



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ  
ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ  
ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ  
ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΑΖΩΤΟ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΑΠΠΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ**

Διπλωματούχου Φυσικού Α.Π.Θ.

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ**

ΚΟΛΛΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

Καθηγήτρια ΕΜΠ

**ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2023**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ  
ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ  
ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ  
ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΑΖΩΤΟ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΑΠΠΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ**

Διπλωματούχου Φυσικού Α.Π.Θ.

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**ΚΟΛΛΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ**

Καθηγήτρια ΕΜΠ

**ΚΟΡΔΑΤΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**

Καθηγητής ΕΜΠ

**ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ ΑΘΗΝΑ**

Καθηγήτρια ΕΜΠ

**ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2023**



**NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS**  
**INTERDISCIPLINARY POSTGRADUATE PROGRAM**  
**“MATERIALS SCIENCE & TECHNOLOGY”**

**DEVELOPMENT OF SEMICONDUCTIVE  
THIN FILMS IN THE PRESENCE OF  
NITROGEN-DOPED CARBON DOTS  
(NCDs)**

**MASTER THESIS**

**PAPPA KATERINA**

Physicist of A.U.TH.

**EXAMINATION COMMITTEE**

**KOLLIA CONSTANTINA**

Professor of NTUA

**KORDATOS KONSTANTINOS**

Professor of NTUA

**TSETSEKOU ATHENA**

Professor of NTUA

**ATHENS, September 2023**

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Διεξήχθη στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών και αποσκοπούσε στην ανάπτυξη και προσδιορισμό ιδιοτήτων λεπτών υβριδικών ημιαγώγιμων υμενίων CdSe/τελειών άνθρακα εμπλουτισμένων με άζωτο. Το πειραματικό αυτό εγχείρημα πραγματοποιείται για πρώτη φορά σύμφωνα με τη μέχρι τώρα διεθνή βιβλιογραφία.

Θα ήθελα σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια ΕΜΠ κυρία Κόλλια Κωνσταντίνα για την ανεκτίμητη βοήθεια της και την επίβλεψη της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Η υποστήριξη και η εμπιστοσύνη της έπαιξαν καταλυτικό ρόλο για την επιτυχή ολοκλήρωση του έργου μου.

Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω τον Καθηγητή ΕΜΠ κύριο Κορδάτο Κωνσταντίνο και την υποψήφια διδάκτορα κυρία Αδαμαντία Ζούρου, για τις γνώσεις που μου πρόσφεραν σχετικά με τις (κβαντικές) τελείες άνθρακα αλλά και για την φιλοξενία τους στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, για την παρασκευή αυτών.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά την Δρ. Δαρδαβίλα Μαρία-Μυρτώ για την καθοδήγηση της και τις πολύτιμες γνώσεις που μου παρείχε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Η συνεργασία μας αποδείχθηκε εξαιρετικά εποικοδομητική και ενδυνάμωσε το έργο μου. Ακόμη, ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα κύριο Τζάνη Αθανάσιο για τη βοήθεια του και τις γνώσεις που μου πρόσφερε αλλά και όλους του συναδέλφους στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας για την εξαιρετική συνεργασία μας και τη συμβολή τους στο παρόν ακαδημαϊκό έργο.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς την οικογένεια μου για την ανεκτίμητη στήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια της ακαδημαϊκής μου πορείας. Χωρίς την αγάπη και τη συμπαράσταση τους, δεν θα είχα καταφέρει να πραγματοποιήσω το εγχείρημα αυτό.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023

Παππά Αικατερίνη

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών». Σκοπό της αποτέλεσε η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός υβριδικών ημιαγώγιμων λεπτών υμενίων CdSe/τελειών άνθρακα εμπλουτισμένων με άζωτο.

Τα λεπτά υμένα αποτέθηκαν ηλεκτρολυτικά επάνω σε υποστρώματα τιτανίου με τη χρήση ενός όξινου υδατικού διαλύματος θειικού καδμίου ( $\text{CdSO}_4$ ) 0.2M και οξειδίου του σεληνίου ( $\text{SeO}_2$ ) 2mM. Η ενσωμάτωση των (κβαντικών) τελειών άνθρακα στο ημιαγώγιμο πλέγμα επιτεύχθηκε μέσω της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης τους με την προσθήκη κατάλληλου διαλύματος στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Το διάλυμα των τελειών άνθρακα παράχθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας με τη χρήση της υδροθερμικής μεθόδου.

Κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση το pH του ηλεκτρολύτη ρυθμίστηκε στο 2.2 και η θερμοκρασία του τέθηκε στους 85 °C όπου και διατηρήθηκε σταθερή καθ' όλη την πειραματική διαδικασία. Εξετάστηκαν συνθήκες απόθεσης σταθερής και παλμικής τάσης με κύκλο εργασίας d. c. = 70% και συχνότητες 0.1 Hz, 1.0 Hz και 10 Hz. Ως δυναμικά απόθεσης τέθηκαν οι τάσεις -0.5 V, -0.6 V και -0.7 V. Τα δοκίμια χαρακτηρίστηκαν με τη χρήση της φασματοσκοπίας UV-Vis, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και της περίθλασης ακτίνων X. Τέλος μετρήθηκε η φωτοβολταϊκή τους απόδοση με τη χρήση ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC).

Η παρούσα εργασία συνίσταται από δύο κυρίως μέρη. Στο πρώτο μέρος πραγματοποιείται η θεωρητική περιγραφή της φυσικής των ημιαγώγων και των τελειών άνθρακα με έμφαση στις φωτοηλεκτρικές τους ιδιότητες. Παράλληλα παρουσιάζονται οι βασικές αρχές λειτουργίας των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Επιπλέον, γίνεται αναλυτική περιγραφή των αρχών της ηλεκτρολυτικής απόθεσης με ιδιαίτερη έμφαση στις συνθήκες απόθεσης μεταβαλλόμενης τάσης.

Στο δεύτερο μέρος παρουσιάζεται λεπτομερώς η ηλεκτρολυτική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των αποθεμάτων, όπως και η μέθοδος παραγωγής των τελειών άνθρακα. Πραγματοποιείται επίσης αναφορά των βασικών αρχών λειτουργίας των μεθόδων χαρακτηρισμού που αξιοποιήθηκαν και περιγράφεται η διάταξη του φωτοηλεκτροχημικού κελιού. Τέλος, παρουσιάζονται οι μετρήσεις που λήφθηκαν από τις προαναφερθείσες μεθόδους και γίνεται ανάλυση των συμπερασμάτων που εξήχθησαν από αυτές.

## ABSTRACT

---

This master's thesis was conducted at the Laboratory of General Chemistry within the School of Chemical Engineering at the National Technical University of Athens. The research was carried out as part of the Interdisciplinary Postgraduate Program “Materials Science and Technology”. The primary objective of this study was to prepare and thoroughly characterize hybrid semiconductor thin films consisting of CdSe, with the incorporation of Nitrogen-doped Carbon Dots (NCDs).

The fabrication process involved electrochemical deposition onto titanium substrates, utilizing an acidic aqueous solution comprising of cadmium sulfate ( $\text{CdSO}_4$ ) at a concentration of 0.2M and selenium dioxide ( $\text{SeO}_2$ ) at 2mM. NCDs were incorporated into the semiconductor lattice through electrochemical codeposition, achieved by the addition of a carefully prepared solution to the electroplating bath. The synthesis of the NCDs solution was conducted in the Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry *via* the hydrothermal method.

The electrochemical deposition phase was meticulously controlled, with the *pH* of the electroplating solution adjusted to 2.2 and a stable temperature of 85 °C maintained throughout the experimental process. The study explored deposition conditions under both constant and pulsed voltage, with a duty cycle of 70% and pulse frequencies ranging from 0.1 Hz to 10 Hz. The deposition potentials were set to  $-0.5$  V,  $-0.6$  V, and  $-0.7$  V. Characterization of the resulting samples involved various techniques, including UV-Vis spectroscopy, electron microscopy, and X-Ray Diffraction. Furthermore, their photovoltaic performance was assessed using a PhotoElectrochemical Cell (PEC).

This thesis comprises two principal components. In the first part, a theoretical framework is presented, encompassing the physics of semiconductors and carbon dots, with a particular emphasis on their photoelectric properties. Fundamental principles governing the operation of photovoltaic devices are elucidated. Additionally, an in-depth analysis is provided regarding the principles underpinning electrochemical deposition, with a specific focus on variable voltage deposition conditions.

The second part offers a comprehensive account of the electrochemical setup employed in deposits production, along with the method employed to produce the NCDs. It also delves into the foundational principles of the characterization methods employed and details the design of the photoelectrochemical cell. Finally, the results obtained from these various methods are presented and subjected to rigorous analysis, yielding valuable insights.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

Πρόλογος .....	4
Περίληψη.....	5
Abstract.....	6
Περιεχόμενα.....	7
<b>1. Ημιαγωγοί.....</b>	<b>11</b>
1.1 Γενικά .....	11
1.2 Θεωρία των Ενεργειακών Ζωνών.....	12
1.3 Στάθμη Fermi.....	13
1.4 Ηλεκτρονιακή δόμηση και κατηγοριοποίηση στερεών .....	14
1.4.1 Άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα .....	15
1.5 Κατηγορίες ημιαγωγών.....	17
1.5.1 Ενδογενείς ημιαγωγοί.....	17
1.5.2 Εξωγενείς ημιαγωγοί/Ημιαγωγοί προσμείξεων .....	18
1.6 Επαφή μετάλλου ημιαγωγού (δίοδος Schottky) .....	20
1.7 Επαφή ημιαγωγού ηλεκτρολύτη.....	22
1.7.1 Επαφή ενδογενούς ημιαγωγού ηλεκτρολύτη .....	23
1.7.2 Επαφή εξωγενούς ημιαγωγού ηλεκτρολύτη.....	24
1.8 Απορρόφηση ακτινοβολίας από ημιαγωγούς .....	26
<b>2 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο .....</b>	<b>28</b>
2.1 Γενικά .....	28
2.2 Ηλιακή ακτινοβολία .....	29
2.3 Φωτοηλεκτροχημεία και φωτοχημικά στοιχεία.....	31
2.4 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο .....	32
2.4.1 Ηλεκτρόδια ημιαγωγών.....	32
2.5 Βασικά μεγέθη και χαρακτηριστική φωτοβολταϊκών στοιχείων.....	34
<b>3 Ηλεκτρολυτική απόθεση .....</b>	<b>36</b>
3.1 Γενικά .....	36
3.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση στοιχειακών ημιαγωγών.....	37

3.3	Ηλεκτρολυτική απόθεση δυαδικών ενώσεων.....	38
3.3.1	Θεώρηση Ktöger.....	39
3.4	Ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου.....	41
<b>4</b>	<b>Ηλεκτρολυτική απόθεση με χρήση παλμικών ρευμάτων.....</b>	<b>43</b>
4.1	Γενικά.....	43
4.2	Βασικά μεγέθη των παλμικών ρευμάτων.....	43
4.3	Επίδραση του παλμικού ρεύματος στην περιοχή φορτίων χώρου.....	44
4.4	Επίδραση παλμικών ρευμάτων στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας.....	45
<b>5</b>	<b>Τελείες άνθρακα.....</b>	<b>47</b>
5.1	Γενικά.....	47
5.2	Οπτικές ιδιότητες τελειών άνθρακα.....	48
5.3	Τελείες άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο.....	49
<b>6</b>	<b>Γενικά.....</b>	<b>52</b>
<b>7</b>	<b>Πειραματική διαδικασία.....</b>	<b>53</b>
7.1	Παρασκευή διαλύματος τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο.....	53
7.2	Προκατεργασία υποστρώματος.....	54
7.3	Προετοιμασία ηλεκτρολυτικού λουτρού.....	55
7.4	Πειραματική διάταξη.....	57
7.5	Συνθήκες απόθεσης απλών και υβριδικών υμενίων.....	59
<b>8</b>	<b>Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....</b>	<b>61</b>
8.1	Προσδιορισμός δομής και στοιχειομετρίας.....	61
8.1.1	Φασματοσκοπία ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας.....	61
8.1.2	Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	63
8.1.3	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	64
8.2	Προσδιορισμός φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης.....	67
<b>9</b>	<b>Παρουσίαση και σχολιασμός πειραματικών αποτελεσμάτων.....</b>	<b>69</b>
9.1	Γενικά.....	69
9.2	Απλά υμένα σεληνιούχου καδμίου.....	70
9.2.1	Καθεστώς σταθερής τάσης (DC).....	70



9.2.2 Καθεστώς σταθερής παλμικής τάσης (PC) .....	83
9.3 Υβριδικά λεπτά υμένα σεληνιούχου καδμίου – τελειών άνθρακα (2.13mL διαλύματος NCDs).....	117
9.3.1 Καθεστώς σταθερής τάσης (DC).....	117
9.3.2 Καθεστώς σταθερής παλμικής τάσης (PC) .....	131
9.4 Υβριδικά λεπτά υμένα σεληνιούχου καδμίου –τελειών άνθρακα (3.55mL διαλύματος NCDs).....	165
9.4.1 Καθεστώς σταθερής τάσης (DC).....	165
9.4.2 Καθεστώς σταθερής παλμικής τάσης (PC) .....	174
<b>10 Συμπεράσματα .....</b>	<b>198</b>
Προοπτικές έρευνας .....	199
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>200</b>

---

ΜΕΡΟΣ Α  
ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

# 1. ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

---

## 1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Οι ημιαγωγοί αποτελούν ένα αναπόσπαστο κομμάτι της σύγχρονης κοινωνίας και οικονομίας βρίσκοντας εφαρμογή σε μια ποικιλία ηλεκτρονικών συσκευών που έχουν εισέλθει και κυριαρχούν σε κάθε πτυχή της ζωής μας. Η πλήρης κατανόηση τους, η κατασκευή τους όπως και η ενσωμάτωση τους σε εμπορικές εφαρμογές απασχολεί μια πληθώρα επιστημών όπως είναι η φυσική, η επιστήμη των υλικών και ηλεκτρονική. Οι ημιαγωγοί αποτελούν το κλειδί για την ανάπτυξη αποδοτικών και ευέλικτων ηλεκτρονικών διατάξεων.

Οι ημιαγωγοί είναι υλικά που διαθέτουν μια μοναδική ιδιότητα καθώς εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα ενδιάμεση αυτής των μετάλλων και των μονωτών, η οποία μπορεί να τροποποιηθεί κατάλληλα με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ξένων ατόμων. Η ιδιότητα τους αυτή πηγάζει από την ιδιαίτερη ηλεκτρονική δόμηση που εμφανίζουν εντός του κρυσταλλικού πλέγματος. Πιο συγκεκριμένα, χαρακτηρίζονται από μία ζώνη σθένους, όπου τα ηλεκτρόνια είναι δεσμευμένα, και μια ζώνη αγωγιμότητας, όπου τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα. Οι δύο αυτές ενεργειακές ζώνες διαχωρίζονται από μία περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων. Αυτό το ενεργειακό διάκενο είναι χαρακτηριστικό του κάθε ημιαγωγού και καθορίζει την ευκολία με την οποία τα ηλεκτρόνια μπορούν να διεγερθούν στην ζώνη αγωγιμότητας, επηρεάζοντας έτσι την ηλεκτρική συμπεριφορά του.

Οι ημιαγωγοί κατηγοριοποιούνται σε δύο βασικές κατηγορίες, τους ενδογενείς και τους εξωγενείς. Οι ενδογενείς ημιαγωγοί, όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο, είναι στοιχεία του περιοδικού πίνακα που προσφέρουν περιορισμένη αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου λόγω θερμικής διέγερσης φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος. Η δεύτερη κατηγορία αφορά τους εξωγενείς ημιαγωγούς, οι οποίοι είναι επίσης γνωστοί και ως ημιαγωγοί προσμείξεων, καθώς οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν μέσω της εσκεμμένης εισαγωγής ξένων ατόμων στο μητρικό πλέγμα. Η προσθήκη προσμείξεων βελτιώνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα κατά πολλές τάξεις μεγέθους, δίνοντας την δυνατότητα ανάπτυξης ημιαγωγών τύπου  $n$  (φορείς πλειοψηφίας τα ηλεκτρόνια) είτε τύπου  $p$  (φορείς πλειοψηφίας οι οπές).

Οι ημιαγωγοί έχουν εισαχθεί σε σχεδόν κάθε πτυχή της σύγχρονης τεχνολογίας. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα βρίσκεται στον τομέα της μικροηλεκτρονικής, όπου τα ολοκληρωμένα κυκλώματα αποτελούν την βάση της λειτουργίας των ηλεκτρονικών υπολογιστών, των έξυπνων τηλεφώνων αλλά και κάθε είδους φορητής συσκευής. Η εκθετική αύξηση των ηλεκτρονικών διατάξεων, όπως αυτή προβλέπεται από τον νόμο του Moore, είναι απόδειξη της συνεχούς προόδου στην κατασκευή ημιαγωγών.[1,2]

Ένα ακόμη παράδειγμα καίριας σημασίας, αποτελεί η χρήση ημιαγωγικών διατάξεων στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Οι φωτοβολταϊκές διατάξεις, κατασκευασμένες από ημιαγωγικά υλικά, όπως το πυρίτιο, μετατρέπουν άμεσα το φως του ήλιου σε ηλεκτρική ενέργεια. Η ιδιότητα τους αυτή έχει ωθήσει την επιστήμη στην εύρεση νέων τεχνολογικών διατάξεων με σκοπό τη μετάβαση σε πιο καθαρές και βιώσιμες πηγές ενέργειας.[3,4]

Πέρα από την ηλεκτρονική και τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, οι ημιαγωγικές διατάξεις έχουν εισαχθεί σε πολλές όψεις της ανθρώπινης δραστηριότητας βελτιώνοντας την σημαντικά. Ένας τέτοιος τομέας του οποίου οι ημιαγωγοί αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι είναι ο

ιατρικός. Οι ημιαγωγοί έχουν διευκολύνει την ανάπτυξη προηγμένων μέσων απεικόνισης και διαγνωστικών εργαλείων. Αισθητήρες βασισμένοι σε ημιαγωγούς χρησιμοποιούνται σε ιατρικές συσκευές όπως τους ακτινογράφους X, τους μαγνητικούς τομογράφους MRI αλλά και σε συσκευές μέτρησης γλυκόζης στο αίμα, βελτιώνοντας την ακρίβεια και την αποτελεσματικότητα των ιατρικών διαδικασιών.[2,5,6]

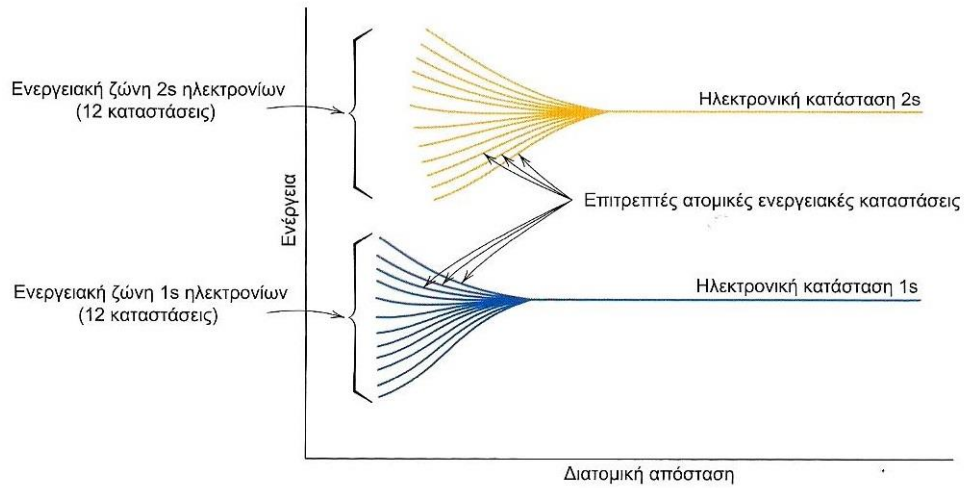
Ομοίως η αυτοκινητοβιομηχανία έχει επωφεληθεί επίσης σημαντικά από τους ημιαγωγούς. Τα σύγχρονα οχήματα είναι εξοπλισμένα με πολλά συστήματα που βασίζονται σε ημιαγωγούς, συμπεριλαμβανομένων των μονάδων ελέγχου κινητήρα, των αισθητήρων στάθμευσης και των συστημάτων προηγμένης βοήθειας για τον οδηγό (ADAS). Αυτές οι καινοτομίες έχουν βελτιώσει σημαντικά την ασφάλεια, την αποδοτικότητα και την εμπειρία της οδήγησης.[7]

Εν κατακλείδι, οι ημιαγωγοί αποτελούν τη βάση στην οποία στηρίζεται η ψηφιακή τεχνολογία. Η πολύπλοκη ηλεκτρονική συμπεριφορά τους και οι ευέλικτες εφαρμογές τους, τους καθιστούν αναντικατάστατους για τη σύγχρονη κοινωνία. Καθώς η τεχνολογία συνεχίζει να εξελίσσεται, οι ημιαγωγοί είναι προορισμένοι να διαδραματίσουν ακόμα πιο καθοριστικό ρόλο σε μελλοντικές καινοτόμες διατάξεις. Στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού παρατίθενται ορισμένες από τις βασικές αρχές και ιδιότητες των ημιαγωγών.[8,9]

## 1.2 ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ

Σύμφωνα με τους νόμους της κβαντομηχανικής, η κατανομή των ηλεκτρονίων στα άτομα γίνεται σε καθορισμένα επιτρεπτά ενεργειακά επίπεδα που το καθένα χαρακτηρίζεται από μοναδικό συνδυασμό τεσσάρων κβαντικών αριθμών. Τα ηλεκτρόνια κατανέμονται από την χαμηλότερη προς την υψηλότερη ενεργειακή στάθμη ακολουθώντας της απαγορευτική αρχή του Pauli.

Όταν δύο άτομα έρχονται σε γειτνίαση μεταξύ τους τότε η συνάρτηση κατανομής των ηλεκτρονίων μεταβάλλεται εξ αιτίας των διαταραχών που εισάγονται από τον πυρήνα και το ηλεκτρονικό νέφος του γειτνιάζοντος ατόμου. Στην περίπτωση της δημιουργίας δεσμού μεταξύ δύο ατόμων η κάθε ενεργειακή στάθμη «σπάει» σε δύο νέα μοριακά τροχιακά, ένα δεσμικό και ένα αντιδεσμικό. Στην περίπτωση σχηματισμού ενός κρυσταλλικού στερεού που απαρτίζεται από  $N$  αριθμό ατόμων, οι αρχικές επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες διαχωρίζονται σε  $N$  καταστάσεις που απέχουν πολύ λίγο μεταξύ τους. Οι αποστάσεις μεταξύ των νέων αυτών διακριτών τροχιακών είναι τόσο μικρές που μπορούν να αγνοηθούν και να θεωρηθεί ότι η κατανομή των ηλεκτρονίων πραγματοποιείται σε ενεργειακές ζώνες. Οι ενεργειακές αυτές ταινίες που προέρχονται από ισχυρά εντοπισμένες καταστάσεις και αντιστοιχούν σε μικρότερες ενέργειες εμφανίζουν μικρότερο εύρος από τις αντίστοιχες ενεργειακά υψηλότερες, των οποίων οι κυματοσυναρτήσεις είναι πιο εκτεταμένες. Η συμβολή των κυματοσυναρτήσεων που περιγράφουν την κατάσταση των ηλεκτρονίων εντός των στερεών, μπορεί να οδηγήσει και στην ύπαρξη ενεργειακών περιοχών που η κατάληψή τους δεν είναι δυνατή. Οι απαγορευμένες αυτές ενεργειακές ζώνες συνιστούν το ενεργειακό χάσμα του εκάστοτε υλικού και παίζουν καθοριστικό ρόλο στις ηλεκτρικές ιδιότητες του. Για την καλύτερη κατανόηση των όσων έχουν αναφερθεί, οι ενεργειακές καταστάσεις ενός ατόμου σαν συνάρτηση της απόστασής του από  $N$  γειτονικά άτομα δίνεται στο Σχήμα 1.1. [8,10–12]



**Σχήμα 1.1:** Μεταβολή των ατομικών ενεργειακών καταστάσεων σε ενεργειακές ζώνες σε ένα στερεό, ως συνάρτηση της ενδοατομικής απόστασης. Το ενεργειακό διάγραμμα αφορά ένα συσσωμάτωμα 12 ατόμων και συνεπώς κάθε ατομική ενεργειακή στάθμη δημιουργεί 12 νέες επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις. [8]

### 1.3 ΣΤΑΘΜΗ FERMI

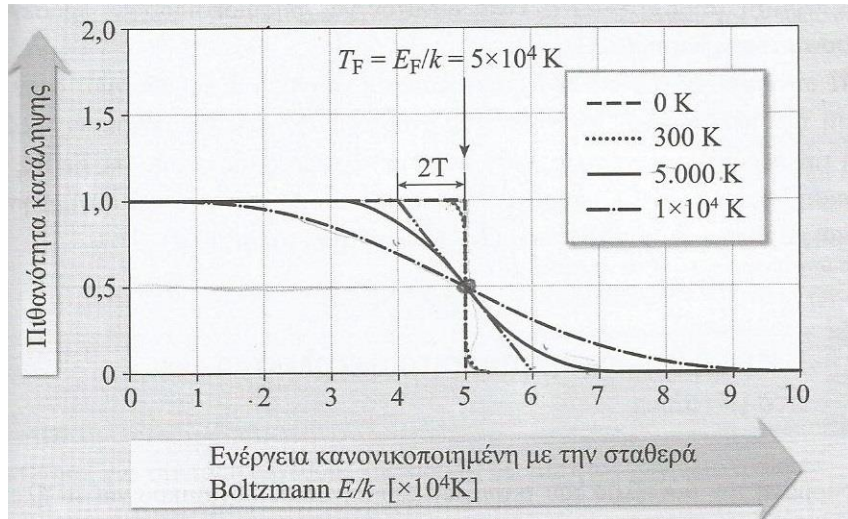
Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική, η συμπεριφορά των ηλεκτρονίων εντός ενός κρυσταλλικού πλέγματος υπακούει στην στατιστική κατανομή Fermi:

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)+1} \quad (1.1)$$

όπου  $f(E, T)$  η πιθανότητα κατάληψης μιας κβαντομηχανικής κατάστασης με μοναδικό συνδυασμό κβαντικών αριθμών,  $E$  η ενέργεια του ηλεκτρονίου,  $\mu$  το χημικό δυναμικό,  $T$  η θερμοκρασία και  $k$  η σταθερά Boltzmann.

Για ένα κρυσταλλικό στερεό που βρίσκεται στους  $T = 0\text{K}$ , ομοίως με την περίπτωση του «απομονωμένου» ατόμου, η κατάληψη των καταστάσεων των ενεργειακών ταινιών πραγματοποιείται με την τοποθέτηση δύο ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλα spin σε κάθε μία από αυτές, ξεκινώντας από την χαμηλότερη διαθέσιμη ενεργειακή κατάσταση έως ότου δεν υπάρχουν άλλα διαθέσιμα ηλεκτρόνια. Η υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη στο απόλυτο μηδέν ονομάζεται ενέργεια Fermi ( $E_F^0$ ) και είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό.

