σε μικρότερη ενίσχυση της απόδοσης σε συστήματα ZnCdSe/CCN συγκριτικά με τα ανάλογα συστήματα CdSe/CCN. Τα υμένια (Zn,Cd)Se/ANCs διαθέτουν πιο “κλασική” μορφολογία cauliflower, προσεγγιστικά σφαιρικών συσσωματωμάτων μέσου μεγέθους (CdSe: 1-2 μ m, ZnCdSe: 2-7 μ m) και το οργανικό πρόσθετο αναγνωρίζεται, οπτικά, ως χαρακτηριστικές σκουρόχρωμες κουκίδες (“στίγματα”) επί των κόκκων του υλικού. Ωστόσο, σε αποθέματα ZnCdSe που λαμβάνονται από λουτρά μέσης και υψηλής συγκέντρωσης ANCs γίνεται παρατήρηση σχηματισμού επιφανειακών ρωγμών, ενδεικτικών της ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων στα υμένια.

Το πλήθος και η θέση των εμφανιζόμενων μεταπτώσεων στα φάσματα ανάκλασης των συναποθεμάτων εξαρτάται από την εγγύτητα του διακένου ανόργανου και οργανικού μέρους, καθώς και τον βαθμό ενσωμάτωσης του τελευταίου στο υμένιο. Στα φάσματα υμενίων (Zn,Cd)Se/CCN και ZnCdSe/ANCs παρατηρείται μία μόνο μετάπτωση, σε θέση που παρουσιάζει μικρή θετική ή αρνητική μετατόπιση συγκριτικά με ανόργανα υμένια αντίστοιχης σύστασης προς την τιμή διακένου της ανάλογης οργανικής χρωστικής (CCN: 1.76, ANCs: 1.97 eV). Στην περίπτωση συναποθεμάτων CdSe/ANCs, η διαφορά ενέργειας μεταξύ των τιμών διακένου του ανόργανου ημιαγωγού και των ANCs οδηγεί στην εμφάνιση δύο διαδοχικών μεταπτώσεων. Έτσι, εξάγονται οι κάτωθι τιμές:

- CdSe
CCN | 1.73 eV (μία μετάπτωση με μικρή θετική απόκλιση)
ANCs | 1.67 eV και 1.99 eV (δύο μεταπτώσεις)
- ZnCdSe
CCN | 1.94 eV (μία μετάπτωση με μικρή αρνητική απόκλιση για $x=0.31$)
ANCs | 1.88 eV (μία μετάπτωση με μικρή θετική απόκλιση για $x=0.20$)
1.99 eV (μία μετάπτωση με μικρή θετική απόκλιση για $x=0.24$)

Στην **Εικόνα III.1.2** αποδίδεται γραφικά το ύψος του συντελεστή απόδοσης η και η μεταβολή αυτού (vs. IRSs) τυπικών φωτοηλεκτροχημικών κελιών (Zn,Cd)Se με το σύνολο των φυσικών και ημισυνθετικών χρωστικών που μελετώνται στο πλαίσιο της εργασίας, τόσο σε πολυστρωματικές δομές (SDW) όσο και σε συναποθέματα (COD).



Εικόνα III.1.2. Διαμόρφωση (α) του συντελεστή φωτοβολταϊκής απόδοσης η κελιών PEC υπό φωτισμό ενός ήλιου ($1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) τυπικών δειγμάτων υβριδικών ημιαγωγών (Zn,Cd)Se με φυσικές και ημισυνθετικές χρωστικές και (β) της ποσοστιαίας μεταβολής αυτού ($\Delta\eta$), συγκριτικά με αντίστοιχα κελιά απλών ανόργανων μονοστρωμάτων αναφοράς σε όμοιες συνθήκες. Ως SDW σημειώνονται οι δομές τύπου “sandwich” και ως COD τα συναποθέματα.

III.1.4. Γενικά συμπεράσματα

Ακολουθεί σύνοψη βασικών συμπερασμάτων που εξάγονται από τη συνολική εικόνα της μελέτης ανόργανων και υβριδικών διμερών και μικτών ημιαγωγών χαλκογενιδίων στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

1. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περιθλασιομετρίας ακτίνων-Χ (XRD) που πραγματοποιείται σε όλα τα δείγματα, τα συντιθέμενα ανόργανα υμένα CdSe, ZnSe, ZnCdSe και ZnCdTeSe, καθώς και τα υβριδικά τους συστήματα -τόσο τα πολυστρωματικά, όσο και τα συναποθέματα- κρυσταλλώνονται, κατά κανόνα, σύμφωνα με το κυβικό σύστημα και διαθέτουν στατιστικό ή επικρατών (111) κρυσταλλικό προσανατολισμό, ανάλογα με τη φύση του ημιαγωγού και τις εφαρμοζόμενες συνθετικές παραμέτρους. Συνύπαρξη της κυβικής δομής, που είναι πάντοτε η κυρίαρχη, με μία δευτερεύουσα εξαγωνική φάση, η οποία ενισχύει τη φωτοαπόκριση των υμενίων και σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις και συνοδεύεται από μεταβολή της επιφανειακής μορφολογίας κατά την παρατήρηση σε SEM (χαρακτηριστική, ινώδεις δομή που προσομοιάζει με γρασίδι), αφορά αποκλειστικά στο CdSe και παρατηρείται περιορισμένα, κατά τον υβριδισμό σε δομές τύπου “sandwich” με φερροκένιο ή κατά την απόθεση παρουσία οξαλικού νατρίου ή χρωμοκενίου. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών υπολογίζεται για όλους τους ημιαγωγούς εντός της νανοκλίμακας. Η μεγάλη και σχετιζόμενη με το δυναμικό απόθεσης διεύρυνση των κορυφών σε μικτούς ημιαγωγούς, ιδιαίτερα σε υμένα ZnCdTeSe, υποδηλώνει την ύπαρξη υψηλού βαθμού παραμόρφωσης στο κρυσταλλικό πλέγμα αυτών των υλικών, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις αυξημένου x ή/και y . Το φαινόμενο αυτό υποστηρίζει, επίσης, την υπόθεση ότι αυτά τα πολυκρυσταλλικά υμένα πιθανόν αποτελούν μίγματα φάσεων (π.χ. CdSe, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnSe, Se, Te), οι οποίες όμως δεν δύναται να διακριθούν μέσω των εφαρμοζόμενων τεχνικών χαρακτηρισμού, και όχι απαραίτητα ομοιογενή στερεά διαλύματα.
2. Ο σχηματισμός υβριδικού συστήματος συνοδεύεται συνηθέστερα, αλλά όχι αποκλειστικά, από την εμφάνιση μίας δεύτερης βασικής μετάπτωσης στο φάσμα διάχυτης ανάκλασης των συστημάτων, σε θέση που καθορίζεται από τη φύση και τις οπτικές ιδιότητες της αξιοποιούμενης οργανικής ένωσης. Ωστόσο, το εύρος αυτού του δεύτερου ενεργειακού διακένου δεν ταυτίζεται πάντοτε με εκείνο που υπολογίζεται για λεπτό υμένιο της καθαρής οργανικής ουσίας επί υποστρώματος τιτανίου ώστε να λειτουργήσει ως αναφορά, καθώς ο υβριδισμός είναι πιθανό να προκαλέσει μετατοπίσεις στα ενεργειακά επίπεδα στο τελικό σύστημα, συνεπώς και την ενέργεια των μεταξύ τους μεταβάσεων (π.χ. λόγω αλλαγών στη διάταξη των μορίων, εμφάνιση επαγωγικών αλληλεπιδράσεων και μεταβολών στην κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας γύρω από τα οργανικά μόρια, κατά την ένταξη/παρεμβολή τους σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα ή κατά το σχηματισμό διεπαφής μεταξύ των ανόργανου και οργανικού μέρους).
3. Οι δύο εφαρμοζόμενοι μέθοδοι για τον υπολογισμό του ενεργειακού διακένου (γραφική επεξεργασία i. των φασμάτων ανάκλασης, ii. των τροποποιημένων διαγραμμάτων $Tauc$ που εξάγονται βάσει προσέγγισης Kubelka-Munk) παρέχουν τιμές με ικανοποιητική εγγύτητα στην πλειοψηφία των περιπτώσεων. Απαραίτητη κρίνεται πάντοτε η λήψη γραμμής βάσης (baseline correction, BC) προς αποφυγή αποκλίσεων, κατά κανόνα αρνητικών, κυρίως στα υβριδικά δείγματα, όπου συχνά καταγράφονται περισσότερες της μίας μεταβάσεις. Η εφαρμογή και των δύο μεθόδων κρίνεται βέλτιστη για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, αλλά σημειώνεται ότι η απευθείας επεξεργασία των φασμάτων ανάκλασης χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη συνέπεια στην εκτίμηση του διακένου, καθώς η μικρότερη ένταση των μεταπτώσεων στα διαγράμματα $Tauc$ και η ελαττωμένη κλίση που συνήθως παρουσιάζουν, δυσχεραίνει τους υπολογισμούς και,

- σε περιορισμένες περιπτώσεις, οδηγεί σε μειωμένες τιμές E_g που αποκλίνουν από εκείνες που λαμβάνονται μέσω DCF.
4. Παρά τη συγγενική τους φύση, οι ημιαγωγοί CdSe, ZnSe, ZnCdSe και ZnCdTeSe χαρακτηρίζονται από σημαντικές διαφοροποιήσεις, τόσο αναφορικά με συνθετικούς περιορισμούς και απαιτήσεις, όσο και με τη φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά. Το διμερές CdSe και το τριμερές ZnCdSe χαρακτηρίζονται από ικανοποιητική ποιότητα και σταθερότητα σε συνθήκες PEC, είτε ως ανόργανα υμένια, είτε ενταγμένα σε ένα υβριδικό σύστημα, ο σχηματισμός του οποίου είναι, κατά κανόνα, επιτυχής. Εν αντιθέσει, η σύνθεση απλών ή υβριδικών υμενίων με βάση το τετραμερές ZnCdTeSe ή -ακόμα περισσότερο- το ZnSe, παρουσιάζει εγγενή προβλήματα που πολλές φορές έχουν ως αποτέλεσμα την παρασκευή υμενίων κακής ποιότητας με ιδιαίτερως χαμηλή, έως και μηδενική, φωτοαπόκριση. Έτσι, εντοπίζονται προβλήματα, όπως κακή κρυστάλλωση και πρόσφυση στο υπόστρωμα, ψαθυρότητα, απόκλιση από τη στοιχειομετρία, παρουσία στοιχειακών κρυσταλλικών και άμορφων φάσεων στα αποθέματα, μερική ή ολική διάλυση κατά την έκπλυση ή την επαφή με διάλυμα SPS, αδυναμία σχηματισμού υβριδικών συστημάτων και αναλογικής διακύμανσης x, y μέσω μεταβολής των συνθετικών παραμέτρων στην περίπτωση του μικτού ημιαγωγού. Μία ελάττωση του ενεργειακού διακένου, επομένως, όπως αυτή επιτυγχάνεται κατά την σύνθεση υμενίων ZnCdTeSe (σε σχέση με το ZnCdSe), δεν συνεπάγεται αυτόματη ενίσχυση της φωτοαγωγιμότητας. Πιθανότατα, η αξιοποίησή των συγκεκριμένων ημιαγωγών σε υβριδικές δομές δεν μπορεί να υλοποιηθεί χωρίς να προηγηθεί ένα στάδιο ανόπτησης του πρώτου, εσωτερικού ημιαγωγίμου υμενίου της τριστρωματικής δομής ή και του τελικού συστήματος, εφόσον το επιτρέπει η θερμική σταθερότητα της οργανικής ένωσης.
 5. Επομένως, για τον επιτυχή σχηματισμό ενός υβριδικού συστήματος οφείλουν να λαμβάνονται υπόψη τόσο παράγοντες που σχετίζονται με την οργανική ένωση, όπως η σταθερότητα στις παρασκευαστικές συνθήκες, το μέγεθος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η διαλυτότητα, η υδρόφιλη ή υδρόφοβη φύση κ.λπ., όσο και παράγοντες που σχετίζονται με τον ανόργανο ημιαγωγό. Ο υψηλός βαθμός παραμόρφωσης και ανομοιογένειας του τελευταίου, είτε λόγω μικτής σύστασης (διαταραχή κράματος), είτε λόγω ύπαρξης εκτεταμένων κρυσταλλικών ή άμορφων στοιχειακών φάσεων, κενών και ατελειών, ενδέχεται να προκαλέσει: i. μείωση της φωτοαγωγιμότητας σε ανόργανα και υβριδικά υμένια, εξαιτίας της δέσμευσης ελεύθερων φορέων φορτίου σε καταστάσεις-“παγίδες” που οφείλονται σε αυτά τα ελαττώματα ή της επανασύνδεσής e^-h^+ στα περατωτικά όρια των διαφορετικών φάσεων και ii. πλήρη “κατάρρευση” ενός υβριδικού συστήματος, όπου η ενσωμάτωση του οργανικού μέρους συμβάλλει στην ενίσχυση των εσωτερικών τάσεων, λόγω απουσίας της απαραίτητης δομικής σταθερότητας. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι, βελτίωση της απόδοσης φωτομετατροπής φωτοηλεκτροχημικών κελιών ZnCdTeSe επιτυγχάνεται, στο πλαίσιο της εργασίας, μόνο μέσω απόθεσής του παρουσία οξαλικών ιόντων, τα οποία έχουν σχετικά μικρό μέγεθος και περιορισμένη τάση ενσωμάτωσης στο απόθεμα. Συνολικά, ωστόσο, η φωτοαπόκρισή του παραμένει σε χαμηλά επίπεδα, ανάλογα απλών υμενίων ZnCdSe. Συναπόθεση με μεγαλύτερα μόρια όπως CCN και ANCs που καταγράφουν υψηλά ποσοστά ενσωμάτωσης δεν είναι δυνατή, πιθανώς λόγω εισαγωγής υψηλού βαθμού παραμόρφωσης και ανομοιογένειας που δεν καθιστά εφικτό τον σχηματισμό ενός συνεκτικού κρυστάλλου.
 6. Η ανάπτυξη του εξωτερικού ημιαγωγίμου στρώματος σε συστήματα SDW προϋποθέτει επαρκή αγωγιμότητα του προϋπάρχοντος συστήματος DL, που εξαρτάται από τη φύση του ανόργανου ημιαγωγού και από το πάχος του ενδιάμεσου οργανικού στρώματος, αύξηση του οποίου τείνει να συμβάλλει αρνητικά, λόγω της σχετικά μειωμένης αγωγιμότητας των οργανικών ενώσεων. Το πάχος του εξωτερικού υμενίου σε τέτοιες πολυστρωματικές αρχιτεκτονικές διαδραματίζει ιδιαίτερως σημαντικό ρόλο στις φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες. Η επίτευξη ενός ορισμένου πάχους είναι απαραίτητη για

την απόκτηση βελτιωμένων χαρακτηριστικών, αλλά πέραν ενός ορίου οι ιδιότητες του υβριδικού συστήματος δεν εκδηλώνονται, αλλά προσομοιάζουν σταδιακά σε αυτές του αντίστοιχου ανόργανου ημιαγωγού. Τα όρια ύψους κρίνονται κατά περίπτωση και στη συγκεκριμένη εργασία το πάχος του εξωτερικού υμενίου διατηρείται, με ελάχιστες εξαιρέσεις, εντός του εύρους $0.5 \leq h_2 \leq 1.5 \mu\text{m}$ (έναντι συνήθους πάχους $2.5 \leq h_1 \leq 4.5 \mu\text{m}$ για τα μονοστρώματα).

7. Εν κατακλείδι, η φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων είναι σύνθετη και πολυπαραγοντική. Η αποδοτικότητά τους εξαρτάται i. από εκγενείς ιδιότητες της οργανικής, όπως το ενεργειακό διάκενο, η ικανότητα φωτοσυλλογής, η τάση της να λειτουργήσει ως δότης/δέκτης ηλεκτρονίων ή να συμβάλει στην ελεγχόμενη πρόκληση κρυσταλλικών ατελειών στο πλέγμα του ημιαγωγού που να οδηγούν σε βελτιωμένη φωτοηλεκτροχημική δραστηριότητα, ii. από τη φύση του ανόργανου ημιαγωγού (καθώς προαναφέρεται), iii. από τον κατάλληλο συνδυασμό ανόργανου και οργανικού μέρους, iv. από την επιλογή της βέλτιστης τεχνικής σχηματισμού (εναπόθεση πολλαπλών στρωμάτων έναντι συναπόθεσης, στην περίπτωση που δύναται να εφαρμοστούν και οι δύο). Φαίνεται, δηλαδή, ότι ορισμένα οργανικά είδη συνδυάζονται πιο ικανοποιητικά με συγκεκριμένους ημιαγωγούς σε σχέση με άλλους, ακόμη κι αν οι τελευταίοι ανήκουν στην ίδια “οικογένεια”. Έτσι, σε σχέση με τις ενώσεις που μελετώνται εδώ, τα μεταλλοκένια (Fc, Nc, Cc) και η χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου (CCN) σχηματίζουν αποδοτικότερα συστήματα (αναφορικά με την ικανότητα φωτομετατροπής σε PEC) σε συνδυασμό με CdSe, ενώ η χλωροφύλλη α (Chla), το β -καροτένιο (Crt) και οι ανθοκυανίνες (ANCs) σε συνδυασμό με ZnCdSe. Ταυτόχρονα, ενώσεις όπως η Chla ή το Fc ενδέχεται να σχηματίζουν πολυστρωματικούς ημιαγωγούς τύπου SDW με ιδιαίτερως βελτιωμένα χαρακτηριστικά, αλλά να μην συμβάλλουν σε καθοριστική ενίσχυση της φωτομετατροπής σε ανάλογα συναποθεμάτά τους με τους εξεταζόμενους ημιαγωγούς. Σίγουρα, η σύνθεση μονοστρωμάτων ενισχυμένου ημιαγωγίμου χαρακτήρα μέσω ηλεκτρο-συναπόθεσης ευνοείται με χρήση διαλυτών οργανικών ενώσεων, όπως ANCs και CCN, όπου η διασπορά στο λουτρό είναι ομοιόμορφη.
8. Στα ανωτέρω ενδέχεται να συντελούν πολλοί παράγοντες, οι οποίοι μπορεί να μην είναι επακριβώς γνωστοί, και ο βέλτιστος συνδυασμός ανόργανου-οργανικού μέρους και εφαρμοζόμενης τεχνικής οφείλει να διαπιστωθεί πειραματικά. Ορισμένες υποθέσεις που μπορούν να γίνουν σχετίζονται με: i. το κατάλληλο “ταίριασμα” των ενεργειακών επιπέδων των δύο υλικών στην τελική δομή, ώστε να διευκολύνεται η φωτοδιέγερση, η μεταφορά και ο διαχωρισμός των φορέων φορτίου, ii. το επίπεδο “ανοχής” του ημιαγωγού στη δημιουργία ατελειών, καθώς και η φύση, έκταση και κατανομή αυτών στο υβριδικό σύστημα. Όπως έχει προαναφερθεί, περιορισμένες και ελεγχόμενες κρυσταλλικές ατέλειες πολλές φορές συνεπάγονται την δημιουργία ενεργειακών επιπέδων εντός του διακένου του αρχικού υλικού που προωθούν τη δημιουργία ή/και την κίνηση των φορέων αγωγιμότητας. Μία οργανική ένωση ενδέχεται να λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων στο ημιαγωγό ή και να συμβάλει η ίδια στη συλλογή φωτός, διευρύνοντας το εκμεταλλευόμενο φάσμα και μειώνοντας τις ενεργειακές απώλειες. Ωστόσο, υπάρχει περίπτωση οι νέες ενεργειακές καταστάσεις που δημιουργούνται στο υβριδικό σύστημα να λειτουργούν αρνητικά, ως παγίδες για τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια. Επίσης, κατά το σχηματισμό υβριδικού συστήματος ορισμένες διεργασίες, όπως η εισαγωγή “ξένων” οργανικών μορίων στο πλέγμα του ημιαγωγού ή η πρόκληση πλεγμάτων κενών και τοπικών διαταραχών στα αποθέματα, μπορούν να παραμορφώσουν το κρυσταλλικό πλέγμα, να παράγουν εσωτερικές τάσεις και οδηγήσουν σε επιφανειακή ή εσωτερική ανομοιομορφία, έχοντας, όπως έχει ήδη αναλυθεί, αρνητικές συνέπειες στην τελική απόδοση. Αντίστοιχα φαινόμενα δεν αποκλείεται να προκύψουν κατά την ανάπτυξη του εξωτερικού ημιαγωγίμου υμενίου μίας τριστρωματικής δομής, το οποίο αποτίθεται επί του οργανικού στρώματος και πολλές φορές διεισδύει εντός αυτού και διαπλέκεται με την οργανική ένωση, σε βαθμό

που εξαρτάται από τη φύση της τελευταίας. Εν τέλει, το αποτέλεσμα πιθανότατα κρίνεται από την ισορροπία των παραπάνω φαινομένων και το εάν, στην τελική δομή, επικρατεί η εκμετάλλευση νέων ενεργειακών σταθμών με τρόπο ευνοϊκό για τη δημιουργία και τη συλλογή φορέων ή μία διατάραξη της ομοιογένειας του ημιαγωγικού υλικού (εσωτερικής ή/και επιφανειακής) που οδηγεί σε η παγίδευσή ηλεκτρονίων και επανασυνδέσεις e^-h^+ ^{9,10}.