Αυξανόμενης της θερμοκρασίας, υπάρχει πιθανότητα ορισμένα ηλεκτρόνια να διεγερθούν σε καταστάσεις υψηλότερες από την  $E_F^0$  και από δέσμια στον ατομικό πυρήνα, να μεταπηδήσουν σε μία κατάσταση που μπορεί να περιγραφεί από την προσέγγιση του ελεύθερου ηλεκτρονίου. Τα ηλεκτρόνια αυτά, μπορούν να κινηθούν εντός του στερεού, υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, συνιστώντας φορείς ηλεκτρικού ρεύματος (Σχήμα 1.2).

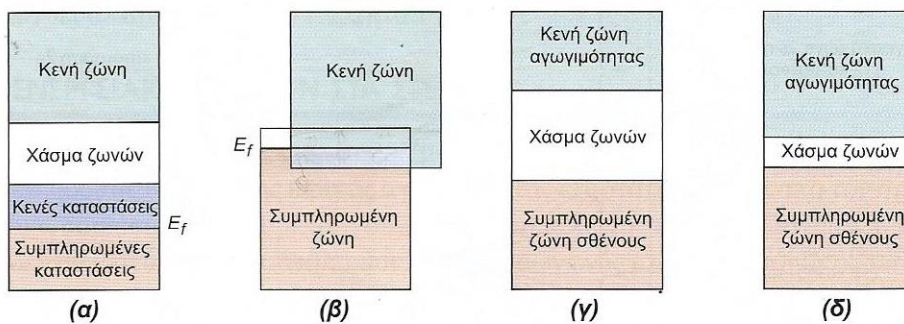


**Σχήμα 1.2:** Πιθανότητα κατάληψης ενεργειακών σταθμών από τα ηλεκτρόνια σαν συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας.[10]

Εάν η ηλεκτρονική δόμηση του υλικού εμφανίζει ενεργειακό διάκενο, τότε κατά την διέγερση ενός ηλεκτρονίου σε ενεργειακή στάθμη μεγαλύτερη της  $E_F^0$ , δημιουργείται μία σπή. Η σπή χαρακτηρίζεται από φορτίο ίσο και αντίθετο με αυτό του ηλεκτρονίου. Αποτελεί μια πολύ σημαντική έννοια για την κατανόηση και την περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς φορτίου και συμβάλει στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των στερεών που χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί.[10,11,13]

### 1.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ

Η δόμηση των ηλεκτρονίων ενός υλικού παίζει καταλυτικό ρόλο στην ηλεκτρική συμπεριφορά που αυτό εμφανίζει. Σύμφωνα με τα όσα προειπώθηκαν και τις αρχές της κβαντομηχανικής θεωρίας, όταν ένα υλικό βρίσκεται σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός, η κατανομή των ηλεκτρονίων του μπορεί να λάβει τέσσερις βασικές μορφές οι οποίες καθορίζουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα που αυτό εμφανίζει (Σχήμα 1.3α-δ).



**Σχήμα 1.3:** Οι ηλεκτρονιακές δομές στα στερεά στο απόλυτο μηδέν. (α) Δομή ζωνών που απαντάται σε μεταλλικά υλικά με την ενέργεια Fermi να βρίσκεται στο εσωτερικό ενεργειακής ζώνης (πχ χαλκός). (β) Δομή που συναντάται στα μεταλλικά υλικά και χαρακτηρίζεται από αλληλοεπικάλυψη ζωνών (πχ μαγνήσιο). (γ) Ηλεκτρονιακή δομή που αντιστοιχεί σε μονωτικό υλικό και χαρακτηρίζεται από μεγάλο ενεργειακό διάκενο (πχ αδάμαντας). (δ) Δομή που απαντάται σε ημιαγωγία υλικά και χαρακτηρίζεται από μικρό ενεργειακό διάκενο (πχ πυρίτιο).[8]

Στην πρώτη περίπτωση, (Σχήμα 1.3α), η ενέργεια Fermi εντοπίζεται στο εσωτερικό της εξώτατης ενεργειακής ζώνης με αποτέλεσμα την μη πλήρωση της. Στη δεύτερη περίπτωση (Σχήμα 1.3β), η ανώτατη ενεργειακή ζώνη του υλικού που είναι συμπληρωμένη με ηλεκτρόνια (ζώνη σθένους  $E_V$ ) αλληλεπικαλύπτεται με την κατώτατη ενεργειακή ζώνη που είναι κενή (ζώνη αγωγιμότητας  $E_C$ ). Οι δύο αυτές δομές ζωνών χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη διαθέσιμων (άδειων) ενεργειακών καταστάσεων πολύ κοντά στις ανώτατες κατειλημμένες στάθμες. Αναλυτικότερα, τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων του υλικού μπορούν, με την πρόσληψη ελάχιστης ενέργειας να διεγερθούν και να μεταβούν σε καταστάσεις που τα καθιστούν ως ελεύθερους φορείς ρεύματος. Τα υλικά με την προκειμένη ηλεκτρονιακή δόμηση εμφανίζουν υψηλή ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $\sigma = 10^5 - 10^8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ) και είναι μέταλλα.

Μία άλλη μορφή των ενεργειακών ζωνών εμφανίζεται στο Σχήμα 1.3γ. Σε αυτήν την περίπτωση, ανάμεσα στην ζώνη σθένους και στην ζώνη αγωγιμότητας υπάρχει μια εκτεταμένη περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων. Η διέγερση των ηλεκτρονίων, ώστε να δημιουργηθούν ελεύθεροι φορείς εντός του πλέγματος και το υλικό να παρουσιάσει μετρήσιμη αγωγιμότητα, απαιτεί πρόσδοση ενέργειας τυπικά μεγαλύτερης των 2.5 eV. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται ως μονωτές και έχουν ειδική αγωγιμότητα  $10^{-10} - 10^{-20} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Η τελευταία περίπτωση μορφής των ενεργειακών ζωνών (Σχήμα 1.3δ) στα στερεά αποτελεί μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ αυτής των μετάλλων και των μονωτών. Πιο συγκεκριμένα, η ηλεκτρονιακή δόμηση εμφανίζει μια πλήρως συμπληρωμένη ενεργειακή ζώνη -τη ζώνη σθένους  $E_V$ - και μια κενή ζώνη την ζώνη αγωγιμότητας  $E_C$ . Ενδιάμεσα των ζωνών αυτών, παρεμβάλλεται το ενεργειακό χάσμα του υλικού, δηλαδή μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων. Σε αντίθεση με τα μονωτικά υλικά όμως, το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών είναι πολύ μικρότερο ( $\sim 0.2 \text{ eV}$  έως  $2.5 \text{ eV}$ ). Η διέγερση των φορέων ηλεκτρικού ρεύματος μπορεί να επιτευχθεί με την πρόσδοση θερμικής ενέργειας ή την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Οι ημιαγωγοί εμφανίζουν μη αμελητέα ηλεκτρική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία δωματίου. Η ειδική τους αγωγιμότητα κυμαίνεται τυπικά από  $10^{-7}$  έως  $10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . [8,12,14]

#### 1.4.1 Άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα

Οι ιδιότητες όπως και η μορφή του ενεργειακού χάσματος ενός ημιαγωγού παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτρική συμπεριφορά που αυτός εμφανίζει. Η πιθανότητα διέγερσης ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, συνεπώς και ο αριθμός των ελεύθερων φορέων, είναι άρρηκτα συνδεδεμένος με την δυνατότητα μεταπήδησης του ηλεκτρονίου από μία δέσμια κατάσταση σε μία όπου μπορεί να θεωρηθεί ως ελεύθερο και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Το ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ της ανώτατης ενεργειακής ζώνης της ζώνης σθένους με την κατώτατη ενεργειακή ζώνη της ζώνης αγωγιμότητας,

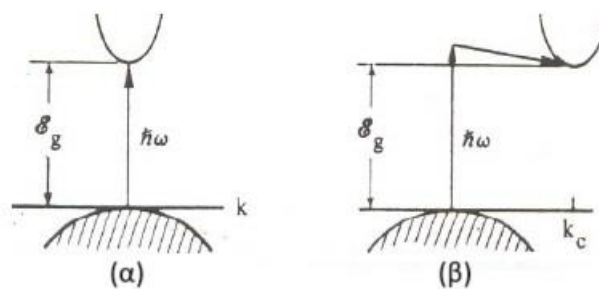
Σε αυτό το σημείο είναι χρήσιμο να αναφερθεί πως η κίνηση ενός ηλεκτρονίου περιγράφεται από τη λύση της κυματοσυνάρτησης του Schrödinger με την επιβολή των κατάλληλων διαταραχών και περιορισμών. Μία άκρως σημαντική ποσότητα για την περιγραφή της κατάστασης του ηλεκτρονίου αποτελεί ο κυματαριθμός ( $k$ ). Αυτός συνδέεται με την ορμή του σωματιδίου ( $p(k)$ ) και λαμβάνει διακριτές επιτρεπτές τιμές στην περίπτωση που το ηλεκτρόνιο είναι δεσμευμένο, ενώ σε περίπτωση που το ηλεκτρόνιο είναι ελεύθερο μπορεί να λάβει οποιαδήποτε τιμή.

Ανάλογα με την κατανομή των ενεργειακών σταθμών των ηλεκτρονίων κατά τη δημιουργία του κρυσταλλικού πλέγματος ενός ημιαγωγού, η κατάσταση που αντιστοιχεί στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας μπορεί να χαρακτηρίζεται από ίδιο κυματαριθμό ( $k$ ) με το

μέγιστο της ζώνης σθένους. Οι ημιαγωγοί που εμφανίζουν αυτήν την ηλεκτρονική δόμηση ονομάζονται ημιαγωγοί άμεσου ενεργειακού χάσματος (διακένου). Σε αυτούς η διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας πραγματοποιείται με την απόκτηση επαρκούς ενέργειας ώστε το ηλεκτρόνιο να υπερπηδήσει το ενεργειακό χάσμα. Η διέγερση του ηλεκτρονίου μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με την απορρόφηση θερμικής ενέργειας είτε ενός φωτονίου κατάλληλης συχνότητας.

Σε ορισμένα ημιαγωγία υλικά, η ανώτατη ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους δεν συμπίπτει με την κατώτατη ενεργειακή κατάσταση της ζώνης αγωγιμότητας στον χώρο των  $k$ . Αυτό σημαίνει πως η διέγερση ενός ηλεκτρονίου διαμέσου του ενεργειακού χάσματος απαιτεί την αύξηση της ενέργειας του μαζί με την μεταβολή της ορμής του. Στην περίπτωση αυτή, για την δημιουργία ενός ελεύθερου φορέα δεν αρκεί η πρόσδοση επαρκούς ενέργειας με απορρόφηση θερμότητας ή ενός φωτονίου. Απαιτείται και η μεταβολή της ορμής του μέσω της σκέδασης με φωνόνιο, ώστε να τηρείται η αρχή διατήρησης της ενέργειας αλλά και η αρχή διατήρησης της ορμής. Οι ημιαγωγοί των οποίων το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας δεν συμπίπτει με το μέγιστο της ζώνης σθένους στον χώρο των  $k$  ονομάζονται ημιαγωγοί έμμεσου ενεργειακού χάσματος. Εμφανίζουν εν γένει μικρότερες ειδικές αγωγιμότητες από τους ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού χάσματος καθώς η πιθανότητα διέγερσης φορέων είναι μειωμένη.

Σε κάθε περίπτωση, η διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας έχει ως αποτέλεσμα της δημιουργίας ενός δευτέρου φορέα, της οπής. Μία οπή αντιπροσωπεύει μία επιτρεπτή άδεια κατάσταση στη ζώνη σθένους (που δεν είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο). Κατά την κίνηση ενός ηλεκτρονίου υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το ηλεκτρόνιο αποκτά κινητική ενέργεια και επομένως πρέπει να διεγερθεί σε υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση. Όταν όλες οι επιτρεπτές καταστάσεις στην ζώνη σθένους είναι κατειλημμένες τότε τα ηλεκτρόνια αυτά δεν μπορούν να θεωρηθούν ως ελεύθεροι φορείς και δεν μπορούν να κινηθούν υπό την επίδραση πεδίου αφού δεν υπάρχει υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση στην οποία να μπορούν να μετακινηθούν. Μία οπή, δηλαδή μια άδεια κατάσταση στην ζώνη σθένους, συνιστά έναν ελεύθερο φορέα, καθώς τα δεσμευμένα ηλεκτρόνια των γειτονικών ατόμων μπορούν να διεγερθούν σε αυτή, υπό την επίδραση πεδίου. Μια οπή κινείται αντίθετα από ένα ηλεκτρόνιο εντός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, επομένως χαρακτηρίζεται ως ένα θετικά φορτισμένο σωματίδιο. Η διέγερση ενός ηλεκτρονίου και η δημιουργία μιας οπής σε άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα εμφανίζονται στο Σχήμα 1.4.[10–12,15]



**Σχήμα 1.4:** (α) Διέγερση ηλεκτρονίου σε ημιαγωγό άμεσου χάσματος  $E_g$  με την απορρόφηση φωτονίου  $\hbar\omega$ . (β) Διέγερση ηλεκτρονίου σε ημιαγωγό έμμεσου χάσματος με την απορρόφηση φωτονίου  $\hbar\omega$  και την μεταβολή του κυματάρθμου του κατά  $k_c$ . [15]



## 1.5 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Οι ημιαγωγοί αποτελούν τα στερεά υλικά που χαρακτηρίζονται από ενεργειακό χάσμα αρκετά μικρό ( $E_g < 2.5 \text{ eV}$ ) ώστε να εμφανίζουν μετρήσιμη αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες μικρότερες από το σημείο τήξεως. Μία ξεχωριστή ιδιότητα των ημιαγώγιμων υλικών, που τα διαχωρίζει από τα μέταλλα, αποτελεί η δυνατότητα τροποποίησης της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας, κατά πολλές τάξεις μεγέθους, με την προσθήκη προσμείξεων στο πλέγμα τους. Οι προσμείξεις αποτελούν ξένα άτομα προς τον μητρικό ημιαγωγό, με διαφορετικό σθένος, που όταν προστεθούν σε αυτόν, σε μικρές συγκεντρώσεις και καταλάβουν πλεγματικές θέσεις τροποποιούν με ελεγχόμενο τρόπο το μέγεθος και το είδος της αγωγιμότητας του. Με βάση την ιδιότητά τους αυτή, οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τους ενδογενείς και τους ημιαγωγούς προσμείξεων.[8,10,15]

### 1.5.1 Ενδογενείς ημιαγωγοί

Ως ενδογενείς χαρακτηρίζονται οι ημιαγωγοί των οποίων οι φορείς ηλεκτρικού ρεύματος, ηλεκτρόνια και οπές δημιουργούνται μόνο με ηλεκτρονιακές διεγέρσεις από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Σε έναν ενδογενή ημιαγωγό τα «ελεύθερα ηλεκτρόνια» που συνεισφέρουν στη μεταφορά ηλεκτρικού ρεύματος, προέρχονται από μη κατελημμένες πλέον καταστάσεις στην ζώνη σθένους. Συνεπώς, ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των ενδογενών ημιαγωγών αποτελεί η ισότητα της συγκέντρωσης των «ελεύθερων ηλεκτρονίων» ( $n$ ) με την συγκέντρωση των οπών ( $p$ ). Σύμφωνα με την ιδιότητα αυτή, από τη στατιστική Fermi και τις αρχές της θερμοδυναμικής προκύπτει πως οι πυκνότητες καταστάσεων των δύο φορέων είναι σχεδόν ίσες μεταξύ τους και ως αποτέλεσμα η στάθμη Fermi βρίσκεται στο κέντρο του ενεργειακού χάσματος.

Τα δύο φυσικά ημιαγώγιμα στοιχεία ανήκουν στην ομάδα IVA του περιοδικού πίνακα και είναι το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge). Αποτελούν ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού χάσματος με ενεργειακό διάκενο 1.1 eV και 0.7 eV αντίστοιχα. Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων του πλέγματος είναι ομοιοπολικοί. Ημιαγώγιμη συμπεριφορά εμφανίζουν και οι δυαδικές ενώσεις μεταξύ στοιχείων των ομάδων IIIA και VA. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν τετραεδρική δομή εξαιτίας του  $sp^3$  υβριδισμού που σχηματίζουν. Το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs), το φωσφορούχο γάλλιο (GaP) όπως και το αντιμονιούχο ίνδιο (InSb) αποτελούν μερικά συνήθη παραδείγματα των ημιαγωγών IIIA-VA. Όμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και δυαδικές ενώσεις των ομάδων IIB και VIA. Οι δυαδικές αυτές ενώσεις χαρακτηρίζονται από δεσμούς που έχουν μεικτό ιοντικό-ομοιοπολικό χαρακτήρα, αλλά με ιοντική συνιστώσα που υπερισχύει αυτής των ημιαγωγών III-V. Ομοίως με τους ημιαγωγούς III-V, σχηματίζουν  $sp^3$  υβριδισμό και η δομή τους είναι τετραεδρική ( $E_g = 1.45 \text{ eV} - 3.6 \text{ eV}$  σε θερμοκρασία δωματίου). Το οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO), ο θειούχος ψευδάργυρος (ZnS), το θειούχο κάδμιο (CdS), το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe) όπως και ο τελουριούχος ψευδάργυρος (ZnTe) αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα των ημιαγωγών IIB-VIA.

Η ειδική αγωγιμότητα των ενδογενών ημιαγωγών είναι συνάρτηση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων και των οπών, της ευκινησίας του κάθε είδους φορέων και το φορτίο τους.

$$\sigma = nq_e\mu_e + pq_p\mu_p \quad (1.2)$$

Στη Σχέση (1.2)  $n$  και  $p$  είναι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα,  $q_i$  είναι το φορτίο του εκάστοτε φορέα και  $\mu_i$  η αντίστοιχη ευκινησία. Με βάση όσα έχουν αναφερθεί σε προηγούμενα σκέλη αυτής της εργασίας, η συγκέντρωση των φορέων στους ενδογενείς ημιαγωγούς όπως και τα φορτία τους είναι ίσα μεταξύ τους συνεπώς η Σχέση (1.2) μπορεί να απλοποιηθεί σε:

$$\sigma = nq_e(\mu_e + \mu_p) \quad (1.3)$$

Η συγκέντρωση των «ελεύθερων» φορέων εντός του ημιαγωγού δίνεται από την στατιστική Fermi και συνδέεται άρρηκτα με την θερμοκρασία του ημιαγωγού. Ως αποτέλεσμα, και η αγωγιμότητα των ενδογενών ημιαγωγών εξαρτάται από την θερμοκρασία στην οποία αυτός βρίσκεται. Αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται την αύξηση της πιθανότητας διέγερσης των φορέων και συνεπώς αύξηση της αγωγιμότητας.[8,10–12,14]

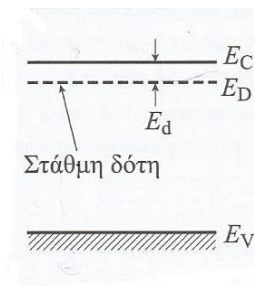
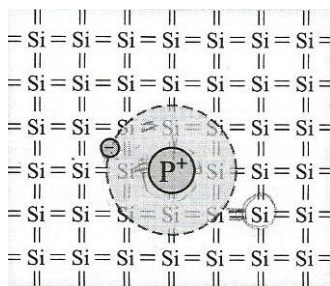
### 1.5.2 Εξωγενείς ημιαγωγοί/Ημιαγωγοί προσμείξεων

Ως εξωγενείς ημιαγωγοί αποκαλούνται οι ημιαγωγοί των οποίων η αγωγιμότητα έχει τροποποιηθεί από την ελεγχόμενη προσθήκη προσμείξεων ξένων ατόμων. Σχεδόν όλοι οι ημιαγωγοί που παράγονται σε βιομηχανική κλίμακα είναι εξωγενείς καθώς ακόμα και τυχόν προσμείξεις που μπορεί να έχουν εισέλθει «κατά λάθος» στο πλέγμα του ημιαγωγού μπορούν να επιφέρουν μεταβολές στην ηλεκτρική συμπεριφορά του. Ακόμη και απειροελάχιστες συγκεντρώσεις ξένων ατόμων, όπως για παράδειγμα αυτή του ενός ατόμου ανά  $10^{12}$  άτομα, είναι ικανές να καταστήσουν τον ημιαγωγό εξωγενή.

Η ενσωμάτωση των προσμείξεων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος του ημιαγωγού οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης των «ελεύθερων» φορέων σε θερμοκρασίες δωματίου. Με μικρή απόδοση ενέργειας στον ημιαγωγό, η ύπαρξη προσμείξεων σε πλεγματικές θέσεις του ημιαγωγού καθιστά εύκολη την διέγερση ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας ή την δημιουργία οπών στη ζώνη σθένους. Ανάλογα με το είδος των φορέων που είναι σε πλειοψηφία οι προσμείξεις χαρακτηρίζονται ως δότες ή αποδέκτες.

#### 1.5.2.1 Ημιαγωγοί με προσμείξεις τύπου n

Ένα παράδειγμα πρόσμειξης δότη (τύπου n) αποτελεί η εισαγωγή προσμείξεων πεντασθενών ατόμων (π.χ. P) εντός του πλέγματος ενός τετρασθενούς ημιαγωγού (π.χ. Si) (Σχήμα 1.5). Τα τέσσερα από τα πέντε εξωτερικά ηλεκτρόνια της πρόσμειξης δημιουργούν δεσμούς με τα τέσσερα γειτονικά άτομα του ημιαγωγού, αφήνοντας το πέμπτο ηλεκτρόνιο ασθενώς δέσμο στο άτομο της πρόσμειξης. Το τελευταίο μπορεί εύκολα να διεγερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας, με την πρόσδοση μικρού ποσού ενέργειας. Επιπλέον, η ύπαρξη προσμείξεων τύπου-n εντός του ημιαγωγού εισάγουν επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις εντός του ενεργειακού χάσματος Σχήμα 1.6.



**Σχήμα 1.5:** Παράδειγμα πρόσμειξης τύπου δότη. **Σχήμα 1.5:** Ενεργειακή στάθμη δότη.[10]  
Πρόσμειξη πεντασθενούς ατόμου φωσφόρου στο πλέγμα του τετρασθενούς πυριτίου.[10]

Η διέγερση ηλεκτρονίων από την ενεργειακή στάθμη του δότη, η οποία βρίσκεται εντός του ενεργειακού χάσματος, δεν συνεπάγεται την δημιουργία οπής στη ζώνη σθένους. Στους ημιαγωγούς πρόσμειξης τύπου n, λοιπόν, η συγκέντρωση των δύο ειδών φορέων δεν

ταυτίζεται, με αυτή των ηλεκτρονίων να υπερτερεί κατά πολύ αυτής των οπών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ενέργεια Fermi του ημιαγωγού να μετατοπίζεται πλησίον της ζώνης αγωγιμότητας. Η ειδική αγωγιμότητα του τύπου n ημιαγωγού δίνεται από τη Σχέση (1.3) η οποία για  $n \gg p$  λαμβάνει τη μορφή

$$\sigma = n_D q_e \mu_e \quad (1.4)$$

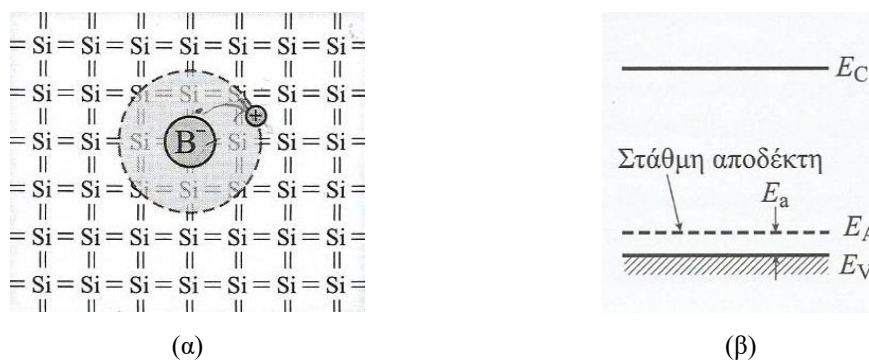
όπου  $n_D$  η συγκέντρωση των «ελεύθερων» ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας και προέρχονται από τον ιονισμό των ατόμων του δότη.

### 1.5.2.2 Ημιαγωγοί με προσμειξίς τύπου p

Ένα παράδειγμα πρόσμειξης αποδέκτη (τύπου p) αποτελεί η εισαγωγή προσμειξέων τρισθενών ατόμων (π.χ. B) εντός του πλέγματος ενός τετρασθενούς ημιαγωγού (π.χ. Si). Τα τρία εξωτερικά ηλεκτρόνια της πρόσμειξης δημιουργούν δεσμούς με τα τρία γειτονικά άτομα του ημιαγωγού, αφήνοντας έναν ακόρεστο δεσμό στο άτομο του τετρασθενούς ημιαγωγού. Με αυτόν τον τρόπο εισάγεται μια επιτρεπτή ενεργειακή στάθμη (στάθμη αποδέκτη) εντός του ενεργειακού διακένου, πλησίον της ζώνης σθένους. Στη στάθμη αυτή μπορεί να διεγερθεί εύκολα ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους, ώστε να κορεστεί ο δεσμός. Η διεγερση του ηλεκτρονίου με την πρόσληψη μικρού ποσού ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας οπής στη ζώνη σθένους, χωρίς να υπάρχει «ελεύθερο» ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας. Οι φορείς πλειοψηφίας στους ημιαγωγούς τύπου p είναι οι οπές και η συγκέντρωσή τους είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτήν των «ελεύθερων» ηλεκτρονίων. Κατ' αναλογία με τους ημιαγωγούς τύπου n η ενέργεια Fermi του ημιαγωγού τύπου p να μετατοπίζεται πλησίον της ζώνης σθένους. Η ειδική αγωγιμότητα του ημιαγωγού τύπου p δίνεται από τη Σχέση (1.3) η οποία για  $p \gg n$  λαμβάνει τη μορφή

$$\sigma = p_A q_e \mu_e \quad (1.5)$$

όπου  $p_A$  η συγκέντρωση των «ελεύθερων» οπών που βρίσκονται στη ζώνη σθένους και προέρχονται από τον ιονισμό των ατόμων του αποδέκτη.