9. Ο αρχικός βασικός στόχος της διατριβής, δηλαδή η παρασκευή υβριδικών ημιαγωγών στη βάση ανόργανων υμενίων υποκατάστασης περιορισμένης τοξικότητας (σε σχέση με συμβατικά υμένια CdSe), τα οποία να διαθέτουν σταθερότητα και ενισχυμένη φωτοαπόκριση και να παρέχουν βελτιωμένη απόδοση φωτομετατροπής κατά την εξέτασή τους σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά, θεωρείται ότι εξυπηρετείται ικανοποιητικά. Στην κατεύθυνση αυτή, ως σημαντικότερη κρίνεται η επιτυχής σύνθεση των δομών τριών στρωμάτων του ZnCdSe με β-καροτένιο ($\eta=2.07\%$, $\Delta\eta=+463\%$ vs. ZnCdSe και $+272\%$ vs. CdSe) και χλωροφύλλη α ($\eta=1.12\%$, $\Delta\eta=+205\%$ vs. ZnCdSe και $+101\%$ vs. CdSe), καθώς και συναποθεμάτων ZnCdSe με χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου ($\eta=1.05\%$, $\Delta\eta=+185\%$ vs. ZnCdSe και $+89\%$ vs. CdSe) και ανθοκυανίνες ($\eta=1.20\%$, $\Delta\eta=+226\%$ vs. ZnCdSe και $+116\%$ vs. CdSe IRS). Επίσης, δεν μπορεί να μην αναφερθεί η υψηλή απόδοση που επιτυγχάνεται σε αποθέματα CdSe/CCN και αγγίζει το 3% ($\eta=3.04\%$, $\Delta\eta=+447\%$ vs. IRS). Ωστόσο, αναγνωρίζεται ότι οι απόλυτες τιμές απόδοσης που λαμβάνονται είναι ακόμη χαμηλές για πρακτικές εφαρμογές (ενδεικτικά, επιτυγχάνεται απόδοση ηλιακής μετατροπής 8% για μονοκρυσταλλικό CdSe σε PEC¹¹ και 13% για δομές DSSCs -άλλων ημιαγωγών-, βλ. §1.1.2). Θεωρείται όμως ότι έχει ανοίξει ένας σημαντικός δρόμος για την παρασκευή υβριδικών ημιαγωγών ενισχυμένης απόδοσης που ενσωματώνουν μη τοξικές και άφθονες φυσικές χρωστικές (ή αβλαβή, εμπορικά διαθέσιμα, παράγωγά τους), ενώ βελτίωση των χαρακτηριστικών τέτοιων υβριδικών κελιών δύναται να πραγματοποιηθεί μέσω εφαρμογής μετασυνθετικών διαδικασιών, ενδεχομένως στα πλαίσια περαιτέρω έρευνας.

III.1.5. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. Hsiao CH, Chang SJ, Wang SB, et al. Quaternary ZnCdSeTe Nanowires. *J Nanosci Nanotechnol*. 2010;10(2):798-802. doi:10.1166/jnn.2010.1813
2. Brasil MJSP, Tamargo MC, Nahory RE, Gilchrist HL, Martin RJ. Zn_{1-y}Cd_ySe_{1-x}Te_x quaternary wide band-gap alloys: Molecular beam epitaxial growth and optical properties. *Appl Phys Lett*. 1991;59(10):1206-1208. doi:10.1063/1.105504
3. Nomura I, Ochiai Y, Toyomura N, Manoshiro A, Kikuchi A, Kishino K. Characterization of ZnCdSeTe/MgZnSeTe materials for ZnTe-based visible optical devices. *Phys Status Solidi B*. 2004;241(3):483-486. doi:10.1002/pssb.200304159
4. Wen-Ray Chen, Teen-Hang Meen, Yi-Cheng Cheng, Wen-Jen Lin. P-down ZnSTeSe/ZnSe/GaAs heterostructure photodiodes. *IEEE Electron Device Lett*. 2006;27(5):347-349. doi:10.1109/LED.2006.873369
5. Chang S, Hsiao C, Wang S, et al. A Quaternary ZnCdSeTe Nanotip Photodetector. *Nanoscale Res Lett*. 2009;4(12):1540. doi:10.1007/s11671-009-9432-5
6. Chang SJ, Hsiao CH, Hung SC, et al. ZnSe/ZnCdSeTe Superlattice Nanotips. *IEEE Trans Nanotechnol*. 2011;10(4):682-687. doi:10.1109/TNANO.2010.2066572
7. Zhan X, Bao Y, Wang F, et al. Surface plasmon resonance enhanced light absorption of Au decorated composition-tuned ZnO/Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y} core/shell nanowires for efficient H₂ production. *Appl Phys Lett*. 2015;106(12):123904. doi:10.1063/1.4916397
8. Mamedov HM, Konya Z, Muradov MB, et al. Preparation and Investigation of p-GaAs/n-Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Te_y Heterojunctions Deposited by Electrochemical Deposition. *J Sol Energy Eng*. 2014;136(4). doi:10.1115/1.4027694
9. Bai S, Zhang N, Gao C, Xiong Y. Defect engineering in photocatalytic materials. *Nano Energy*. 2018;53:296-336. doi:10.1016/j.nanoen.2018.08.058
10. Nagpal P, Klimov VI. Role of mid-gap states in charge transport and photoconductivity in semiconductor nanocrystal films. *Nat Commun*. 2011;2(1). doi:10.1038/ncomms1492
11. Pareek A, Borse PH. Hurdles and recent developments for CdS and chalcogenide-based electrode in "Solar electro catalytic" hydrogen generation: A review. *Electrochem Sci Adv*. 2022;2(6). doi:10.1002/elsa.202100114

Κεφάλαιο III.2

Προοπτικές έρευνας

III.2. Προοπτικές έρευνας

III.2.1. Προοπτικές και προτάσεις έρευνας

Εκμετάλλευση των δεδομένων και των αποτελεσμάτων της παρούσας ερευνητικής εργασίας θα μπορούσε να γίνει στο πλαίσιο περαιτέρω έρευνας, η οποία έχει τη δυνατότητα να κινηθεί σε αρκετούς άξονες. Ακολουθούν ορισμένες προτάσεις που κρίνονται ως ενδιαφέρουσες για την ανάπτυξη υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων με προοπτικές βελτιωμένης ικανότητας μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική:

- ❖ Αξιοποίηση νέων υλικών, τόσο αναφορικά με το ανόργανο, όσο και με το οργανικό μέρος των υβριδικών συστημάτων.

Ανόργανο μέρος. Έχοντας ως βάση την εμπειρία που έχει αποκτηθεί αναφορικά με την ηλεκτροχημική σύνθεση διμερών και μικτών ημιαγωγών, θα μπορούσαν να διερευνηθούν επιπλέον φωτοαγωγά ανόργανα υλικά, τα οποία δύνανται να παρασκευαστούν υπό τη μορφή λεπτών υμενίων από υδατικά διαλύματα μέσω ηλεκτροαπόθεσης και, ταυτόχρονα, χαρακτηρίζονται ως ελαττωμένης τοξικότητας στην κατηγορία τους, όπως χαλκοπυριτικά ή κεστεριτικά τριμερή και τετραμερή ημιαγωγά υλικά της μορφής $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ και $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ ¹⁻⁷ ή διμερή και τριμερή χαλκογενίδια όπως τα $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ ⁸⁻¹², $\text{Cu}_2(\text{S,Se})$ ¹³⁻¹⁶, $(\text{Cu,Zn})\text{S}$ ¹⁷⁻²⁰, SnS ^{21,22}, Cu_4SnS_4 ²³⁻²⁶, $(\text{Ni,Fe})(\text{S,Se})_2$ ²⁷⁻²⁹ κ.α. Εφόσον αποτελεί κατάλληλο υπόστρωμα, προτείνεται η χρήση γυαλιού με επικάλυψη διαφανούς αγωγίμου οξειδίου (TCO) κοινού τύπου (ITO, FTO, NTO) για την ανάπτυξη των ημιαγωγών, προκειμένου να διευκολυνθεί η ανάλυση των οπτικών ιδιοτήτων και ο ακριβής υπολογισμός του ενεργειακού διακένου των συστημάτων. Επίσης, κρίνεται σκόπιμη η αντικατάσταση του χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου αναφοράς υδραργύρου/θειικού υφιδραργύρου με ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου (Ag|AgCl) για λόγους τοξικότητας και εμπορικής διαθεσιμότητας.

Οργανικό μέρος. Λόγω της θετικής επίδρασης της εισαγωγής φυσικών χρωστικών σε υβριδικά συστήματα ημιαγωγών, κρίνεται σκόπιμο να συνεχιστεί η έρευνα σε αυτή την κατεύθυνση. Έτσι, θα μπορούσαν να διερευνηθούν εκχυλίσματα και ενώσεις της κατηγορίας των βεταλαϊνών (βεταλαΐνες ή μπεταλαΐνες, betalains), οι οποίες είναι υδατοδιαλυτές, αζωτούχες, ετεροκυκλικές φωτοσυλλεκτικές χρωστικές που χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες με διαφορετικό εύρος απορρόφησης στο ορατό φάσμα, τις βητακυανίνες (betacyanins, κόκκινο-ιώδες) και τις βηταξανθίνες (betaxanthins, κίτρινο-πορτοκαλί). Η πιο κοινή πρώτη ύλη τους είναι οι ρίζες του παντζαριού (κόκκινου και κίτρινου), από τις οποίες συνήθως εξάγονται, ενώ η βετανίνη (betanin, CAS: 7659-95-2), ένα άφθονο φυτοχημικό και το κύριο συστατικό του εκχυλίσματος κόκκινου παντζαριού (φυσική χρωστική E162) είναι και εμπορικά διαθέσιμη³⁰⁻³⁴. Μία άλλη ενδιαφέρουσα κατηγορία ενώσεων είναι οι φυλλοβιλίνες (phyllobilins), επίσης υδατοδιαλυτές και σταθερές τετραπυρρόλες ανοιχτής αλυσίδας που αποτελούν καταβολίτες της χλωροφύλλης στα ανώτερα φυτά. Παρουσιάζουν αρκετή ποικιλομορφία και είναι πανταχού παρούσες στη φύση (περισσότερες από 70 φυλλοβιλίνες με οκτώ διακριτά χρωμοφόρα έχουν ταυτοποιηθεί κατά την εξέταση 30 ειδών φυτών τις τελευταίες τρεις δεκαετίες), όπου παίζουν μια ποικιλία βιολογικών ρόλων συμπεριλαμβανομένης της συλλογής φωτός (σε φυκοχιλοπρωτεΐνες) και της χημείας οξειδοαναγωγής. Ανάλογα με τον βαθμό σύζευξης, καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα απορρόφησης, από την περιοχή του υπεριώδους έως το εγγύς υπέρυθρο, διαθέτοντας ποικίλα χρώματα, από κόκκινο/πορτοκαλί έως μπλε/πράσινο³⁵⁻³⁷. Παρότι η απομόνωσή τους από ανώτερα φυτά έχει πραγματοποιηθεί, είναι πιο σύνθετη και λιγότερο αποδοτική από αυτή άλλων φυτοχημικών που έχουν προαναφερθεί και συνήθως προτιμώνται άλλες πηγές, όπως κυανοβακτήρια και άλγη^{38,39}. Ωστόσο,

ορισμένες από αυτές, όπως η φυκοκυανοβιλίνη (phycocyanobilin, CAS 20298-86-6) και η C-φυκοκυανίνη από *Spirulina* sp. (χρωστική συνδεδεμένη με πρωτεΐνη, C-phycocyanin, CAS Number: 11016-15-2), καθώς και συγγενείς τους ενώσεις, πχ βιλίνες (παράγωγα αποικοδόμησης αίμης) όπως η χολερυθρίνη (bilirubin, CAS: 635-65-4) και η μπιλιβερδίνη (biliverdin, CAS: 856699-18-8), μπορούν να βρεθούν στην αγορά. Επιπλέον απομονώσιμα ή/και εμπορικά διαθέσιμα οργανικά μόρια προς διερεύνηση μπορούν να είναι τα ακόλουθα: κουρκουμίνη (curcumin, CAS: 458-37-7, χρωστική κουρκουμά) ⁴⁰, μπιξίνη (bixin, CAS: 6983-79-5 αποκαροτενοειδής), ιντιγκοτίνη (ίντιγκο, indigotin/indigo blue, CAS: 482-89-3) ⁴¹, λουτεΐνη (lutein, CAS: 127-40-2), φουκοξανθίνη (fucoxanthin, CAS:3351-86-8), ρετινοϊκό οξύ (retinoic acid, CAS: 302-79-4), λυκοπένιο (lycopene, CAS: 502-65-8), εχινενόνη (echinenone, CAS: 432-68-8), κανθαξανθίνη (canthaxanthin CAS: 514-78-3), ασταξανθίνη (astaxanthin, CAS: 7542-45-2), β-κρυπτοξανθίνη (β-cryptoxanthin, CAS: 472-70-8), νεοξανθίνη (neoxanthin, CAS: 14660-91-4), ζεαξανθίνη (zeaxanthin, CAS: 144-68-3), δινάτριο άλας πρωτοπορφυρίνης IX (protoporphyrin IX disodium salt, CAS: 50865-01-5) και πρωτοπορφυρίνη IX του ψευδαργύρου (protoporphyrin IX zinc(II), CAS: 15442-64-5) ⁴². Επίσης, θα μπορούσαν ακόμη και να συντεθούν οικονομικά αποδοτικά παράγωγα προερχόμενα από τη χλωροφύλλη α και να ελεγχθούν ως προς την ικανότητα ενίσχυσης της φωτοαγωγιμότητας ημιαγωγίων υμενίων ^{43,44}. Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει και η απόθεση των ημιαγωγίων παρουσία γραφενίου (graphene, GR) ή οξειδίου του γραφενίου (graphene oxide, GO) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ⁴⁵⁻⁴⁷. Τα παραπάνω είδη μπορούν να συνδυαστούν τόσο με τους ανόργανους ημιαγωγούς (Zn,Cd)(TeSe) που αναπτύσσονται στην παρούσα εργασία προς σχηματισμό νέων υβριδικών τους συστημάτων, όσο και με κάποιο νέο ανόργανο σύστημα (πχ εκ των προαναφερθέντων), σε δομές SDW ή συναποθέματα, ανάλογα με τη διαλυτότητα και τις ιδιότητές τους. Ωστόσο, στα παραπάνω παραδείγματα οργανικών ενώσεων προς διερεύνηση έχει δοθεί έμφαση σε περιπτώσεις υδατοδιαλυτών ενώσεων ή ειδών που σχηματίζουν ομοιόμορφες διασπορές στο νερό, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει η σύνθεση υβριδίων σε ένα στάδιο μέσω ηλεκτροαπόθεσης, αναφορικά με την ευκολία παρασκευής και την εξοικονόμηση χρόνου.

- ❖ Αξιοποίηση περαιτέρω τεχνικών, νέων προσθέτων και μετασυνθετικών διαδικασιών προς βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του ανόργανου μέρους. Σε σχέση με την ενίσχυση των ποιοτικών χαρακτηριστικών και της ικανότητας φωτομετατροπής των ανόργανων ημιαγωγών που εξετάστηκαν στη δεδομένη εργασία, ιδιαίτερα στην περίπτωση του ZnCdTeSe, όπου υπάρχουν σημαντικά περιθώρια βελτίωσης, θα μπορούσε να διερευνηθεί η χρήση παλμικού ρεύματος κατά την απόθεση, καθώς και νέων οργανικών προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή παλμικού δυναμικού ενδέχεται να βοηθήσει στο σχηματισμό σταθερότερων και συνεκτικότερων αποθέσεων, στον καλύτερο έλεγχο της στοιχειομετρίας και στην επίτευξη μεγαλύτερων τιμών x,y σε μικτούς ημιαγωγούς, με περιορισμό της εμφάνισης στοιχειακών φάσεων. Αυτό πιθανώς να μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή ενός ιδιαίτερα καθοδικού παλμού μικρής διάρκειας (που ευνοεί την ενσωμάτωση των λιγότερο ευγενών στοιχείων όπως ο ψευδάργυρος), ακολουθούμενο από μακράς διάρκειας, λιγότερο αρνητικό ή και αντίστροφο παλμό, κατά τον οποίο η ελαφρά ανοδική δραστηριότητα οδηγεί σε διάλυση των ασθενώς συνδεδεμένων ειδών ⁴⁸. Επίσης, τα υμένια θα επωφελούνταν από την εισαγωγή ενός επιπλέον μετασυνθετικού βήματος, όπως ανόπτηση (200-600 °C) ή χημική προσβολή (πχ με εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα νιτρικού/φωσφορικού ή νιτρικού/οξικού οξέος ⁴⁹) προς επίτευξη της επιθυμητής στοιχειομετρίας, βελτίωση της κρυστάλλωσης, της απόδοσης PEC, της συνοχής, της πρόσφυσης στο υπόστρωμα κλπ. Έχει παρατηρηθεί ότι η θερμική επεξεργασία υμενίων χαλκογενιδίων έχει ως αποτέλεσμα

βελτιωμένες οπτικές, δομικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και συνεπάγεται σημαντικές αλλαγές, όπως εμφάνιση εξαγωνικής δομής, βελτίωση της κρυσταλλικότητας, μείωση της επιφανειακής τραχύτητας και ανομοιομορφίας, αύξηση του μέγεθος των κρυσταλλιτών/κόκκων, μείωση της ειδικής αντίστασης και αύξηση της συγκέντρωσης και της κινητικότητας των φορέων, που μπορεί να οδηγήσουν σε πολλαπλασιασμό της απόδοσης φωτομετατροπής⁵⁰⁻⁵³. Τέλος, αναφορικά με πιθανά πρόσθετα εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού, είναι δυνατή η δοκιμή απλών, μικρών και ηλεκτρονικά πλούσιων οργανικών μορίων, στη λογική του οξαλικού νατρίου, όπως τα γαλακτικό νάτριο (sodium lactate, CAS: 867-56-1), μηλονικό νάτριο (disodium malonate, CAS: 26522-85-0), ηλεκτρικό ή σουκινικό νάτριο (disodium succinate, CAS: 150-90-3), μηλεϊνικό νάτριο (disodium maleate, CAS: 371-47-1), γλυκονικό νάτριο (sodium gluconate, CAS: 527-07-1, ισχυρός χηλικός παράγοντας), φουμαρικό νάτριο (disodium fumarate, CAS: 17013-01-3), κανελαδικό νάτριο (sodium cinnamate, CAS: 538-42-1), αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό νάτριο (disodium ethylenediaminetetraacetate, EDTA disodium salt, CAS: 6381-92-6, χηλικός παράγοντας), νιτριλοτριοξικό νάτριο (trisodium nitrilotriacetate, CAS: 5064-31-3, χηλικός παράγοντας), σακχαρίνη νατρίου (sodium saccharin, CAS: 82385-42-0) κ.α. Τα ανωτέρω μπορούν να εφαρμοστούν και την περίπτωση προσπάθειας σύνθεσης κάποιου νέου ημιαγωγού, δεδομένου ότι τα συστήματα που προαναφέρονται αποτελούν στο σύνολό τους αναδυόμενες τεχνολογίες και η ηλεκτροχημική τους σύνθεση απαιτεί διερεύνηση και βελτίωση. Τέλος, αναφορικά με τις μεθόδους χαρακτηρισμού, δυνατή είναι και η μελέτη των παραγόμενων συστημάτων μέσω φασματοσκοπίας Raman, ως μία επιπλέον μέθοδος προσδιορισμού της σύστασης των αποθεμάτων. Για τον ίδιο σκοπό μπορούν να αξιοποιηθούν και τα δεδομένα περιθλασιομετρίας ακτίνων-Χ (μέσω του νόμου του Vegard σχετικά με τη διαμόρφωση της πλεγματικής απόστασης σε σχέση με το γραμμομοριακό κλάσμα, κατόπιν παρασκευής και μέτρησης κατάλληλων δειγμάτων αναφοράς μεταβλητής σύστασης από πυροσυσσωμάτωση εμπορικής σκόνης CdSe και ZnSe)⁵⁴.

❖ Scale up

Η μεγέθυνση της κλίμακας (scale-up) των παρασκευαζόμενων δειγμάτων αποτελεί ένα ακόμα κρίσιμο σημείο για την εκτίμηση της δυνατότητας πρακτικών εφαρμογών των συγκεκριμένων υλικών, καθώς και για τον εντοπισμό αντικειμενικών περιορισμών αλλά και βελτιώσεων/τροποποιήσεων που μπορούν να γίνουν στην κατεύθυνση αυτή. Σταδιακή επέκταση της επιφάνειας των σχηματιζόμενων φωτοανόδων από το τυπικό εργαστηριακό επίπεδο του $\sim 1 \text{ cm}^2$ έως την τάξη μεγέθους των $\sim 100 \text{ cm}^2$ (προσεγγιστικά δεκαπλασιασμός της διαμέτρου των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων) μπορεί να χαρακτηριστεί από αρκετές προκλήσεις, τόσο αναφορικά με τη συνθετική πορεία, όσο και με τις ενδεχόμενες αρνητικές επιπτώσεις στην απόδοση των συστημάτων. Κατ' επέκταση, πρόκειται για μία απαραίτητη, αλλά και δύσκολη διαδικασία, η οποία αποτελεί αυτοτελή μελέτη.

III.2.2. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

- Liu F, Zeng Q, Li J, et al. Emerging inorganic compound thin film photovoltaic materials: Progress, challenges and strategies. *Mater Today*. 2020;41:120-142. doi:10.1016/j.mattod.2020.09.002
- Toura H, Khattak YH, Baig F, Soucase BM, Touhami ME. Back contact effect on electrodeposited CZTS kesterite thin films experimental and numerical investigation. *Solar Energy*. 2019;194:932-938. doi:10.1016/j.solener.2019.11.017
- Mari B, Mollar M, Nahrawy AE, Saber S, Khattab N. Single Step Electrodeposited Kesterite Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Thin Films at Low Annealing Temperatures. *Insights Anal Electrochem*. 2018;4(1):8. doi:10.21767/2470-9867.100028
- Valdés M, Sánchez Y, Perelstein G, et al. Influence of co-electrodeposition parameters in the synthesis of kesterite thin films for photovoltaic. *J Alloys Compd*. 2020;839:155679. doi:10.1016/j.jallcom.2020.155679
- Mandati S, Sarada B V. Electrodeposited chalcopyrite CuInGaSe₂ absorbers for solar energy harvesting. *Mater Sci Energy Technol*. 2020;3:440-445. doi:10.1016/j.mset.2020.03.001
- Sawant JP, Bhujbal PK, Choure NB, Kale RB, Pathan HM. Copper Indium Disulfide Thin Films: Electrochemical Deposition and Properties. *ES Mater Manuf*. 2022;17:14-22. doi:10.30919/esmm5f629
- Κούτσικου Ρ. *Παλμική Ηλεκτροαπόθεση Και Χαρακτηρισμός Λεπτών Φίλμ Χαλκοπυριτικού CuInSe₂*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 2016.
- Costa MB, Lucas FWS, Mascaro LH. Electrodeposition Conditions Effect Sb₂Se₃ Thin-Film Properties. *ChemElectroChem*. 2019;6(11):2937-2944. doi:10.1002/celec.201900457
- Abouabassi K, Ouafi M, Ait Hssi A, et al. Investigation on electrochemical deposition of Sb₂Se₃ thin films in aqueous acidic medium. *Thin Solid Films*. 2022;758:139452. doi:10.1016/j.tsf.2022.139452
- Webber DH, Brutchey RL. Alkahest for V₂VI₃ chalcogenides: Dissolution of nine bulk semiconductors in a diamine-dithiol solvent mixture. *J Am Chem Soc*. 2013;135(42):15722-15725. doi:10.1021/ja4084336
- Dong J, Liu Y, Wang Z, Zhang Y. Boosting V OC of antimony chalcogenide solar cells: A review on interfaces and defects. *Nano Select*. 2021;2(10):1818-1848. doi:10.1002/nano.202000288
- Walsh A. Concluding remarks: emerging inorganic materials in thin-film photovoltaics. *Faraday Discuss*. Published online 2022. doi:10.1039/d2fd00135g
- Qi Y, Li Y, Wang W. Electrochemical Reduction and Preparation of Cu-Se Thermoelectric Thin Film in Solutions with PEG. *Nanomaterials*. 2022;12(18). doi:10.3390/nano12183169
- Anuar K, Zainal Z, Hussein MZ, Ismail H. Electrodeposition and characterization of Cu₂S thin films from aqueous solution. *J Mater Sci Mater Electron*. 2001;12:147-152. doi:10.1023/A:1011209614402
- Xu J, Yang X, Yang Q, et al. Controllable Synthesis of Bandgap-Tunable CuS_xSe_{1-x} Nanoplate Alloys. *Chem Asian J*. 2015;10(7):1490-1495. doi:10.1002/asia.201500156
- Xu J, Tang YB, Chen X, et al. Synthesis of homogeneously alloyed Cu_{2-x}(S_ySe_{1-y}) nanowire bundles with tunable compositions and bandgaps. *Adv Funct Mater*. 2010;20(23):4190-4195. doi:10.1002/adfm.201000771
- Ghahremaninezhad A, Asselin E, Dixon DG. Electrodeposition and growth mechanism of copper sulfide nanowires. *J Phys Chem C*. 2011;115(19):9320-9334. doi:10.1021/jp108283z
- Ait-karra A, Zakir O, Ait baha A, et al. Electrodeposition and characterization of copper sulfide (CuS) thin film: towards an understanding of the growth mechanism. *J Solid State Electrochem*. 2023;27(8):2051-2065. doi:10.1007/s10008-023-05471-4
- Mukherjee A, Bhattacharyya B, Rajasekar GP, Narayan A, Pandey A. Optical Properties and Electronic Structure of Copper Zinc Sulfide Nanocrystals. *J Phys Chem C*. 2021;125(32):17890-17896. doi:10.1021/acs.jpcc.1c05664
- Fernando R, Jayathilaka C, Wijesundera RP, et al. Growth of CuZnS thin films by sequential electrodeposition and sulphurisation Growth of CuZnS thin films for PV applications. In: *Proceedings of the Technical Sessions, 33*. Vol 33. Institute of Physics – Sri Lanka; 2017:12-18. Accessed October 31, 2023. <https://www.semanticscholar.org/paper/Growth-of-CuZnS-thin-films-by-sequential-and-Fernando-Jayathilekeal/6ad63a9550fe1396e8f224ca091f6d245278ab12>
- Vikraman D, Thiagarajan S, Karuppasamy K, et al. Shape- and size-tunable synthesis of tin sulfide thin films for energy applications by electrodeposition. *Appl Surf Sci*. 2019;479:167-176. doi:10.1016/j.apsusc.2019.02.056
- Wong LH, Zakutayev A, Major JD, et al. Emerging inorganic solar cell efficiency tables (Version 1). *Journal of Physics: Energy*. 2019;1(3):032001. doi:10.1088/2515-7655/ab2338
- Stankov S, Kozhukharov S, Girginov C, Banov K, Kolev H, Kostadinova O. Energy Conversion and Storage Abilities of Copper Tin Sulfides. Available at SSRN. doi:10.2139/ssrn.4587499
- Puzer DB, Nkrumah I, Ampong FK, et al. Copper-tin-sulphide (CTS) thin films, obtained by a two-electrode electrochemical deposition of metal precursors, followed by soft annealing and sulfurization. *Chalcogenide Lett*. 2021;18(8):481-491. doi:10.15251/CL.2021.188.481

25. Kassim A, Min HS, Tee TW, et al. Cathodic electrodeposition of Cu₄SnS₄ thin films from acidic solution. *ASEAN J Sci Technol Dev*. 2017;26(1). doi:10.29037/ajstd.176
26. Ho SM. Fabrication of Cu₄SnS₄ Thin Films: A Review. *Eng Technol Appl Sci Res*. 2020;10(5):6161-6164. Accessed October 31, 2023. <https://etasr.com/index.php/ETASR/article/view/3663>
27. Hao P, Xin Y, Tian J, et al. Novel (Ni, Fe)S₂/(Ni, Fe)₃S₄ solid solution hybrid: an efficient electrocatalyst with robust oxygen-evolving performance. *Sci China Chem*. 2020;63(8):1030-1039. doi:10.1007/s11426-020-9770-5
28. Dong Y. FeS₂ (pyrite) electrodeposition thin films and study of growth mechanism. *Science in China Series E*. 2005;48(6):601. doi:10.1360/102004-32
29. Le Donne A, Trifiletti V, Binetti S. New Earth-Abundant Thin Film Solar Cells Based on Chalcogenides. *Front Chem*. 2019;7(APR). doi:10.3389/fchem.2019.00297
30. Güzel E, Arslan BS, Durmaz V, et al. Photovoltaic performance and photostability of anthocyanins, isoquinoline alkaloids and betalains as natural sensitizers for DSSCs. *Solar Energy*. 2018;173:34-41. doi:10.1016/j.solener.2018.07.048
31. Fu Y, Shi J, Xie SY, Zhang TY, Soladoye OP, Aluko RE. Red Beetroot Betalains: Perspectives on Extraction, Processing, and Potential Health Benefits. *J Agric Food Chem*. 2020;68(42):11595-11611. doi:10.1021/acs.jafc.0c04241
32. Soni K, Sheikh A, Jain V, Lakshmi N. Application of Natural Betalain Dye from Beetroot for Improved Efficiency in Dye Sensitized Solar Cell. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2021;1187(1):012005. doi:10.1088/1757-899X/1187/1/012005
33. Da Silva DVT, Baião D dos S, Magalhães A, Almeida NF, Conte CA, Paschoalin VMF. Combining Conventional Organic Solvent Extraction, Ultrasound-Assisted Extraction, and Chromatographic Techniques to Obtain Pure Betanin from Beetroot for Clinical Purposes. *Antioxidants*. 2023;12(10):1823. doi:10.3390/antiox12101823
34. Sadowska-Bartosz I, Bartosz G. Biological Properties and Applications of Betalains. *Molecules*. 2021;26(9):2520. doi:10.3390/molecules26092520
35. Kräutler B. Phyllobilins—the abundant bilin-type tetrapyrrolic catabolites of the green plant pigment chlorophyll. *Chem Soc Rev*. 2014;43(17):6227-6238. doi:10.1039/c4cs00079j
36. Karg CA, Taniguchi M, Lindsey JS, Moser S. Phyllobilins - Bioactive Natural Products Derived from Chlorophyll - Plant Origins, Structures, Absorption Spectra, and Biomedical Properties. *Planta Med*. 2022;89(6):637-662. doi:10.1055/a-1955-4624
37. Taniguchi M, Lindsey JS. Absorption and fluorescence spectra of open-chain tetrapyrrole pigments—bilirubins, biliverdins, phycobilins, and synthetic analogues. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2023;55:100585. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2023.100585
38. Moser S, Erhart T, Neuhauser S, Kräutler B. Phyllobilins from Senescence-Associated Chlorophyll Breakdown in the Leaves of Basil (*Ocimum basilicum*) Show Increased Abundance upon Herbivore Attack. *J Agric Food Chem*. 2020;68(27):7132-7142. doi:10.1021/acs.jafc.0c02238
39. Kovalski G, Kholany M, Dias LMS, et al. Extraction and purification of phycobiliproteins from algae and their applications. *Front Chem*. 2022;10. doi:10.3389/fchem.2022.1065355
40. Arifin Z, Hadi S, Suyitno, Sutanto B, Widhiyanuriyawan D. Investigation of Curcumin and Chlorophyll as Mixed Natural Dyes to Improve the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Evergreen*. 2022;9(1):17-22. doi:10.5109/4774212
41. Michels L, Richter A, Chellappan RK, et al. Electronic and structural properties of the natural dyes curcumin, bixin and indigo. *RSC Adv*. 2021;11(23):14169-14177. doi:10.1039/D0RA08474C
42. Alderman N, Danos L, Fang L, Grossel MC, Markvart T. Light harvesting in silicon(111) surfaces using covalently attached protoporphyrin IX dyes. *Chemical Communications*. 2017;53(89):12120-12123. doi:10.1039/c7cc04767c
43. Duan S, Zhou Q, Li A, Wang XF, Sasaki S, Tamiaki H. Semisynthetic Chlorophyll Derivatives Toward Solar Energy Applications. *Solar RRL*. 2020;4(6). doi:10.1002/solr.202000162
44. Uliana MP, da Cruz Rodrigues A, Ono BA, Pratavieira S, de Oliveira KT, Kurachi C. Photodynamic Inactivation of Microorganisms Using Semisynthetic Chlorophyll a Derivatives as Photosensitizers. *Molecules*. 2022;27(18). doi:10.3390/molecules27185769
45. Uğuz Ö, Budak Ö, Koca A. Simultaneous electrodeposition of electrochemically reduced graphene oxide-binary metal chalcogenide composites to enhance photoelectrochemical performance. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(71):35290-35301. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.08.064
46. Shih YH, Chen YL, Tan JH, et al. Low-Power, Large-Area and High-Performance CdSe Quantum Dots/Reduced Graphene Oxide Photodetectors. *IEEE Access*. 2020;8:95855-95863. doi:10.1109/ACCESS.2020.2995676
47. Awad MM, Abdel-Salam AI, Elfeky SA, et al. Tuning the optical properties of CdSe quantum dot using graphene nanocomposite. *Journal of Optics*. 2019;48(4):616-625. doi:10.1007/s12596-019-00573-7
48. Manivannan R, Victoria SN. Preparation of chalcogenide thin films using electrodeposition method for solar cell applications – A review. *Solar Energy*. 2018;173:1144-1157. doi:10.1016/j.solener.2018.08.057

49. Han J, Fan C, Spanheimer C, et al. Electrical properties of the CdTe back contact: A new chemically etching process based on nitric acid/acetic acid mixtures. *Appl Surf Sci.* 2010;256(20):5803-5806. doi:10.1016/j.apsusc.2010.01.087
50. Deo SR, Singh AK, Deshmukh L, Paliwal LJ, Singh RS, Adhikari R. Structural, morphological and optical studies on chemically deposited nanocrystalline CdZnSe thin films. *Journal of Saudi Chemical Society.* 2014;18(4):327-339. doi:10.1016/j.jscs.2014.01.005
51. Li Y, Wei L, Zhang R, Chen Y, Jiao J. Annealing effect on photovoltaic performance of CdSe quantum-dots- sensitized TiO₂ nanorod solar cells. *J Nanomater.* 2012;2012. doi:10.1155/2012/103417
52. Singh H, Singh T, Sharma J. Review on optical, structural and electrical properties of ZnTe thin films: effect of deposition techniques, annealing and doping. *ISSS J Micro Smart Syst.* 2018;7(2):123-143. doi:10.1007/s41683-018-0026-2
53. Bineva I, Nesheva D, Pejova B, Mineva M, Levi Z, Aneva Z. Annealing induced changes in ternary nanostructured ZnxCd_{1-x}Se thin films: Structure and morphology. In: *Journal of Physics: Conference Series.* Vol 398. Institute of Physics Publishing; 2012. doi:10.1088/1742-6596/398/1/012015
54. Kosalovic TM. Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Και Χαρακτηρισμός Σεληνιδίων Του Ψευδαργύρου Και Του Καδμίου. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 2005.

ΕΝΟΤΗΤΑ IV

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα Α

**Ευρετήριο
Συμβόλων & Συντμήσεων**

1. Ευρετήριο Συμβόλων

Μέγεθος/ Σύμβολο	Περιγραφή	Τιμή/ Μονάδες (συνήθεις)
A	Επιφάνεια ηλεκτροδίου	cm ²
2θ	Γωνία περίθλασης -diffraction angle-	deg. (°)
a, b, c	Σταθερές (ή παράμετροι) πλέγματος	Å, nm, pm
Abs	Απορρόφηση -Absorbance-	a.u.
A _r	Σχετική ατομική μάζα (ατομικό βάρος)	g·mol ⁻¹
B.P.	Σημείο βρασμού -Boiling Point-	°C
c	Ταχύτητα φωτός	2.998x10 ⁸ m·s ⁻¹
C	Συγκέντρωση -Concentration-	M (mol·L ⁻¹)
c _p	Ειδική θερμοχωρητικότητα -specific heat-	J·(g·K) ⁻¹
d	Πυκνότητα -density-	g·cm ⁻³
D	Φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών -average crystallite size-	nm
d _{h,k,l}	Απόσταση (παράλληλων, διαδοχικών) πλεγματικών επιπέδων (h,k,l)	Å, nm
D _i	Συντελεστής διάχυσης (ηλεκτρενεργού είδους i)	m ² ·s ⁻¹
E	Δυναμικό αναγωγής	V vs. RE
e ⁻	Ηλεκτρόνιο -electron-	
E ⁰	Κανονικό δυναμικό αναγωγής	V vs. SHE
E _{1/2}	Δυναμικό μισού κύματος -half-wave potential-	V vs. RE
E _A	Ενεργειακό επίπεδο ή ενέργεια επιπέδου πρόσμιξης δέκτη -Acceptor-	eV
E _D	Ενεργειακό επίπεδο ή ενέργεια επιπέδου πρόσμιξης δότη -donor-	eV
E _F	Ενεργειακό επίπεδο ή ενέργεια επιπέδου Fermi	eV
E _g	Ενεργειακό διάκενο (ή χάσμα) -energy bandgap-	eV
E _I	Πρώτη ενέργεια ιον(τ)ισμού -Ionization Energy-	eV
E _{over}	Υπερδυναμικό -overpotential-	V vs. RE
E _γ	Επιφανειακή ενέργεια -surface energy-	J·m ⁻²
F	Σταθερά Faraday	96.485 C·mol ⁻¹
FF	Συντελεστής πλήρωσης -Fill Factor-	
f _i , f _i ^P , f _i ^H	Ιοντικότητα -ionicity- κατά Phillips, Pauling και Harrison, αντίστοιχα	
FWHM	Πλήρες εύρος (κορυφής) στο ήμισυ της μέγιστης έντασης -Full Width at Half Maximum-	deg. (°), rad
g	Κρυσταλλική πυκνότητα -crystal density-	g·cm ⁻³
G	Ενέργεια δέσμευσης εξιτονίου -binding energy-	meV
H	Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας	W·m ⁻² ,
h	Σταθερά Planck	6.626x10 ⁻³⁴ J·s, 4.136x10 ⁻¹⁵ eV·s
h	Πάχος υμενίου (στρώματος, επίστρωσης)	μm
ħ	Ανηγμένη σταθερά Planck	1.055x10 ⁻³⁴ J·s, 6.582x10 ⁻¹⁵ eV·s
h,k,l	Δείκτες Miller	
h ⁺	Ωπή -hole-	
I	Ένταση κορυφής περίθλασης (ανάκλασης)	a.u.
I, J	Ένταση ρεύματος, πυκνότητα ρεύματος	A, A·m ⁻¹
I ₀	Ανάστροφο ρεύμα διόδου (ή ρεύμα κορεσμού ή ρεύμα σκότους)	A
I _{ph}	Φωτόρρευμα -photocurrent-	A
I _{sc} , J _{sc}	Ρεύμα βραχυκύκλωσης (short-circuit current), πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης	A, A·m ⁻¹
J _i	Ροή προς ηλεκτρόδιο (ηλεκτρενεργού είδους i)	mol·(m ² ·s) ⁻¹
K	Σταθερά Boltzmann	1.38x10 ⁻²³ J·K ⁻¹
k	Κυματαριθμός ή κυματικό άνωσμα -wavenumber-	cm ⁻¹

K	Γεωμετρική σταθερά Scherrer	
m	παράγοντας "ιδεατότητας" -ideality factor-	
M.P.	Σημείο τήξης -Melting Point-	°C
m _e	Μάζα ηρεμίας ηλεκτρονίου	9.11·10 ⁻³¹ kg
M _r	Σχετική μοριακή μάζα (μοριακό βάρος)	g·mol ⁻¹
n	Μεταβολή σθένους ή αριθμός ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων	
PA	Πρωτονιακή συγγένεια -Proton Affinity-	kJ·mol ⁻¹
P _{max}	Μέγιστη ισχύς	W
q	Στοιχειώδες φορτίο ηλεκτρονίου	1.6x10 ⁻¹⁹ C
Q	Ηλεκτρικό φορτίο	C
R	Σταθερά των ιδανικών αερίων	8.3143 J·(mol·K) ⁻¹
R, Ref.	Ανάκλαση -Reflectance-	no units (% ratio)
r _a	Ατομική ακτίνα -atomic radius-	pm
r _{cov}	Ομοιοπολική ακτίνα -covalent radius-	pm
r _{ion}	Ιοντική ακτίνα -ionic radius-	pm
S°	πρότυπη εντροπία	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
T	Απόλυτη θερμοκρασία	K
t	Χρόνος	s
T _g	Θερμοκρασία υάλωσης	°C
v	Ταχύτητα	m·s ⁻¹
V _{dep.} , V _{απ.}	Δυναμικό απόθεσης -deposition potential-	V vs.RE
V _{FB}	Δυναμικό επίπεδης ζώνης -Flat Band potential-	V vs. RE
V _{OC}	Τάση ανοιχτού κυκλώματος -Open Circuit voltage-	V vs. RE
x	Γραμμομοριακό κλάσμα είδους Α μικτού συστήματος A _x B _{1-x} C _y D _{1-y}	
y	Γραμμομοριακό κλάσμα είδους C μικτού συστήματος A _x B _{1-x} C _y D _{1-y}	
Z	Ατομικός αριθμός	
z	Φορτίο (αδιάστατο)	
α	Ενεργότητα -activity-	m (mol·kg ⁻¹)
α	Συντελεστής γραμμικής απορρόφησης	
δ	Πυκνότητα διαταραχών -dislocation density-	lines·m ⁻²
ΔG _f ^o	Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού	kJ·mol ⁻¹
ΔH°	Πρότυπη ενθαλπία ιονισμού	kJ·mol ⁻¹
ΔH _(c, f, vap) ^o	Πρότυπη ενθαλπία καύσης, σχηματισμού, εξάτμισης	kJ·mol ⁻¹
Δs	Παράγοντας απόκλισης από τη στοιχειομετρία -deviation from stoichiometry-	
ε	Παράγοντας μικρο-τάσεων -micro-strain-	
ε _s	Στατική διηλεκτρική σταθερά -static dielectric constant-	
η	Απόδοση φωτομετατροπής - Photoconversion efficiency- Φωτοηλεκτροχημική/φωτοβολταϊκή απόδοση -Photoelectrochemical/photovoltaic efficiency-	% ratio
θ	Γωνία Bragg	deg. (°)
θ _D	Θερμοκρασία Debye	°C
θ _E	Θερμοκρασία Einstein	°C
λ	Μήκος κύματος	nm
μ	Ανηγμένη μάζα εξιτονίου	m _e
μ	Μαγνητική ροπή	μ _B (μαγνητόνη Bohr)
μ _e	Ευκινησία ηλεκτρονίων -electron mobility-	cm ² ·(V·s) ⁻¹
μ _h	Ευκινησία οπών -hole mobility-	cm ² ·(V·s) ⁻¹
ν	Συχνότητα	Hz
σ	Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα	S·m ⁻¹
φ	Ηλεκτρικό δυναμικό	V
χ ^{A-R} , χ ^M , χ ^P	Ηλεκτραρνητικότητα κατά Allred-Rochow, Mulliken και Pauling, αντίστοιχα	Å ⁻² , eV ή KJ·mol ⁻¹ , αδιάστατο μέγεθος
χ _e	Ηλεκτρονιακή συγγένεια -electron affinity-	eV