**Σχήμα 1.6:** (α) Παράδειγμα πρόσμειξης τύπου p. Προσθήκη τρισθενούς ατόμου βορίου στο πλέγμα του τετρασθενούς πυριτίου. (β) Στάθμη αποδέκτη.[10]

Στους εξωγενείς ημιαγωγούς η ύπαρξη ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας δεν συνεπάγεται την ύπαρξη οπών στη ζώνη σθένους και το ανάστροφο καθώς οι φορείς προκύπτουν από τον ιονισμό των ατόμων της πρόσμειξης. Στους εξωγενείς ημιαγωγούς, σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία δωματίου, όλα τα άτομα της πρόσμειξης θεωρούνται ιονισμένα.[1,3-5,7-9]

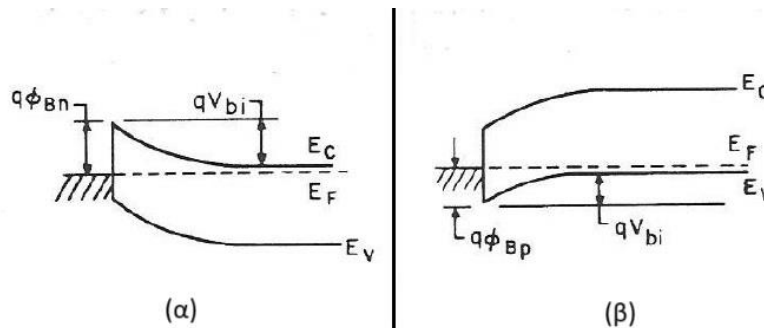
## 1.6 ΕΠΑΦΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ (ΔΙΟΔΟΣ SCHOTTKY)

Κατά τη δημιουργία επαφής μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού, η ηλεκτρονιακή δομή των δύο υλικών μεταβάλλεται σημαντικά και παίρνει τη μορφή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.8, αποτελώντας μια ανορθωτική διάταξη παρόμοια με την επαφή δύο ημιαγωγών  $p-n$  (συμβατική δίοδος). Η διαταραχή των ηλεκτρονιακών καταστάσεων των δύο υλικών εκτείνεται σε απόσταση μερικών ατομικών επιπέδων εκατέρωθεν της ετεροεπαφής και παραμένει σταθερή όταν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία. Η κυματική φύση των ηλεκτρονίων, όπως αυτή προβλέπεται από τις αρχές της κβαντομηχανικής, καθιστά ικανή την μεταφορά ηλεκτρονίων διαμέσου της ετεροεπαφής. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας των «ουρών» που εμφανίζουν οι κυματοσυναρτήσεις (κύματα Bloch) που περιγράφουν τα ηλεκτρόνια εντός των στερεών και συνδέονται με την πιθανότητα τα σωματίδια να βρεθούν σε μία δεδομένη κατάσταση. Τα ηλεκτρόνια, μπορούν να μεταπηδήσουν από το μέταλλο στον ημιαγωγό καταλαμβάνοντας ενεργειακές καταστάσεις ακόμη και στην περιοχή του ενεργειακού χάσματος. Οι διεπιφανειακές αυτές καταστάσεις εντός του ενεργειακού χάσματος που προκαλούνται από το μέταλλο ονομάζονται MIGS (Metal Induced Gap States). Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανάλυση της επαφής μετάλλου-ημιαγωγού τύπου  $n$ , όμως η ίδια ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί και για την περίπτωση ημιαγωγού τύπου  $p$  λαμβάνοντας υπ' όψη την μεταβολή των φορέων πλειοψηφίας.

Η δημιουργία των νέων αυτών καταστάσεων οδηγεί σε μια ανακατανομή των φορτίων που συντελεί στην ανάπτυξη ενός τοπικού ηλεκτροστατικού πεδίου. Στην περίπτωση που το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του ημιαγωγού για έναν ημιαγωγό τύπου  $n$  (η στάθμη Fermi του ημιαγωγού θα βρίσκεται υψηλότερα από την αντίστοιχη του μετάλλου), τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την επιφάνεια του ημιαγωγού στην μεταλλική περιοχή. Η μεταφορά αυτή των φορέων οδηγεί στην δημιουργία μιας περιοχής φορτίου χώρου ( $d$ ) εκατέρωθεν της διεπαφής, με την περιοχή του μετάλλου να χαρακτηρίζεται από πλεονασμό ηλεκτρονίων και συνεπώς αρνητικό φορτίο, ενώ η περιοχή του ημιαγωγού θα είναι θετικά φορτισμένη εξαιτίας των ιονισμένων ατόμων του. Το πάχος της περιοχής φορτίου χώρου δίνεται από τη σχέση:

$$d = \left( \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 V_D}{eN_D} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

όπου  $\varepsilon$  και  $\varepsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού και του κενού αντίστοιχα,  $V_D$  το δυναμικό στη ετεροεπαφή,  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου και  $N_D$  ο αριθμός των ιονισμένων ατόμων του ημιαγωγού.



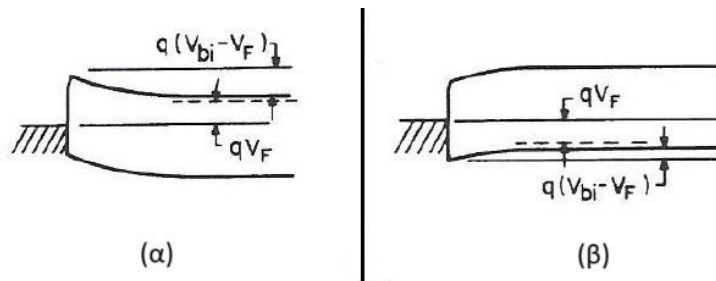
Σχήμα 1.7: Διαμόρφωση των ενεργειακών καταστάσεων σε επαφή μετάλλου ημιαγωγού σε θερμική ισορροπία.[17]

Κατά την επιβολή εξωτερικού δυναμικού στην περιοχή του μετάλλου, θετικού ως προς το δυναμικό του ημιαγωγού, το φράγμα δυναμικού στην ετεροεπαφή μειώνεται. Στην περίπτωση αυτή, η δίοδος Schottky είναι πολωμένη ορθά και υπάρχει ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο αλλά και από το μέταλλο στον ημιαγωγό. Τα ηλεκτρόνια που

υπερπηδούν το φράγμα δυναμικού μεταξύ του μετάλλου και του ημιαγωγού βρίσκονται ξαφνικά διεγερμένα σε καταστάσεις κατά πολύ υψηλότερες από την στάθμη Fermi του μετάλλου. Ως αποτέλεσμα αποκτούν υψηλή κινητική ενέργεια έως ότου αποδιεγερθούν σταδιακά μέσω του μηχανισμού των σκεδάσεων. Αυτά αποτελούν μία εκ των δύο συνιστωσών του ρεύματος της διόδου. Η δεύτερη συνιστώσα περιγράφεται από τα ηλεκτρόνια που μεταπηδούν από το μέταλλο στον ημιαγωγό. Αυτά απαιτούν ενέργεια ίση με το έργο εξόδου του μετάλλου για να διέλθουν από την ετεροεπαφή και η ροή τους παραμένει αμετάβλητη με την επιβαλλόμενη τάση. Το ρεύμα που δημιουργείται κατά την ορθή πόλωση της διόδου, αποτελεί το άθροισμα των δύο προαναφερθέντων ροών ηλεκτρονίων και εμφανίζει εκθετική αύξηση σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη τάση. Το ρεύμα στην ορθά πολωμένη δίοδο Schottky δίνεται από τη Σχέση (1.7).

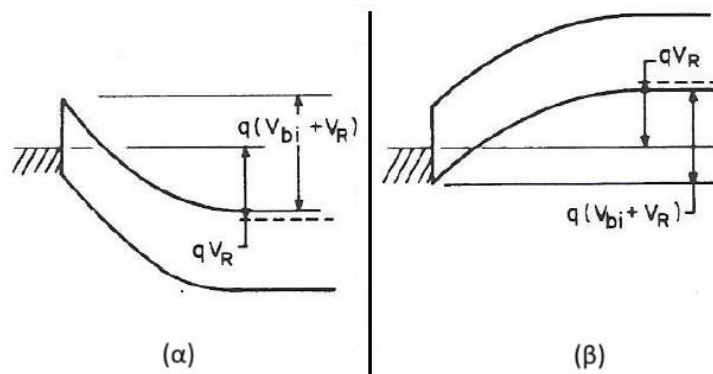
$$I_n = I_{st} \left( \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (1.7)$$

όπου  $I_{st}$  το ρεύμα κόρου κατά την ανάστροφη πόλωση,  $V$  το επιβαλλόμενο δυναμικό,  $k$  η σταθερά Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία.

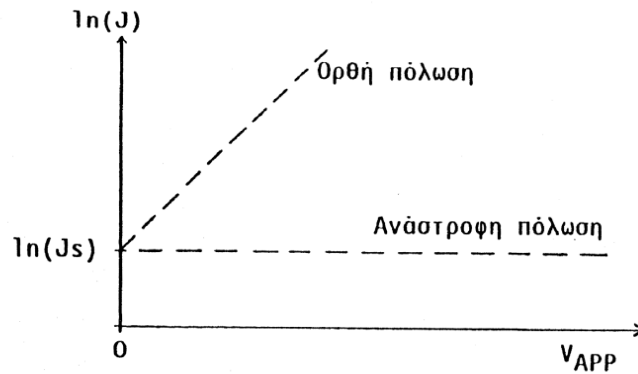


**Σχήμα 1.8:** Ενεργειακές καταστάσεις στην περίπτωση της ορθά πολωμένης επαφής μετάλλου ημιαγωγού (δίοδος Schottky).[17]

Η ανάστροφη πόλωση της διόδου Schottky οδηγεί στην αύξηση του φράγματος δυναμικού μεταξύ της διεπαφής (Σχήμα 1.10). Ως αποτέλεσμα, τα ηλεκτρόνια από τον ημιαγωγό δεν μπορούν να μεταφερθούν στην μεταλλική περιοχή και δεν συνεισφέρουν στο ρεύμα που αναπτύσσεται. Στην δίοδο εμφανίζεται ένα μικρό ανάστροφο ρεύμα, το οποίο οφείλεται στα ηλεκτρόνια που κινούνται από το μέταλλο στον ημιαγωγό. Το ρεύμα αυτό ονομάζεται ρεύμα κόρου ανάστροφης πόλωσης. Η χαρακτηριστική I-V μίας διόδου Schottky δίνεται στο Σχήμα 1.11.[10,16,18,19]



**Σχήμα 1.9:** Διαμόρφωση ενεργειακών σταθμών στην περίπτωση της ανάστροφα πολωμένης διόδου Schottky.[17]



Σχήμα 1.10: Χαρακτηριστική I-V διόδου Schottky [17]

## 1.7 ΕΠΑΦΗ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Η επαφή ενός ημιαγωγού με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα που παρουσιάζει σχετικά υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα εμφανίζει πολλές ομοιότητες με την επαφή Schottky. Κατά τη δημιουργία μίας τέτοιας επαφής και αφού επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία στο σύστημα, οι στάθμες Fermi των δύο ηλεκτρικών στοιχείων, οι οποίες αρχικά βρίσκονται σε διαφορετικά επίπεδα, εξισορροπούνται εκατέρωθεν της επαφής.

Αναλυτικότερα, η στάθμη Fermi ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος καθορίζεται από τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ιόντων ή/και μορίων που το απαρτίζουν. Σε συνθήκες ισορροπίας, οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής πραγματοποιούνται με σταθερό και ίσο ρυθμό μεταξύ τους.



Η στάθμη Fermi του ηλεκτρολύτη ισούται με το ηλεκτρικό δυναμικό  $V_{\text{Red/Ox}}$ , το οποίο ορίζεται σύμφωνα με τον νόμο του Nernst στην ηλεκτροχημεία, και αποδίδεται στα οξειδοαναγωγικά ζεύγη εντός του ηλεκτρολύτη.

$$V_{\text{Red/Ox}} = V_o - \frac{RT}{nF} \ln(\alpha_{\text{Red}}/\alpha_{\text{Ox}}) \quad (1.9)$$

όπου  $V_o$  το κανονικό δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους,  $R$  η σταθερά των ιδανικών αερίων,  $T$  η θερμοκρασία,  $F$  η σταθερά του Faraday και  $\alpha_{\text{Red}}$  και  $\alpha_{\text{Ox}}$  οι ενεργότητες του αναγωγικού και του οξειδωτικού μέσου, αντίστοιχα.

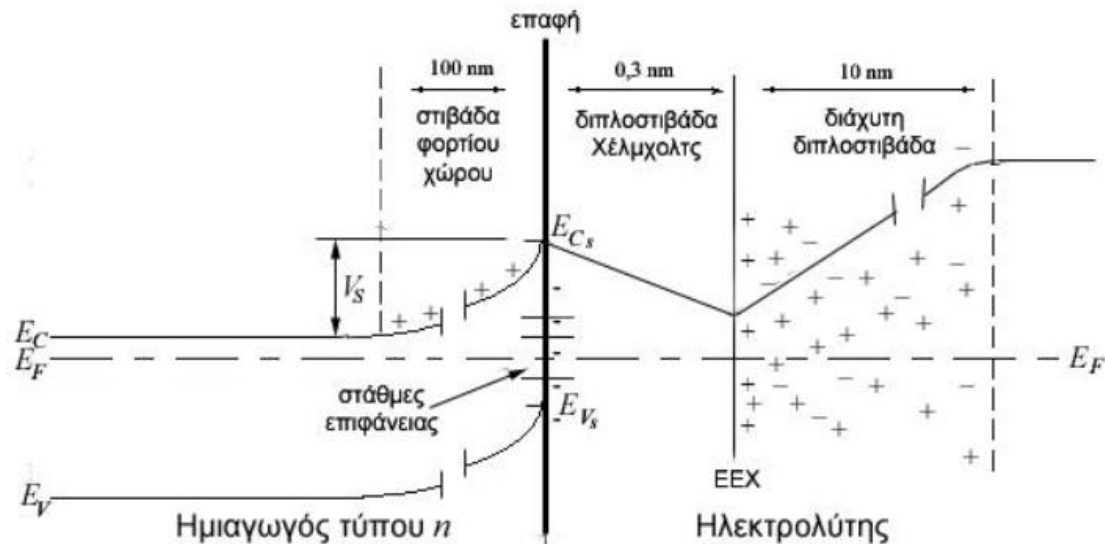
Η επαφή του ημιαγωγού με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, επιφέρει τη μεταφορά ηλεκτρονίων διαμέσου της διεπιφάνειας έως ότου επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία στο σύστημα. Στην περιοχή του ημιαγωγού δημιουργείται μια στοιβάδα φορτίων χώρου, εξαιτίας της μεταφοράς φορτίων, η οποία συντελεί στην μεταβολή της ηλεκτρονιακής του δόμησης και στην κάμψη των ενεργειακών ζωνών. Η στοιβάδα φορτίων χώρου που δημιουργείται μπορεί να αποτελεί περιοχή εξάντλησης ή συσσώρευσης ανάλογα με τους φορείς πλειονότητας του ημιαγωγού και την αλληλεπίδραση τους με τον ηλεκτρολύτη.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στον ηλεκτρολύτη πλησίον της ετεροεπαφής. Πιο συγκεκριμένα, η επαφή με τον ημιαγωγό, επιφέρει την ανάπτυξη ενός συστήματος διπλοστιβάδων φορτίου χώρου στην περιοχή του ηλεκτρολύτη πλησίον της

διεπαφής. Το σύστημα αυτό ονομάζεται σύστημα διπλοστιβάδων του Stern και συνίσταται από τη διπλοστιβάδα του Helmholtz και τη διπλοστιβάδα του Gouy-Chapman.

Η διπλοστιβάδα του Helmholtz δημιουργείται εξαιτίας της επιρροής της περιοχής φορτίου χώρου του ημιαγωγού στα διπολικά μόρια και τα ιόντα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, κατά μήκος της διεπιφάνειας προσελκύνονται διπολικά μόρια -όπως τα μόρια του νερού σε περίπτωση υδατικού διαλύματος- και σχηματίζεται μια διηλεκτρική περιοχή που χαρακτηρίζεται από ιδιότητες παρόμοιες με αυτές ενός πυκνωτή. Εντός του ηλεκτρολύτη και στα όρια της διάταξης των διπολικών μορίων έλκονται ιόντα ετερόνυμα προς το φορτίο της επιφάνειας του ημιαγωγού δημιουργώντας εκ νέου μια περιοχή φορτίου χώρου, το Εσωτερικό Επίπεδο Helmholtz (EEX). Το σύνολο των δύο χωρικών κατανομών φορτίου αποτελεί την διπλοστιβάδα Helmholtz.

Σε μεγαλύτερο βάθος εντός του ηλεκτρολύτη, η ανομοιογενής κατανομή των ιόντων του ηλεκτρολύτη εξομαλύνεται προοδευτικά, μέχρις ότου μηδενισθεί στο εσωτερικό του διαλύματος μακριά από την επαφή. Η περιοχή αυτή «διάχυσης» φορτίου ορίζεται ως διάχυτη διπλοστιβάδα των Gouy-Chapman. Ένα παράδειγμα του συστήματος διπλοστιβάδων του Stern παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.12. Η ηλεκτρονιακή δόμηση όπως και η κατανομή φορτίου στην περίπτωση αυτή αφορά την επαφή ηλεκτρολύτη με ημιαγωγό τύπου  $n$ .



Σχήμα 1.11: Σύστημα διπλοστιβάδων του Stern κατά την επαφή ενός ημιαγωγού τύπου  $n$  με έναν ηλεκτρολύτη.[20]

Η επιβολή δυναμικού στην διάταξη της ετεροεπαφής ηλεκτρολύτη-ημιαγωγού, οδηγεί στην κάμψη των ενεργειακών ζωνών και την ανακατανομή των φορτίων εκατέρωθεν της επαφής. Η εξωτερικά επιβαλλόμενη τάση μπορεί να λάβει τιμή τέτοια ώστε η ηλεκτρονιακή δόμηση του ημιαγωγού να παραμένει ίδια σε όλη την έκταση του. Με αυτόν τον τρόπο, η περιοχή φορτίου χώρου εκμηδενίζεται ( $V_S = 0V$ ) καθώς οι ενεργειακές ζώνες δεν παρουσιάζουν κάμψη πλησίον της διεπαφής. Η κατάσταση αυτή πόλωσης ονομάζεται κατάσταση ομοιόμορφης ζώνης και η τιμή του εξωτερικά επιβαλλόμενου δυναμικού ορίζεται ως δυναμικό ομοιόμορφης ζώνης ή δυναμικό μηδενικής κάμψης  $V_{fb}$  (flat-band potential).

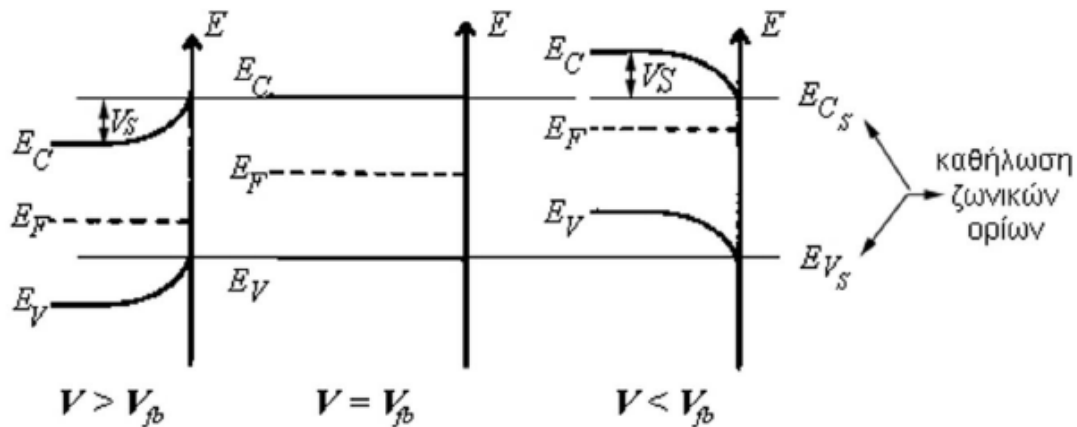
$$V_{fb} = V_{ex} - V_S \quad (1.10)$$

### 1.7.1 Επαφή ενδογενούς ημιαγωγού ηλεκτρολύτη

Στην περίπτωση που ένας ενδογενής ημιαγωγός έρθει σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη, εάν πολωθεί με δυναμικό υψηλότερο σε σχέση με το δυναμικό ομοιόμορφης ζώνης ( $V > V_{fb}$ ), τότε παρατηρείται μείωση της στάθμης Fermi του ημιαγωγού και κάμψη των ενεργειακών του

ζωνών προς χαμηλότερες τιμές (θετική κάμψη ζωνών). Η δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων γίνεται μεγαλύτερη στην περιοχή κοντά στη διεπαφή με αποτέλεσμα να αναπτύσσεται στιβάδα εξάντλησης.

Εάν το εξωτερικό δυναμικό που επιβάλλεται στην διάταξη επαφής ενδογενούς ημιαγωγού με ηλεκτρολύτη είναι χαμηλότερο από το δυναμικό ομοιόμορφης ζώνης ( $V < V_{fb}$ ), τότε η στάθμη Fermi του ημιαγωγού παίρνει μεγαλύτερες τιμές και οδηγεί στην αρνητική κάμψη των ενεργειακών ζωνών. Με αυτόν τον τρόπο, οι φορείς χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη ενέργεια πλησίον της διεπαφής σε σχέση με τον όγκο του ημιαγωγού και δημιουργείται μια στιβάδα συσσώρευσης.



Σχήμα 1.12: Διαμόρφωση ενεργειακών καταστάσεων κατά την επαφή ημιαγωγού με ηλεκτρολύτη.[20]

## 1.7.2 Επαφή εξωγενούς ημιαγωγού ηλεκτρολύτη

Κατά τη διεπαφή ενός εξωγενούς ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη οι αρχές που διέπουν τη συμπεριφορά του συστήματος είναι ίδιες με την περίπτωση των ενδογενών ημιαγωγών. Στην περίπτωση αυτή όμως, θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη η μεταβολή της θέσης της ενέργειας Fermi εντός του ενεργειακού χάσματος, ανάλογα με το είδος του ημιαγωγού (τύπου  $n$  ή  $p$ ). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι περιπτώσεις στις οποίες ασκείται εξωτερικό δυναμικό στην προαναφερθείσα επαφή για κάθε τύπο ημιαγωγού.

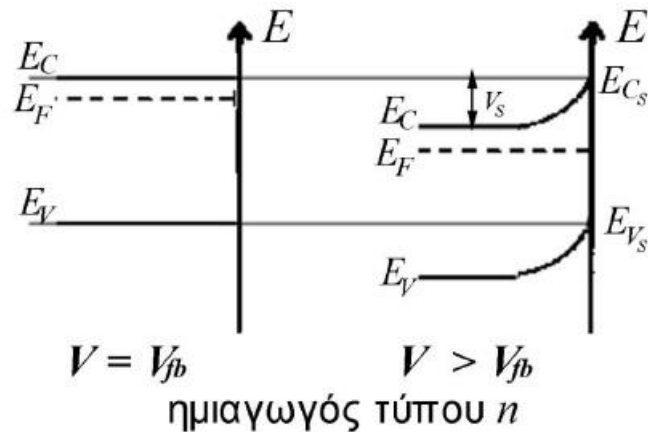
### 1.7.2.1 Ημιαγωγοί τύπου $n$

Όταν η εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση είναι μικρότερη από το δυναμικό ομοιόμορφης ζώνης ( $V < V_{fb}$ ), η στάθμη Fermi του ημιαγωγού μετατοπίζεται προς τη ζώνη αγωγιμότητας. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται μια ροή «ελεύθερων» ηλεκτρονίων προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δημιουργώντας μια περιοχή συσσώρευσης. Η περαιτέρω μείωση του εξωτερικού δυναμικού ( $V \ll V_{fb}$ ), έχει ως αποτέλεσμα τη διείσδυση της στάθμης Fermi στη ζώνη αγωγιμότητας. Η συγκέντρωση των φορέων πλειοψηφίας γίνεται πολύ μεγάλη και ο ημιαγωγός εκφυλλίζεται εμφανίζοντας μεταλλική συμπεριφορά.

Σε περίπτωση που η εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση είναι μεγαλύτερη από την τάση ομοιόμορφης ζώνης ( $V > V_{fb}$ ), τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας τείνουν να απομακρυνθούν από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η στάθμη Fermi του ημιαγωγού απομακρύνεται από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας διατηρώντας παράλληλα αρκετή απόσταση από τη ζώνη σθένους. Ως αποτέλεσμα, αναπτύσσεται μια περιοχή εξάντλησης, θετικά φορτισμένη, εξαιτίας των πάγιων κατιόντων της πρόσμιξης. Ένα μικρό ποσοστό ηλεκτρονίων μπορεί να παραμείνει παγιδευμένο στην ζώνη εξάντλησης. Περαιτέρω αύξηση της εξωτερικής τάσης ( $V \gg V_{fb}$ ) σε



ημιαγωγούς που χαρακτηρίζονται από μικρό ενεργειακό διάκενο ( $E_g < 2 \text{ eV}$ ) προκαλεί τη μετατόπιση της στάθμης Fermi πολύ κοντά στη ζώνη σθένους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση των φορέων μειοψηφίας (οπών) κοντά στη διεπιφάνεια της διάταξης, δημιουργώντας μία περιοχή αναστροφής. Οι οπές μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα χημικά στοιχεία του ηλεκτρολύτη, δημιουργώντας ροή ανοδικού ηλεκτρικού ρεύματος. Αντίστοιχα αν ο ημιαγωγός χαρακτηρίζεται από μεγάλο ενεργειακό διάκενο ( $E_g > 2 \text{ eV}$ ) παρατηρείται εξάπλωση της ζώνης εξάντλησης και μετακίνηση της στάθμης Fermi μακριά από αυτήν. Η διάταξη διαρρέεται από ένα πολύ μικρό ρεύμα διαρροής.



**Σχήμα 1.13:** Επαφή ημιαγωγού τύπου  $n$  με ηλεκτρολύτη στην περίπτωση που εφαρμόζεται εξωτερικό δυναμικό ομοιόμορφης ζώνης (δεξιά) και δυναμικό μεγαλύτερο του δυναμικού ομοιόμορφης ζώνης (αριστερά). [20]

Στην επαφή ενός ημιαγωγού τύπου  $n$  με έναν ηλεκτρολύτη, το εύρος της περιοχής φορτίου χώρου, ο σχηματισμός της οποίας πραγματοποιείται κατά τα προηγούμενα, εξαρτάται από τον αριθμό των ιονισμένων ατόμων του δότη και είναι ανάλογος της διαφοράς δυναμικού στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

$$d = \left\{ \frac{2\epsilon\epsilon_0 |V - V_{fb}|}{eN_D^+} \right\} \quad (1.11)$$

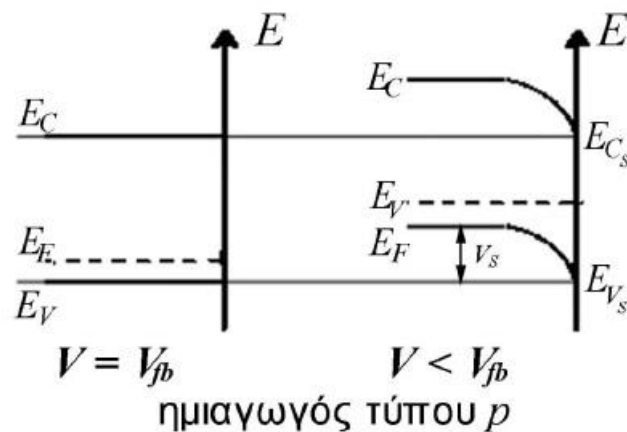
### 1.7.2.2 Ημιαγωγοί τύπου $p$

Η συμπεριφορά μιας διάταξης επαφής ενός ημιαγωγού τύπου  $p$  με έναν ηλεκτρολύτη διέπεται από τις ίδιες αρχές με την ανάλογη διάταξη ενός ημιαγωγού τύπου  $n$ , λαμβάνοντας υπόψιν τις επιπτώσεις που επιφέρει η διαφορετική φύση των φορέων πλειοψηφίας. Αναλυτικότερα, όταν η τάση στα άκρα των στοιχείων της διάταξης λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές από το δυναμικό ομοιόμορφης ζώνης ( $V > V_{fb}$ ), δημιουργείται μια ροή οπών, οι οποίες αντιστοιχούν στους φορείς πλειοψηφίας, προς την επιφάνεια του ημιαγωγού όπου και συσσωρεύονται. Αναπτύσσεται συνεπώς μια περιοχή συσσώρευσης φορτίου. Αν η εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση ξεπεράσει μία ορισμένη τιμή ( $V \gg V_{fb}$ ), η στάθμη Fermi του ημιαγωγού διεισδύει στη ζώνη σθένους, για καταστάσεις πλησίον της διεπιφάνειας, προκαλώντας τον εκφυλισμό του ημιαγωγού. Ένα μέρος των οπών που έχουν συσσωρευθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού διαπερνούν τη διεπιφάνεια και μεταβαίνουν στον ηλεκτρολύτη όπου αντιδρούν χημικά με τα συστατικά του, προκαλώντας οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Ως αποτέλεσμα δημιουργείται ένα ανοδικό ρεύμα.

Εν αντιθέσει, όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι χαμηλότερο από το δυναμικό ομοιόμορφης ζώνης ( $V < V_{fb}$ ), οι οπές (φορείς πλειοψηφίας) εμφανίζουν την τάση να απομακρύνονται από περιοχή της διεπιφάνειας, οδεύοντας προς το εσωτερικό του ημιαγωγού όπου έχουν χαμηλότερη ενέργεια. Δημιουργείται έτσι μια ζώνη εξάντλησης που

χαρακτηρίζεται από αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο, εξαιτίας των αρνητικά φορτισμένων ατόμων του αποδέκτη. Μικρός αριθμός οπών παραμένει στην περιοχή απογύμνωσης, καθιστώντας τις αλληλοεπιδράσεις τους με χημικά είδη του διαλύματος περιορισμένες. Η επαφή βρίσκεται σε κατάσταση παρεμπόδισης (blocking), εμφανίζοντας ένα πολύ μικρό ρεύμα διαρροής. Περαιτέρω μείωση της εξωτερικής τάσης ( $V \ll V_{fb}$ ) σε ημιαγωγούς με μικρό ενεργειακό χάσμα ( $E_g < 2 \text{ eV}$ ), προκαλεί τη μετακίνηση της στάθμης Fermi πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας και εμφανίζεται μια περιοχή αναστροφής φορέων, προκαλώντας τον εκφυλισμό του ημιαγωγού.

Στην επαφή ενός ημιαγωγού τύπου  $p$  με έναν ηλεκτρολύτη, το εύρος της περιοχής φορτίου χώρου δίνεται από τη Σχέση (1.11) αν αντικατασταθεί ο αριθμός των θετικά ιονισμένων ατόμων του δότη  $N_D^+$  με τον αριθμό των ανιόντων του αποδέκτη  $N_A^-$ . [9,21–25]



**Σχήμα 1.14:** Επαφή ημιαγωγού τύπου  $p$  με ηλεκτρολύτη στην περίπτωση που εφαρμόζεται εξωτερικό δυναμικό ομοιόμορφης ζώνης (δεξιά) και δυναμικό μικρότερο του δυναμικού ομοιόμορφης ζώνης (αριστερά). [20]

## 1.8 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΑΠΟ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο σκέλος της παρούσας εργασίας, η αγωγιμότητα των ημιαγωγικών υλικών καθορίζεται από τον αριθμό των «ελεύθερων» φορέων του. Ένας μηχανισμός διέγερσης φορέων αποτελεί η απορρόφηση θερμικής ενέργειας μέσω σκεδάσεων με φωνόνια. «Ελεύθεροι» φορείς, ηλεκτρόνια ή οπές, μπορούν όμως να δημιουργηθούν και μέσω φωτονικά επαγόμενων ενεργειακών μεταπτώσεων. Η αγωγιμότητα ενός ημιαγωγού που προκαλείται από την απορρόφηση φωτονίων ονομάζεται φωτοαγωγιμότητα και αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες του. Η ηλιακή ή υπεριώδης ακτινοβολία μετατρέπεται άμεσα σε ηλεκτρική ενέργεια στα φωτοηλεκτρικά στοιχεία (ηλιακά κελιά).

Αναλυτικότερα, στην περίπτωση ενός ενδογενούς ημιαγωγού, η απορρόφηση ενός φωτονίου, κατάλληλης συχνότητας, από ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την διέγερση του από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Οι φωτοπαραγόμενοι φορείς αποδιεγείρονται και επανασυνδέονται μετά από σύντομο χρονικό διάστημα. Με την επιβολή κατάλληλου εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου τα φαινόμενα επανασύνδεσης μπορούν να αναχαιτιστούν και ο ημιαγωγός να αποτελέσει πηγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Η διέγερση ενός φορέα ηλεκτρικού ρεύματος απαιτεί την απορρόφηση ενός φωτονίου με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού ( $E_{ph} \geq E_g$ ).

Αντίστοιχα, μπορεί να υπολογισθεί και το μέγιστο μήκος κύματος ( $\lambda_{max}$ ) της ακτινοβολίας, που έχει τη δυνατότητα να διεγείρει «ελεύθερους» φορείς ως εξής:

$$\begin{aligned} E_{ph} &\geq E_g \\ hv_{ph} &\geq E_g \\ \frac{hc}{\lambda_{max}} &\geq E_g \\ \lambda_{max} &\geq \frac{1,238}{E_g} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Στις παραπάνω σχέσεις χρησιμοποιήθηκαν τα μεγέθη της ενέργειας του φωτονίου  $E_{ph}$ , το ενεργειακό χάσμα  $E_g$ , η σταθερά του Planck  $h$ , η συχνότητα του φωτονίου  $\nu_{ph}$  και  $c$  η ταχύτητα του φωτός στο κενό.

Κατά τη φωτοδιέγερση τα φωτόνια χαρακτηρίζονται από τιμές κυματοδιανυσμάτων σχεδόν αμελητέες συνεπώς κατά την απορρόφηση τους από τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταβάλλουν την ενέργειά τους και όχι την κινητική τους κατάσταση. Στη περίπτωση ενός ημιαγωγού που χαρακτηρίζεται από άμεσο ενεργειακό διάκενο η διέγερση φορέων απαιτεί την προσφορά σε αυτούς κατάλληλου ποσού ενέργειας ώστε να μεταβούν σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Η διέγερση συνεπώς μπορεί να γίνει μόνο με την απορρόφηση ενός φωτονίου και έχει μεγάλη πιθανότητα να πραγματοποιηθεί. Αντίθετα, στους ημιαγωγούς που χαρακτηρίζονται από έμμεσο ενεργειακό διάκενο, η διέγερση φορέων απαιτεί την μεταβολή του κυματάρθμου του ηλεκτρονίου και μπορεί να πραγματοποιηθεί με την ταυτόχρονη απορρόφηση ενός φωτονίου και την σκέδαση του με ένα φωνόνιο. Ως αποτέλεσμα, η πιθανότητα της διέγερσης φορέων μειώνεται και οι ημιαγωγοί έμμεσου διακένου μειονεκτούν έναντι αυτών του άμεσου σε φωτοβολταϊκές και φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

Ένα σημαντικό μέγεθος για τα φωτοηλεκτρικά φαινόμενα αποτελεί ο συντελεστής απορρόφησης του ημιαγωγού. Ο αριθμός των δημιουργούμενων φορέων ισούται με τον αριθμό των απορροφούμενων φωτονίων. Επομένως, η φωτοαγωγιμότητα ενός ημιαγωγού υλικού εξαρτάται από την ικανότητα του να απορροφά φωτεινή ακτινοβολία. Η τελευταία εκφράζεται από τον συντελεστή απορρόφησης και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\alpha = \frac{A(h\nu_{ph} - E_g)^{\frac{m}{2}}}{h\nu} \quad (1.13)$$

Ο συντελεστής  $m$  παίρνει τιμές 1 και 4 για ημιαγωγούς άμεσου και έμμεσου ενεργειακού διακένου αντίστοιχα. Το  $A$  αποτελεί έναν συντελεστή αναλογίας.[15,26–28]

## 2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

---

### 2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στη σύγχρονη εποχή, έχει καταστεί πλέον εμφανής η ανάγκη για μια βιώσιμη και περιβαλλοντικά φιλική ενεργειακή μελλοντική προοπτική. Οι αυξανόμενες ανησυχίες για την κλιματική αλλαγή, την εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων και τις αρνητικές επιπτώσεις των συμβατικών πηγών ενέργειας έχουν οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα στην αναζήτηση νέων τεχνολογιών για την εξασφάλιση των ενεργειακών αναγκών του σύγχρονου πολιτισμού. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας είναι αδιαμφισβήτητες. Οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, η ατμοσφαιρική ρύπανση και η εξάντληση μη ανανεώσιμων πόρων είναι όλοι καθοριστικοί λόγοι στην ώθηση της ανθρωπότητας προς εναλλακτικές λύσεις.

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, αντίθετα με τα ορυκτά καύσιμα, προσφέρουν έναν πιο καθαρό, πιο πράσινο δρόμο για τη βελτιστοποίηση της κάλυψης των ενεργειακών αναγκών. Ανάμεσα στις διαθέσιμες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η ηλιακή ξεχωρίζει καθώς η μετατροπή της σε άλλες μορφές συνδέεται με σημαντικά οφέλη και πρωτοποριακές τεχνολογίες με ανεξάντλητη δυναμική για βελτίωση. Μέσω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, η ηλιακή ακτινοβολία μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια από ημιαγωγούς, καθιστώντας την κατάλληλη για πληθώρα εφαρμογών. Τα ηλιακά πάνελ σε στέγες κτηρίων, τα ηλιακά πάρκα αλλά και οι ημιαγωγίμες διατάξεις ενσωματωμένες σε παράθυρα αποτελούν μόνο λίγες από τις δυνατές εφαρμογές των φωτοβολταϊκών. Η ενσωμάτωσή τους σε συμβατικά δίκτυα παραγωγής ενέργειας δίνει τη δυνατότητα για ενίσχυση του ηλεκτρικού δικτύου, μειώνοντας τις εκπομπές ρύπων καθώς και τις ενεργειακές απώλειες.

Χωρίς άμεσους ρύπους, τα συστήματα φωτοβολταϊκών συνεισφέρουν σημαντικά στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Απαιτούν ελάχιστη συντήρηση και έχουν μακρά διάρκεια ζωής, καθιστώντας τα μια οικονομικά συμφέρουσα επιλογή με την πάροδο του χρόνου. Η συνεχής έρευνα και ανάπτυξη στον τομέα των φωτοβολταϊκών στοιχείων έχει οδηγήσει σε διατάξεις που δεν απαιτούν τη χρήση τοξικών ουσιών ή μεγάλων ποσών ενέργειας για την παραγωγή τους. Ως αποτέλεσμα, η διαδικασία κατασκευής καθίσταται αποδοτικότερη ενεργειακά μειώνοντας τον χρόνο απόσβεσης της ενέργειας -το χρόνο που χρειάζεται ένα φωτοβολταϊκό σύστημα για να παράξει την ίδια ποσότητα ενέργειας που κατανάλωσε κατά την παραγωγή του.[3,4,29–32]

Πέραν της εκμετάλλευσης του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, οι φωτοκαταλύτες έχουν αναδυθεί ως μια καινοτόμος επιστημονική προσέγγιση που εκμεταλλεύεται την φωτεινή ενέργεια για την κατάλυση χημικών αντιδράσεων. Η επιτακτική ανάγκη για την εύρεση λύσεων σε περιβαλλοντικές προκλήσεις, οδηγεί στην ώθηση ανάπτυξης φωτοκαταλυτικών διατάξεων για εφαρμογές όπως η απομάκρυνση ρύπων από υδάτινους πόρους και από την ατμόσφαιρα αλλά και την παραγωγή υδρογόνου από αντιδράσεις διάσπασης του νερού.

Μία από τις πιο σημαντικές εφαρμογές των φωτοκαταλυτών αφορά την απομάκρυνση ρύπων από υδάτινους πόρους. Η ικανότητά τους να επιταχύνουν χημικές αντιδράσεις, τους καθιστά κατάλληλους για την απομάκρυνση επιβλαβών ουσιών από πηγές νερού. Ένα παράδειγμα αποτελεί η φωτοκαταλυτική απονιτροποίηση του νερού. Αυτή μειώνει την

περιεκτικότητα των ιόντων αζώτου στα υπόγεια ύδατα, αναχαιτίζοντας την ανάπτυξη αζωτούχων ενώσεων [33]. Επιπλέον, ημιαγωγοί με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από το νερό. Πιο συγκεκριμένα, έχει αποδειχθεί ότι νανοδομές θειούχου καδμίου, εμπλουτισμένου με τελείες άνθρακα, μπορούν να απομακρύνουν σωματίδια εξασθενούς χρωμίου από το νερό.[34]

Εκτός από τη συνεισφορά τους στην απομάκρυνση ρύπων εκ των υδάτων, οι φωτοκαταλύτες βρίσκουν εφαρμογή και σε διατάξεις παραγωγής καυσίμων από εναλλακτικές πηγές. Η χρήση τους σε διατάξεις διάσπασης του νερού και του διοξειδίου του άνθρακα σε υδρογόνο και μικρά μοριακά καύσιμα αντίστοιχα, έχει ανοίξει νέους ορίζοντες στην έρευνα για την αντικατάσταση των συμβατικών πετροχημικών καυσίμων. Ημιαγωγοί όπως το θειούχο κάδμιο και το διοξείδιο του τιτανίου αποτελούν ορισμένα από τα πιο συνήθη υλικά, που με την προσθήκη κατάλληλων προσμείξεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή καυσίμου από το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα.[35–40]

Οι εφαρμογές των φωτοκαταλυτών διαθέτουν υψηλή περιβαλλοντική σημασία. Με την αντιμετώπιση της ρύπανσης των υδάτων, συνεισφέρουν στη διατήρηση των ζωτικών φυσικών πόρων. Η απομάκρυνση ρύπων από τα ύδατα προστατεύει τις πηγές πόσιμου νερού και διατηρεί τα υδάτινα οικοσυστήματα. Επιπρόσθετα, η παραγωγή υδρογόνου μέσω της διάσπασης του νερού προσφέρει μια ελπιδοφόρα εναλλακτική λύση στα ορυκτά καύσιμα. Επειδή το υδρογόνο καίγεται καθαρά, εκπέμποντας μόνον υδρατμούς, μειώνει την ατμοσφαιρική ρύπανση, μειώνοντας ταυτόχρονα και την εξάρτηση της σύγχρονης κοινωνίας από τις πηγές ορυκτών καυσίμων.

## 2.2 ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Η ταχύτητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο κενό αποτελεί μία από τις σημαντικότερες φυσικές σταθερές και ισούται με  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s. Το φως είναι ένα διφύες φυσικό φαινόμενο που εμφανίζει κυματικά αλλά και σωματιδιακά χαρακτηριστικά, αποτελούμενο από κβάντα φωτεινής ενέργειας, τα φωτόνια. Ως ορατό φάσμα ορίζεται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που χαρακτηρίζεται από μήκη κύματος μεταξύ των 430 nm (ιώδες χρώμα) και των 700 nm (ερυθρό χρώμα). Ο ορισμός της οφείλεται στο γεγονός ότι το ανθρώπινο αισθητήριο όργανο της όρασης, το μάτι, παρουσιάζει ευαισθησία και αντιλαμβάνεται ακτινοβολίες μόνο εντός αυτής της μικρής περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Κάθε ακτινοβολία που αντιστοιχεί σε μικρότερα μήκη κύματος από τα 430 nm αποκαλείται υπεριώδης και σε μεγαλύτερα από 700 nm υπέρυθρη.

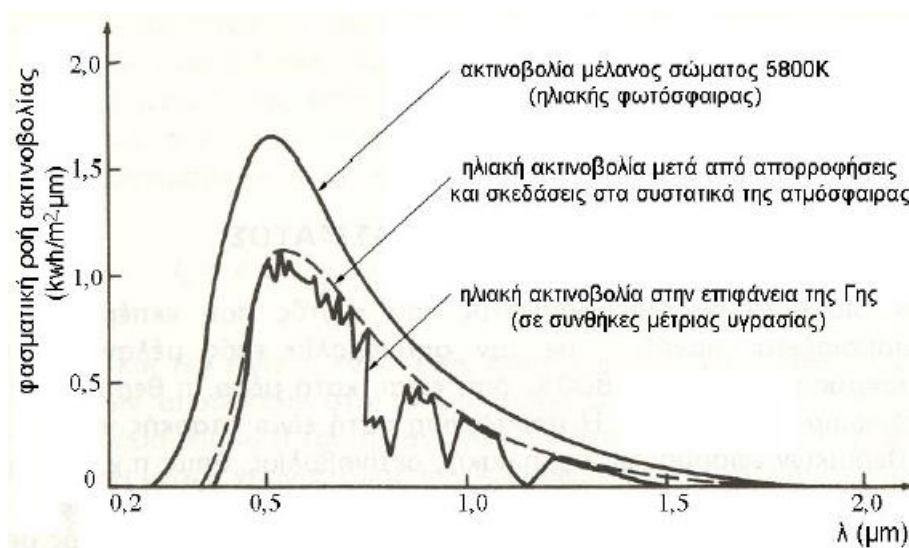
Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να προσομοιωθεί στο μεγαλύτερο μέρος του με την ακτινοβολία μέλανος σώματος. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον νόμο των Stefan-Boltzmann ένα μέλαν σώμα ακτινοβολεί ισότροπη, ομογενή και μη πολωμένη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ανά μονάδα επιφάνειας του. Το φάσμα και το εύρος της μέγιστης έντασης αυτής καθορίζεται από την ενεργό θερμοκρασία του σώματος. Για ένα σφαιρικό σώμα ο νόμος Stefan Boltzmann παίρνει τη μορφή

$$I_{\mu\sigma} = 4\pi r^2 \sigma T^4 \quad (2.1)$$

όπου  $r$  η ακτίνα της ακτινοβολούσας επιφάνειας,  $\sigma$  η σταθερά Stefan-Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία. Η ενεργός θερμοκρασία του Ήλιου κυμαίνεται στους  $T_{\odot} = 5780$  K και το

εκπεμπόμενο φάσμα του με το χαρακτηριστικό λευκό χρώμα προέρχεται από φυσικοχημικές αντιδράσεις εντός του στρώματος της φωτόσφαιρας του.

Το φυσικό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της Γης παρουσιάζει διαφοροποιήσεις από το ιδανικό φάσμα ενός μέλανος σώματος στη θερμοκρασία των 5800 K. Αυτή η απόκλιση οφείλεται σε εκλεκτικές απορροφήσεις και σκεδάσεις στα συστατικά της ατμόσφαιρας. Τα ατμοσφαιρικά μόρια μπορούν να διεγερθούν απορροφώντας την ηλιακή ακτινοβολία, καθώς διεγείρονται μοριακοί τρόποι ταλάντωσης και περιστροφής. Μόρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα  $\text{CO}_2$  και το όζον  $\text{O}_3$  εμφανίζουν σημαντική απορρόφηση σε μήκη κύματος του υπέρυθρου. Επιπλέον, η ηλιακή ακτινοβολία που χαρακτηρίζεται από μήκη κύματος μικρότερα των 242 nm μπορεί να απορροφηθεί και να προκαλέσει φαινόμενα φωτοϊονισμού και φωτοδιασπάσεων των χημικών στοιχείων της ατμόσφαιρας. Πέρα από τα φαινόμενα απορρόφησης η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης επηρεάζεται από παραμέτρους όπως η γεωγραφική θέση, το υψόμετρο, οι μετεωρολογικές συνθήκες, η υγρασία της ατμόσφαιρας και η θέση του Ήλιου στον ουρανό. [41,42]



Σχήμα 15: Ηλιακό φάσμα.[43]

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο οπτικός δρόμος που διανύει η ηλιακή ακτινοβολία εισερχόμενη στην ατμόσφαιρα της Γης. Σύμφωνα με τις αρχές της οπτικής, η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που διέρχεται από το εσωτερικό ενός σώματος είναι συνάρτηση του οπτικού δρόμου. Επιπλέον, το φαινόμενο της διάθλασης μπορεί να μεταβάλει την ενέργεια των φωτονίων, αλλάζοντας το μήκος κύματος που τα χαρακτηρίζει [44,45]. Για την καλύτερη κατανόηση και τον υπολογισμό της απόδοσης στοιχείων που λειτουργούν αδράζοντας την ηλιακή ενέργεια έχουν οριστεί ορισμένες πρότυπες ατμοσφαιρικές συνθήκες που χαρακτηρίζονται από δεδομένη ηλιακή ακτινοβολία. Αυτές συνοψίζονται μέσω του ορισμού της κλίμακας αέριας μάζας (AM).

Η ακτινοβολία που αντιστοιχεί σε «AM0» αντιπροσωπεύει την ακτινοβολία του Ήλιου που προσπίπτει κάθετα σε επιφάνεια που απέχει όσο και η μέση απόσταση της Γης από τον Ήλιο σε συνθήκες κενού. Αυτή αντιστοιχεί στην ηλιακή σταθερά, όπως αυτή έχει οριστεί πειραματικά, και ισούται με  $1380 \text{ W}/\text{m}^2$ .

Η «AM1» αντιστοιχεί σε ακτινοβολία που προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια της Γης και διέρχεται εν μέσω ατμόσφαιρας στην οποία επικρατούν ευνοϊκές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Στην περίπτωση αυτή ο Ήλιος βρίσκεται στο ζενίθ του και η ισχύς της ηλιακής ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφανείας είναι  $1060 \text{ W}/\text{m}^2$ .

Η ακτινοβολία που αντιστοιχεί σε «AM1.5» αντιπροσωπεύει την ηλιακή ακτινοβολία που προσπίπτει στην γήινη επιφάνεια υπό γωνία  $45^\circ$  σε ευνοϊκές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αυτή η ακτινοβολία χρησιμοποιείται ως βάση σύγκρισης για φωτοβολταϊκά και φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία. Στην περίπτωση αυτή η μέση ενέργεια των φωτονίων είναι 1.48 eV και η ένταση της προσπίπτουσας είναι  $\approx 1000 \text{ W/m}^2$ . [43,46]

### 2.3 ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η μελέτη φαινομένων, τα οποία συνδέονται με την πρόκληση χημικών μεταβολών ή και την ανάπτυξη ηλεκτρικού ρεύματος από την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, συνήθως ορατής ή υπεριώδους, αποτελεί αντικείμενο του κλάδου της φωτοχημείας. Η φωτοχημεία επιπλέον ασχολείται και με φαινόμενα εκπομπής φωτεινής ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης. Το σύνολο των αντιδράσεων που ανήκουν στις προαναφερθείσες κατηγορίες ονομάζονται φωτοχημικές αντιδράσεις και εμφανίζουν ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον.

Τα φωτοχημικά φαινόμενα διέπονται από τρεις βασικούς νόμους της φωτοχημείας. Ο πρώτος εξ αυτών είναι ο νόμος της φωτοχημικής ενεργοποίησης των Grotthuss-Draper. Σύμφωνα με αυτόν η ενέργεια που μπορεί να προσδοθεί για την πρόκληση χημικών μεταβολών εξαρτάται από το ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται από τη φωτοχημική διάταξη. Ο δεύτερος αποτελεί τον νόμο της φωτοχημικής ισοδυναμίας των Stark-Einstein σύμφωνα με τον οποίο η διέγερση των μορίων πραγματοποιείται με διακριτό τρόπο. Με άλλα λόγια ένα και μόνο κβάντο φωτεινής ενέργειας (φωτόνιο) μπορεί να απορροφηθεί από ένα διεγερόμενο μόριο. Τον τρίτο νόμο συνιστά ο νόμος της απορρόφησης φωτεινής απορρόφησης των Beer-Lambert. Σύμφωνα με αυτόν, η διερχόμενη ακτινοβολία εντός ενός υλικού εξασθενεί εκθετικά με τον συντελεστή απορρόφησης του υλικού και το πάχος και δίνεται από τη σχέση:

$$I = I_0 \exp(-ad) \quad (2.2)$$

όπου  $I$  και  $I_0$  η διερχόμενη και η προσπίπτουσα ακτινοβολία αντίστοιχα,  $a$  ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού και  $d$  το πάχος διεόδουσης της ακτινοβολίας.

Μια φωτοηλεκτροχημική μετατροπή λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια που σχηματίζεται από την επαφή ενός ημιαγωγού με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, όταν αυτή εκτίθεται σε φωτεινή ακτινοβολία. Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1839 από τον Becquerel. Ο ίδιος παρατήρησε ότι κατά την έκθεση σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μιας διάταξης, η οποία αποτελούνταν από ένα διάλυμα οξέος παρεμβαλλόμενο μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων, αναπτύσσεται ηλεκτρικό ρεύμα. Το αναπτυσσόμενο ηλεκτρικό ρεύμα εξαρτάται ισχυρά από το δυναμικό που επιβάλλεται στα ηλεκτρόδια, τη φύση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

Τα φωτοηλεκτροχημικά φαινόμενα μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τον κύριο μηχανισμό που διέπει τη μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διεγείρει τα ηλεκτρόνια μεταλλικών ηλεκτροδίων μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα που δεν απορροφά (φαινόμενο Becquerel).
- Η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας πραγματοποιείται από τα χημικά είδη του ηλεκτρολυτικού λουτρού και οδηγεί σε φωτοχημικές αντιδράσεις

εντός της υγρής φάσης της επαφής. Στην περίπτωση αυτή τα ηλεκτρόδια δεν συμμετέχουν ενεργά στην φωτοχημική αντίδραση αλλά είναι αδρανή.

- Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απορροφάται από κάποιον ημιαγωγό που αποτελεί μέρος των ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται «ελεύθεροι» φορείς αγωγιμότητας στην διάταξη. Τα ηλεκτρόδια μπορεί να αποτελούνται από ημιαγωγία υλικά, από μέταλλα επικαλυμμένα με λεπτά στρώματα ημιαγωγίων οξειδίων ή χρωστικών. Στην περίπτωση αυτή το ηλεκτρολυτικό λουτρό εμφανίζει αμελητέα απορροφητικότητα.

Οι πρώτες πειραματικές εφαρμογές της φωτοηλεκτροχημείας πραγματοποιήθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1970. Ένα από τα πρώτα πειράματα περιλάμβανε τη φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού ( $H_2O$ ) σε υδρογόνο ( $H_2$ ) και οξυγόνο ( $O_2$ ) με την χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας. Αυτό επετεύχθη με τη βοήθεια ηλεκτροχημικών στοιχείων που βασίζονταν σε διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ ) και αδρανούς πλατίνας (Pt).[4,32,46,47]

## 2.4 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Κατά την έκθεση μιας ομοεπαφής μεταξύ δύο ημιαγωγών τύπου  $n$  και  $p$  ή μιας ετεροεπαφής που συνίσταται είτε από ένα μέταλλο και έναν ημιαγωγό (δίοδος Schottky), είτε από έναν ημιαγωγό και έναν ηλεκτρολύτη, σε φωτεινή ακτινοβολία δημιουργείται διαφορά δυναμικού στα άκρα της διάταξης. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην διέγερση φορέων στον ημιαγωγό από την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και αποκαλείται φωτοδυναμικό  $V_{ph}$ . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Τα στοιχεία αυτά όταν συνδέονται με ένα κλειστό ηλεκτρικό κύκλωμα προκαλούν την ανάπτυξη ηλεκτρικού ρεύματος  $I_{ph}$ . Συμπεριφέρονται συνεπώς σαν μία πηγή τάσης καθ' όλη τη διάρκεια φωτισμού τους.