2. Ευρετήριο Συντμήσεων (abbreviations)

Σύντμηση (abbr.)	Όρος	
	EN	GR
(β-)Crt	(β-)Carotene	(β-)Καροτένιο
A	Quinoid base	Κινονοειδής βάση
ab	absorption	Απορρόφηση (διεργασία)
ac	acetyl-	Ακετυλο-
Ace	Aceton	Ακετόνη
ACN	ACetoNitrile	Ακετονιτρίλιο
AcOH	Acetic acid	Οξικό οξύ
AH ⁺	Flavylium cation	Κατιόν φλαβυλίου (2-φαινυλ-1-βενζοπυρύλιο)
ALD	Atomic Layer Deposition	Απόθεση ατομικού στρώματος
ANCs	Anthocyanins	Ανθοκυανίνες
AOs	Atomic Orbitals	Ατομικά τροχιακά
AP	Artificial Photosynthesis	Τεχνητή Φωτοσύνθεση (ΤΦ)
Ara	Arabioside	Αραβινοσίδη
ARC	Artificial Reaction Centers	Τεχνητά κέντρα αντίδρασης
Ast	Astaxanthin	Ασταξανθίνη
BC	Baseline Correction	Διόρθωση γραμμής βάσης
BChl	Bacteriochlorophyll	Βακτηριοχλωροφύλλη
BCN	Butyronitrile	Βουτυρονιτρίλιο
BSE	BackScattered Electrons	Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
Bz	Benzene	Βενζόλιο
caf	caffeoyl-	Καφεοϋλ-
Can	Canthaxanthin	Κανθαξανθίνη
Cars	Carotenoids	Καροτενοειδή
CB	Conduction Band	Ζώνη αγωγιμότητας
CBD	Chemical Bath Deposition	Εναπόθεση από χημικό λουτρό
Cc	Chromocene	Χρωμοκένιο
CCDs	Charge Coupled Devices	Συσκευές σύζευξης φορτίου
CCN, ChlCuNa	Sodium Copper Chlorophyllin	Χλωροφυλλίνη του χαλκου νατρίου
ccp	cubic close-packed	Κυβικό (πλέγμα) μεγίστης πυκνότητας
CE, AE	Counter Electrode, Auxiliary Electrode	Βοηθητικό ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης
Chl	Chlorophyll	Χλωροφύλλη
Chln	Chlorophyllin	Χλωροφυλλίνη
CI	Configuration Interaction (theory)	Θεωρία αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων
cin	cinnabar (structure)	Δομή κιννάβαρι
Cit	Citric	Κιτρικά (είδη)
Cp	Cyclopentadienyl (ring)	Κυκλοπενταδιενυλικός δακτύλιος
CPV	Concentrator PhotoVoltaics	Συγκεντρωτικά φωτοβολταϊκά
Cry	Cryptoxanthin	Κρυπτοξανθίνη
CS	Cadmium selenide, CdSe	Σεληνιούχο κάδμιο, σεληνίδιο του καδμίου
CT	Charge Transfer	Μεταφορά φορτίου
cum	coumaroyl-	Κουμαροϋλ-

CV	Cyclic Voltammetry	Κυκλική βολταμετρία
Cy	Cyanidin	Κυανιδίνη
DCF	Direct Curve Fitting	Άμεση γραφική επεξεργασία
DCM	DiChloroMethane	Διχλωρομεθάνιο
DEE	DiEthyl Ether	Διαιθυλαιθέρας
DFT	Density Functional Theory	Θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας
DL	Double-Layered (structure)	Δομή διπλού στρώματος ή δύο στρωμάτων
DME	DiMethoxyEthane	Διμεθοξυαιθάνιο
DME	DiMethyl Ether	Διμεθυλαιθέρας
DMF	DiMethylFormamide	Διμεθυλοφορμαμίδιο
DMSO	Dimethyl Sulfoxide	Διμεθυλοσουλφοξείδιο
Dp	Delphinidin	Δελφινιδίνη
DPV	Differential Pulse Voltammetry	Βολταμετρία Διαφορικού Παλμού
DRS	Diffuse Reflectance Spectroscopy	Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης
DSSCs	Dye Sensitized Solar Cells	Ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητης χρωστικής, φωτοευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες, κελιά Grätzel
EBPVD	Electron Beam Physical Vapor Deposition	Φυσική εναπόθεση ατμών δέσμης ηλεκτρονίων
ED	ElectroDeposition	Ηλεκτροαπόθεση
ED(M)XA, EDAX	Energy Dispersive X-ray (Micro)Analysis	(Μικρο)ανάλυση ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ
EDL	Electrical Double-Layer	Ηλεκτρική διπλοστιβάδα
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectrometer	Ανιχνευτής διασποράς ενέργειας ακτίνων-Χ
EDS, EDX, EDXS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ
em	emission	Εκπομπή (διεργασία)
EPR	Electron Paramagnetic Resonance	Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός
ESI-MS	Electrospray Ionization Mass Spectrometry	Φασματομετρίας μάζας ιονισμού με ηλεκτροψεκάσμο
ESPT	Excited-State Proton Transfer	Μεταφορά πρωτονίου διεγερμένης κατάστασης
EtOH	Ethanol	Αιθανόλη
FA	Formic Acid	Φορμικό οξύ
Fc	Ferrocene	Φερροκένιο
fer	feruloyl-	Φερουλοϋλ-
ffc	face-centred cubic	Κυβικό εδροκεντρωμένο (πλέγμα)
Fl	Flavonoid	Φλαβονοειδές
ft	fluorescence	Φθορισμός
FTO	Fluorine-doped Tin Oxide	Οξειδίο του κασσιτέρου με πρόσμειξη φθορίου
G	Graphene	Γραφένιο
Gal	Galatocide	Γαλατοσίδη
Glu	Glucoside	Γλυκοσίδη
GO	Graphene Oxide	Οξειδίου του γραφενίου
HCSCs	Hot Carrier Solar Cells	Ηλιακά κελιά θερμών φορέων
Hex	Hexane	Εξάνιο
HMs	Hybrid Materials	Υβριδικά υλικά
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό

HPLC	High Performance Liquid Chromatography	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης
IC	Intersystem Crossing	Διασυστημική διασταύρωση
ic	internal conversion	Εσωτερική μετατροπή
IEA	International Energy Agency	Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας
IR	Infrared (spectroscopy, radiation)	Υπέρυθρη (φασματοσκοπία, ακτινοβολία)
isc	intersystem crossing	Διασυστημική διέλευση
ITO	Indium-doped Tin Oxide	Οξειδίο του κασσιτέρου με πρόσμειξη ινδίου
K-M	Kubelka-Munk (function, approach, method, theory)	Συνάρτηση, προσέγγιση, μέθοδος, θεωρία Kubelka-Munk
LbL	Layer-by-Layer (assembly)	Συναρμολόγηση στρώμα-προς-στρώμα
LED	Light Emitting Diode	Δίοδος εκπομπής φωτός
LF	Ligand Field theory	Θεωρία πεδίου υποκαταστατών
LHCs	Light Harvesting Complexes	Φωτοσυλλεκτικά σύμπλοκα
LIMS	Laser Ionization Mass Spectrometry	Φασματομετρία μάζας ιονισμού με λέιζερ
LSV	Linear Sweep Voltammetry	Γραμμική βολταμετρία σάρωσης, βολταμετρία γραμμικής σάρωσης
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
Lut	Lutein	Λουτεΐνη
Lyc	Lycopene	Λυκοπένιο
mal	malonyl-	Μαλονυλο-
Mc	Metallocene	Μεταλλοκένιο
MeOH	Methanol	Μεθανόλη
MJSCs	Multi-Junction Solar Cells	Ηλιακά κελιά πολλαπλών επαφών, πολυσυνδεδετικά ηλιακά κελιά
MOs	Molecular Orbitals	Μοριακά τροχιακά
MOVPE	Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy	Μεταλλο-οργανική επιταξία φάσης αερίου
MS	Mass spectrometry	Φασματομετρία μάζας
MTBE	Methyl Tert-Butyl Ether	Μεθυλ τριτ-βουτυλαιθέρας
Mv	Malvidin	Μαλβιδίνη
NaOAc	Sodium Acetate	Οξικό νάτριο
Nc	Nickelocene	Νικελοκένιο
Neo	Neoxanthine	Νεοξανθίνη
NHE	Normal Hydrogen Electrode	Κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου
NLO	Non-Linear Optical properties	Μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες
NPs	Natural Products	Φυσικά προϊόντα
NREL	National Renewable Energy Laboratory	Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΗΠΑ)
NTs	Nano-Tubes	Νανο-σωλήνες
NVE	Number of Valence Electrons	Αριθμός ηλεκτρονίων σθένους
NWs	Nano-Wires	Νανο-σύρματα
OCC	Open Column Chromatography	Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης
OCP	Open Circuit Potential	Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος
OEC	Oxygen-Evolving Complex	Σύμπλοκο έκλυσης οξυγόνου
or	orthorhombic (structure)	Ορθορομβική δομή
Oxal	Oxalate	Οξαλικά (είδη)
PAR	Photosynthetically Active Radiation	Φωτοσυνθετικά ενεργή ακτινοβολία

PE	Petroleum Ether	Πετρελαϊκός αιθέρας
PEC	PhotoElectrochemical Cell	Φωτοηλεκτροχημικό κελί
Pen	Pentoside	Πεντοσίδη
Pg	Pelargonidin	Πελαργονιδίνη
ph	photon	Φωτόνιο
Pheo	Pheophytin	Φαιοφυτίνη
pn	phonon	Φωνόνιο
Pn	Peonidin	Πεονιδίνη
PS	PhotoSynthesis	Φωτοσύνθεση
PSI, PSII	Photosystem I, Photosystem II	Φωτοσύστημα I, Φωτοσύστημα II
PSUs	PhotoSynthetic Units	Φωτοσυνθετικές μονάδες
Pt	Petunidin	Πετουνιδίνη
PV	PhotoVoltaic	Φωτοβολταϊκ(ός, ή, ό), φ/β
PVD	Physical Vapor Deposition	Φυσικής εναπόθεση ατμών
QCE	Quantum Confinement Effect	Φαινόμενο κβαντικού περιορισμού
QDs	Quantum Dots	Κβαντικές κουκκίδες
QENS	QuasiElastic Neutron Scattering Spectroscopy	Φασματοσκοπία οιωνεί ελαστικής σκέδασης νετρονίων
QW	Quantum Well	Κβαντικό φρεάτιο
r.t.	room temperature	Θερμοκρασία δωματίου
RA	Reduced Area (analysis)	Ανάλυση περιορισμένης περιοχής
RCs	Reaction Centers	Κέντρα αντίδρασης
RE	Reference Electrode	Ηλεκτρόδιο αναφοράς
RFBs	Redox Flow Batteries	Μπαταρίες οξειδοαναγωγικής ροής
RHE	Reversible Hydrogen Electrode	Αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο υδρογόνου
rs	rock-salt (structure)	Δομή ορυκτού άλατος
Rut	Rutinoside	Ρουτινοσίδη
S(S)CE, NCE, MCE	Saturated (Salt) Calomel Electrode, Normal Calomel Electrode, Mercury/Mercury(I) Chloride Electrode	Κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλινα, Κανονικό ηλεκτρόδιο καλομέλινα, Ηλεκτρόδιο υδραργύρου/χλωριούχου υφυδραργύρου
SC	Solar Cell	Ηλιακό κελί, ηλιακό κύτταρο, ηλιακή κυψέλη, ηλιακή κυψελίδα
SCE	Silver/silver Chloride Electrode	Ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου
SCLJ	SemiConductor-Liquid Junction	Επαφή ημιαγωγού-υγρού
SDD	Silicon Drift Detectors	Ανιχνευτές ολίσθησης πυριτίου
SDW	"Sandwich" Structure (Three-Layered)	Δομή τύπου "σαντουιτς" (τριών στρωμάτων)
SE	Secondary Electrons	Δευτερογενή ηλεκτρόνια
SEM	Scanning Electron Microscope/Microscopy	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο/ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
sh	simple/primitive hexagonal (structure)	Απλή εξαγωνική δομή
SHE	Standard Hydrogen Electrode	Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου
SILAR	Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction	Διαδοχική ρόφηση και αντίδραση ιοντικών στρωμάτων
sin	sinapoyl-	Σιναποϋλ-
Sop	Sophoroside	Σοφοροσίδη
SS	Surface States	Επιφανειακές καταστάσεις
SSE, MSE	Saturated Sulfate Electrode, Mercury/Mercury(I) Sulfate Electrode	Ηλεκτρόδιο κορεσμένων θειικών, Ηλεκτρόδιο υδραργύρου/θειικού υφυδραργύρου

SSED	Solid-State Electron Detector	Ανιχνευτής στερεάς κατάστασης
SSP	Semi-Synthetic Product	Ημισυνθετικό προϊόν
SSSCs	Solid-State Solar Cells	Ηλιακά κελιά στερεάς κατάστασης
succ	succinyl-	Σουκινυλο-
SWV	Square Wave Voltammetry	Βολταμετρία Τετραγωνικού Κύματος
TBAHFP	TetraButylAmmonium HexaFluoroPhosphate	Εξαφθοροφωσφορικό τετραβουτυλαμμώνιο
TBAP	Tert-butylammonium perchlorate	Υπερχλωρικό τριτ-βουτυλαμμώνιο
TCO	Transparent Conducting Oxide	Διαφανές αγώγιμο οξείδιο
TF	Thin Film	Λεπτό υμένιο, λεπτή μεμβράνη
THF	Tetrahydrofuran	Τετραϋδροφουράνιο
TLC	Thin Layer Chromatography	Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας
Tol	Toluene	Τολουόλιο
TSC	Transparent Solar Cells	Διαφανή ηλιακά κελιά
TSCs	Tandem Solar Cells	Διαδοχικά ηλιακά κελιά
UV	UltraViolet (radiation, spectroscopy)	Υπεριώδης (ακτινοβολία, φασματοσκοπία)
VB	Valence Band	Ζώνη σθένους
Vio	Vioxanthin	Βιοξανθίνη
WE	Working Electrode	Ηλεκτρόδιο εργασίας
wz	wurtzite (structure)	Δομή βουρτζίτη
Xanths	Xanthophylls	Ξανθοφύλλες
XRD	X-Ray Diffraction	Περίθλαση ακτίνων-X
zb	zinc-blende (structure)	Δομή σφαλερίτη
ZCS	ZnCdSe, Zn _x Cd _{1-x} Se, Zinc Cadmium Selenide	Τριμερές σύστημα ψευδαργύρου-καδμίου-σεληνίου, σεληνίδιο του ψευδαργύρου-καδμίου
ZCTS	ZnCdTeSe, Zn _x Cd _{1-x} Te _y Se _{1-y}	Τετραμερές σύστημα ψευδαργύρου-καδμίου-τελλουρίου-σεληνίου
Zea	Zeaxanthin	Ζεαξανθίνης
ZS	ZnSe, Zinc Selenide	Σεληνιούχος ψευδάργυρος, σεληνίδιο του ψευδαργύρου

Παράρτημα Β

**Ευρετήριο
Πινάκων & Εικόνων**

1. Ευρετήριο Πινάκων

A.A.	Περιγραφή Πίνακα	Σελ.
I.1.1.	Πίνακας μέγιστων επιβεβαιωμένων τιμών απόδοσης ερευνητικών ηλιακών κελιών και πάνελ ανά τεχνολογία, σύμφωνα με τον οργανισμό NREL των ΗΠΑ.	...6
I.1.2.	Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα χαρακτηριστικών υλικών.	...8
I.1.3.	Εύρος ενεργειακού διακένου κλασικών στοιχειακών και σύνθετων δυαδικών ημιαγωγών.	...16
I.1.4.	Βασικές φυσικές και ηλεκτρονικές παράμετροι για τα στοιχεία Zn, Cd, Se, Te.	...20
I.1.5.	Βασικές φυσικές και ηλεκτρονικές παράμετροι για τις ενώσεις CdSe, CdTe, ZnSe και ZnTe.	...25
I.1.6.	Εύρος ενεργειακού διακένου στο απόλυτο μηδέν $E_g(0\text{ K})$ και σε θερμοκρασία δωματίου $E_g(300\text{ K})$, ρυθμός μεταβολής του με τη θερμοκρασία και την πίεση.	...26
I.1.7.	Τιμές παραμέτρων απόκλισης, c ή d , για τριμερή ή τετραμερή συστήματα, αντίστοιχα.	...31
I.2.1.	Παράμετροι κοινών ηλεκτροδίων αναφοράς.	...41
I.2.2.	Θερμοδυναμικές παράμετροι στη σύνθεση των διμερών ημιαγωγών CdSe, ZnSe, CdTe και ZnTe σε όξινα υδατικά διαλύματα.	...48
I.2.3.	Ημιαντιδράσεις και πρότυπα δυναμικά αναγωγής (E^0 vs. NHE στους 25°C) χημικών ειδών σχετιζόμενων με την ηλεκτροχημική σύνθεση σεληνιδίων και τελλουριδίων του καδμίου και του ψευδαργύρου σε όξινα υδατικά διαλύματα.	...49
I.3.1.	Συγκεντρωτικός πίνακας βασικών δεδομένων των παρουσιαζόμενων δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων της γενικής μορφής (Zn,Cd)(Te,Se).	...88
I.3.2.	Παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης τυπικών δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων των διμερών ημιαγωγών CdSe και ZnSe.	...93
I.3.3.	Παράμετροι μικροδομής για λεπτά υμένια διμερών ημιαγωγών CdSe και ZnSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικά λουτρά σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.	...96
I.3.4.	Σύσταση λεπτών υμενίων διμερών ημιαγωγών CdSe και ZnSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικά λουτρά σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης βάσει δεδομένων EDAX.	...97
I.3.5.	Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων των διμερών ημιαγωγών CdSe και ZnSe που λαμβάνονται σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...99
I.3.6.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων CdSe και ZnSe, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...102
I.3.7.	Παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης χαρακτηριστικών δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE106
I.3.8.	Παράμετροι μικροδομής ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE107
I.3.9.	Σύσταση λεπτών υμενίων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE βάσει δεδομένων EDAX.	...107
I.3.10.	Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE , όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...108
I.3.11.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...109
I.3.12.	Παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης ανόργανων λεπτών υμενίων του τριμερούς ημιαγωγού ZnCdSe από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.	...110
I.3.13.	Παράμετροι μικροδομής για λεπτά υμένια τριμερών ημιαγωγών ZnCdSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό.	...110
I.3.14.	Σύσταση λεπτών υμενίων του τριμερούς ημιαγωγού $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης βάσει δεδομένων EDAX.	...114