### 2.4.1 Ηλεκτρόδια ημιαγωγών

Τα ηλεκτρόδια ημιαγωγών κατασκευάζονται από την εναπόθεση λεπτών ημιαγωγίων υμενίων σε κατάλληλα υποστρώματα. Η πρώτη εφαρμογή μίας τέτοιας διάταξης, βασισμένη σε γερμάνιο (Ge), πραγματοποιήθηκε το 1955. Έκτοτε, η χρήση του πυριτίου (Si) κυριάρχησε στην κατασκευή ηλεκτροδίων, ενώ στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν και άλλα ημιαγωγία υλικά, όπως τα οξείδια του ψευδαργύρου ( $ZnO$ ) και του τιτανίου ( $TiO_2$ ), καθώς και τα αρσενικό και φωσφορικό γάλλιο (GaAs και GaP) και το θειούχο κάδμιο (CdS).

Μία τέτοια διάταξη χαρακτηρίζεται από την ηλεκτρονιακή δόμηση που έχει περιγραφεί σε προηγούμενο σκέλος της παρούσας εργασίας και αποτελείται από την ζώνη σθένους (ZS) και τη ζώνη αγωγιμότητας (ZA). Μεταξύ των δύο αυτών ζωνών παρεμβάλλεται το ενεργειακό χάσμα (διάκενο),  $E_g$ . Στο εσωτερικό αυτών των ηλεκτροδίων, η συγκέντρωση των φορέων αγωγιμότητας είναι πολύ χαμηλή σε σύγκριση με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα με το οποίο αλληλοεπιδρούν. Η έκθεση διατάξεων ηλεκτροδίων ημιαγωγών σε φωτεινή ακτινοβολία οδηγεί σε αποτελεσματική μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική.

Το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγίου υλικού παίζει καθοριστικό ρόλο στην λειτουργία της διάταξης. Ένας ημιαγωγός με ενεργειακό χάσμα που κυμαίνεται από 1.5 – 2.0 eV είναι απαραίτητος για να καταστεί δυνατή η απορρόφηση στο ορατό και το υπεριώδες φάσμα. Επιπλέον, για τη σωστή λειτουργία μιας φωτοχημικής διάταξης που περιλαμβάνει ένα



ή περισσότερα ηλεκτρόδια ημιαγωγών, θα πρέπει ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας να έχει αρνητικότερο δυναμικό σε σχέση με το δυναμικό αναγωγής του νερού. Ομοίως θα πρέπει η κορυφή της ζώνης σθένους να χαρακτηρίζεται από υψηλότερο δυναμικό από αυτό της οξειδωσης του νερού. Τέλος, θα πρέπει η διεπιφάνεια που δημιουργείται μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του ημιαγωγού να προσφέρει εύκολη διέλευση των «ελεύθερων» φορέων αγωγιμότητας και να μην εμφανίζει σημαντικά φαινόμενα διάβρωσης.

#### **2.4.1.1 Ηλεκτρόδια ημιαγωγών υπό φωτισμό**

Ο φωτισμός μιας φωτοχημικής διάταξης που αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο ημιαγωγού σε επαφή με ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ζευγών φορέων αγωγιμότητας, ηλεκτρονίων και οπών. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται μόνο όταν η ενέργεια των φωτονίων της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ( $E_{ph} \geq E_g$ ). Ο αριθμός των φωτοδιεγερμένων φορέων είναι ισοδύναμος, δηλαδή η διέγερση ενός ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας συνεπάγεται τη δημιουργία μίας οπής στη ζώνη σθένους. Ως αποτέλεσμα, η ποσοστιαία αύξηση των φορέων μειοψηφίας του ημιαγωγού υπερτερεί κατά πολύ αυτής των φορέων μειοψηφίας.

Υπό κατάλληλη πόλωση της διάταξης με τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται επαρκής διαχωρισμός των φωτοδιεγερμένων φορέων, πλησίον της διεπιφάνειας της επαφής δημιουργείται μια περιοχή φορτίων χώρου. Αυτή χαρακτηρίζεται από μικρή συγκέντρωση των φορέων πλειοψηφίας (ζώνη εξάντλησης). Στην περίπτωση αυτή, οι φορείς μειοψηφίας κινούνται προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου υπό την επίδραση του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργείται εξαιτίας της ανομοιογενούς κατανομής φορτίων στην ζώνη εξάντλησης. Εκεί, μπορούν να αλληλοεπιδράσουν χημικά με τα στοιχεία του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, δημιουργώντας μια ροή ρεύματος (φωτόρευμα  $i_{ph}$ ).

Η λειτουργία, συνεπώς, των ηλεκτροδίων ημιαγωγών διέπεται από τη συμπεριφορά των φορέων μειοψηφίας. Η αλληλοεπίδραση αυτών με τα χημικά στοιχεία του ηλεκτρολύτη είναι αυτή που καθορίζει τα φυσικά χαρακτηριστικά του ρεύματος φωτισμού που δημιουργείται. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο αριθμός των φωτοπαραγόμενων φορέων σε ένα τέτοιο σύστημα είναι άρρηκτα συνδεδεμένος με τον συντελεστή απορρόφησης του ημιαγωγού, την ένταση και το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

#### **2.4.1.2 Ηλεκτρόδια ημιαγωγών υπό συνθήκες σκότους**

Σε συνθήκες όπου η φωτοηλεκτρική διάταξη ηλεκτροδίου ημιαγωγού - ηλεκτρολύτη δεν φωτίζεται, το σύστημα συμπεριφέρεται σαν μια απλή επαφή ημιαγωγού με ηλεκτρολύτη η οποία έχει περιγραφεί αναλυτικά στην Ενότητα 1.7. Για μια ευρεία περιοχή εφαρμοζόμενων τάσεων η διάταξη διαρρέεται από πολύ χαμηλό ρεύμα, το ρεύμα διαρροής. Η συγκέντρωση φορέων στον ημιαγωγό δεν μεταβάλλεται καθώς δεν υπάρχει απορρόφηση φωτός ώστε να διεγερθούν ζεύγη ηλεκτρονίων οπών. Με την επιβολή πολύ υψηλών τάσεων σε σχέση με το δυναμικό ομοόμορφης ζώνης εμφανίζονται μετρήσιμες τιμές ρεύματος. Όταν το δυναμικό είναι τέτοιο ώστε να αναπτύσσεται ζώνη συσσώρευσης των φορέων πλειοψηφίας του ημιαγωγού ( $V \ll V_{fb}$  για ημιαγωγούς τύπου  $n$  και  $V \gg V_{fb}$  για ημιαγωγούς τύπου  $p$ ) η διάταξη διαρρέεται από ρεύμα, η απόλυτη τιμή του οποίου αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της απόλυτης τιμής της τάσης. Εάν το εξωτερικά εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι κατάλληλο για τη δημιουργία ζώνης αναστροφής στην επιφάνεια του ημιαγωγού ( $V \gg V_{fb}$  για ημιαγωγούς τύπου  $n$  και  $V \ll V_{fb}$  για ημιαγωγούς τύπου  $p$ ) παρατηρείται αύξηση του πληθυσμού των φορέων μειοψηφίας στην περιοχή της επιφάνειας του ημιαγωγού. Η διάταξη συνεχίζει να διαρρέεται από πολύ μικρές τιμές ρεύματος ή αναπτύσσεται ένα υπολογίσιμο ρεύμα αναστροφής, ανάλογα με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και το φράγμα δυναμικού στη διεπιφάνεια της επαφής.[18,22,25,43,48,49]

## 2.5 ΒΑΣΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Για τη μελέτη και την αξιολόγηση των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι απαραίτητη η γνώση και η κατανόηση ορισμένων βασικών φυσικών μεγεθών που σχετίζονται με την λειτουργία τους. Τα μεγέθη αυτά θα ορισθούν και θα παρουσιασθούν για την περίπτωση ενός ιδανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου καθώς η αναλυτική περιγραφή των φαινομένων που διέπουν ένα πραγματικό φωτοβολταϊκό καθίσταται πολύπλοκη και ξεπερνά τα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Δύο πολύ βασικά μεγέθη που σχετίζονται με την λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου και χρησιμοποιούνται για την περιγραφή όλων των διατάξεων που βρίσκουν εφαρμογές σε ηλεκτρονικά κυκλώματα, είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) και το ρεύμα βραχυκύκλωσης ( $i_{sc}$ ). Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ορίζεται όταν στα άκρα των στοιχείων της φωτοβολταϊκής διάταξης θεωρείται άπειρη αντίσταση η οποία δεν επιτρέπει την διέλευση του ρεύματος. Ομοίως το ρεύμα βραχυκύκλωσης ορίζεται ως το ρεύμα που διαρρέει την διάταξη όταν η συνολική αντίσταση στα άκρα της είναι μηδενική. Σε κάθε ενδιάμεση κατάσταση από τις δύο προαναφερθείσες, το ρεύμα αποτελεί συνάρτηση της τάσης και της αντίστασης του κυκλώματος και όπως φαίνεται από την χαρακτηριστική I-V του Σχήματος 2.2 είναι μια καμπύλη παράλληλη στο ρεύμα σκότους.

Η πυκνότητα φωτορεύματος που αναπτύσσεται σε ένα ιδανικό φωτοηλεκτρικό στοιχείο εξαρτάται σημαντικά από την απορρόφηση που αυτό εμφανίζει και τον αριθμό των «ελεύθερων» φορέων, ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών, που δημιουργούνται. Επιπλέον εξαρτάται από την ικανότητα των φορέων να κινηθούν εντός της διάταξης δίχως να επανασυνδεθούν, η οποία εκφράζεται από τη μέση ελεύθερη διαδρομή αυτών εντός της διάταξης. Τέλος, εξαρτάται και από την πόλωση του φωτοβολταϊκού στοιχείου καθώς αυτή καθορίζει το εύρος της περιοχής φορτίου χώρου και συνεπώς την ενέργεια που πρέπει να δαπανήσουν οι φορείς για να διαπεράσουν το φράγμα δυναμικού στη διεπιφάνεια.

$$j_{ph} = e \cdot \Phi_0 \left[ 1 - \frac{\exp(-ad)}{1+a \cdot \lambda_m} \right] \quad (2.3)$$

Όπου  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $\Phi_0$  η ροή των φωτονίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού,  $a$  ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού,  $d$  το εύρος της περιοχής φορτίου χώρου και  $\lambda_m$  η μέση ελεύθερη διαδρομή των φορέων.

Όπως είναι ήδη γνωστό από τους νόμους της φυσικής η ισχύς ενός ηλεκτρικού στοιχείου ισούται με το γινόμενο της τάσης στα άκρα του με το ρεύμα που το διαρρέει και δίνεται από το εμβαδόν του εγγεγραμμένου παραλληλογράμμου στην καμπύλη της χαρακτηριστικής I-V για τα εκάστοτε σημεία [16]. Στην περίπτωση του φωτοβολταϊκού στοιχείου, η μέγιστη ισχύς δίνεται από το μέγιστο εμβαδόν του εγγεγραμμένου παραλληλογράμμου που αντιστοιχεί σε τιμές τάσης και ρεύματος  $V_{max}$  και  $i_{max}$ , αντίστοιχα. Θα πρέπει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι οι τιμές  $V_{max}$  και  $i_{max}$  δεν εκφράζουν τη μέγιστη τάση και το μέγιστο ρεύμα. Ο λόγος της μέγιστης ισχύος που εμφανίζει ένα φωτοβολταϊκό προς το γινόμενο της τάσης ανοιχτού κυκλώματος επί το ρεύμα βραχυκύκλωσης ορίζουν το συντελεστή πλήρωσης (Fill Factor FF):

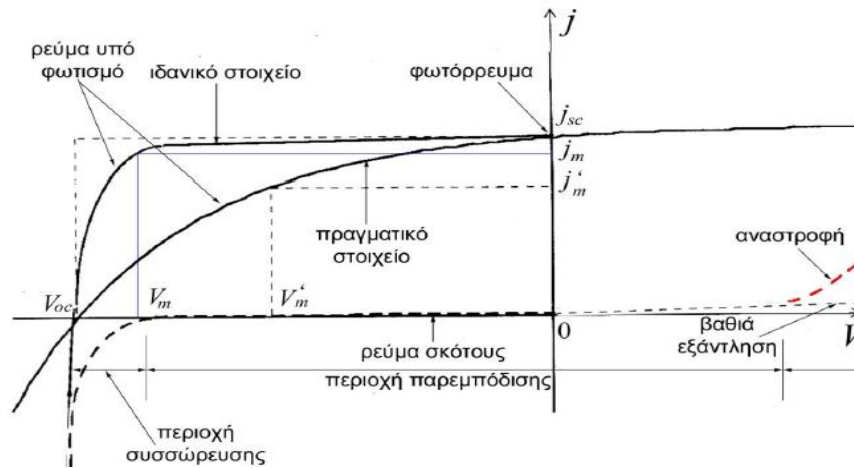
$$FF = \frac{P_{max}}{i_{sc}V_{oc}} = \frac{i_{max}V_{max}}{i_{sc}V_{oc}} \quad (2.4)$$

Ένα ακόμη πολύ σημαντικό μέγεθος που συνδέεται με τη λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων αποτελεί ο συντελεστής φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης ( $\eta$ ). Αυτός

εκφράζει το ποσό της ενέργειας της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που μετατρέπεται σε ηλεκτρική, από το φωτοβολταϊκό και δίνεται από τη Σχέση 2.5).

$$\eta = \frac{P_{max}}{I \cdot A} = FF \cdot \frac{j_{sc} V_{oc}}{I \cdot A} \quad (2.5)$$

όπου  $I$  η ένταση της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας και  $A$  το εμβαδόν της επιφάνειας του ημιαγωγού.



**Σχήμα 2.2:** Χαρακτηριστική φωτοβολταϊκής διάταξης που συνίσταται από ένα ηλεκτρόδιο ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη.[20]

Θα ήταν χρήσιμο σε αυτό το σημείο να αναφερθεί το γεγονός πως σε ένα πραγματικό φωτοβολταϊκό στοιχείο τα ρεύματα και οι τάσεις που παρατηρούνται εμφανίζουν μικρότερες τιμές από τις θεωρητικά υπολογιζόμενες. Ομοίως και οι συντελεστές πλήρωσης και φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης είναι μεγαλύτεροι σε ένα ιδανικό φωτοβολταϊκό από ένα πραγματικό. Αυτό οφείλεται σε εσωτερικές αντιστάσεις που δημιουργούνται εντός της διάταξης και προκύπτουν από φαινόμενα επανασύνδεσης και ατέλειες εντός του ημιαγωγού καθώς και από την ηλεκτρική αντίσταση που εμφανίζει το ηλεκτρολυτικό λουτρό.[4,18,25,32,43,46,47,50]

## 3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

---

### 3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η ηλεκτροχημεία αποτέλεσε έναν ευρέως ανεπτυγμένο κλάδο της χημείας με σταθερές θεωρητικές βάσεις και εφαρμογές στη βιομηχανία, ακόμη και πριν από την ανακάλυψη του τρανζίστορ και την εμφάνιση της βιομηχανίας των ημιαγωγίων διατάξεων. Η ηλεκτροχημική μέθοδος, όμως, δεν αποτέλεσε σημαντικό κομμάτι της βιομηχανίας ανάπτυξης ηλεκτρονικών συστημάτων.

Οι περισσότερες οπτοηλεκτρονικές διατάξεις που συνιστούν εφαρμογές των ημιαγωγίων υλικών, απαιτούν υψηλή καθαρότητα και τέλεια κρυσταλλική τάξη των υλικών αυτών. Συνήθως, μονοκρυσταλλοί ημιαγωγοί μεγάλου όγκου αναπτύσσονται με ενεργειακά κοστοβόρες μεθόδους και κόβονται σε λεπτά δισκία (wafers). Από τα wafers αυτά κατασκευάζονται οι ηλεκτρονικές συσκευές, με την προσθήκη προσμείξεων (δοτών ή αποδεκτών) με μεθόδους διάχυσης. Ορισμένοι ημιαγωγοί πολυκρυσταλλικής ή άμορφης δομής έχουν βρει εφαρμογές σε τεχνολογίες όπως αυτή των φθηνών ηλιακών κυψελίδων, γεγονός που αποτέλεσε εφιαλτήριο για την ανάπτυξη της έρευνας σχετικά με την ηλεκτρολυτική εναπόθεση ημιαγωγίων υλικών.

Οι τεχνικές ηλεκτρολυτικής απόθεσης μπορούν να διακριθούν εύκολα σε δύο βασικές κατηγορίες:

- την απόθεση σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, όπου συνήθως χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα αλάτων. Σπανιότερα μπορεί να χρησιμοποιηθούν και ηλεκτρολύτες οργανικών ενώσεων, και
- την απόθεση σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, όπου χρησιμοποιούνται τήγματα αλάτων των επιθυμητών ουσιών.

Η ευκολότερη και οικονομικότερη σύσταση, λειτουργία και έλεγχος των τεχνικών απόθεσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, έπαιξε καταλυτικό ρόλο στην επικράτηση τους έναντι των τεχνικών υψηλής θερμοκρασίας. Επιπλέον, η μελέτη των φυσικοχημικών φαινομένων που διέπουν την ηλεκτροαπόθεση από υδατικά διαλύματα είναι απλούστερη των αντίστοιχων των τηγμάτων αλάτων, καθιστώντας την πρώτη κατάλληλη για τη βιομηχανία επιμεταλλώσεων και της ανάπτυξης λεπτών υμενίων ημιαγωγών.

Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, αποτελεί η δυνατότητα προσαρμογής της δομής και των ιδιοτήτων των αναπτυσσόμενων υλικών μέσω της μεταβολής παραμέτρων όπως η εφαρμοζόμενη τάση, η χρήση εναλλασσόμενου παλμού, η θερμοκρασία, το pH και η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Αυτή η ιδιότητα προσδίδει στην ηλεκτρολυτική απόθεση σημαντικό πλεονέκτημα έναντι άλλων μεθόδων θερμικής ανάπτυξης. Επιπλέον, η ηλεκτρολυτική μέθοδος παρουσιάζει και πολλά πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων ανάπτυξης υλικών μερικά από τα οποία είναι:

- Οι χαμηλές θερμοκρασίες ανάπτυξης που απέχουν από το σημείο τήξης, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη υλικών με χαμηλή συγκέντρωση σημειακών ατελειών δομής.
- Η δυνατότητα αναχαίτησης φαινομένων που συνδέονται με την προσρόφιση οξυγόνου στο αναπτυσσόμενο πλέγμα, μειώνοντας την πιθανότητα εμφάνισης πορώδους.

- Η επίτευξη υψηλής καθαρότητας κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης λόγω των διαφορών στα δυναμικά απόθεσης μεταξύ των κύριων και δευτερευόντων συστατικών του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, χωρίς να χάνεται η δυνατότητα προσθήκης προσμείξεων στο υλικό.
- Η δυνατότητα εφαρμογής σε ένα ευρύ φάσμα χημικών ενώσεων και στοιχείων.
- Η ευνοϊκή επιταξιακή φύση της για τη δημιουργία ομοιόμορφων επικαλύψεων.[21–23,51]

### 3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Η ηλεκτροαπόθεση ημιαγώγιμων στοιχείων, όπως και κάθε άλλη χημική διαδικασία, διέπεται από τους νόμους της θερμοδυναμικής. Πιο συγκεκριμένα, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται δεν είναι αυθόρμητες θερμοδυναμικά, δηλαδή η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs ( $\Delta G$ ) της αντίδρασης είναι θετική. Για να πραγματοποιηθούν πρέπει να προσδοθεί στο σύστημα κατάλληλο ποσό ενέργειας. Αναλυτικότερα, αν θεωρήσουμε ένα κατιόν  $X^{+n}$  που αναγάγεται σε  $X$  μέσω μίας αντίδρασης αναγωγής και ένα άτομο  $\Psi$  που οξειδώνεται σε  $\Psi^{+n}$  μέσω μίας αντίδρασης οξείδωσης:



οι αντιδράσεις της αναγωγής και της οξείδωσης συνεπάγονται αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs

$$\Delta G_{Red} = \Delta G_{Red}^o + RT \ln\left(\frac{a_X}{a_{X^{+n}}}\right) \quad (3.3)$$

$$\Delta G_{Ox} = \Delta G_{Ox}^o + RT \ln\left(\frac{a_{\Psi^{+n}}}{a_{\Psi}}\right) \quad (3.4)$$

όπου  $R$  είναι η σταθερά των αερίων,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $a_i$  η ενεργότητα του είδους  $i$ . Η τελευταία χρησιμοποιείται αντί για τη συγκέντρωση του εκάστοτε στοιχείου -Σχέση (3.5)- για να ληφθεί υπόψη η δυνατότητα αλληλεπίδρασης των ιόντων στο διάλυμα ή η διαφορά της αντιδραστικότητας ενός ατόμου σε ένα μόριο έναντι της αντιδραστικότητας ενός ατόμου στη στοιχειώδη του κατάσταση, η οποία ισούται με τη μονάδα. Στην περίπτωση ενός διαλύματος, η ενεργότητα των στοιχείων συνδέεται με τη συγκέντρωσή τους εντός του διαλύματος, μέσω του συντελεστή ενεργότητας.

$$a = \gamma[X^{+n}] \quad (3.5)$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι ανάλογη του ηλεκτροχημικού δυναμικού ( $E$ ) με συντελεστή αναλογίας το γινόμενο της σταθεράς του Faraday ( $F$ ) με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση ( $n$ ).

$$\Delta G = -nFE \quad (3.6)$$

Η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από την αντίδραση της οξειδοαναγωγής θα είναι:

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{Ox} - \Delta G_{Red} \quad (3.7)$$

Από τις παραπάνω Σχέσεις προκύπτει ο νόμος του Nernst για την αντίδραση της οξειδοαναγωγής.

$$E = E_o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[X][\Psi^{+n}]}{[X^{+n}][\Psi]} \quad (3.8)$$

όπου  $E_o$  το πρότυπο δυναμικό της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Σύμφωνα με τις αρχές της θερμοδυναμικής, μόλις η τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων ενός ηλεκτρολυτικού κελιού αυξηθεί πάνω από το δυναμικό απόθεσης, το σύστημα παύει να βρίσκεται σε ισορροπία και πρέπει να ληφθεί υπόψη η κινητική των αντιδράσεων που συμβαίνουν. Ενώ είναι δυνατό να προσδιοριστούν κάποιες πτυχές της διαδικασίας απόθεσης, όπως οι διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων που συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια και ο ρυθμός της απόθεσης, κρίνεται χρησιμότερο, σε πρακτικές εφαρμογές, να προσδιοριστούν οι συνθήκες που θα οδηγήσουν σε μια ομαλή απόθεση και ποιος αναμένεται να είναι ο ρυθμός ανάπτυξης υπό αυτές τις συνθήκες. Σε κάθε περίπτωση ο ρυθμός αυτός δεν θα πρέπει να υπερβαίνει μια ορισμένη τιμή για κάθε σύστημα, άνω της οποίας εμφανίζονται φαινόμενα δένδριτικής ανάπτυξης.

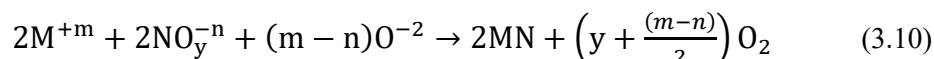
Προκειμένου να προσδιοριστεί ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η ανάπτυξη του στρώματος που αποτίθεται, πρέπει να προσδιοριστεί η μάζα του υλικού που ανάγεται στην κάθοδο ανά μονάδα χρόνου. Σύμφωνα με τον νόμο του Faraday η μάζα του υλικού που αποτίθεται στην κάθοδο είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου που περνά από την διάταξη:

$$m = \frac{M_r Q}{nF} \quad (3.9)$$

όπου  $M_r$  είναι το μοριακό βάρος του υλικού και  $Q$  το φορτίο.[21–23,51–56]

### 3.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Στην περίπτωση που είναι επιθυμητή η απόθεση δυαδικών ενώσεων ημιαγωγού, όπως το GaAs ή το CdSe η προηγούμενη ανάλυση δεν είναι επαρκής. Σε αυτήν την περίπτωση, τα δύο υλικά θα πρέπει να αποτίθενται ταυτόχρονα στην επιφάνεια της καθόδου. Ένα από τα δύο χημικά είδη, συνήθως το μη μεταλλικό (π.χ. As ή Se), βρίσκεται εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού υπό τη μορφή κατιόντος, καθώς θα πρέπει να πραγματοποιείται αναγωγή του στην καθοδική επιφάνεια. Συνήθως, αυτό επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας μια αρχική ένωση που περιλαμβάνει το επιθυμητό μη μεταλλικό στοιχείο ως μέρος ενός ιοντικού είδους που περιέχει οξυγόνο (π.χ.  $As_2O_5$  ή  $SeO$ ). Γενικά, οι αντιδράσεις που συμμετέχουν σε μια τέτοια απόθεση θα ήταν:

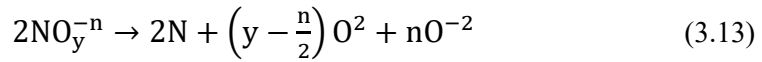
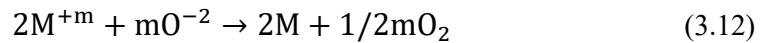


Το ηλεκτροχημικό δυναμικό θα ισούται με

$$E = E_o - \frac{RT}{(2y+m-n)F} \ln \frac{1}{[M^{+m}]^2 [NO_y^{-n}]^2 [O^{-2}]^{(m-n)}} \quad (3.11)$$

όπου  $E_o$  το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης. Από πρακτικής άποψης, είναι σημαντικό να εξασφαλισθεί η ταυτόχρονη αναγωγή των δύο στοιχείων στην κάθοδο. Ως αποτέλεσμα, θα

πρέπει τα ηλεκτροχημικά δυναμικά των δύο αντιδράσεων να είναι ίσα. Οι δύο αναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα:



με τα αντίστοιχα ηλεκτροχημικά δυναμικά να είναι:

$$E^M = E_o^M - \frac{RT}{2mF} \ln \frac{1}{[M^{+m}]^2 [O^{-2}]^m} \quad (3.14)$$

$$E^N = E_o^N - \frac{RT}{2[2y-n]F} \ln \frac{[O^{-2}]^n}{[NO_y^{-n}]^2} \quad (3.15)$$

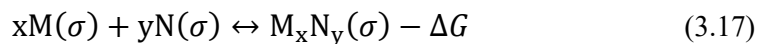
όπου  $E_o^M$  και  $E_o^N$  είναι τα πρότυπα χημικά δυναμικά τις δύο αντιδράσεις αναγωγής. Επειδή η επιθυμητή συνθήκη για την συναπόθεση είναι  $E^M = E^N$ , οι Σχέσεις (3.14) και (3.15) μπορούν να συνδυαστούν για να παράγουν μια έκφραση για τον προσδιορισμό του πρότυπου δυναμικού στην περίπτωση της συναπόθεσης των δύο στοιχείων.

$$E_o^N - E_o^M = \frac{RT}{2F} \left[ \frac{1}{m} \ln \left[ \frac{1}{[M^{+m}]^2 [O^{-2}]^m} \right] - \frac{1}{2y-n} \ln \left[ \frac{[O^{-2}]^n}{[NO_y^{-n}]^2} \right] \right] \quad (3.16)$$

### 3.3.1 Θεώρηση Kröger

Μία πιο λεπτομερής περιγραφή της ηλεκτρολυτικής απόθεσης δυαδικών ενώσεων, δίνεται από τη θεώρηση του Kröger, η οποία δημοσιεύτηκε το 1978. Η θεώρηση αυτή, προϋποθέτει την ισότητα μεταξύ των ρυθμών αποθέσεως των δύο στοιχείων ενώ ταυτόχρονα αγνοείται το φαινόμενο της αναγωγής του υδρογόνου. Ακόμη, για την καλύτερη κατανόηση του μοντέλου αυτού, θα πρέπει να οριστεί η έννοια του οιονεί παραμένουτος δυναμικού ( $QPR$ ), το οποίο ορίζεται ως το δυναμικό που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια της ηλεκτρολυτικής διάταξης όταν η ενεργότητες των χημικών στοιχείων του ηλεκτρολύτη γίνονται ίσες στην περιοχή της διεπιφάνειας και στον όγκο του. Αποτελεί συνάρτηση των χημικών δυναμικών που ορίζονται στις Σχέσεις (3,14) και (3.15) και εξαρτάται από τις ενεργότητες των ιόντων του ηλεκτρολύτη στην περιοχή πλησίον της διεπιφάνειας, τις αλληλεπιδράσεις των αποτιθέμενων στοιχείων, αλλά και το ρεύμα απόθεσης.