I.3.15.	Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων του τριμερούς ημιαγωγού ZnCdSe που λαμβάνονται σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...118
I.3.16.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων ZnCdSe, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...122
I.3.17.	Παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων του τετραμερούς ημιαγωγού ZnCdTeSe.	...125
I.3.18.	Παράμετροι μικροδομής για λεπτά υμένια τριμερών ημιαγωγών ZnCdSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.	...128
I.3.19.	Σύσταση δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων του τετραμερούς ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ βάσει δεδομένων EDAX.	...130
I.3.20.	Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων του τετραμερούς ημιαγωγού ZnCdTeSe, όπως υπολογίζονται κατά την άμεση γραφική επεξεργασία (DCF) των φασμάτων ανάκλασης και με εφαρμογή της προσέγγισης Kubelka-Munk (K-M).	...131
I.3.21.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων ZnCdTeSe, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...134
I.3.22.	Συγκριτικός πίνακας πειραματικών και θεωρητικών τιμών για τη σταθερά πλέγματος a και το ενεργειακό διάκενο των δειγμάτων του μικτού ημιαγωγού ZnCdTeSe που εξετάζονται.	...143
I.3.23.	Παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης δειγμάτων λεπτών υμενίων του τετραμερούς ημιαγωγού ZnCdTeSe παρουσία κιτρικών (H_3Cit 0.25 M, Na_3Cit 0.25 M) σε ηλεκτρολυτικά λουτρά ενδεικτικών συγκεντρώσεων TeO_2148
I.3.24.	Παράμετροι μικροδομής για λεπτά του τετραμερούς ημιαγωγού ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από ηλεκτρολυτικά λουτρά που εμπεριέχουν κιτρικά ιόντα.	...148
I.3.25.	Σύσταση δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων του τετραμερούς ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) παρουσία κιτρικών βάσει δεδομένων EDAX.	...148
I.3.26.	Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων ZnCdTeSe που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE παρουσία κιτρικών, όπως υπολογίζονται μέσω DCF και με εφαρμογή της προσέγγισης K-M.	...153
I.3.27.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων ZnCdTeSe που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE παρουσία κιτρικών, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...153
I.3.28.	Παράμετροι ηλεκτροαπόθεσης λεπτών υμενίων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων.	...155
I.3.29.	Παράμετροι μικροδομής για λεπτά υμένια (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων.	...155
I.3.30.	Σύσταση δειγμάτων ανόργανων λεπτών υμενίων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων βάσει δεδομένων EDAX.	...158
I.3.31.	Εύρος ενεργειακού διακένου E_g λεπτών υμενίων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων, όπως υπολογίζονται κατά την άμεση γραφική επεξεργασία (DCF) των φασμάτων ανάκλασης και με εφαρμογή της προσέγγισης Kubelka-Munk (K-M).	...158
I.3.32.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...160
II.1.1.	Συγκεντρωτικός πίνακας βασικών δεδομένων των παρουσιαζόμενων υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) δειγμάτων ημιαγωγών της γενικής μορφής (Zn,Cd)Se με φερροκένιο, νικελοκένιο, χρωμοκένιο, χλωροφύλλη α , χλωροφύλλη β , β -καροτένιο, χλωροφυλλίνη του χαλκού νατρίου και ανθοκυανίνες.	...183
II.2.1.	Ενδομοριακές αποστάσεις σε ορισμένα π-κυκλοπενταδιενυλικά σύμπλοκα.	...192
II.2.2.	Ηλεκτρονική κατανομή και ιδιότητες ορισμένων μεταλλοκενίων και των αντίστοιχων κατιόντων τους.	...196
II.2.3.	Θέσεις ζωνών απορρόφησης στο υπεριώδες και ορατό φάσμα για το φερροκένιο και ανάθεσή τους σε ηλεκτρονικές μεταβάσεις.	...198

II.2.4.	Δυναμικό μισού κύματος ($E_{1/2}$) αναγωγής μεταλλοκενίων σε διαφορετικούς διαλύτες.	...202
II.2.5.	Βασικές φυσικές, θερμοδυναμικές και κρυσταλλογραφικές παράμετροι για επιλεγμένα μεταλλοκένια.	...207
II.2.6.	Λίστα βασικών κορυφών (υψηλότερης έντασης) που καταγράφονται στα διαγράμματα XRD μεταλλοκενίων εναποθεθειμένων επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating.	...212
II.2.7.	Εύρος ενεργειακού διακένου E_g μεταλλοκενίων εναποθεθειμένων επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...214
II.2.8.	Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe.	...217
II.2.9.	Παράμετροι μικροδομής υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe.	...220
II.2.10.	Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe βάσει δεδομένων EDAX.	...220
II.2.11.	Εύρος ενεργειακού διακένου υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe, όπως υπολογίζεται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...223
II.2.12.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...224
II.2.13.	Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe.	...226
II.2.14.	Παράμετροι μικροδομής υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe.	...228
II.2.15.	Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe βάσει δεδομένων EDAX.	...228
II.2.16.	Εύρος ενεργειακού διακένου υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe, όπως υπολογίζεται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...233
II.2.17.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...233
II.2.18.	Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe.	...234
II.2.19.	Παράμετροι μικροδομής υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe.	...234
II.2.20.	Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe βάσει δεδομένων EDAX.	...236
I.3.21.	Εύρος ενεργειακού διακένου E_g αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...237
II.2.22.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...237
II.2.23.	Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ και λεπτών υμενίων (μονοστρωμάτων) ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄238
II.2.24.	Παράμετροι μικροδομής υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ και μονοστρωμάτων ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης ισομοριακής συγκέντρωσης H ₂ SeO ₃ /CdSO ₄239
II.2.25.	Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ και μονοστρωμάτων ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ βάσει δεδομένων EDAX.	...244
II.3.26.	Εύρος ενεργειακού διακένου E_g μονοστρωμάτων ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ και αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης H ₂ SeO ₃ /CdSO ₄ , όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...244

II.2.27.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ και CdSe-Fc-ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης H ₂ SeO ₃ /CdSO ₄ , όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...244
II.2.28.	Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se-Mc που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά απόθεσης CdSe και ZnCdSe, κατόπιν προσθήκης μεταλλοκενίων.	...246
II.2.29.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι φωτοανόδων (Zn,Cd)Se αποτεθειμένων παρουσία μεταλλοκενίων, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...246
II.2.30.	Παράμετροι μικροδομής συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Mc.	...248
II.2.31.	Στοιχειακή ανάλυση συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Cc, βάσει δεδομένων EDAX.	...248
II.2.32.	Εύρος ενεργειακού διακένου E _g συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Mc, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M (με BC).	...250
II.3.1.	Θέσεις κορυφών απορρόφησης ενδεικτικών (B)Chls και Chlms. Με έντονη γραφή υποδεικνύονται οι υψηλότερης έντασης (κύριες) κορυφές.	...269
II.3.2.	Δυναμικά οξειδοαναγωγής ενδεικτικών Chls και Pheos.	...271
II.3.3.	Θέσεις μεγίστων απορρόφησης ενδεικτικών καρροτενοειδών. Οι τιμές αναφέρονται στα all-trans ισομερή	...280
II.3.4.	Δυναμικά οξειδωσης επιλεγμένων Cars ως προς κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (vs.SCE).	...284
II.3.5.	Μήκη κύματος κύριας κορυφής απορρόφησης εντός του ορατού φάσματος χαρακτηριστικών ανθοκυανινών και ανθοκυανιδινών.	...289
II.3.6.	Δυναμικά οξειδοαναγωγής τυπικών ανθοκυανινών και ανθοκυανιδινών.	...293
II.3.7.	Φυσικές φωτοσυλλεκτικές χρωστικές και (ημι)συνθετικά παράγωγά τους ως φωτοευαίσθητοποιητές σε DSSCs	...300
II.3.8.	Περιεκτικότητα κοινών ανώτερων φυτών σε κοινές χρωστικές ενώσεις.	...308
II.3.9.	Συνολική περιεκτικότητα κοινών πηγών σε ANCs και βασικές περιεχόμενες χρωστικές.	...311
II.3.10.	Εύρος ενεργειακού διακένου E _g λεπτών υμενίων φυσικών χρωστικών που απομονώνονται από σπανάκι και εναποτίθενται επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...317
II.3.11.	Εύρος ενεργειακού διακένου E _g λεπτών υμενίων ANCs κόκκινου λάχανου και CCN εναποτεθειμένων επί υποστρωμάτων Ti, όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων φασμάτων ανάκλασης μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...323
II.3.12.	Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων με φυσικά προϊόντα (NP) της μορφής (Zn,Cd)Se-NP (DL) και (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se (SDW).	...329
II.3.13.	Παράμετροι μικροδομής υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής της μορφής (Zn,Cd)Se-NP (DL) και (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se (SDW).	...329
II.3.14.	Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής της μορφής (Zn,Cd)Se-NP (DL) και (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se (SDW) βάσει δεδομένων EDAX.	...330
II.3.15.	Εύρος ενεργειακού διακένου υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se (SDW) και (Zn,Cd)Se-NP (DL), όπως υπολογίζεται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης, μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...335
II.3.16.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι υβριδικών φωτοανόδων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se και (Zn,Cd)Se-NP, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...340
II.2.17.	Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Chla που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά απόθεσης CdSe και ZnCdSe παρουσία Chla.	...343
II.3.18.	Παράμετροι μικροδομής υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Chla.	...345
II.3.19.	Στοιχειακή ανάλυση συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Chla βάσει δεδομένων EDAX.	...346
II.3.20.	Εύρος ενεργειακού διακένου E _g συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Chla όπως υπολογίζεται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης, μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...347
II.2.21.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι υβριδικών φωτοανόδων (Zn,Cd)Se/Chla που λαμβάνονται μέσω συναπόθεσης, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...348

II.3.22.	Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά απόθεσης CdSe και ZnCdSe παρουσία CCN.	...351
II.3.23	Παράμετροι μικροδομής υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN.	...351
II.3.24.	Στοιχειακή ανάλυση υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN βάσει δεδομένων EDAX.	...354
II.3.25.	Εύρος ενεργειακού διακένου E_g συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN, όπως υπολογίζεται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης, μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...356
II.3.26.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι υβριδικών φωτοανόδων (Zn,Cd)Se/CCN που λαμβάνονται μέσω συναπόθεσης, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...359
II.3.27.	Παράμετροι σύνθεσης υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ANCs που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά απόθεσης CdSe και ZnCdSe κατόπιν προσθήκης ANCs.	...361
II.3.28.	Παράμετροι μικροδομής υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ANCs.	...363
II.3.29.	Στοιχειακή ανάλυση συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ANCs βάσει δεδομένων EDAX.	...365
II.3.30.	Εύρος ενεργειακού διακένου E_g συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ANCs, όπως υπολογίζεται από τα δεδομένα των φασμάτων ανάκλασης, μέσω DCF και προσέγγισης K-M.	...367
II.3.31.	Ηλεκτρονικοί παράμετροι υβριδικών φωτοανόδων (Zn,Cd)Se/ANCs που λαμβάνονται μέσω συναπόθεσης, όπως εξάγονται από τα δεδομένα των αντίστοιχων καμπυλών πόλωσης που καταγράφονται εντός PEC.	...369

2. Ευρετήριο Εικόνων

A.A.	Περιγραφή Εικόνας	Σελ.
I.1.1.	Παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ανά πηγή έως το 2050, σύμφωνα με το σενάριο στο σενάριο APC του Διεθνούς Οργανισμού Ενέργειας.	...1
I.1.2.	Πλεονεκτήματα και προκλήσεις της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας	...2
I.1.3.	Η εξέλιξη της Φωτοβολταϊκής Τεχνολογίας.	...4
I.1.4.	Εξέλιξη της απόδοσης ερευνητικών ηλιακών κελιών με την πάροδο του χρόνου από το 1976 έως σήμερα, σύμφωνα με τον οργανισμό NREL των ΗΠΑ.	...5
I.1.5.	Σχηματική αναπαράσταση χαρακτηριστικών δομών ηλιακών κελιών για βασικές φωτοβολταϊκές τεχνολογίες.	...7
I.1.6.	Απλοποιημένη αναπαράσταση δομής και αρχής λειτουργίας (α) ηλιακού κελιού, (β) διόδου επαφής p-n, όπου σημειώνεται η ροή των φορέων λόγω διάχυσης και ολίσθησης, (γ) ορθά πολωμένης διόδου, (δ) ανάστροφα πολωμένης διόδου.	...10
I.1.7.	Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ιδανικού φωτοβολταϊκού κελιού.	...11
I.1.8.	Καμπύλες I-V για ηλιακή κυψέλη υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους.	...13
I.1.9.	Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών (α) ενδογενούς ημιαγωγού, όπου απεικονίζεται η διέγερση ενός ηλεκτρονίου (e ⁻) από τη ζώνη σθένους (VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) με ταυτόχρονη δημιουργία θετικής οπής (h ⁺), (β) ημιαγωγού τύπου n και (γ) ημιαγωγού τύπου p, όπου διακρίνονται τα ενεργειακά επίπεδα της πρόσμιξης δότη (E _D) και δέκτη (E _A), αντίστοιχα, καθώς και οι μεταβολές στην ενέργεια του επιπέδου Fermi (T=0), (δ) διόδου επαφής p-n υπό φωτισμό, όπου παρουσιάζονται οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων στα διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα κατά την ακτινοβόληση.	...14
I.1.10.	Σχέση μεταξύ ενεργειακού διακένου και σταθεράς πλέγματος a για κλασικά συστήματα ημιαγωγών II-VI.	...16
I.1.11.	Διαζωνικές μεταβάσεις κατά την οπτική διέγερση ηλεκτρονίου σε ημιαγωγούς με (α) άμεσο και (β) έμμεσο ενεργειακό διάκενο.	...17
I.1.12.	Γενική δομή (α) βουρτσίτη, (β) σφαλερίτη και (γ) ορυκτού κρυσταλλικών στερεών AB.	...23
I.1.13.	Διάγραμμα αναπαράστασης σχηματισμού τριμερών/τετραμερών μικτών συστημάτων από τους βασικούς διμερείς ημιαγωγούς.	...27
I.1.14.	Διαγράμματα φάσεων για τα συστήματα (α) Cd-Se, (β) Zn-Se, (γ) CdSe-ZnSe, (δ) CdTe-ZnSe.	...28
I.1.15.	Πρόβλεψη μεταβολής της σταθεράς πλέγματος του ημιαγωγού Zn _x Cd _{1-x} Te _y Se _{1-y} σε σχέση με το γραμμομοριακό κλάσμα x για δεδομένες τιμές y.	...30
I.1.16.	(α) Πρόβλεψη μεταβολής του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού Zn _x Cd _{1-x} Te _y Se _{1-y} σε σχέση με το γραμμομοριακό κλάσμα x για δεδομένες τιμές y [y=0 (Zn _x Cd _{1-x} Se), 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 και 1].	...32
I.1.17.	Δομή ενεργειακών ζωνών για τους zb ημιαγωγούς (α) CdSe και ZnSe και (β) Zn _{0.5} Cd _{0.5} Se.	...33
I.2.1.	Βασικές τεχνικές απόθεσης λεπτών υμενίων και κομβικές υποκατηγορίες της ηλεκτροαπόθεσης.	...39
I.2.2.	Βασική διάταξη καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης με σύστημα τριών ηλεκτροδίων.	...40
I.2.3.	(α) Απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση δομής ηλεκτρικής διπλοστιβάδας και κατανομής χημικών ειδών κατά τη διάρκεια καθοδικής ED κατιόντων M ⁺ από υδατικό διάλυμα πρόδρομου άλατος MX, (β) Μεταβολή ηλεκτρικού δυναμικού φ _(x) σε συνάρτηση με την απόσταση x από την επιφάνεια της καθόδου.	...44
I.2.4.	Διαγράμματα Pourbaix για τα συστήματα (α) Cd-Se-H ₂ O, (β) Zn-Se-H ₂ O, Cd-Te-H ₂ O, Zn-Te-H ₂ O.	...46
I.2.5.	Σχηματική αναπαράσταση κάμψης ζωνών στη διεπαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη αναλόγως με την πόλωση: (i) κατάσταση επίπεδης ζώνης, (ii) δημιουργία ζώνης συσσωρευσης, (iii) ζώνης εξάντλησης και (iv) ζώνης αναστροφής.	...52
I.2.6.	Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού τύπου n και αναστρέψιμου ζεύγους οξειδοαναγωγής (ενός ηλεκτρονίου) σε διάλυμα (α) πριν και (β-i) μετά την επαφή, οπότε υποδεικνύεται η συγκέντρωση θετικού επιφανειακού φορτίου στο ηλεκτρόδιο (β-ii).	...53

I.2.7.	(α) Αρχή λειτουργίας PEC που διαθέτει ημιαγωγίμη φωτοάνοδο τύπου n ($Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$) σε επαφή με ηλεκτρολύτη SPS υπό φωτισμό. (β) Μορφή καμπύλης <i>I-V</i> κατά την πόλωση του κελιού.	...54
I.2.8.	Σχετική θέση ορίων ενεργειακών ζωνών διμερών ημιαγωγών CdSe, ZnSe, CdTe και ZnTe - για συμπαγή υλικά-.	...58
I.2.9.	Απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση δομής φασματοσκοπικής διάταξης με σφαίρα ολοκλήρωσης.	...60
I.2.10.	Γραφικές μέθοδοι υπολογισμού του ενεργειακού διακένου ημιαγωγίμων υμενίων μέσω (α) φάσματος ανάκλασης και (β) τροποποιημένου διαγράμματος Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk.	...61
I.2.11.	(α) Σχηματική απεικόνιση του νόμου του Bragg. (β) Μορφή κορυφής σε μοτίβο περίθλασης. (γ) Βασικά μέρη τυπικού περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ.	...64
I.2.12.	(α) Απλοποιημένη απεικόνιση βασικών τμημάτων ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. (β) Διαφορετικοί τύποι σημάτων που λαμβάνονται από ένα εξεταζόμενο δείγμα στο SEM, οφειλόμενα σε διαφορετικές αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων-ύλης.	...69
I.3.1.	Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας παρασκευής και χαρακτηρισμού λεπτών ημιαγωγίμων υμενίων.	...79
I.3.2.	(α) Δοκίμια τιτανίου πριν από τον χημικό καθαρισμό με διάλυμα HF 10 % v/v και μετά από αυτόν. (β) Διαστάσεις δοκιμίου τιτανίου. (γ) Περιστρεφόμενος τροχός λείανσης/στίλβωσης.	...80
I.3.3.	Βασικά μέρη πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιείται για την ηλεκτρολυτική σύνθεση ημιαγωγών.	...82
I.3.4.	Καμπύλες πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti σε επαφή με (α) "τυφλό" διάλυμα ουδέτερου ηλεκτρολύτη, (β) μονομερή διαλύματα μεταλλικών ιόντων Cd(II) και Zn(II), (γ) μονομερή διαλύματα πρόδρομου Se(IV) και (δ) μονομερή διαλύματα πρόδρομου Te(IV).	...85
I.3.5.	(α) Σχηματική και (β) φωτογραφική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης φωτοηλεκτροχημικής μελέτης ημιαγωγών. (γ) Εξωτερική όψη σφαίρας ολοκλήρωσης.	...91
I.3.6.	Καμπύλη καθοδικής πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης (i) CdSe και (ii) ZnSe.	...92
I.3.7.	Μακροσκοπική όψη τυπικών δειγμάτων λεπτών υμενίων (α) CdSe και (β) ZnSe.	...94
I.3.8.	Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων CdSe που λαμβάνονται υπό σταθερό δυναμικό (1) -0.90 V vs. SSE, (2) -1.00 V vs. SSE και (3) -1.10 V vs. SSE από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό.	...94
I.3.9.	Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnSe που λαμβάνονται υπό σταθερό δυναμικό (1) -1.10 V vs. SSE, (2) -1.20 V vs. SSE και (3) -1.30 V vs. SSE από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό.	...95
I.3.10.	Συγκριτικά γραφήματα μεταβολής (α) σταθεράς πλέγματος και πλεγματικής απόστασης, (β) φαινομένου μέσου μέγεθος κρυσταλλιτών, (γ) πυκνότητας διαταραχών και (δ) παράγοντα μικρο-τάσεων για τους διμερές ημιαγωγούς CdSe και ZnSe στα διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.	...96
I.3.11.	Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων CdSe που λαμβάνεται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικά -0.90 V vs. SSE, -1.00 V vs. SSE και -1.10 V vs. SSE από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.	...98
I.3.12.	Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθέματος ZnSe που λαμβάνεται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικό -1.2 V vs. SSE από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.	...98
I.3.13.	Φάσματα ανάκλασης λεπτών υμενίων CdSe και ZnSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικά λουτρά σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.	...100
I.3.14.	Τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για λεπτά υμένα CdSe και ZnSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικά λουτρά σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.	...101
I.3.15.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων CdSe και ZnSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικά λουτρά σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης, υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...103
I.3.16.	Καμπύλες καθοδικής πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti σε επαφή με ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdSe που περιέχει $ZnSO_4$ 0.2 M και ισομοριακές συγκεντρώσεις $CdSO_4$ και H_2SeO_3 (i) 0.2 mM και (ii) 0.5 mM.	...104