Για την επίτευξη της συναπόθεσης των δύο στοιχείων στην κάθοδο, απαιτείται η εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού ίσου με το άθροισμα του QPR και του δυναμικού πόλωσης της επαφής. Εάν θεωρηθεί ότι η μόνη αντίδραση που πραγματοποιείται στην κάθοδο είναι αυτή της αναγωγής της δυαδικής ένωσης:



η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης θα ισούται με

$$K = \frac{\alpha_{M,N}}{\alpha_M^x \alpha_N^y} \quad (3.18)$$

Οι ενεργότητες των M και N στην μη ιοντική μορφή τους ισούνται με τη μονάδα. Συνεπώς αντικαθιστώντας τη Σχέση (3.18) στην (3.3) με  $\alpha_M^x \alpha_N^y = 1$  προκύπτει ότι:

$$\alpha_M^x \alpha_N^y = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = 1 \quad (3.19)$$

Σύμφωνα με το πρότυπο του Kröger, για τη συναπόθεση δύο στοιχείων M και N το ρεύμα ανταλλαγής στην καθοδική επιφάνεια και συνεπώς και ο ρυθμός απόθεσης των δύο στοιχείων καθορίζεται από τις ενεργότητες  $\alpha_M^{+m}$  και  $\alpha_N^{+n}$  και τη μεταξύ τους διαφορά.

Αν στο απόθεμα παρουσιάζεται η δυαδική ένωση  $M_xN_y$  και το στοιχείο M, το οποίο μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι ευγενέστερο του N, τότε επιβάλλεται από την συνθήκη του Kröger ότι το δυναμικό απόθεσης θα καθορίζεται από το χημικό δυναμικό του στοιχείου M. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά τα παραπάνω, η ενεργότητα του στην ιοντική του μορφή  $\alpha_M^{+m}$  θα είναι κατά πολύ μεγαλύτερη της αντίστοιχης των ιόντων του στοιχείου N πλησίον της διεπαφής.

Αντίστοιχα αν το απόθεμα συνίσταται από την δυαδική ένωση  $M_xN_y$  και το στοιχείο N τότε ορίζονται δύο περιπτώσεις σύμφωνα με τις οποίες καθορίζεται το δυναμικό της απόθεσης, ανάλογα με τα πρότυπα δυναμικά της αναγωγής των δύο στοιχείων:

- Για  $\left| \frac{\Delta G}{xmF} \right| < E_M^o - E_N^o$ , το κριτήριο του Kröger επιβάλλει ότι η ενεργότητα των ιόντων  $M^{+m}$  υπερβαίνει κατά πολύ αυτή των ιόντων  $N^{+n}$  και μπορεί να θεωρηθεί αμετάβλητη σε σχέση με τον υπόλοιπο όγκο του ηλεκτρολύτη. Σε αυτήν την περίπτωση το δυναμικό απόθεσης καθορίζεται από το χημικό δυναμικό της αντίδρασης αναγωγής του ευγενέστερου στοιχείου M. Για εξωτερικά εφαρμοζόμενα δυναμικά, θετικότερα από το  $E_M$  πραγματοποιείται η αναγωγή των ιόντων  $N^{+n}$  στην κάθοδο. Ένα ποσοστό ιόντων  $M^{+m}$  μπορεί να συμπαρασυρθεί και να αποτεθεί στην κάθοδο οδηγώντας στον σχηματισμό της δυαδικής ένωσης. Όταν η πυκνότητα των ιόντων του στοιχείου N γίνει αμελητέα πλησίον της καθοδικής επιφάνειας, παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται αναγωγή των ιόντων  $M^{+m}$  στην κάθοδο.

- Για  $\left| \frac{\Delta G}{xmF} \right| > E_M^o - E_N^o$ , ομοίως με προηγουμένως, η ύπαρξη ρεύματος απόθεσης προϋποθέτει ότι η ενεργότητα των ιόντων  $N^{+n}$  υπερβαίνει κατά πολύ αυτή των ιόντων του στοιχείου M. Από τη Σχέση (3.5) προκύπτει ότι η συγκέντρωση των  $N^{+n}$  είναι πολύ μεγάλη εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού και το δυναμικό απόθεσης καθορίζεται από το χημικό δυναμικό  $E_N$ . Όταν στην ηλεκτρολυτική διάταξη ασκείται εξωτερικό δυναμικό μεγαλύτερο του  $E_N$  πραγματοποιείται η αναγωγή των ιόντων  $N^{+n}$  στην κάθοδο. Ένα ποσοστό ιόντων  $M^{+m}$  μπορεί και πάλι να συμπαρασυρθεί και να αποτεθεί στην κάθοδο οδηγώντας στο σχηματισμό της δυαδικής ένωσης.

Το ακριβές χημικό δυναμικό που αντιστοιχεί σε μια ηλεκτρολυτική απόθεση ενός ή περισσότερων στοιχείων, απαιτεί τη γνώση όλων των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Συχνά, ένα ηλεκτρολυτικό κελί αποτελεί ένα πολυπαραγοντικό πρόβλημα καθώς εξαρτάται από πληθώρα συνθηκών και ο ακριβής υπολογισμός των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στο εσωτερικό του, όπως και οι ενέργειες που συνδέονται με αυτές, είναι αδύνατος. Η λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η χρήση της μεθόδου της κυκλικής βολταμμετρίας.

Κατά την τεχνική αυτή, η τάση διαμέσου ενός ηλεκτροχημικού κελιού αυξάνεται με αργό ρυθμό και μετράται το ρεύμα που το διαρρέει. Τυπικά, η καμπύλη του ρεύματος παρουσιάζει μια μεταβατική περιοχή ή οποία αντιστοιχεί σε δυναμικά που πραγματοποιείται η συναπόθεση των δύο στοιχείων M και N και ο σχηματισμός της δυαδικής ένωσης  $M_xN_y$ . Στην περιοχή αυτή, η καμπύλη του ρεύματος γίνεται παράλληλη σχεδόν με τον άξονα των τάσεων, εμφανίζοντας πολύ μικρή κλίση. Εκατέρωθεν της περιοχής αυτής, που ονομάζεται και «παράθυρο» συναπόθεσης, το δυναμικό απόθεσης εξαρτάται είτε από το στοιχείο M ή N και παρατηρείται η αναγωγή κυρίως του ενός από τα δύο στοιχεία.[22,23,52–59]



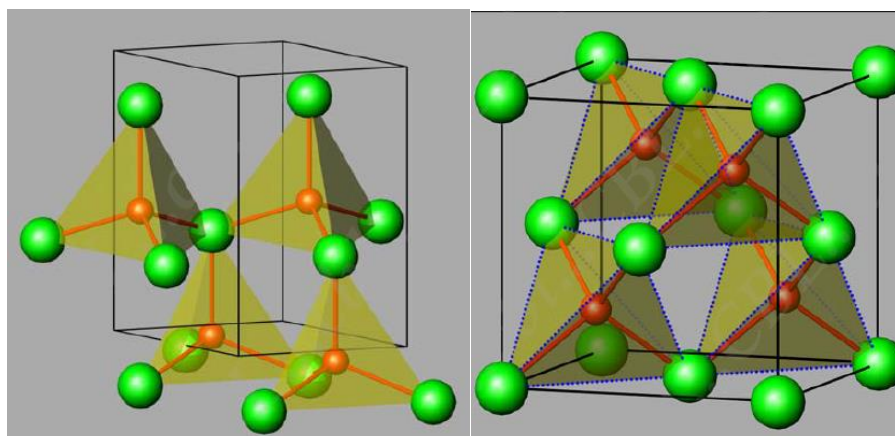
### 3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ

Ο όρος "χαλκογενές" αναφέρεται σε όλα τα στοιχεία της ομάδας 16 στον περιοδικό πίνακα, και οι ενώσεις που περιλαμβάνουν τουλάχιστον ένα χαλκογενές ονομάζονται "χαλκογενή". Ο όρος "χαλκογενής" συχνά συνδέεται με ενώσεις που περιέχουν μεγάλες ποσότητες θείου (S), σεληνίου (Se) και τελλουρίου (Te), καθώς τα τελευταία χρόνια, η μελέτη τους βρίσκει άνθιση εξαιτίας των εν δυνάμει εφαρμογών τους σε φωτοβολταϊκά συστήματα. Μεταλλικές ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των χαλκογενών, όπως το CIGS και το CZTS, έχουν εκτενώς μελετηθεί ως υποψήφια υλικά για την κατασκευή φωτοευαίσθητων μεμβρανών σε φωτοβολταϊκές διατάξεις. Χαρακτηριστικά όπως η υψηλή απορροφητικότητα ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) και το άμεσο ενεργειακό χάσμα κοντά στα 1.5 eV, καθιστούν αυτά τα υλικά ιδανικά για τη χρήση τους σε εφαρμογές που αδράζουν την ηλιακή ενέργεια.

Η δημιουργία λεπτών επιστρώσεων χαλκογενών με χρήση της μεθόδου της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, εμφανίζει σημαντικά προτερήματα έναντι άλλων μεθόδων. Το μικρό οικονομικό κόστος, η δυνατότητα εφαρμογής της σε αντικείμενα μεγάλου και μικρού μεγέθους με ποικίλα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, όπως και η δυνατότητα προσαρμογής των ιδιοτήτων των αποθέσεων είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά της ηλεκτρολυτικής μεθόδου που την καταστούν προτιμητέα για βιομηχανικές εφαρμογές.

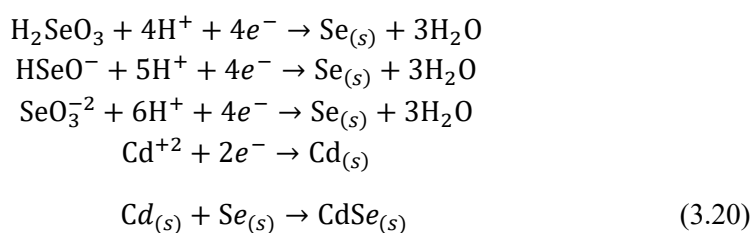
Η ηλεκτρολυτική μέθοδος για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων σεληνιούχου καδμίου CdSe, έχει αποτελέσει συχνά αντικείμενο έρευνας της επιστημονικής κοινότητας εξαιτίας των πλεονεκτικών φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του. Το CdSe χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες εφαρμογές, όπως τρανζίστορ, αισθητήρες και φωτοανιχνευτές.

Το κάδμιο Cd ανήκει στην ομάδα 12 του περιοδικού πίνακα και χαρακτηρίζεται από ατομικό αριθμό 48. Η ηλεκτρονιακή του δομή είναι  $(\text{Kr})4d^{10}5s^2$ , γεγονός που του προσδίδει μεταλλική συμπεριφορά. Το Se ανήκει στην 16<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα και ανήκει στην ομάδα των χαλκογενών, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Αποτελεί αμέταλλο στοιχείο και η ηλεκτρονιακή του δομή είναι  $(\text{Ar})3d^{10}4s^24p^4$ . Η δυαδική ένωση του σεληνιούχου καδμίου CdSe εμφανίζει δύο αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές. Η πρώτη είναι εξαγωνική και αντιστοιχεί στη δομή του βουρτσίτη. Αποτελεί τη θερμοδυναμικά σταθερότερη δομή και χαρακτηρίζεται από σταθερά πλέγματος  $a = 4.29 \text{ \AA}$ . Η δεύτερη είναι κυβική και αντιστοιχεί σε δομή σφαλερίτη, χαρακτηρίζεται από σταθερά πλέγματος  $a = 6.04 \text{ \AA}$  και είναι θερμοδυναμικά μετασταθής. Το σεληνιούχο κάδμιο, στη σταθερότερη μορφή του, χαρακτηρίζεται από πυκνότητα  $5.81 \text{ g/cm}^3$  και εμφανίζει ενεργειακό διάκενο στο ορατό φάσμα ( $E_g \cong 1.7 \text{ eV}$ ).

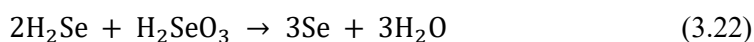


Σχήμα 16: Εξαγωνική δομή σφαλερίτη (δεξιά) και κυβική δομή βουρτσίτη (αριστερά).[60]

Η ηλεκτρολυτική απόθεση του σεληνιούχου καδμίου πραγματοποιείται συνήθως από όξινα υδατικά διαλύματα τα οποία περιέχουν ή ευνοούν τη δημιουργία σεληνιακού οξέος ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ). Η χρήση τέτοιων διαλυμάτων εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1968 από τους Patsauskas & Yanitskii. Το 1976 οι Hodes *et al.* μέσω της θερμικής κατεργασίας υμενίων που παρήχθησαν με παρόμοια μέθοδο, κατάφεραν να απομακρύνουν το στοιχειώδες Se με αποτέλεσμα τα λεπτά υμένια να παρουσιάσουν εξαιρετική αντοχή στην διάβρωση εντός του φωτοηλεκτρικού κελιού, εμφανίζοντας παράλληλα υψηλές φωτοβολταϊκές αποδόσεις. Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης σεληνιούχου καδμίου CdSe από τα προαναφερθέντα λουτρά, εμφανίζονται φαινόμενα που ευνοούν την αναγωγή στοιχειώδους Se και ως αποτέλεσμα τη δημιουργία επικαλύψεων με χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και μικρή φωτοβολταϊκή απόδοση. Πιο συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση CdSe από όξινα λουτρά είναι:



Όμως εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού μπορεί να πραγματοποιούνται και οι ανταγωνιστικές αντιδράσεις που δίνονται στις σχέσεις:



Για την παρεμπόδιση ανάπτυξης τέτοιων φαινομένων, έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες για την εύρεση κατάλληλων προσθέτων όπως το EDTA και το NTA. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η χρήση της ηλεκτρολυτικής μεθόδου έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ημιαγωγικών επικαλύψεων που εμφανίζουν χαρακτήρα τύπου *n*. [52,59,61–76]

## 4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΑΛΜΙΚΩΝ ΡΕΥΜΑΤΩΝ

---

### 4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής απόθεσης με τη χρήση παλμικού ρεύματος (Pulse Electrodeposition - PED) βασίζεται στην γρήγορη εναλλαγή μεταξύ δύο διαφορετικών τιμών δυναμικού ή ρεύματος. Ως αποτέλεσμα δημιουργείται μια σειρά παλμών ίσης κλίσης, διάρκειας και πολικότητας, οι οποίοι παρεμβάλλονται από διαστήματα κατά τα οποία δεν υπάρχει ροή ρεύματος. Κάθε παλμός αποτελείται από μία περίοδο κατά την οποία η διάταξη διαρρέεται από ρεύμα ( $T_{on}$ ) και μια περίοδο ( $T_{off}$ ) κατά την οποία εφαρμόζεται μηδενικό ρεύμα. Η χρήση παλμικών ρευμάτων στην ηλεκτροαπόθεση δίνει τη δυνατότητα της αυστηρότερου ελέγχου των ιδιοτήτων του αποτιθέμενου υμενίου, μεταβάλλοντας τη δομή του σε ατομική κλίμακα και το πάχος του. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με κατάλληλη μεταβολή της κλίσης και του εύρους των εκάστοτε παλμών. Η διαδικασία της πυρηνογένεσης ευνοείται σημαντικά με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πολυκρυσταλλικά αποθέματα με μεγάλο αριθμό κόκκων ανά μονάδα επιφάνειας και βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτές που επιτυγχάνονται με τη χρήση γαλβανοστατικών (σταθερό ρεύμα) ή ποτενσιοστατικών (σταθερή τάση) συνθηκών. Οι σύγχρονες ηλεκτρονικές διατάξεις προσφέρουν τη δυνατότητα εφαρμογής ενός μεγάλου εύρους κυματομορφών. Αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- τους μονοπολικούς παλμούς, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από ίδια πολικότητα και
- τους διπολικούς παλμούς, που η πολικότητα της τάσης εναλλάσσεται από αρνητική σε θετική οδηγώντας στην εναλλαγή των ρευμάτων από ανοδικά σε καθοδικά.

Η πληθώρα των παλμών που μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί είναι μεγάλη, όμως η αύξηση της πολυπλοκότητας της εφαρμοζόμενης τάσης επιφέρει την αύξηση του αριθμού των μεταβλητών που την περιγράφουν. Ως αποτέλεσμα, έχει επικρατήσει η χρήση τριών μορφών της καμπύλης της τάσης:

- Η πρώτη συνιστά τη χρήση σταθερής τάσης (Direct Current, DC) για την απόθεση μετάλλων ή ημιαγωγών. Η μέθοδος αυτή βρίσκει πληθώρα εφαρμογών στη βιομηχανία επιμεταλλώσεων και αποκαλείται ποτενσιοστατική.
- Η δεύτερη αποτελεί την άσκηση παλμικής τάσης σταθερής πολικότητας. Σε αυτή, κατά την διάρκεια της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, η διάταξη διαρρέεται από παλμικό ρεύμα (Pulse Current ή PC) διατηρούμενης φοράς.
- Η τρίτη μέθοδος συνιστά την εφαρμογή παλμικής τάσης εναλλασσόμενης πολικότητας (Pulse Reversed Current, PRC). Κατά τη μέθοδο αυτή, η ηλεκτρολυτική διάταξη διαρρέεται από ρεύμα μεταβαλλόμενης φοράς και απαιτείται η δημιουργία ενός αρχικού στρώματος του αποτιθέμενου υλικού με την τεχνική flash plating για την αποφυγή φαινομένων διάβρωσης του υποστρώματος.[15,69–71]

### 4.2 ΒΑΣΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ ΤΩΝ ΠΑΛΜΙΚΩΝ ΡΕΥΜΑΤΩΝ

Για την περιγραφή ενός ηλεκτρικού σήματος σταθερής τάσης (DC) απαιτείται η γνώση μόνο μίας μεταβλητής η οποία είναι η τιμή της τάσης αυτής. Η περιγραφή όμως ενός παλμικού

ηλεκτρικού σήματος (PC) απαιτεί τον ορισμό και την γνώση περισσότερων παραμέτρων. Για ένα τέτοιο σήμα, θα πρέπει αρχικά να προσδιοριστεί αν είναι περιοδικό και, αν ναι, να είναι γνωστή η περίοδος ή η συχνότητα του. Στην περίπτωση των τετραγωνικών παλμών, που αποτελούν αντικείμενο ενδιαφέροντος της παρούσας εργασίας, η τάση λαμβάνει μία μέγιστη τιμή για χρόνο  $T_{on}$  (χρόνος απόθεσης) και μηδενίζεται για χρόνο  $T_{off}$  (χρόνος διακοπής). Η περίοδος του παλμού ( $T$ ) ορίζεται ως το άθροισμα του χρόνου απόθεσης και του χρόνου διακοπής. Εξ ορισμού, η συχνότητα ( $f$ ) του παλμού αποτελεί το ανάστροφο της περιόδου.

$$T = \frac{1}{f} = T_{on} + T_{off} \quad (4.1)$$

Ένα ακόμη πολύ σημαντικό μέγεθος για τη μελέτη των παλμικών ρευμάτων αποτελεί ο χρόνος εργασίας (duty cycle) ο οποίος αποτελεί τον λόγο του χρόνου απόθεσης προς την περίοδο του παλμού.

$$duty\ cycle\% = \frac{T_{on}}{T} = \frac{T_{on}}{T_{on}+T_{off}} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Επιπλέον, θα πρέπει να είναι γνωστή και η τιμή της στιγμιαίας πυκνότητας ρεύματος  $i_p(t)$ , όπως και η μέση τιμή της η οποία δίνεται από τη Σχέση:

$$i_m = i_p \cdot \frac{T_{on}}{T_{on}+T_{off}} \quad (4.3)$$

Στη περίπτωση των ηλεκτρολυτικών αποθέσεων η κατάλληλη επιλογή των παραπάνω παραμέτρων του ρεύματος μπορεί να συντελέσει στην προσαρμογή των ιδιοτήτων των αποτιθέμενων υλικών καθώς η δομή και η μορφολογία τους εξαρτάται ισχυρά από αυτές. Θα πρέπει όμως σε κάθε περίπτωση κατά την επιλογή τους να λαμβάνονται υπόψη τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και φορτίου που λαμβάνουν χώρα εντός της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.[16,24,77,79–84]

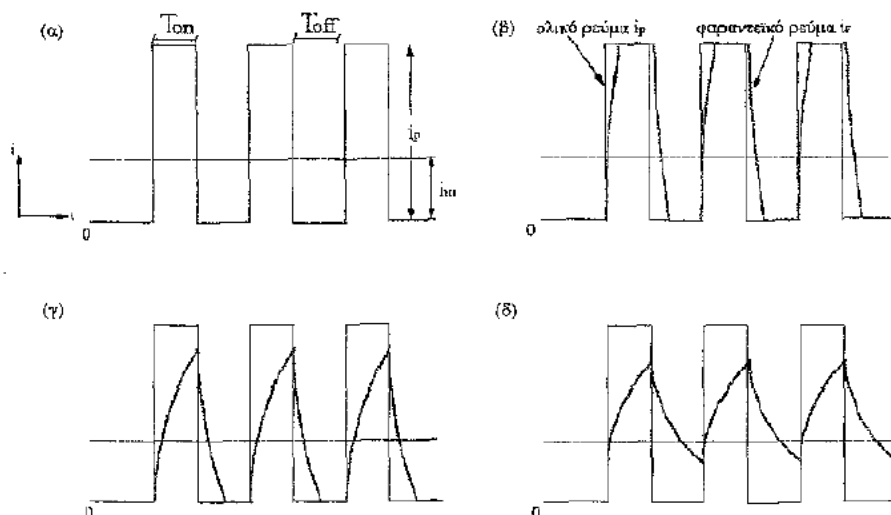
### 4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΦΟΡΤΙΩΝ ΧΩΡΟΥ

Η επαφή ενός ηλεκτρολύτη με ένα ηλεκτρόδιο ημιαγωγού έχει περιγραφεί αναλυτικά στην Ενότητα 1.7 και χαρακτηρίζεται από τη μεταβολή της κατανομής των φορτίων του ηλεκτρολύτη πλησίον της διεπιφάνειας. Η κατανομή των φορτίων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του συστήματος διπλοστιβάδων του Stern, η οποία αποτελείται από τη διπλοστιβάδα Helmholtz και τη διπλοστιβάδα των Gouy-Charman.

Εάν εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στο σύστημα διπλοστιβάδων του Stern, για ένα μικρό χρονικό διάστημα, αυτές συμπεριφέρονται ως πυκνωτές με μεγάλη χωρητικότητα. Όταν η διάταξη φορτιστεί πλήρως, μετά το πέρας του χρόνου φόρτισης  $t_c$  και με την προϋπόθεση ότι το δυναμικό που εφαρμόζεται είναι αρκετά υψηλό, η επαφή ξεκινά να διαρρέεται από ρεύμα το οποίο οφείλεται στην αναγωγή των ιόντων επάνω στην καθοδική επιφάνεια. Εάν το εξωτερικά εφαρμοζόμενο δυναμικό πάψει να υφίσταται, το ρεύμα μηδενίζεται και η επαφή αποφορτίζεται. Ο χρόνος που διαμεσολαβεί μεταξύ της πλήρους εκφόρτισης της επαφής και του μηδενισμού της εξωτερικής τάσης ονομάζεται χρόνος εκφόρτισης  $t_d$ . Εάν το ρεύμα ή η τάση που εφαρμόζεται στα στοιχεία της διάταξης είναι παλμικής μορφής, η προαναφερθείσα συμπεριφορά επαναλαμβάνεται για κάθε παλμό.

Το ρεύμα που διαρρέει την διάταξη κατά τα προηγούμενα, αποτελείται από δύο συνιστώσες. Η πρώτη αφορά στην ενέργεια που δαπανάται από την πηγή για τη φόρτιση της διπλοστιβάδας Stern και ονομάζεται χωρητικό ρεύμα  $i_c$ . Η δεύτερη συνιστώσα του ρεύματος ( $i_F$ ) είναι υπαίτια για την απόθεση του υλικού στην καθοδική επιφάνεια. Καθορίζεται από τις αντιδράσεις αναγωγής στην κάθοδο και συνδέεται με την αποτιθέμενη μάζα μέσω του νόμου του Faraday. Καθίσταται κατανοητό συνεπώς, πως η μορφή του ρεύματος που διαρρέει την ηλεκτρολυτική επαφή έχει την μορφή του ρεύματος ενός κυκλώματος που περιέχει έναν πυκνωτή. Στην περίπτωση εφαρμογής εξωτερικής τάσης με τη μορφή τετραγωνικού παλμού, η καμπύλη του ρεύματος παίρνει τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Σε κάθε περίπτωση, θα πρέπει ο χρόνος απόθεσης  $T_{on}$  και ο χρόνος διακοπής  $T_{off}$  του παλμού να επιλέγονται κατάλληλα, σύμφωνα με το χρόνο απόκρισης του συστήματος ( $t_c$  και  $t_d$ ).