I.3.17.	Καμπύλες καθοδικής πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti σε επαφή με ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdTeSe που περιέχει ZnSO ₄ 0.2 M, CdSO ₄ 0.2 mM, H ₂ SeO ₃ 0.2 mM και TeO ₂ (i) 0.2 mM, (ii) 0.4 mM, (iii) 0.8 mM ή (iv) 1.6 mM.	...105
I.3.18.	Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνονται υπό σταθερό δυναμικό -1.10 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιέχει ZnSO ₄ 0.2 M και ισομοριακές συγκεντρώσεις H ₂ SeO ₃ και CdSO ₄ ίσες με (1) 0.1 mM, (2) 0.25 mM και (3) 0.5 mM.	...107
I.3.19.	Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.	...108
I.3.20.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων ZnCdSe που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά διαφορετικής σύστασης σε δυναμικό -1.10 V vs. SSE, υπό φωτισμό 1000 W·m ⁻² και σκοτάδι εντός PEC.	...109
I.3.21.	Μακροσκοπική όψη τυπικών δειγμάτων λεπτών υμενίων ZnCdSe που λαμβάνονται από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.	...109
I.3.22.	Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης	...111
I.3.23.	Γραφήματα μεταβολής (α) της θέσης της κύριας κορυφής, (β) της σταθεράς πλέγματος και της πλεγματικής απόστασης, (γ) του φαινομένου μέσου μέγεθους κρυσταλλινών, (δ) της πυκνότητας διαταραχών και (ε) του παράγοντα μικρο-τάσεων για μικτούς ημιαγωγούς ZnCdSe συναρτήσει του δυναμικού απόθεσης.	...112
I.3.24.	Μεταβολή του γραμμομοριακού κλάσματος x του ψευδαργύρου λεπτών υμενίων Zn _x Cd _{1-x} Se συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης.	...113
I.3.25.	Μεταβολή (α) της θέσης της κύριας κορυφής των διαγραμμάτων XRD και (β) της υπολογιζόμενης σταθεράς πλέγματος ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα x λεπτών υμενίων Zn _x Cd _{1-x} Se.	...115
I.3.26.	Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνεται ποτενσιοστατικά υπό διαφορετικά δυναμικά απόθεσης από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό σε ποικίλες μεγεθύνσεις.	...116
I.3.27.	Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνεται ποτενσιοστατικά υπό διαφορετικά δυναμικά απόθεσης από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό σε ποικίλες μεγεθύνσεις.	...117
I.3.28.	Μικρογραφίες SEM υψηλής μεγέθυνσης ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνονται σε δυναμικά -1.20 V vs. SSE και -1.30 V vs. SSE, όπου είναι έκδηλη η διαταραχή της μικροδομής που επέρχεται με την εφαρμογή του καθοδικότερου δυναμικού απόθεσης.	...118
I.3.29.	Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdSe που λαμβάνονται στα ακραία δυναμικά -1.00 V vs. SSE και -1.35 V vs. SSE, όπου είναι έκδηλη η αλλαγή στη γενική μορφολογία της επιφάνειας του υμενίου με την εφαρμογή του καθοδικότερου δυναμικού απόθεσης.	...118
I.3.30.	Φάσματα ανάκλασης λεπτών υμενίων ZnCdSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.	...119
I.3.31.	Τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για λεπτά υμένια ZnCdSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.	...120
I.3.32.	Μεταβολή του ενεργειακού διακένου ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα x (περιεχόμενο ψευδαργύρου) λεπτών υμενίων Zn _x Cd _{1-x} Se βάσει των τιμών που υπολογίζονται (α) με άμεση γραφική επεξεργασία των φασμάτων ανάκλασης και (β) με εφαρμογή της προσέγγισης Kubelka-Munk.	...121
I.3.33.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων ZnCdSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης, υπό φωτισμό 1000 W·m ⁻² και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...123
I.3.34.	Μεταβολή των συντελεστών φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης η και πλήρωσης FF φωτοηλεκτροχημικών κελιών που αξιοποιούν φωτοανόδους Zn _x Cd _{1-x} Se ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα x του ψευδαργύρου των αντίστοιχων λεπτών υμενίων.	...124
I.3.35.	Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικό -1.10 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV).	...126

I.3.36.	Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV).	...127
I.3.37.	Γραφήματα μεταβολής (α) της θέσης της κύριας κορυφής, (β) της σταθεράς πλέγματος και της πλεγματικής απόστασης, (γ) του φαινομένου μέσου μέγεθους κρυσταλλινών, (δ) της πυκνότητας διαταραχών και (ε) του παράγοντα μικρο-τάσεων για μικτούς ημιαγωγούς ZnCdTeSe συναρτήσει της συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης.	...129
I.3.38.	Μεταβολή των γραμμομοριακών κλασμάτων x του ψευδαργύρου και y του τελλουρίου λεπτών υμενίων του μικτού ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ συναρτήσει της συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσής τους για εφαρμοζόμενα δυναμικά -1.10 V vs. SSE και -1.20 V vs. SSE.	...130
I.3.39.	Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικά -1.10 V και -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) σε μεγέθυνση $\times 4000$ με κλίμακα 5 μm132
I.3.40.	Μικρογραφίες SEM υψηλής μεγέθυνσης ηλεκτροαποθέματος ZnCdTeSe που λαμβάνεται από λουτρό υψηλής περιεκτικότητας σε πρόδρομο Te(IV), όπου παρατηρείται η εμφάνιση ανοιχτόχρωμων επιφανειακών σχηματισμών που προσομοιάζουν σε λουλούδια και χαρακτηρίζονται από αυξημένη τοπική περιεκτικότητα σε τελλούριο.	...132
I.3.41.	Μικρογραφίες SEM μικρής μεγέθυνσης ($\times 100$, 100 μm) ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά (α) χαμηλής και (β) υψηλής περιεκτικότητας σε πρόδρομο Te(IV) και είναι ενδεικτικές των αλλαγών που επέρχονται στη γενική μορφολογία των υμενίων με άνοδο του περιεχομένου Te.	...133
I.3.42.	Μεταβολή του ενεργειακού διακένου λεπτών υμενίων ZnCdTeSe βάσει DCF και προσέγγισης K-M συναρτήσει της συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό για σταθερά δυναμικά απόθεσης -1.10 V vs. SSE και -1.20 V vs. SSE.	...133
I.3.43.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά σε δυναμικά -1.10 V και -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV), υπό φωτισμό 1000 $W \cdot m^{-2}$ και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...135
I.3.44.	Μεταβολή των συντελεστών φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης η και πλήρωσης FF φωτοηλεκτροχημικών κελιών που αξιοποιούν φωτοανόδους $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ συναρτήσει της συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσής τους για εφαρμοζόμενα δυναμικά -1.10 V vs. SSE και -1.20 V vs. SSE.	...136
I.3.45.	Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά.	...137
I.3.46.	Γραφήματα μεταβολής (α) της θέσης της κύριας κορυφής, (β) της σταθεράς πλέγματος και της πλεγματικής απόστασης για μικτούς ημιαγωγούς ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό συναρτήσει του δυναμικού απόθεσης.	...138
I.3.47.	Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό υπό διαφορετικά δυναμικά σε μεγέθυνση $\times 4000$ με κλίμακα 5 μm139
I.3.48.	Μεταβολή των γραμμομοριακών κλασμάτων x του ψευδαργύρου και y του τελλουρίου λεπτών υμενίων του μικτού ημιαγωγού $Zn_xCd_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης για ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιέχει δεδομένη συγκέντρωση πρόδρομου Te(IV).	...140
I.3.49.	Μεταβολή του ενεργειακού διακένου λεπτών υμενίων ZnCdTeSe βάσει DCF και προσέγγισης K-M συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης για σταθερή συγκέντρωση TeO_2 0.4 mM.	...140
I.3.50.	Φάσματα ανάκλασης λεπτών υμενίων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.	...141

I.3.51.	Τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για λεπτά υμένα ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά από τυπικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.	...142
I.3.52.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά τυπικό λουτρό σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης, υπό φωτισμό 1000 W·m ⁻² και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...144
I.3.53.	Μεταβολή των συντελεστών φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης η και πλήρωσης FF φωτοηλεκτροχημικών κελιών που αξιοποιούν φωτοανόδους Zn _x Cd _{1-x} Te _y Se _{1-y} συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης για ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιέχει τυπική συγκέντρωση πρόδρομου Te(IV).	...144
I.3.54.	Χημική δομή (α) οξαλικού νατρίου, (β) κιτρικού οξέος και (γ) κιτρικού νατρίου.	...146
I.3.55.	Καμπύλη καθοδικής πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti σε επαφή με ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdTeSe που περιέχει ZnSO ₄ 0.2 M, CdSO ₄ 0.2 mM, H ₂ SeO ₃ 0.2 mM, H ₃ Cit 0.25 M, Na ₃ Cit 0.25 M και TeO ₂ (i) 0.1 mM, (ii) 0.2 mM, (iii) 0.4 mM ή (iv) 0.6 mM.	...147
I.3.56.	Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) παρουσία κιτρικών.	...149
I.3.57.	Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων ZnCdTeSe που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) παρουσία κιτρικών σε μεγέθυνση x4000 με κλίμακα 5 μm.	...150
I.3.58.	Φάσματα ανάκλασης λεπτών υμενίων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά ποτενσιοστατικά παρουσία κιτρικών από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV).	...151
I.3.59.	Τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για λεπτά υμένα ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά παρουσία κιτρικών από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV).	...152
I.3.60.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων ZnCdTeSe που λαμβάνονται ποτενσιοστατικά παρουσία κιτρικών από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης πρόδρομου Te(IV) υπό φωτισμό 1000 W·m ⁻² και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...153
I.3.61.	Καμπύλη καθοδικής πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdSe που εμπεριέχει οξαλικά ιόντα.	...154
I.3.62.	Διαγράμματα XRD διαφορετικών ηλεκτροαποθεμάτων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων.	...156
I.3.63.	Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων σε ποικίλες μεγεθύνσεις	...157
I.3.64.	(α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει K-M λεπτών υμενίων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων.	...159
I.3.65.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων (Zn,Cd)(Te,Se) που λαμβάνονται παρουσία οξαλικών ιόντων , υπό φωτισμό 1000 W·m ⁻² και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...160
II.1.1.	Αντιπροσωπευτικοί γενικοί τύποι ανόργανων-οργανικών υβριδικών υλικών, διατεταγμένοι σύμφωνα με τις, κατά προσέγγιση, διαστάσεις των οργανικών και ανόργανων συστατικών τους.	...171
II.1.2.	Σχηματισμός υβριδικών δομών δύο και τριών στρωμάτων μέσω συνδυασμού των τεχνικών της ηλεκτροαπόθεσης και περιστροφικής επίστρωσης.	...179
II.2.1.	Γενική δομή "sandwich" των μεταλλοκενίων (M: Cr, Fe, Co, Ni, κ.α.).	...189
II.2.2.	(α) FeCr ₂ : σ-δομή για το φερροκένιο, όπως προτάθηκε από τον Pauson το 1951, (β) π-δομή τύπου "sandwich" για το φερροκένιο, όπως προτάθηκε από τους Wilkinson και Fisher το 1952.	...190
II.2.3.	Διαφορετικές διαμορφώσεις του φερροκενίου.	...191
II.2.4.	Διάγραμμα μοριακών τροχιακών φερροκενίου.	...195
II.2.5.	Χαρακτηριστικές αντιδράσεις φερροκενίου.	...205
II.2.6.	Χαρακτηριστικές αντιδράσεις νικελοκενίου.	...206

II.2.7.	Διαγράμματα XRD μεταλλοκενίων εναποθεθειμένων επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating.	...213
II.2.8.	(α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για μεταλλοκένια εναποθεθειμένα επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating.	...215
II.2.9.	Καμπύλη καθοδικής πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti-CdSe-Mc σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης CdSe για τα μεταλλοκένια: (ii) φερροκένιο, (iii) νικελοκένιο και (iv) χρωμοκένιο. Ως αναφορά, συμπεριλαμβάνεται και η αντίστοιχη καμπύλη (i) που λαμβάνεται για απλό ηλεκτρόδιο Ti.	...216
II.2.10.	Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η (%) υβριδικών συστημάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe συναρτήσει της μάζας του μεταλλοκενίου που ενσωματώνουν.	...217
II.2.11.	Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η και του πάχους του εξωτερικού στρώματος CdSe συναρτήσει του χρόνου απόθεσής του για υβριδικά συστήματα της μορφής CdSe-Mc-CdSe.	...218
II.2.12.	Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe.	...219
II.2.13.	Μικρογραφίες SEM υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) $\times 100$ με κλίμακα $1000 \mu\text{m}$, (β) $\times 8000$ με κλίμακα $10 \mu\text{m}$, (γ) i. $\times 30000$ με κλίμακα $3 \mu\text{m}$, ii. $\times 1600$ με κλίμακα $50 \mu\text{m}$ και iii. $\times 4000$ με κλίμακα $20 \mu\text{m}$221
II.2.14.	(α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για υβριδικά αποθέματα τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe.	...222
II.2.15.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Mc-CdSe υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...224
II.2.16.	Καμπύλη καθοδικής πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti-ZnCdSe-Mc σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdSe για τα μεταλλοκένια (Mc): (ii) φερροκένιο, (iii) νικελοκένιο και (iv) χρωμοκένιο. Ως αναφορά, συμπεριλαμβάνεται και η αντίστοιχη καμπύλη (i) που λαμβάνεται για απλό ηλεκτρόδιο Ti.	...226
II.2.17.	Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η και του πάχους του εξωτερικού στρώματος ZnCdSe συναρτήσει του χρόνου απόθεσής του για υβριδικά συστήματα της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe.	...226
II.2.18.	Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe.	...227
II.2.19.	Μικρογραφίες SEM υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) $\times 100$ με κλίμακα $1000 \mu\text{m}$, (β) $\times 8000$ με κλίμακα $10 \mu\text{m}$, (γ) $\times 16000$ με κλίμακα $5 \mu\text{m}$229
II.2.20.	Φάσματα ανάκλασης υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe, όπου τα ημιαγώγιμα υμένια λαμβάνονται σε δυναμικό (α) -1.20 V vs. SSE και (β) -1.25 V vs. SSE230
II.2.21.	Τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe, όπου τα ημιαγώγιμα υμένια λαμβάνονται σε δυναμικό (α) -1.20 V vs. SSE και (β) -1.25 V vs. SSE231
II.2.22.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων τριών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-Mc-ZnCdSe υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...232
II.2.23.	Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe, όπου τα ημιαγώγιμα υμένια λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης ισομοριακής συγκέντρωσης $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{CdSO}_4$235
II.2.24.	Μικρογραφίες SEM υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) $\times 100$ με κλίμακα $400 \mu\text{m}$, (β) $\times 1000$ με κλίμακα $20 \mu\text{m}$, (γ) $\times 4000$ με κλίμακα $10 \mu\text{m}$236
II.2.25.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...238
II.2.26.	Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ και λεπτών υμενίων ZnCdSe/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης ισομοριακής συγκέντρωσης $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{CdSO}_4$ (α) 0.1 mM , (β) 0.25 mM , (γ) 0.50 mM240

II.2.27.	Μικρογραφίες SEM μονοστρωμάτων ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ και υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων της μορφής CdSe-Fc-ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ που λαμβάνονται από λουτρά μεταβαλλόμενης ισομοριακής συγκέντρωσης H ₂ SeO ₃ /CdSO ₄ σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x100 με κλίμακα 400/500 μm, (β) x1000 με κλίμακα 20 μm, (γ) x4000 με κλίμακα 10 μm.	...241
II.2.28.	(α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για αποθέματα ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ και CdSe-Fc-ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ που λαμβάνονται από λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης H ₂ SeO ₃ /CdSO ₄242
II.2.29.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ και CdSe-Fc-ZnCdSe/Na ₂ C ₂ O ₄ που λαμβάνονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης H ₂ SeO ₃ /CdSO ₄ υπό φωτισμό 1000 W·m ⁻² και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...243
II.2.30.	Καμπύλη καθοδικής πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti (500 rpm) σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης (α) CdSe (CdSO ₄ 0.2 M, H ₂ SeO ₃ 2 mM) και (β) ZnCdSe (ZnSO ₄ 0.2 M, CdSO ₄ 0.2 mM, H ₂ SeO ₃ 0.2 mM) κατόπιν προσθήκης (ii) Fc (1 mM), (iii) Nc (10 mg) και (iv) Cc (10 mg). Ως αναφορά, συμπεριλαμβάνεται και η αντίστοιχη καμπύλη (i) που λαμβάνεται απουσία μεταλλοκενίου.	...245
II.2.31.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων (Zn,Cd)Se αποτεθειμένων παρουσία μεταλλοκενίων υπό φωτισμό 1000 W·m ⁻² και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...247
II.2.32.	Διαγράμματα XRD συναποθεμάτων CdSe/Cc και ZnCdSe/Cc που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά κατόπιν προσθήκης χρωμοκενίου.	...248
II.2.33.	Μικρογραφίες SEM συναποθεμάτων (i) CdSe/Cc και (ii) ZnCdSe/Cc που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά κατόπιν προσθήκης χρωμοκενίου σε μεγέθυνση 2000 με κλίμακα 20 μm.	...249
II.2.34.	(α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk συναποθεμάτων CdSe-Cc και ZnCdSe-Cc που λαμβάνονται από τυπικά λουτρά κατόπιν προσθήκης χρωμοκενίου.	...249
II.3.1.	Σχηματική αναπαράσταση της φωτοσυνθετικής διαδικασίας.	...256
II.3.2.	Σχήμα Ζ. Σχηματική απεικόνιση του αποδεκτού μοντέλου της οξυγονικής αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων και ενέργειας κατά τη διάρκεια των “φωτεινών” αντιδράσεων της φυσικής φωτοσύνθεσης.	...262
II.3.3.	Χημικές δομές διαφορετικών οικογενειών τετραπυρρολίου, που διακρίνονται από την κατάσταση οξειδωσης και τη δομή του μακροκύκλου.	...263
II.3.4.	Μοριακή δομή και η αρίθμηση των ανθράκων βασικών Chls και Pheos.	...264
II.3.5.	Μοριακή δομή κύριων συστατικών εμπορικής χλωροφυλλίνης χαλκού νατρίου.	...266
II.3.6.	(α) Φάσμα απορρόφησης Chla σε ακετόνη, όπου γίνεται απόδοση των κύριων ζωνών σύμφωνα με το μοντέλο τεσσάρων τροχιακών του Gouterman. (β) Απλοποιημένη αναπαράσταση των ενεργειακών επιπέδων των συνοριακών μοριακών τροχιακών στις (B)Chls και των κύριων HOMO-LUMO διεγέρσεων.	...267
II.3.7.	Βασική δομή C40 καροτενοειδών, τερματικών ομάδων και τυπικών παραδειγμάτων καροτένιων και ξανθοφύλλων.	...274
II.3.8.	(α) Φάσμα απορρόφησης β-καροτένιου σε ακετόνη. (β) Απλοποιημένη αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων πολυενίων/καροτενοειδών, όπου περιλαμβάνονται οι χαμηλής ενέργειας μονές και τριπλές καταστάσεις.	...277
II.3.9.	Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης ηλεκτροοξειδωσης ιζηματικού υμενίου β-Crt σε υδατικά μέσα.	...285
II.3.10.	Γενική δομή κοινών ανθοκυανιδινών (αγλυκόνες ανθοκυανινών) ως συνάρτηση του pH.	...287
II.3.11.	Ποιοτική αναπαράσταση διεργασιών που ακολουθούν τη φωτοδιέγερση του κατιόντος φλαβουλίου σε όξινα υδατικά μέσα.	...290
II.3.12.	Προτεινόμενος μηχανισμός οξειδωσης φαινολικών και πολυφαινολικών ενώσεων.	...292
II.3.13.	Σχηματική αναπαράσταση βασικών σταδίων της τεχνητής φωτοσύνθεσης.	...296
II.3.14.	Απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού των χρωστικών που εμπεριέχονται στα φύλλα του σπανακιού μέσω χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης.	...309
II.3.15.	Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας απομόνωσης χλωροφύλλης α, χλωροφύλλης β και β-καροτένιου από φύλλα σπανακιού.	...315

II.3.16.	Φάσματα απορρόφησης εκχυλίσματος σπανακιού και φυσικών χρωστικών που απομονώνονται από αυτό (σε ακετόνη): (α) ακατέργαστο εκχύλισμα, (β) χλωροφύλλη α, (γ) χλωροφύλλη β και (δ) καροτένια.	...318
II.3.17.	(α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για λεπτά υμένια φυσικών χρωστικών εναποτεθειμένων επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating.	...319
II.3.18.	Φάσμα απορρόφησης υδατικού διαλύματος ANCs που απομονώνονται από κόκκινο λάχανο με pH 2.2.	...321
II.3.19.	Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας παραλαβής μίγματος ανθοκυανινών από κόκκινο λάχανο.	...322
II.3.20.	(α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας Kubelka-Munk για λεπτά υμένια ανθοκυανινών κόκκινου λάχανου και χλωροφυλλίνης του χαλκού νατρίου εναποτεθειμένων επί υποστρωμάτων Ti μέσω spin coating.	...324
II.3.21.	Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η (%) υβριδικών συστημάτων της μορφής μορφής (α) (Zn,Cd)Se-Chlα-(Zn,Cd)Se και (β) (Zn,Cd)Se-Crt-(Zn,Cd)Se συναρτήσει της μάζας m της φυσικής χρωστικής που ενσωματώνουν.	...326
II.3.22.	Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η (%) και του πάχους h_2 του εξωτερικού στρώματος (Zn,Cd)Se συναρτήσει του χρόνου απόθεσής t_2 του εξωτερικού ημιαγωγίου στρώματος για υβριδικά συστήματα της μορφής (α) (Zn,Cd)Se-Chlα-(Zn,Cd)Se και (β) (Zn,Cd)Se-Crt-(Zn,Cd)Se.	...327
II.3.23.	Καμπύλη καθοδικής πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου (α) Ti-CdSe-NP και (β) Ti-ZnCdSe-NP, όπου NP: (ii) Chlα και (iii) Crt, σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης CdSe και ZnCdSe, αντίστοιχα. Ως αναφορά, συμπεριλαμβάνεται η ανάλογη καμπύλη (i) για απλό ηλεκτρόδιο Ti.	...328
II.3.24.	Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής CdSe-NP (DL) και CdSe-NP-CdSe (SDW).	...331
II.3.25.	Διαγράμματα XRD υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-NP (DL) και ZnCdSe-NP-ZnCdSe (SDW).	...332
II.3.26.	Μικρογραφίες SEM υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής CdSe-NP (DL) και CdSe-NP-CdSe (SDW), όπου (α) NP:Chlα και (β) NP:Crt σε ποικίλες μεγεθύνσεις.	...333
II.3.27.	Μικρογραφίες SEM υβριδικών αποθεμάτων πολλαπλών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-NP (DL) και ZnCdSe-NP-ZnCdSe (SDW), όπου (α) NP:Chlα και (β) NP:Crt σε ποικίλες μεγεθύνσεις.	...334
II.3.28.	(α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας K-M για αποθέματα πολλαπλών στρωμάτων της μορφής CdSe-NP-CdSe (SDW) και CdSe-NP (DL).	...336
II.3.29.	(α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Tauc βάσει θεωρίας K-M για αποθέματα πολλαπλών στρωμάτων της μορφής ZnCdSe-NP-ZnCdSe (SDW) και ZnCdSe-NP (DL).	...337
II.3.30.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης υβριδικών ηλεκτροδίων δύο (DL) και τριών (SDW) στρωμάτων των ημιαγωγών (α) CdSe και (β) ZnCdSe με NP υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...339
II.3.31.	Προσεγγιστική σχετική θέση ζωνών σθένους και αγωγιμότητας ανόργανων ημιαγωγών (Zn,Cd)Se και επιπέδων HOMO και LUMO φυσικών χρωστικών.	...341
II.3.32.	Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ενεργειακών επιπέδων και πιθανής οδού μεταφοράς φορτίου σε ένα σύστημα τριών στρωμάτων της γενικής μορφής (Zn,Cd)Se-NP-(Zn,Cd)Se σε επαφή με ηλεκτρολύτη SPS εντός διάταξης PEC.	...342
II.3.33.	Διακύμανση της φωτοβολταϊκής απόδοσης η (%) υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/Chlα συναρτήσει του δυναμικού απόθεσής τους, καθώς και της μεταβολής αυτής σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ανόργανα υμένια.	...344
II.3.34.	Καμπύλη καθοδικής πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Ti σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdSe, κατόπιν προσθήκης 0.05 mM Chlα.	...344
II.3.35.	Διαγράμματα XRD υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Chlα.	...345
II.3.36.	Μικρογραφίες SEM υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/Chlα σε μεγέθυνση i. x2000 με κλίμακα 10 μm και ii. x8000 με κλίμακα 2 μm346