Θα πρέπει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι η εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση πρέπει να παίρνει τιμές μεγαλύτερες από το δυναμικό απόθεσης όπως αυτό ορίζεται από την εξίσωση του Nernst για την προκειμένη αντίδραση. Η προϋπόθεση αυτή έγκειται στην ανάγκη πλήρους φόρτισης του συστήματος διπλοστιβάδων του Stern και τη δημιουργία ρεύματος  $i_F$  που ισούται με το ρεύμα απόθεσης  $j_p$  για κάθε ηλεκτρολυτική διάταξη.[24,78–86]



**Σχήμα 4.1:** Γραφική παράσταση της πυκνότητας ρεύματος συγκριτικά με την εφαρμοζόμενη τάση για τετραγωνικό παλμό. (α) Στην περίπτωση που ο χρόνος απόκρισης του συστήματος είναι πολύ μικρότερος της περιόδου ( $t_c \ll T_{on}$  &  $t_d \ll T_{off}$ ). (β) Ο χρόνος απόκρισης του συστήματος είναι μικρότερος της περιόδου, αλλά συγκρίσιμος με αυτή ( $t_c < T$  &  $t_d < T$ ). (γ) Ο χρόνος απόκρισης του συστήματος είναι μεγαλύτερος της περιόδου, αλλά συγκρίσιμος με αυτή ( $t_c > T$  &  $t_d > T$ ). Ο χρόνος απόκρισης του συστήματος είναι κατά πολύ μεγαλύτερος της περιόδου ( $t_c \gg T$  &  $t_d \gg T$ ).[84]

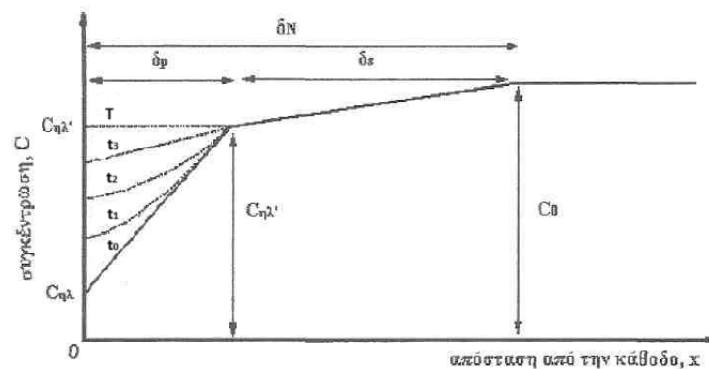
#### 4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΑΛΜΙΚΩΝ ΡΕΥΜΑΤΩΝ ΣΤΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ

Τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας παίζουν καθοριστικό ρόλο στο ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται η απόθεση, επηρεάζοντας τη μορφολογία και τις ιδιότητες των αποθέσεων. Οι προτιμητέοι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί και γενικά η ατομική δομή των υλικών που αναπτύσσονται με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, καθορίζονται από το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού και την πυκνότητα ρεύματος που το διαρρέει ( $i$ ). Η τιμή του

εί εξαρτάται από τις παραμέτρους των παλμών και κυρίως το χρόνο απόθεσης  $T_{on}$ , η αύξηση του οποίου επιφέρει μείωση της πυκνότητας ρεύματος.

Η ακριβής περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς μάζας κατά την επιβολή παλμικών μορφών τάσεων και ρευμάτων σταθερής πολικότητας μπορεί να γίνει με το πρότυπο των Ibl *et al.* [87]. Πιο συγκεκριμένα, η επιβολή της παλμικής τάσης σε μία επαφή ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου έχει ως αποτέλεσμα τη γραμμική μεταβολή της συγκέντρωσης των προς απόθεση ιόντων πλησίον της διεπιφάνειας. Τα τελευταία σχηματίζουν μια στοιβάδα διάχυσης μεταβαλλόμενου πάχους κατά μήκος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου η οποία καταλήγει σε μια στοιβάδα διάχυσης φορτίων σταθερού εύρους στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη.

Κατά τη διάρκεια που ασκείται εξωτερική τάση στη διάταξη και λαμβάνει χώρα η απόθεση ( $T_{on}$ ) η περιοχή φορτίων χώρου πλησίον της διεπιφάνειας συστέλλεται και αντίστοιχα κατά τη διάρκεια που ο ηλεκτρολύτης διαρρέεται από μηδενικό ρεύμα, το πάχος της αντίστοιχης στιβάδας διάχυσης φορτίων διαστέλλεται εξαιτίας της μεταβολής της πυκνότητας των φορτισμένων ιόντων στο εσωτερικό της. Στο εσωτερικό του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και σε μεγαλύτερη απόσταση από τη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου, παρατηρείται μια περιοχή διάχυσης φορτίων χώρου. Αυτή, μετά την πάροδο ορισμένου χρόνου (και αριθμού παλμών) επέρχεται σε κατάσταση ισορροπίας. Η περιοχή αυτή διάχυσης φορτίου αντιστοιχεί στη στιβάδα φορτίου χώρου που δημιουργείται στη διεπιφάνεια υπό την επιβολή σταθερής εξωτερικής τάσης και χαρακτηρίζεται από σταθερή συγκέντρωση ιόντων. Η μορφή της εξαρτάται ισχυρά από τις υδροδυναμικές συνθήκες που διέπουν την εκάστοτε διάταξη.



**Σχήμα 4.2:** Διαμόρφωση φορτίων χώρου στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη ημιαγωγού σύμφωνα με το μοντέλο των Ibl *et al.* για παλλόμενα σήματα. Η μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων αυξάνεται πλησίον της διεπιφάνειας όσο ο χρόνος διακοπής μικραίνει. Στο σχήμα παρουσιάζεται η μεταβολή αυτή για  $T_{off} = t_0, T_{off} = t_1, T_{off} = t_2, T_{off} = t_3, T_{off} = T$ , όπου  $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < T$ . [84]

Σύμφωνα με το πρότυπο των Ibl *et al.* η μέση τιμή της πυκνότητας του ρεύματος που διαρρέει την διάταξη ( $i_m$ ) είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης των ιόντων στην περιοχή διάχυσης φορτίων που βρίσκεται σε ισορροπία. Η μεταβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος που καθορίζει το ρυθμό απόθεσης ( $i_p$ ) καθορίζεται από τη συγκέντρωση των ιόντων στο εσωτερικό της παλλόμενης στοιβάδας διάχυσης φορτίων. Το πάχος της παλλόμενης στοιβάδας δίνεται

από τη Σχέση:

$$\delta_p = 2 \sqrt{\frac{DT_{on}}{\pi}} \quad (4.4)$$

όπου  $D$  ο συντελεστής διάχυσης των φορτίων. Για μικρούς χρόνους απόθεσης  $T_{on}$  και τιμές του συντελεστή διάχυσης της τάξης του  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , το πάχος της στοιβάδας διάχυσης είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο για συνθήκες συνεχούς τάσης, με αποτέλεσμα να παρατηρείται η εμφάνιση πολύ υψηλής πυκνότητας ρεύματος απόθεσης στιγμιαία. [80,84–89]

## 5 ΤΕΛΕΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

---

### 5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα (Carbon Quantum Dots, CQDs) ή απλά τελείες άνθρακα (Carbon Dots, CDs) ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά το 2004 από τους Xu *et al.* κατά το διαχωρισμό νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (single-walled carbon nanotubes SWCNTs) [90]. Αποτελούνται από συμπλέγματα ατόμων άνθρακα των οποίων η διάμετρος δεν ξεπερνά συνήθως τα 100 Å. Χαρακτηρίζονται από μικρής εμβέλειας κρυσταλλική τάξη, γεγονός που καθιστά τις τελείες άνθρακα ως άμορφες δομές. Εμφανίζουν ιδιαίτερη ηλεκτρονιακή δομή εξαιτίας του  $sp^2$  υβριδισμού που τις καθιστά υδατοδιαλυτές και τους προσδίδει μοναδικές οπτικές ιδιότητες. Τα χαρακτηριστικά τους αυτά έχουν αποτελέσει εφαλτήριο για την έρευνα επάνω σε νέα υβριδικά υλικά για φωτοβολταϊκές και φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

Οι τελείες άνθρακα αποτελούν δομές μηδενικής διάστασης, των οποίων η πυκνότητα καταστάσεων και η κατανομή των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τις αρχές της κβαντομηχανικής. Το μέγεθος τους επηρεάζει σημαντικά τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που εμφανίζουν καθώς μεταβάλλει την ηλεκτρονιακή δόμηση και συνεπώς το ενεργειακό τους διάκενο, προσφέροντας τη δυνατότητα της προσαρμογής των ιδιοτήτων αυτών ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή.

Οι τελείες άνθρακα υπερτερούν έναντι των συμβατικών κβαντικών τελειών καθώς προσφέρουν τη δυνατότητα εύκολης και οικονομικής κατασκευής από πληθώρα χημικών μεθόδων σε συνδυασμό με οικολογική σύνθεση από βιολογικά υλικά. Η σύνθεση τους μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω top-down και bottom-up τεχνικών μερικές από τις οποίες είναι η ηλεκτροχημική οξείδωση [91,92], η χημική οξείδωση [93], οι μέθοδοι σύνθεσης μέσω υπερήχων [94], η υδροθερμική σύνθεση [95–99] και η πυρόλυση [100].

Για τη σύνθεση των CDs μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες ουσίες που περιέχουν άνθρακα, μεταξύ των οποίων και πολλά φυσικά αντιδρώντα όπως φρούτα, φυτά και τρόφιμα. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι διάφοροι χυμοί (πορτοκαλιού [101], μπανάνας [102], μήλου [103,104], ντομάτας [105], παπάγιας [106]), το λάχανο [107], τα φύλλα δενδρόλιβανου [108], το γάλα [109], το μέλι [110] και ο καφές [111]. Ως αποτέλεσμα η σύνθεση των τελειών άνθρακα αποτελεί μια οικολογική διαδικασία με μικρά ή μηδενικά ποσά τοξικών αποβλήτων.

Οι προαναφερθείσες ιδιότητες των CQDs έχουν οδηγήσει στην επικράτηση τους έναντι συμβατικών ημιαγωγικών διατάξεων. Από την ανακάλυψη τους μέχρι σήμερα έχει διεξαχθεί πληθώρα ερευνών που αφορούν τη βελτιστοποίηση των οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων συμβατικών ημιαγωγικών διατάξεων με την προσθήκη κβαντικών τελειών, που έχουν αποδώσει ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Μερικά παραδείγματα εφαρμογών τέτοιων υβριδικών ημιαγωγών αποτελούν η διάσπαση του νερού για τη δημιουργία καύσιμου υδρογόνου [36–38], η αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα [112] και η απομάκρυνση τοξικών ουσιών όπως του τετρασθενούς χρωμίου Cr(VI) ή άλλων ρυπογόνων ουσιών από το νερό [34,113,114].

Εν κατακλείδι, η μελέτη των τελειών άνθρακα αποκαλύπτει την εντυπωσιακή δυναμική της νανοτεχνολογίας και της κβαντομηχανικής στη δημιουργία νέων, καινοτόμων υλικών με ευρεία φάσματα εφαρμογών. Οι τελείες άνθρακα, με τις μοναδικές τους ιδιότητες και

δυνατότητες προσαρμογής, αναδεικνύονται ως πολύτιμο εργαλείο για την αντιμετώπιση των προκλήσεων του σύγχρονου επιστημονικού και τεχνολογικού τοπίου. Οι εφαρμογές τους σε φωτοβολταϊκά συστήματα, φωτοκαταλυτικές διεργασίες, καθώς και η δυνατότητα τους να συμβάλλουν στην αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προκλήσεων, καταδεικνύουν τον σημαντικό ρόλο που διαδραματίζουν στην πρόοδο της βιώσιμης τεχνολογίας. Η συνεχής προσπάθεια της επιστημονικής κοινότητας για τη μελέτη των ιδιοτήτων των κβαντικών τελειών άνθρακα, με σκοπό την εύρεση νέων εφαρμογών μπορεί να αποτελέσει τον κινητήριο μοχλό για την επίλυση προβλημάτων κρίσιμης σημασίας, όπως η ενεργειακή βιωσιμότητα και η προστασία του περιβάλλοντος. Η εξέλιξη των τελειών άνθρακα προάγει μια νέα εποχή της επιστήμης και της τεχνολογίας, που μπορεί να έχει μεγάλη επίδραση και σημασία στην πρόοδο της ανθρωπότητας.

## 5.2 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι τελείες άνθρακα (CDs) εμφανίζουν μοναδικές οπτικές ιδιότητες στο ορατό και το υπεριώδες φάσμα αλλά και εξαιρετική κβαντική απόδοση σε φωτοηλεκτρικά φαινόμενα (quantum yield) γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες ως προσμείξεις σε ημιαγώγιμα υλικά με σκοπό την αύξηση της φωτοευαισθησίας τους και τη μετατόπιση της ακμής απορρόφησης που οφείλεται σε ηλεκτρονιακές διεγέρσεις προς μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Η ηλεκτρονιακή δόμηση των τελειών αποτελείται από συζευγμένα  $\pi$  τροχιακά μεταξύ των ατόμων του άνθρακα. Όταν το δίκτυο δεσμών αυτών των  $\pi$  τροχιακών δεν θεωρείται άπειρο, όπως στην περίπτωση του γραφενίου, αλλά είναι πεπερασμένο, δημιουργούνται τοπικοί  $sp^2$  υβριδισμοί ο οποίοι έχουν ως αποτέλεσμα τη διαμόρφωση μίας ηλεκτρονιακής δόμησης που εμφανίζει ενεργειακό διάκενο. Η διαδικασία αποδιέγερσης ενός εξιτονίου (ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής) σε αυτές τις ενεργειακές καταστάσεις συνοδεύεται από την εκπομπή φωτονίων.

Ένας ακόμη παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει τα φαινόμενα φωταύγειας των κβαντικών τελειών είναι η παρουσία ακόρεστων  $\pi$ -δεσμών στην επιφάνεια τους. Αυτοί δρουν ως ενεργειακές καταβόθρες για τα ηλεκτρόνια, οδηγώντας στην εμφάνιση φαινομένων επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών, που συνοδεύονται από εκπομπή φωτονίων. Η ενέργεια των φωτονίων όπως και το πλήθος αυτών εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των τελειών άνθρακα αλλά και την προσρόφηση ξένων ατόμων, εξαιτίας της δημιουργίας δεσμών με τα επιφανειακά άτομα άνθρακα.

Μία από τις πιο σημαντικές οπτικές ιδιότητες που εμφανίζουν οι τελείες άνθρακα αποτελεί η μη γραμμική φωτοεκπομπή. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει πιθανότητα μία CD να διεγερθεί, σύμφωνα με τους μηχανισμούς που προαναφέρθηκαν, απορροφώντας διαδοχικά δύο φωτόνια που χαρακτηρίζονται από μήκη κύματος στο εγγύς υπέρυθρο φάσμα και να αποδιεγερθεί μέσω της εκπομπής ενός φωτονίου με μήκος κύματος στο ορατό φάσμα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται διφωτονική απορρόφηση και έχει ως αποτέλεσμα την μετατροπή δύο φωτονίων μικρής ενέργειας σε ένα φωτόνιο μεγαλύτερης ενέργειας (upconversion photoluminescence). Το φαινόμενο αυτό, εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των κβαντικών τελειών και των στοιχείων που έχουν προσαρτηθεί στην επιφάνεια τους.

Τα  $\pi$  συζευγμένα τροχιακά των  $sp^2$  δεσμών των ατόμων άνθρακα οδηγούν στην υψηλή απορρόφηση των κβαντικών τελειών στο υπεριώδες φάσμα. Στο φάσμα απορρόφησης εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή στα 230 με 320 nm η οποία παρατείνεται έως το ορατό φάσμα



και χαρακτηρίζεται από υψηλό συντελεστή απορρόφησης. Η απορρόφηση στην περιοχή των 230 nm οφείλεται στη διέγερση των  $\pi-\pi^*$  δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων του άνθρακα. Αντίστοιχα, η απορρόφηση πλησίον των 300 nm οφείλεται στην διέγερση των  $n-\pi^*$  δεσμών των ατόμων του άνθρακα με άτομα οξυγόνου.

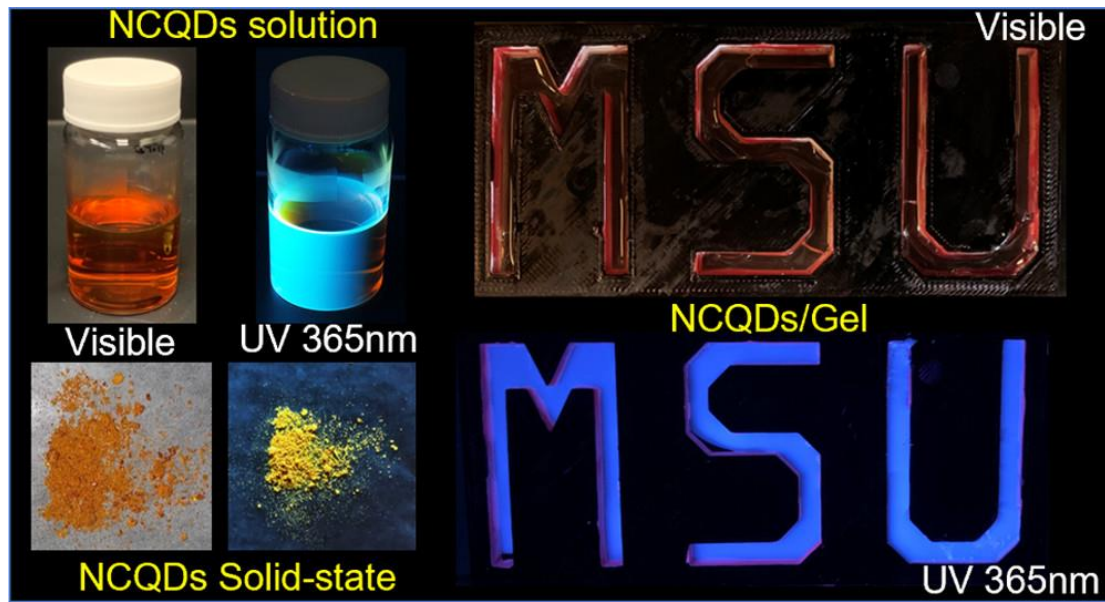
Εν κατακλείδι, οι τελείες άνθρακα (CDs) παρουσιάζουν μοναδικές οπτικές ιδιότητες στο ορατό και το υπεριώδες φάσμα, επιδεικνύοντας εξαιρετική κβαντική απόδοση σε φωτοηλεκτρικά και φωτοχημικά φαινόμενα. Ως αποτέλεσμα, καθίστανται κατάλληλες προσμείξεις σε ημιαγώγιμα υλικά, ενισχύοντας τη φωτοευαισθησία τους και μετατοπίζοντας την ακμή απορρόφησης τους προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η έρευνα για τη δημιουργία υβριδικών υλικών που συνίστανται από ημιαγωγούς στους οποίους έχουν ενσωματωθεί τελείες άνθρακα, ανοίγει το δρόμο για νέες εφαρμογές και τεχνολογίες για φωτοβολταϊκές και φωτοκαταλυτικές διατάξεις. [28,35,40,115–117]

### 5.3 ΤΕΛΕΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΕΣ ΜΕ ΑΖΩΤΟ

Όπως ειπώθηκε και σε προηγούμενο σημείο της παρούσας εργασίας, οι οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των τελειών άνθρακα εξαρτώνται ισχυρά από την επιφανειακή πυκνότητα καταστάσεων και την ηλεκτρονιακή τους δομή. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να προσαρμοστούν κατάλληλα με την προσθήκη ξένων ατόμων, είτε ως πρόσμιξη είτε επιφανειακά. Στοιχεία που χρησιμοποιούνται ως προσμείξεις για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των τελειών άνθρακα αποτελούν ο φώσφορος (P), το θείο (S) και το άζωτο (N).

Η προσθήκη ατόμων αζώτου αποτελεί μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδο βελτιστοποίησης της φωταύγειας των κβαντικών τελειών άνθρακα. Οι δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και του αζώτου έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία νέων ενεργειακών καταστάσεων, μεταβάλλοντας την ηλεκτρονιακή κατανομή των ηλεκτρονίων των  $\pi$ -τροχιακών των ατόμων του άνθρακα. Οι τελείες άνθρακα εμπλουτισμένες με άτομα αζώτου ((Nitrogen-doped Carbon Dots, NCDs) εμφανίζουν αυξημένη φωταύγεια μπλε χρώματος. Επιπλέον, η δομή τους που αποτελείται από άμορφα ή ναοκρυσταλλικά συσσωματώματα ατόμων άνθρακα, συνδεδεμένα με  $\pi-\pi^*$  δεσμούς των  $sp^2$  υβριδισμών, συντελεί στον καθορισμό της κατανομής φορτίων, την επιτάχυνση των φορέων ρεύματος και τη μείωση των φαινομένων επανασύνδεσης μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών. [115,118]

Οι προαναφερθείσες ιδιότητες των NCDs τις καθιστούν ως κατάλληλες προσμείξεις για τη βελτίωση των φωτοχημικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων ημιαγώγιμων διατάξεων. Η ικανότητα τους να συμπεριφέρονται και ως αποδέκτες αλλά και ως δότες ηλεκτρονίων όταν βρίσκονται ενσωματωμένες σε ένα ημιαγώγιμο πλέγμα, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα παραγωγής τους από «πράσινες» μεθόδους, έχει αποτελέσει εφελκυστικό παράδειγμα εφαρμογής τέτοιων υβριδικών υλικών αποτελεί η έρευνα των Zhang *et al.* σχετικά με τη φωτοκαταλυτική απόδοση του διοξειδίου του τιτανίου ( $TiO_2$ ) με προσμείξεις NCDs για την απομάκρυνση ρύπων από το νερό [114]. Ομοίως, οι Wei *et al.* παρουσίασαν τη βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων, μέσω της αύξησης της κινητικής των χημικών αντιδράσεων, του θειικού καδμίου (CdS) για την παραγωγή καυσίμου υδρογόνου. [38]



**Σχήμα 5.1:** Τελείες άνθρακα σε μορφή υδατικού διαλύματος (επάνω αριστερά), κόνης (κάτω αριστερά) και γέλης (δεξιά). Οι έκθεσή τους σε υπεριώδη ακτινοβολία με μήκος κύματος 365nm μεταβάλλει το χρωματισμό του διαλύματος και της γέλης σε μπλε αποχρώσεις, ενώ της κόνης σε κίτρινο.[119]

---

ΜΕΡΟΣ Β  
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

## 6 ΓΕΝΙΚΑ

---

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας παρασκευάστηκαν απλά λεπτά ημιαγώγιμα υμένα σεληνιούχου καδμίου (CdSe) και υβριδικά λεπτά υμένα σεληνιούχου καδμίου στα οποία ενσωματώθηκαν μικρές ποσότητες τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο (NCDs). Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια τιτανίου, αφού πρώτα είχαν υποστεί κατάλληλη προετοιμασία. Η μέθοδος που αξιοποιήθηκε ήταν η ηλεκτρολυτική συναπόθεση με τη χρήση συστήματος τριών ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρολυτικό λουτρό χρησιμοποιήθηκε ένα υδατικό διάλυμα θειικού καδμίου και οξειδίου του σεληνίου. Το pH όπως και η θερμοκρασία του διαλύματος παρέμειναν σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια των ηλεκτρολυτικών αποθέσεων.

Αρχικά, παρήχθησαν λεπτά υμένα CdSe ποτενσιοστατικά με την επιβολή σταθερής (DC) αλλά και εναλλασσόμενης τάσης (PC) που κυμαινόταν στα  $-0.5$  V,  $-0.6$  V και  $-0.7$  V. Κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση υπό συνθήκες εναλλασσόμενης τάσης το *duty cycle* (*d.c.*) παρέμεινε σταθερό στο 70% και εξετάστηκαν τρεις περιπτώσεις συχνοτήτων παλμού,  $\nu$ , αυτές των 0.1 Hz, 1.0 Hz και 10 Hz. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για την ανάπτυξη υβριδικών λεπτών υμενίων με την προσθήκη 2.13 mL και 3.55 mL διαλύματος NCDs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Το διάλυμα των NCDs που χρησιμοποιήθηκε, παράχθηκε μέσω της υδροθερμικής μεθόδου.

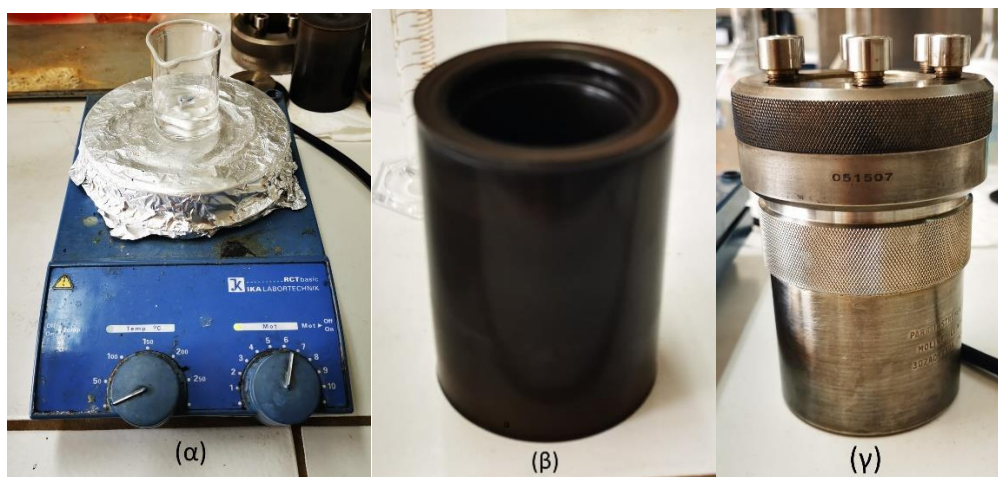
Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των λεπτών υμενίων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Πληροφορίες για το ενεργειακό χάσμα των ημιαγώγιμων δοκιμίων λήφθηκαν μέσω φασματογράφου ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-Vis), εξοπλισμένου με διάταξη σφαίρας ολοκλήρωσης για την συλλογή του φάσματος ανάκλασης των υμενίων. Επιπλέον, η επιφανειακή τους μορφολογία, όπως και το μέγεθος των κρυσταλλιτών εξετάστηκαν με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Η στοιχειομετρική ανάλυση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με τη φασματοσκοπία μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (EDS). Τέλος, τα υμένα των υβριδικών ημιαγωγών μελετήθηκαν ως προς τη φωτοηλεκτρική τους συμπεριφορά με τη χρήση φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας (PEC) με διάταξη τριών ηλεκτροδίων.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, οι μετρήσεις που λήφθηκαν από τις προαναφερθείσες τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία τους, παρουσιάζονται αναλυτικά στην συνέχεια της παρούσας εργασίας.