II.3.37.	(α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας K-M για συναποθέματα (Zn,Cd)Se/ChIα.	...347
II.3.38.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης υβριδικών ηλεκτροδίων (Zn,Cd)Se/ChIα που λαμβάνονται μέσω συναπόθεσης υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...348
II.2.39.	Καμπύλη καθοδικής πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Τι σε επαφή με (α) τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης CdSe κατόπιν προσθήκης 2 mM CCN και (β) μονομερές διάλυμα CCN.	...350
II.3.40.	Διαγράμματα XRD υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN.	...351
II.3.41.	Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η και του συντελεστή πλήρωσης FF υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/CCN συναρτήσει της συγκέντρωσης CCN στο λουτρό απόθεσης.	...352
II.3.42.	Μεταβολή της έντασης της κύριας κορυφής I_{max} των διαγραμμάτων XRD υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/CCN, καθώς και του πλήρους εύρους στο ήμισυ αυτής FWHM, συναρτήσει της συγκέντρωσης CCN στο λουτρό απόθεσης.	...353
II.3.43.	Μεταβολή μέσου μεγέθους κρυσταλλινών D_{111} υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/CCN, συναρτήσει της συγκέντρωσης CCN στο λουτρό απόθεσης.	...353
II.3.44.	Μεταβολή του περιεχομένου άνθρακα υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/CCN που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.00 V vs. SSE συναρτήσει της συγκέντρωσης ChICuNa (CCN) στο λουτρό απόθεσης	...354
II.3.45.	Μικρογραφίες SEM υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/CCN σε ποικίλες μεγεθύνσεις.	...355
II.3.46.	(α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει θεωρίας K-M για συναποθέματα (Zn,Cd)Se/CCN.	...357
II.3.47.	Μεταβολή του εύρους του ενεργειακού διακένου E_g υβριδικών συναποθεμάτων CdSe/CCN συναρτήσει της συγκέντρωσης CCN στο λουτρό απόθεσης.	...358
II.3.48.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης υβριδικών ηλεκτροδίων (Zn,Cd)Se/CCN που λαμβάνονται μέσω συναπόθεσης υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...358
II.3.49.	Καμπύλη καθοδικής πόλωσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου Τι σε επαφή με τυπικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης ZnCdSe που λαμβάνεται (α) κατόπιν προσθήκης ANCs 1.0 mM και (β) κατά τη σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης των ANCs.	...360
II.3.50.	Μεταβολή της φωτοβολταϊκής απόδοσης η και του συντελεστή πλήρωσης FF υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ANCs που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE συναρτήσει της συγκέντρωσης ANCs στο λουτρό απόθεσης.	...361
II.3.51.	Μεταβολή της έντασης της κύριας κορυφής I_{max} των διαγραμμάτων XRD υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ANCs, καθώς και του πλήρους εύρους στο ήμισυ αυτής FWHM συναρτήσει της συγκέντρωσης ANCs στο λουτρό απόθεσης.	...362
II.3.52.	Διαγράμματα XRD υβριδικών συναποθεμάτων (Zn,Cd)Se/ANCs που λαμβάνονται παρουσία του προσθέτου σε συγκέντρωση 1.0 mM.	...363
II.3.53.	Μεταβολή μέσου μεγέθους κρυσταλλινών υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ANCs συναρτήσει της συγκέντρωσης ANCs στο λουτρό απόθεσης.	...364
II.3.54.	Μεταβολή του γραμμομοριακού κλάσματος x του Zn και του At.% περιεχομένου άνθρακα υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ANCs που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE συναρτήσει της συγκέντρωσης ANCs στο λουτρό απόθεσης	...364
II.3.55.	Μικρογραφίες SEM υβριδικών συναποθεμάτων (α) (Zn,Cd)Se/ANCs που λαμβάνονται παρουσία του προσθέτου σε συγκέντρωση 1.0 mM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις και (β) ZnCdSe/ANCs για διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωστικής εντός του λουτρού σε μεγέθυνση x8000.	...366
II.3.56.	Μεταβολή του εύρους του ενεργειακού διακένου E_g (DCF) υβριδικών συναποθεμάτων ZnCdSe/ANCs που λαμβάνονται υπό δυναμικό -1.20 V vs. SSE συναρτήσει της συγκέντρωσης ANCs στο λουτρό απόθεσης	...367
II.3.57.	(α) Φάσματα ανάκλασης και (β) τροποποιημένα διαγράμματα Ταυς βάσει K-M για συναποθέματα (Zn,Cd)Se/ANCs.	...368
II.3.58.	Χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης υβριδικών ηλεκτροδίων (α) CdSe/ANCs και (β) ZnCdSe/ANCs που λαμβάνονται μέσω συναπόθεσης από λουτρό συγκέντρωσης 1.0 mM σε πρόσθετο υπό φωτισμό $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ και υπό συνθήκες σκότους εντός PEC.	...370

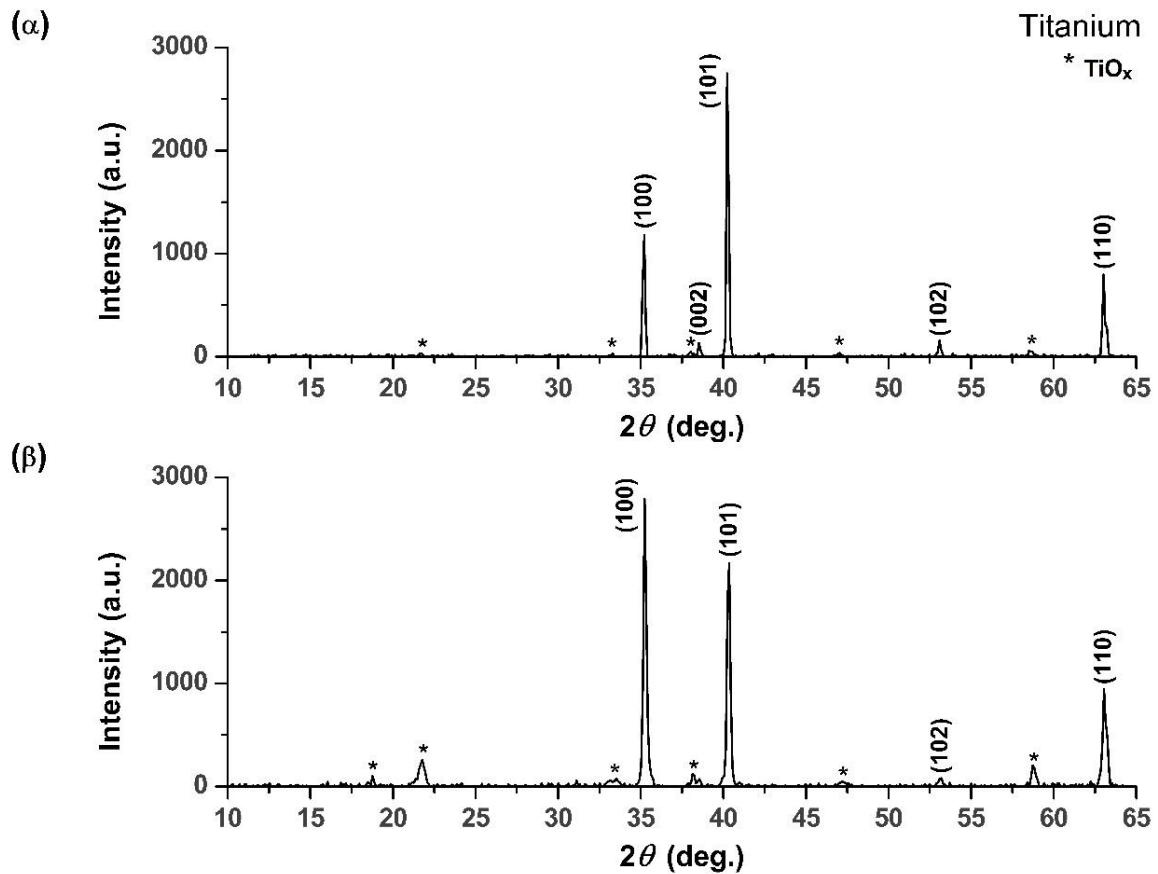
III.1.1	Διαμόρφωση (α) του συντελεστή φωτοβολταϊκής απόδοσης η κελιών PEC υπό φωτισμό ενός ήλιου τυπικών υβριδικών δειγμάτων ημιαγωγών (Zn,Cd)Se τύπου “sandwich” και συναποθεμάτων με μεταλλοκένια και (β) της ποσοστιαίας μεταβολής αυτού, συγκριτικά με αντίστοιχα κελιά απλών μονοστρωμάτων αναφοράς σε όμοιες συνθήκες.	...395
III.1.2	Διαμόρφωση (α) του συντελεστή φωτοβολταϊκής απόδοσης η κελιών PEC υπό φωτισμό ενός ήλιου τυπικών δειγμάτων υβριδικών ημιαγωγών (Zn,Cd)Se με φυσικές και ημισυνθετικές χρωστικές και (β) της ποσοστιαίας μεταβολής αυτού, συγκριτικά με αντίστοιχα κελιά απλών ανόργανων μονοστρωμάτων αναφοράς σε όμοιες συνθήκες.	...401

Παράρτημα Γ

**Πρότυπα Αναφοράς &
Βοηθητικά
Διαγράμματα XRD**

1. Βοηθητικά Διαγράμματα XRD

Διάγραμμα XRD υποστρώματος τιτανίου (πειραματικό)

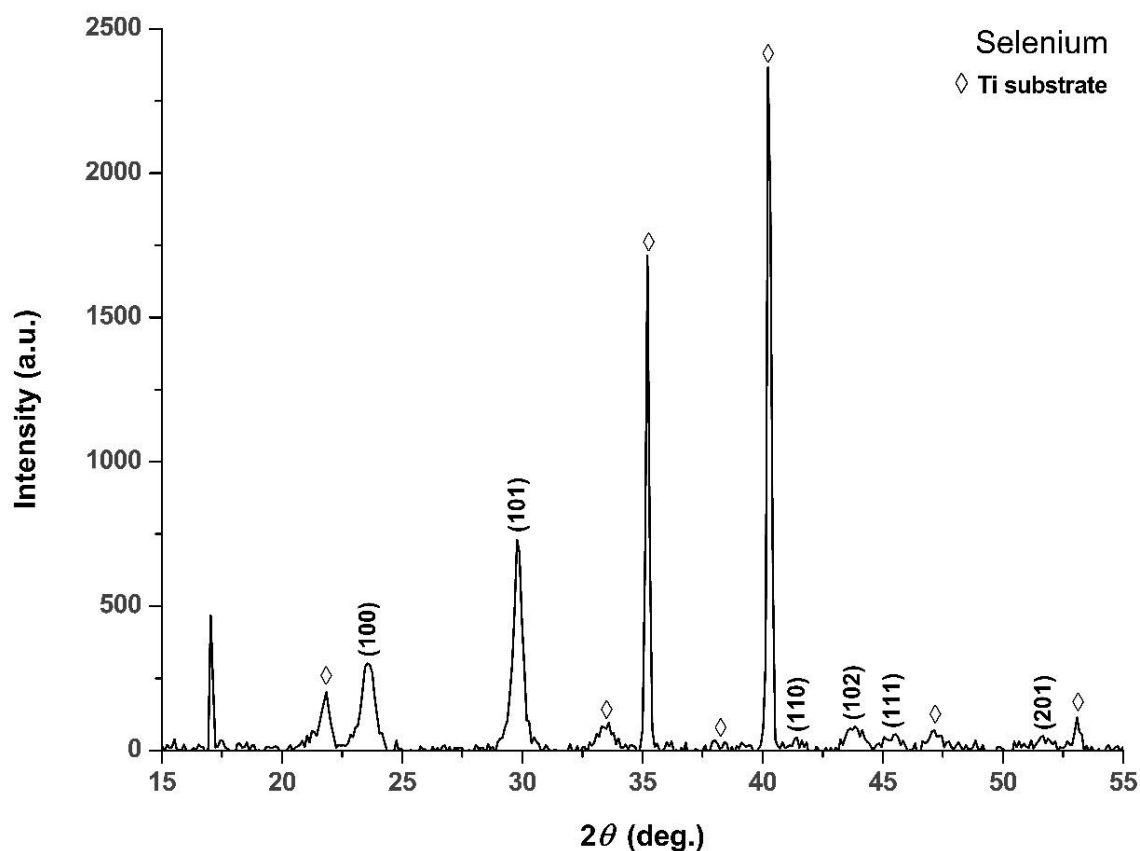


Διάγραμμα XRD καθαρού υποστρώματος τιτανίου (α) μετά και (β) πριν τον επιφανειακό καθαρισμό του σε διάλυμα HF 10% v/v. Διακρίνονται πέντε βασικές κορυφές που αντιστοιχούν κατά σειρά στα επίπεδα (100), (002), (101), (102) και (110) εξαγωνικού α -Ti (Reference Pattern 00-001-1198) και ορισμένες δευτερεύουσες, οι οποίες οφείλονται στη παρουσία οξειδίων του τιτανίου (Reference Patterns 00-033-1381, 01-076-0145, 01-072-2101, 01-073-1570, 01-071-0627, 01-082-1123) και υποδεικνύονται με *.

Ακολουθεί λίστα των καταγραφόμενων κορυφών:

Peak No.	κατόπιν HF (α)			χωρίς HF (β)		
	2θ (°)	d (nm)	I (a.u.)	2θ (°)	d (nm)	I (a.u.)
1	-	-	-	18.72	0.474	67.5
2	21.47	0.414	8.24	21.78	0.408	236
3	33.28	0.269	15.3	33.39	0.268	58.5
4	35.19	0.255	1156	35.26	0.255	2725
5	38.00	0.237	47.7	38.17	0.236	109
6	38.51	0.234	321	38.52	0.234	67.6
7	40.27	0.224	2083	40.33	0.224	2050
8	46.96	0.193	295	47.19	0.193	43.8
9	53.10	0.172	139	53.14	0.172	79.6
10	58.68	0.157	47.8	58.82	0.157	182
11	63.00	0.148	676	63.09	0.147	826

Διάγραμμα XRD αποθέματος σεληνίου (Se)



Διάγραμμα XRD αποθέματος καθαρού σεληνίου επί υποστρώματος τιτανίου που ελήφθη ποτετισοστατικά σε δυναμικό -1.0 V vs. SSE από ηλεκτρολυτικό λουτρό με σύσταση: H_2SeO_3 0.2mM και K_2SO_4 0.2M ($\text{pH } 2.2$, $85\text{ }^\circ\text{C}$). Αναγνωρίζονται κατά σειρά οι κορυφές (100), (101), (110), (102), (111) και (201) εξαγωνικού στοιχειακού σεληνίου (Reference Pattern 00-042-1425). Η κορυφή περί τις 17.20° πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία πρόδρομου Se(IV) (H_2SeO_3 Reference Pattern 01-074-0965) στο απόθεμα. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα υποδεικνύονται με ◇.

Ακολουθεί λίστα των καταγραφόμενων κορυφών:

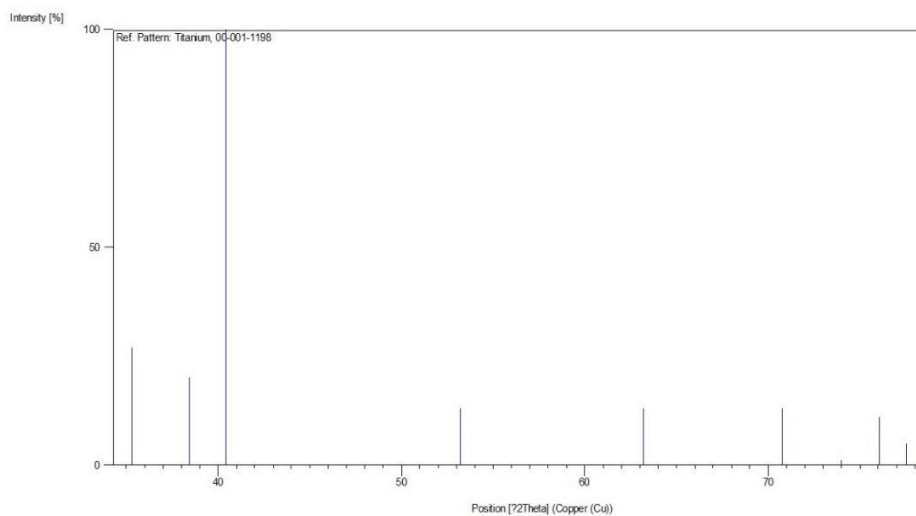
Peak No.	2θ ($^\circ$)	d (nm)	I (a.u.)
1	23.59	0.377	296
2	29.86	0.299	699
3	41.42	0.217	40.3
4	43.75	0.207	74.5
5	45.44	0.200	42.0
6	51.73	0.177	4.12

2. Πρότυπα αναφοράς XRD (ICDD - JCPDS- Reference Patterns)

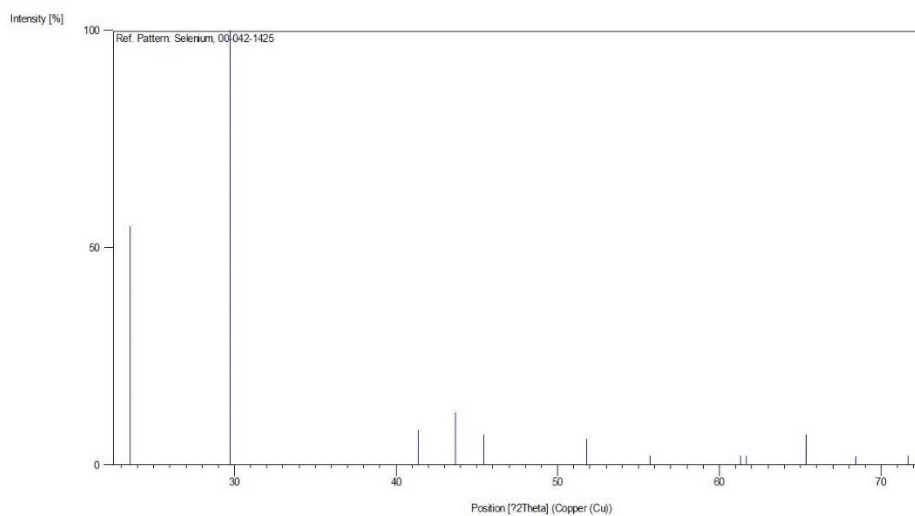
Χημικό είδος	Κωδικός αναφοράς (ICDD/JCPDS No.)
Ti	00-001-1198
Se	00-42-1425
	00-027-0601
	00-002-0677
	01-073-0465
CdSe	00-019-0191
	01-077-2307
ZnSe	00-037-1463
	01-080-0021
	00-005-0522
	01-080-0008
Cd	00-001-1175
CdTe	00-015-0770
ZnTe	00-001-0582
TeO ₂	00-041-0945
Te	01-085-0558
	01-085-0562

Σημείωση: Τα πρότυπα διαγράμματα αναφοράς που ακολουθούν έχουν εξαχθεί από τη βάση δεδομένων του λογισμικού PANalytical X'Pert HighScore Plus.

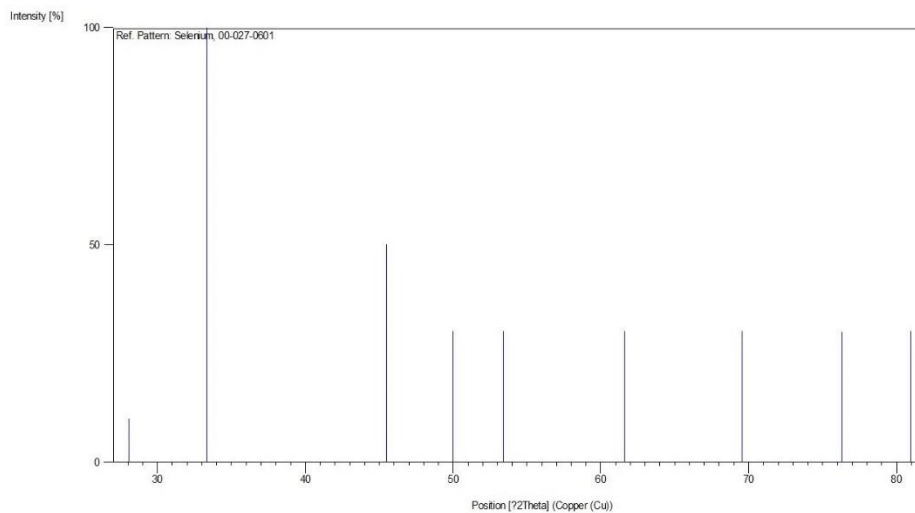
00-001-1198



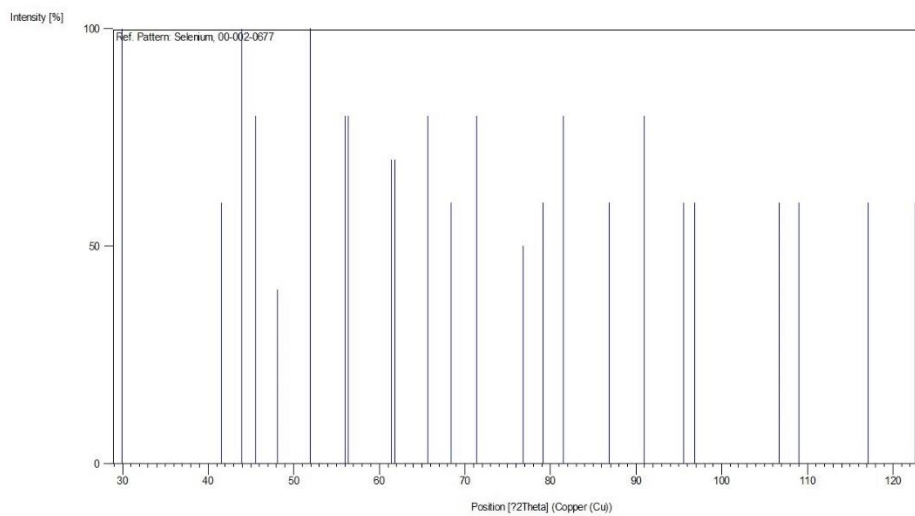
00-42-1425



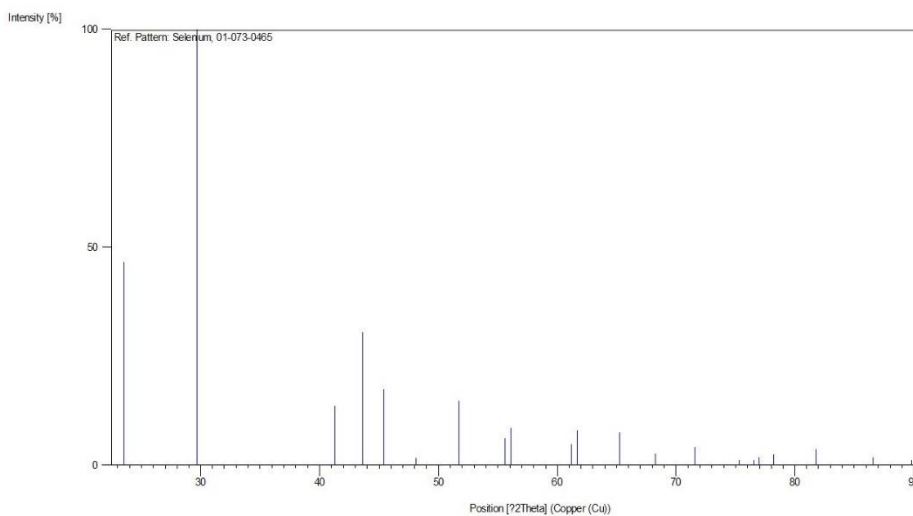
00-027-0601



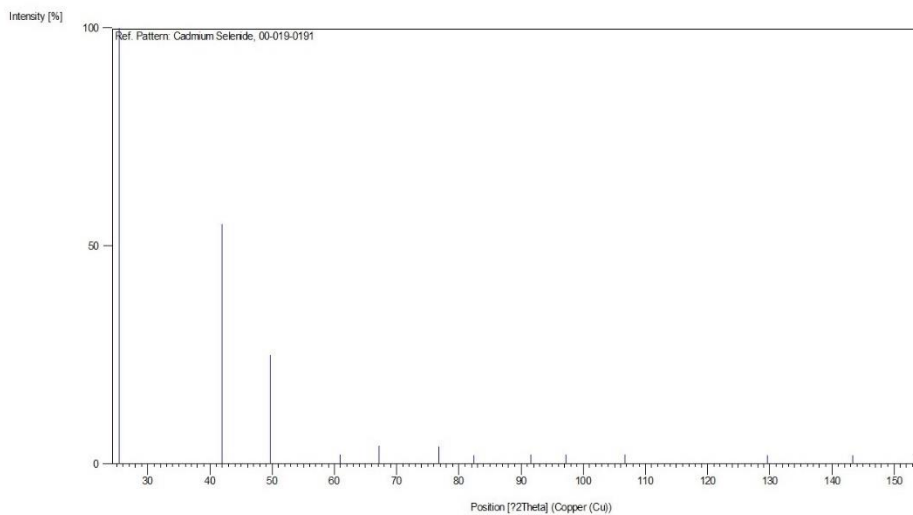
00-002-0677



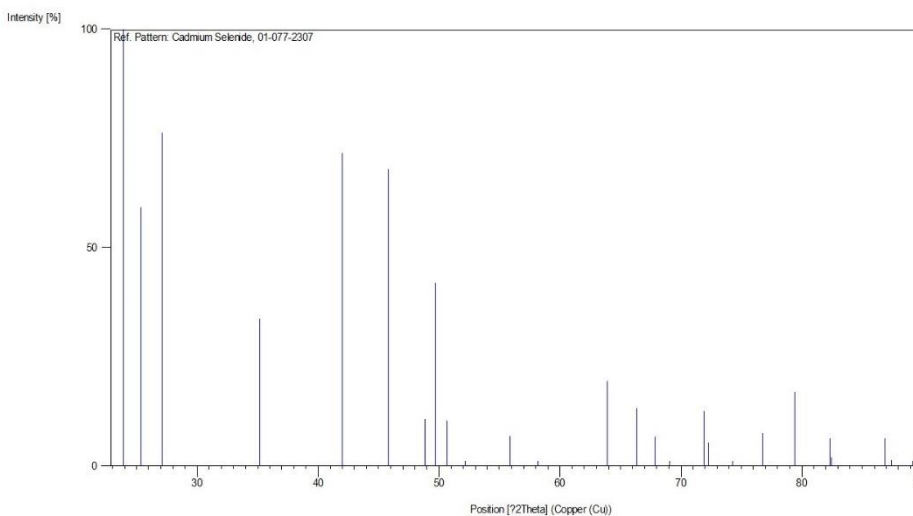
01-073-0465



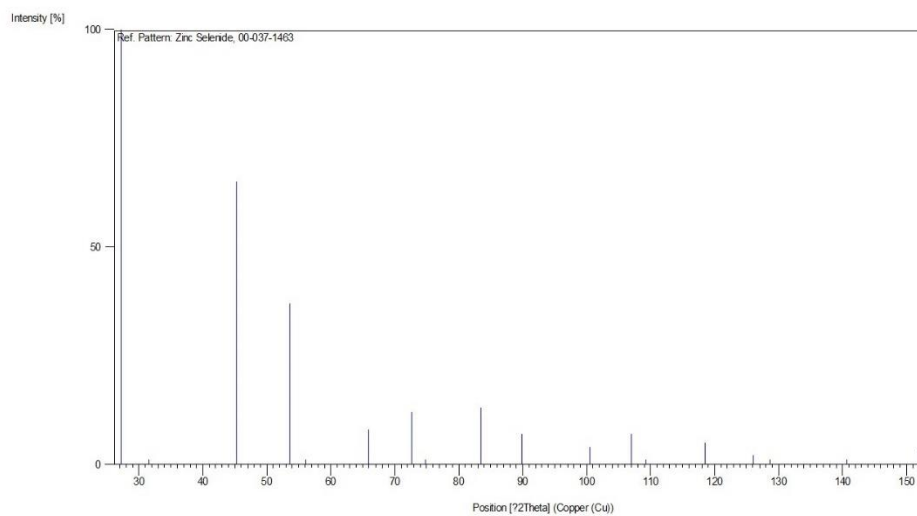
00-019-0191



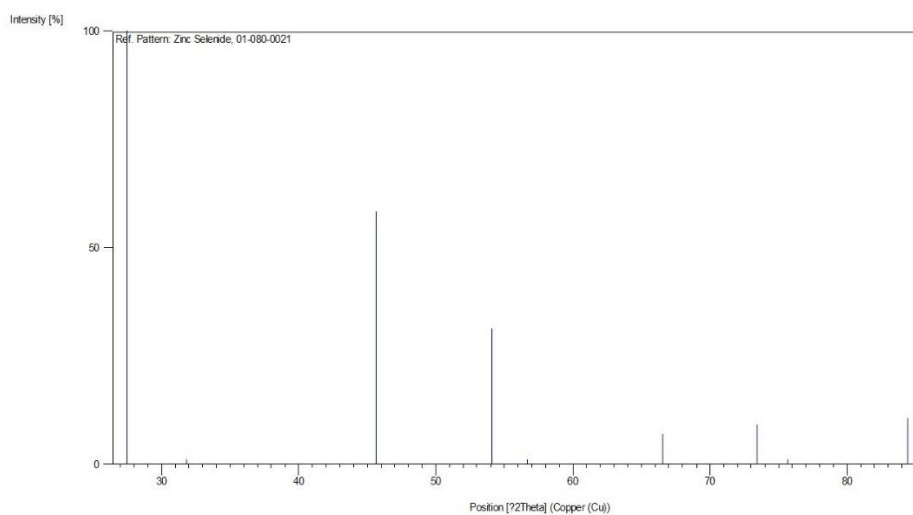
01-077-2307



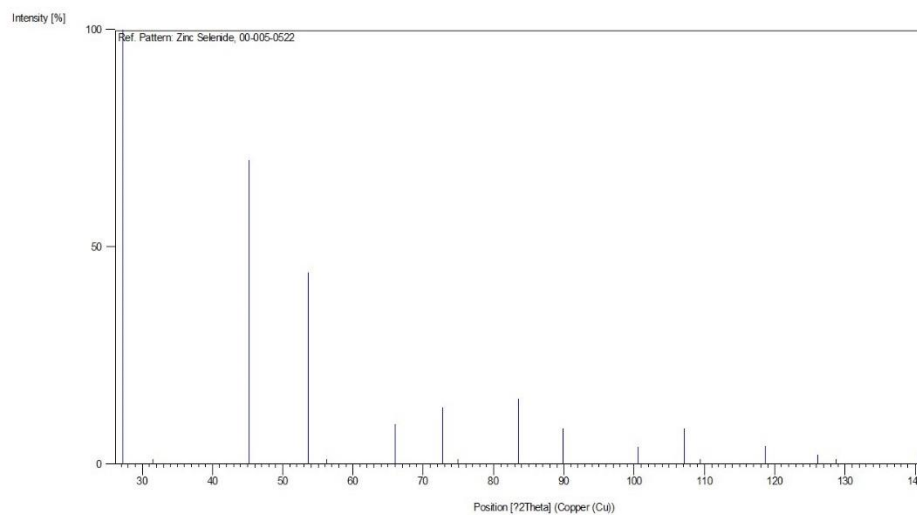
00-037-1463



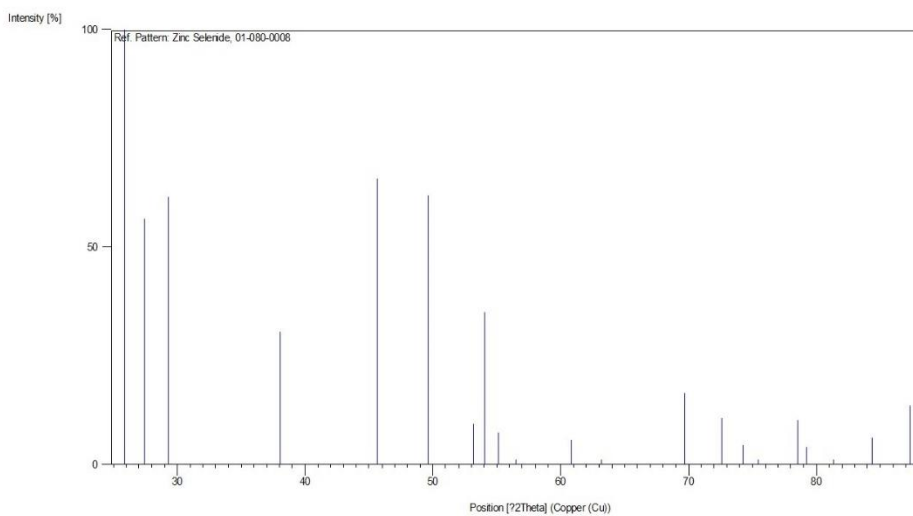
01-080-0021



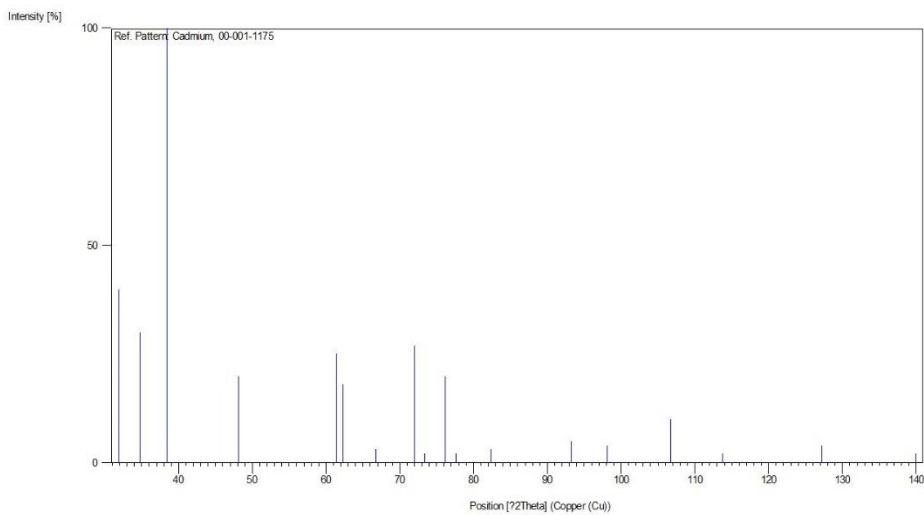
00-005-0522



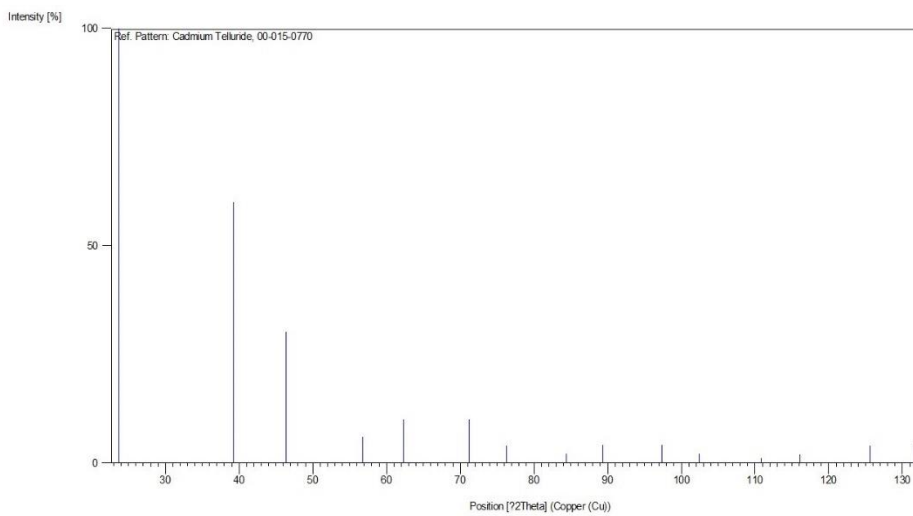
01-080-0008



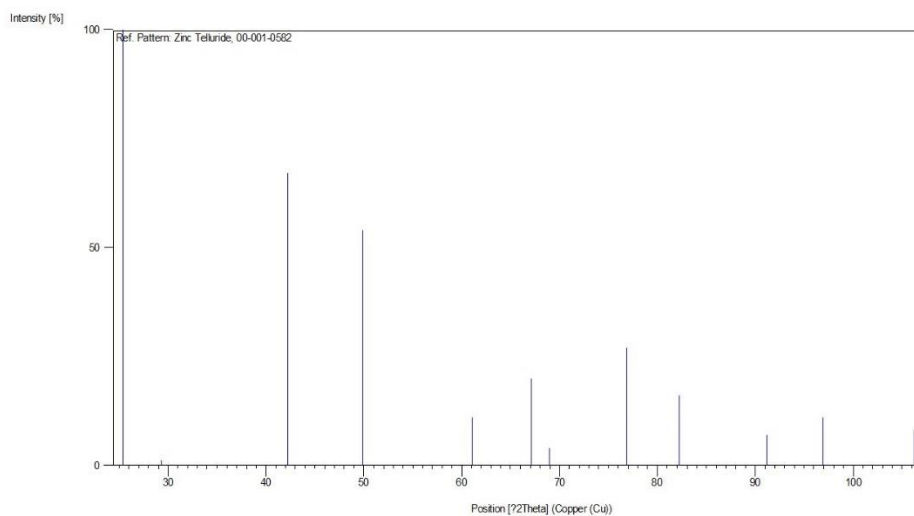
00-001-1175



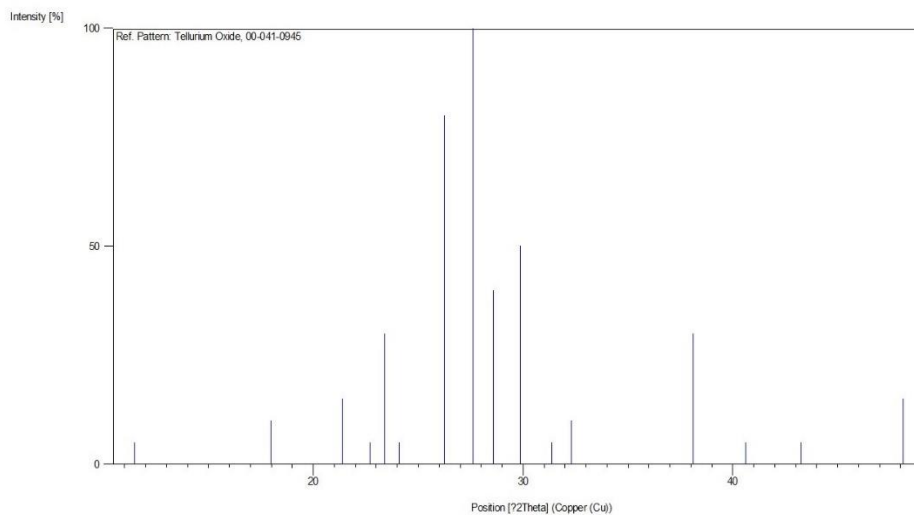
00-015-0770



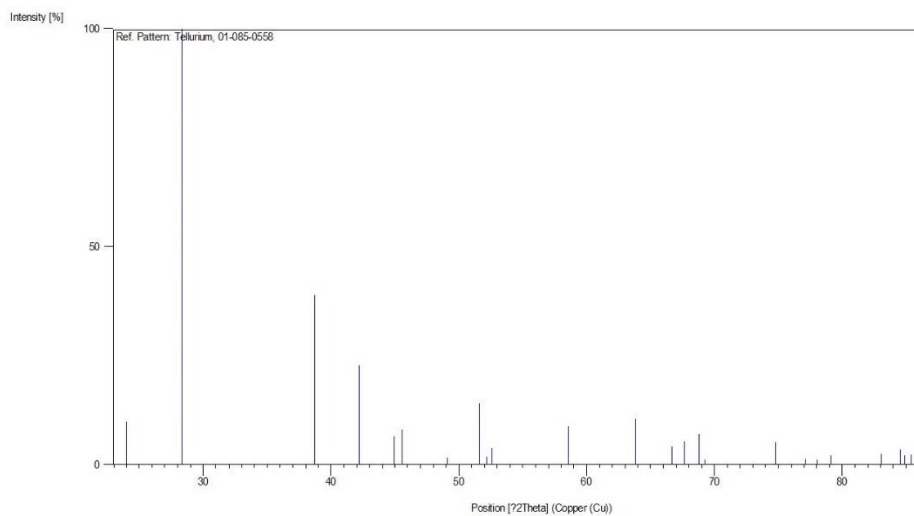
00-001-0582



00-041-0945



01-085-0558



01-085-0562