## 7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 7.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΕΣ ΜΕ ΑΖΩΤΟ

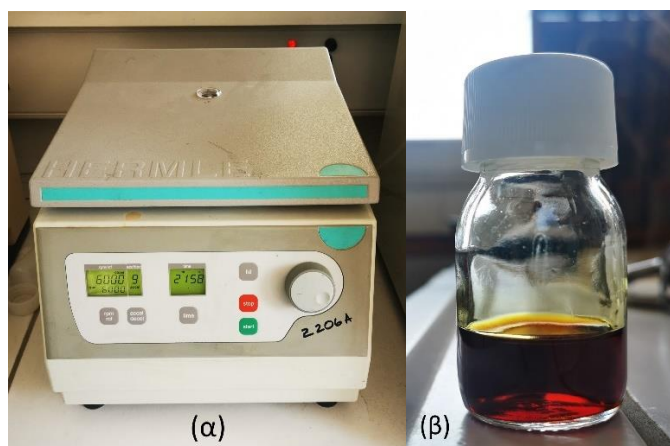
Το διάλυμα των τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο (NCDs) παρασκευάστηκε υδροθερμικά, χρησιμοποιώντας ουρία και κιτρικό οξύ. Το τελευταίο αποτελεί και την πηγή αζώτου για τις τελείες άνθρακα. Αναλυτικότερα, 3 g ουρίας της εταιρείας Sigma Aldrich (98%) μαζί με 3g κιτρικού οξέος της εταιρείας Fluka ( $\geq 99.5\%$ ) ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε 10 mL απιονισμένου νερού. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα της εταιρείας IKA-Werke και αναδευτήκε για χρονικό διάστημα 10 min έως ότου κατέστη ομοιογενές και διαυγές.



**Εικόνα 7.1:** (α) Μαγνητικός αναδευτήρας με το διαυγές διάλυμα ουρίας και κιτρικού οξέος. (β) Δοχείο Teflon. (γ) Αυτόκλειστο δοχείο.

Στη συνέχεια, αφαιρέθηκε ο μαγνητικός αναδευτήρας και το διάλυμα τοποθετήθηκε σε δοχείο Teflon το οποίο εγκλείστηκε σε αυτόκλειστο δοχείο. Το τελευταίο, τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο του οποίου η θερμοκρασία είχε ρυθμιστεί στους 200 °C και παρέμεινε εκεί για δώδεκα ώρες (12 h).[97–99].

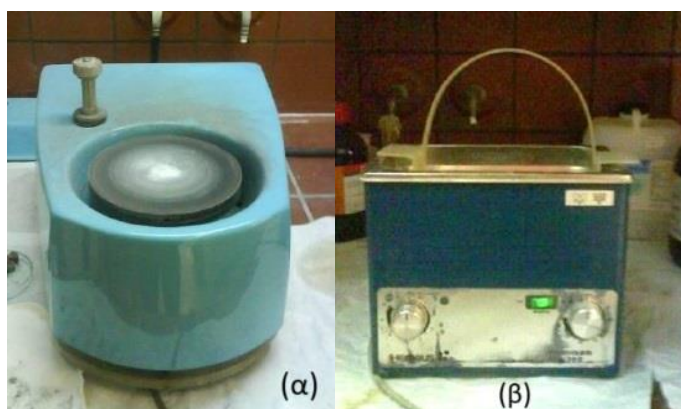
Εντός του διαλύματος που προκύπτει από την υδροθερμική μέθοδο, υπάρχουν εκτός των τελειών άνθρακα και μεγαλύτερα μόρια άλλων ουσιών τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν. Αυτό επιτυγχάνεται με την φυγοκέντρηση του διαλύματος σε αντίστοιχη συσκευή της εταιρείας Hermle (Z 206 A). Η φυγοκέντρηση πραγματοποιείται στα 6000 rpm για 30 min. Το ίζημα που προκύπτει από τη διαδικασία της φυγοκέντρησης συνίσταται από τις ενώσεις μεγαλύτερου μοριακού βάρους που υπήρχαν στο αρχικό διάλυμα και απομακρύνεται μέσω διήθησης. Το τελικό διάλυμα τοποθετείται σε φιαλίδιο των 30 mL.



**Εικόνα 7.2:** (α) Συσκευή φυγοκέντρησης HermLe Z 206 A. (β) Τελικό διάλυμα τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο.

## 7.2 ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Για την ηλεκτρολυτική απόθεση των λεπτών υβριδικών ημιαγώγιμων δοκιμίων, χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα τιτανίου Ti, κυλινδρικού σχήματος. Για τη βελτιστοποίηση των φαινομένων επιταξίας επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, είναι απαραίτητη η προκατεργασία του με μηχανικές και χημικές μεθόδους. Αρχικά, τα υποστρώματα τιτανίου υπέστησαν διαδοχικές λειάνσεις με χρήση γυαλόχαρτων K500, K1000 και K2000. Στη συνέχεια, για τη στίλβωση των δοκιμίων, χρησιμοποιήθηκε τροχός στίλβωσης εξοπλισμένος με συνθετικό ύφασμα βελούδου Denka της εταιρείας Struers. Στο βελούδινο ύφασμα προστέθηκε σκόνη αλουμίνας ( $Al_2O_3$ ) με διάμετρο κόκκου  $0.3 \mu m$  της εταιρείας Alfa Aesar (99%). Στη συνέχεια, αφού πραγματοποιήθηκαν εκπλύσεις των δοκιμίων με υπερκαθαρό νερό ( $R = 18.2 M\Omega \cdot cm$ ), τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως, χωρητικότητας 50 mL, το οποίο επίσης περιείχε υπερκαθαρό νερό και εμβαπτίστηκαν στην συσκευή υπερήχων, όπου έμειναν για χρονικό διάστημα 5 min. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε μέχρι τα υποστρώματα τιτανίου να είναι τελείως καθαρά.



**Εικόνα 7.3:** (α) Τροχός στίλβωσης εξοπλισμένος με βελούδινο ύφασμα επάνω στο οποίο έχει τοποθετηθεί σκόνη αλουμίνας. (β) Συσκευή υπερήχων.

Η επαφή του τιτανίου με την ατμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενώσεων, οι οποίες δημιουργούν ένα παθητικό στρώμα στην επιφάνεια του μετάλλου. Πιο αναλυτικά, το τιτάνιο συνιστά ένα αρκετά δραστικό μέταλλο, το οποίο στην καθαρή μορφή του αντιδρά εύκολα με το οξυγόνο ( $O_2$ ), το άζωτο ( $N_2$ ) και το υδρογόνο σχηματίζοντας οξειδία ( $Ti_2O_3, TiO_2$ ) νιτρίδια ( $TiN$ ) και υδρίδια ( $TiH_x$ ). Συνεπώς, η έκθεση του στον ατμοσφαιρικό αέρα οδηγεί στην προσρόφηση των προαναφερθέντων στοιχείων στην επιφάνεια του μετάλλου και στη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος που το παθητικοποιεί και του προσφέρει ισχυρή αντίσταση στη διάβρωση.

Η εμφάνιση του τιτανίου, στο οποίο έχει δημιουργηθεί ένα στρώμα παθητικοποίησης, σε ηλεκτρολυτικό λουτρό χαρακτηρίζεται από ευγενέστερη συμπεριφορά του μετάλλου. Το χημικό δυναμικό ισορροπίας εμφανίζει θετικότερες τιμές και δεν είναι ομοιογενές σε όλη την επιφάνεια του τιτανίου. Αυτό οφείλεται στο μικρο-πορώδες του παθητικού στρώματος το οποίο επιτρέπει την τοπική επαφή του καθαρού τιτανίου με τον ηλεκτρολύτη. Η ύπαρξη του μικρο-πορώδους αυτού επιβεβαιώνεται από πειράματα που ενέχουν την έκθεση του παθητικοποιημένου μετάλλου σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει άλατα ευγενέστερων μετάλλων. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται η προσρόφηση των μετάλλων αυτών στο τιτάνιο, του οποίου το χημικό δυναμικό ισορροπίας μετατοπίζεται προς θετικότερες τιμές. Η αύξηση του πάχους του παθητικού στρώματος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του δυναμικού ισορροπίας του μετάλλου και καθιστά απαραίτητο τον χημικό καθαρισμό του.

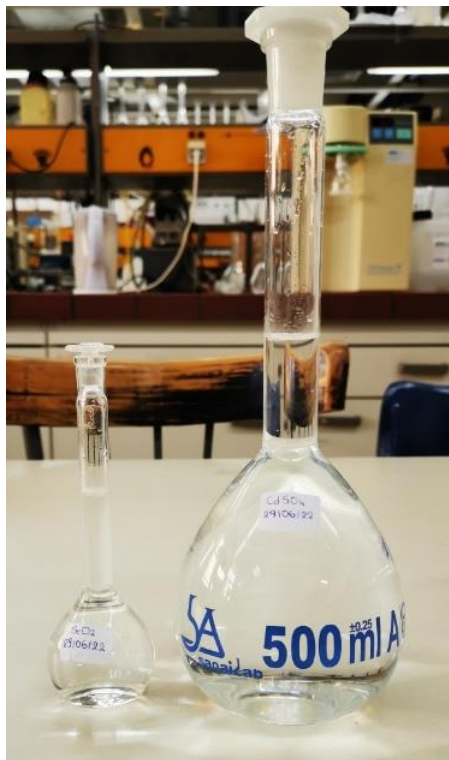
Ο χημικός καθαρισμός του παθητικοποιημένου τιτανίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με την εμφάνιση του εντός ενός διαλύματος οξέος. Στο πλαίσιο της παρούσας ερευνητικής εργασίας επιλέχθηκε υδροφθορικό οξύ ( $HF$ ) εξαιτίας της εξαιρετικής προσβολής του επιφανειακού οξειδίου που παρουσιάζει. Η επαφή του υδροφθορίου με το παθητικό στρώμα, οδηγεί στο σχηματισμό φθορο-συμπλόκων τα οποία απομακρύνονται μέσω αφρισμού. Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τον καθαρισμό του μετάλλου, είναι πολύπλοκες και εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως τη συγκέντρωση του όξινου διαλύματος, τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του μετάλλου (παρουσία προσμείξεων, επιφανειακή μορφολογία) κ.ά.[120]

Για το χημικό καθαρισμό των δοκιμίων τιτανίου, τα τελευταία εμφάνιστηκαν σε διάλυμα υδροφθορικού οξέος συγκέντρωσης 10% για χρονικό διάστημα 10 s. Ο χρόνος εμφάνισης επιλέχθηκε να είναι τόσο σύντομος ώστε να αποφευχθεί η προσβολή του καθαρού τιτανίου από το υδροφθορικό οξύ. Στη συνέχεια τα δοκίμια υπέστησαν πλύσεις με υπερκαθαρό νερό και εμφάνιστηκαν σε λουτρό υπερήχων για χρονικό διάστημα 3 min. Το τελικό στάδιο της προκατεργασίας των δοκιμίων συνιστά η παράπλευρη μόνωση τους. Η διαδικασία αυτή κρίνεται απαραίτητη ώστε να είναι ελεγχόμενη η επιφάνεια στην οποία πραγματοποιείται η συναπόθεση των λεπτών υμενίων και αποτρέπει την επικάλυψη των παράπλευρων επιφανειών των κυλινδρικών υποστρωμάτων τιτανίου με τον υβριδικό ημιαγωγό. Η μόνωση επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλου θερμοπλαστικού πολυμερούς σωληνοειδούς σχήματος. Το θερμοπλαστικό τοποθετείται περιμετρικά του δοκιμίου και θερμαίνεται με πιστόλι θερμού αέρα ώστε να εφαρμόσει αεροστεγώς και να επιτευχθεί η μόνωση παραπλεύρως.

### 7.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ

Η συναπόθεση του σεληνιούχου καδμίου επιτεύχθηκε μέσω της χρήσης ενός όξινου υδατικού λουτρού. Αναλυτικότερα, για τη σύνθεση του λουτρού χρησιμοποιήθηκαν δύο αντιδραστήρια: ένα υδατικό διάλυμα θεικού καδμίου  $CdSO_4$  συγκέντρωσης 0.2 M και ένα

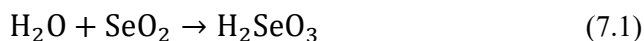
υδατικό διάλυμα οξειδίου του σεληνίου  $\text{SeO}_2$  συγκέντρωσης 0.1M. Η παρασκευή του πρώτου πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη 25.75 g σκόνης  $\text{CdSO}_4$  της εταιρίας Chembiotin ( $\geq 99\%$ ) σε 500 mL υπερκαθαρού νερού και ανάδευση του έως ότου το διάλυμα καταστεί διαυγές. Ομοίως, παρασκευάστηκε και το δεύτερο αντιδραστήριο με την προσθήκη 0.64 g κόνης  $\text{SeO}_2$  της εταιρίας Acros Organics (98%) σε 50 mL υπερκαθαρού νερού.



**Εικόνα 7.4:** Αντιδραστήρια θεικού καδμίου (αριστερά) και οξειδίου του σεληνίου (δεξιά).

Για την παρασκευή του ηλεκτρολυτικού λουτρού, τοποθετούνται 300 mL του διαλύματος του θεικού καδμίου και 6 mL του διαλύματος του οξειδίου του σεληνίου εντός της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. Το τελικό διάλυμα, που χαρακτηρίζεται από συγκεντρώσεις 0.2M  $\text{CdSO}_4$  και 2mM  $\text{SeO}_2$ , θερμαίνεται στους 85 °C μέσω της κυκλοφορίας θερμού νερού ανάμεσα στο διπλό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. Αφού το ηλεκτρολυτικό λουτρό θερμανθεί, το pH του ρυθμίζεται στο 2.2 με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας θεικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) συγκέντρωσης 1M της εταιρίας Fisher Chemical.

Εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού, το οξύ του σεληνίου αντιδρά με το νερό σχηματίζοντας σεληνιακό οξύ μέσω της αντίδρασης:

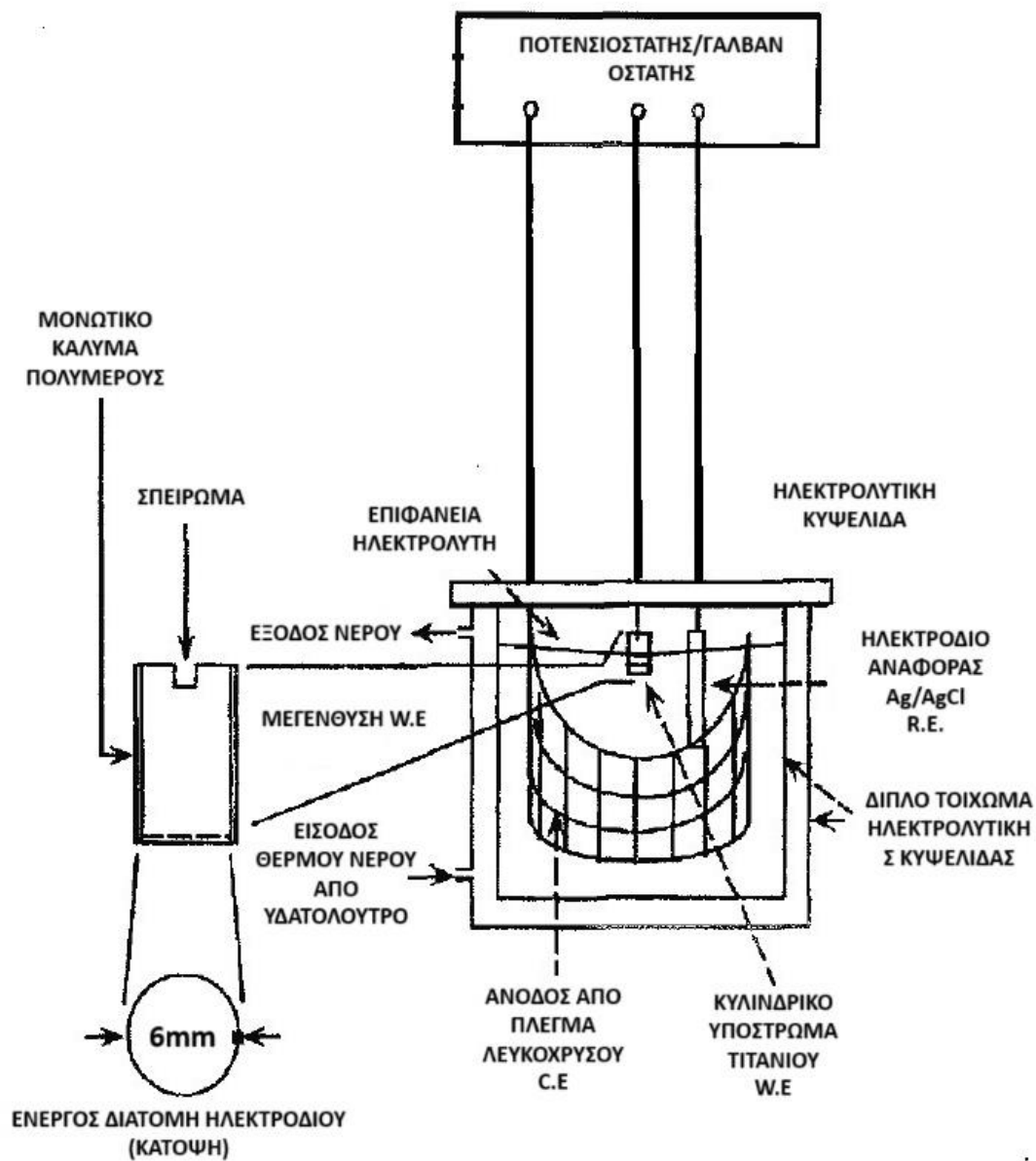


Το σεληνιακό οξύ συμμετέχει στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την συναπόθεση του σεληνιούχου καδμίου, οι οποίες δίνονται στις Σχέσεις 3.20-3.22.

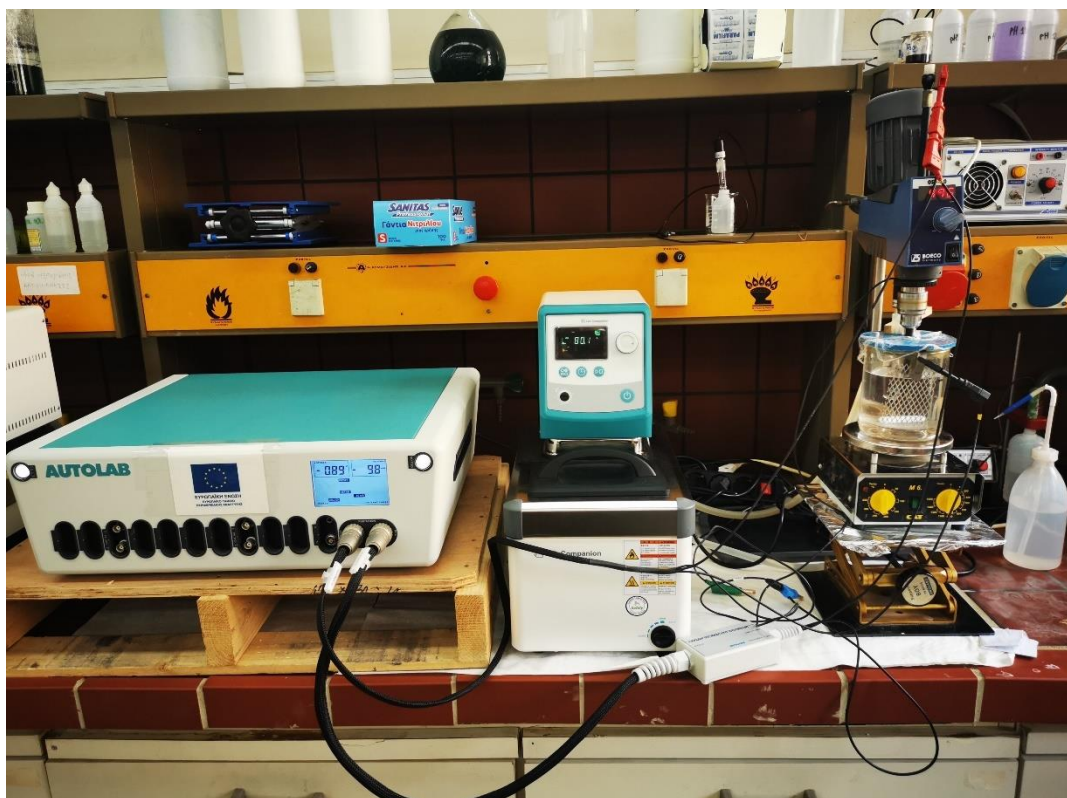


## 7.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτρολυτική απόθεση των λεπτών υμενίων CdSe όπως και των υβριδικών υμενίων CdSe με προσθήκη NCDs αποτελεί μία ηλεκτρολυτική διάταξη τριών ηλεκτροδίων και παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.1 και στην Εικόνα 7.5.



Σχήμα 7.1: Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικής απόθεσης.



Εικόνα 7.5: Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικής απόθεσης.

Η ηλεκτρολυτική διάταξη αποτελείται από μία ηλεκτρολυτική κυψελίδα χωρητικότητας 500 mL, διπλού τοιχώματος κατασκευασμένη από θερμοανθεκτικό γυαλί. Η κυψελίδα είναι σφραγισμένη με πώμα σιλικόνης μπλε χρώματος που διαθέτει κατάλληλες οπές για την εισαγωγή των τριών ηλεκτροδίων. Αυτό απομονώνει το ηλεκτρολυτικό λουτρό από ακαθαρσίες του περιβάλλοντος και αποτρέπει την εξάτμιση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Εντός του διπλού τοιχώματος υπάρχει συνεχής ροή θερμού νερού που παρέχεται από το θερμοστατούμενο υδρόλουτρο ανακυκλοφορούμενου νερού της εταιρίας Lab Companion. Αυτό εξασφαλίζει τη διατήρηση της θερμοκρασίας του λουτρού στους 85 °C.

Εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού εμβαπτίζεται ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων που συνίσταται από το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter Electrode), το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode) και το ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode).

1. Το ηλεκτρόδιο μέτρησης ή αλλιώς βοηθητικό ηλεκτρόδιο (C.E.), στην παρούσα διάταξη, αποτελείται από πλέγμα πλατίνας (λευκόχρυσου Pt) και συνιστά μια αδρανή άνοδο. Η ύπαρξή του εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού συνεισφέρει στη μετατόπιση των χημικών δυναμικών ισορροπίας των υπόλοιπων στοιχείων προς αρνητικότερες τιμές.
2. Ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς (R.E.) καθορίζεται το δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Αποτελεί δηλαδή το σημείο αναφοράς ως προς το οποίο μετράται η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Στην παρούσα πειραματική διάταξη, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) της εταιρίας Hannah, το οποίο χαρακτηρίζεται από χημικό δυναμικό 0.205 V/NHE στους 25 °C ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου.
3. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (W.E.) αποτελεί την κάθοδο του ηλεκτρολυτικού συστήματος. Σε αυτή πραγματοποιείται η αναγωγή των ιόντων του ηλεκτρολυτικού

διαλύματος και η εναπόθεση του ημιαγώγιμου υμενίου. Αποτελείται από τα υποστρώματα τιτανίου τα οποία διαθέτουν κατάλληλο σπείρωμα ώστε να εφαρμόζονται σε περιστρεφόμενο κινητήρα της εταιρίας Boeco Germany, καθιστώντας τη διάταξη περιστρεφόμενης καθόδου. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται η ανάδευση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και ευνοούνται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια της καθόδου. Πιο συγκεκριμένα, η δύνη που δημιουργείται πλησίον του ηλεκτροδίου εργασίας έχει ως αποτέλεσμα την ώθηση των στοιχείων του διαλύματος προς την επιφάνεια του τιτανίου. Αυτά προσπίπτουν κάθετα προς το κέντρο αυτής και στην συνέχεια κατευθύνονται προς την περίμετρο του δοκιμίου. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, η γωνιακή ταχύτητα της καθόδου ορίστηκε στα 500 rpm με σκοπό την όσο το δυνατόν πιο ομοιογενή κατανομή των αναγόμενων στοιχείων στην επιφάνεια της.

Η διάταξη των τριών ηλεκτροδίων συνδέεται στις κατάλληλες απολήξεις του ποτενσιστάτη/γαλβανοστάτη Autolab PGSTAT302N της εταιρίας Metrohm. Η χρήση του καθιστά δυνατή την επιβολή καθεστώτος σταθερής και παλμικής τάσης (DC και PC, αντίστοιχα). Οι μετρήσεις που λαμβάνονται μπορούν να αποθηκευτούν σε H/Y μέσω του προγράμματος NOVA 2.1.6 της εταιρίας Metrohm.

Τέλος, στο κάτω μέρος της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας τοποθετήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας M6.2 της εταιρίας CAT. Η μαγνητική ανάδευση κρίθηκε απαραίτητη τόσο κατά τη διάρκεια παρασκευής του ηλεκτρολυτικού λουτρού (ρυθμίστηκε στα 400 rpm) όσο και κατά τη διάρκεια των ηλεκτρολυτικών αποθέσεων των σύνθετων λεπτών υμενίων σεληνιούχου καδμίου με την προσθήκη τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο. Στη τελευταία περίπτωση η ανάδευση ρυθμίστηκε στα 60 rpm ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία δύνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη συγκέντρωση των NCDS εντός του διαλύματος.

## **7.5 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΠΛΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ**

Για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης των τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο, όταν αυτές ενσωματώνονται στο πλέγμα του CdSe πραγματοποιήθηκε η απόθεση υμενίων από το συμβατικό ηλεκτρολυτικό λουτρό πολυθειανιόντων, όπως αυτό περιγράφηκε στην Ενότητα 7.3. Στη συνέχεια η πειραματική διαδικασία επαναλήφθηκε για την προσθήκη δύο διαφορετικών ποσοτήτων του διαλύματος NCDS στο λουτρό. Οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν ποτενσιοστατικά υπό σταθερό pH (2.2) και θερμοκρασία (85 °C) ενώ εξετάστηκε για όλα τα δείγματα η επιβολή σταθερής (DC) και παλμικής τάσης (PC). Κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, επιλέχθηκε ο κύκλος εργασίας να παραμείνει σταθερός στο d.c.=70% και εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές συχνότητες παλμού αυτές των 0.1 Hz, 1.0 Hz και 10 Hz.

Για κάθε διαφορετική σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού (0 mL NCDS, 2.13 mL NCDS & 3.55 mL NCDS) πραγματοποιήθηκε σάρωση των δυναμικών απόθεσης με την μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν επιλέχθηκαν τα δυναμικά απόθεσης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1. Στον ίδιο Πίνακα παρουσιάζονται και οι χρόνοι απόθεσης που επιλέχθηκαν για κάθε δείγμα σύμφωνα με τον νόμο του Faraday (Σχέση 3.9), ώστε το πάχος των δειγμάτων να κυμαίνεται μεταξύ 4 – 10 μm.

**Πίνακας 7.1:** Συνθήκες ηλεκτρολυτικής απόθεσης για τις απλές και σύνθετες αποθέσεις CdSe.

Δυναμικό Απόθεσης [V]	Συχνότητα [Hz]	Χρόνος απόθεσης [min]		
		0 mL NCDs	2.13 mL NCDs	3.55 mL NCDs
<b>-0.5</b>	-	18	45	-
	0.1	50	60	-
	1	50	60	-
	10	50	60	-
<b>-0.6</b>	-	17	22	20
	0.1	35	75	50
	1	35	75	50
	10	35	75	50
<b>-0.7</b>	-	15	12	14
	0.1	40	40	45
	1	40	40	45
	10	40	40	45

Θεωρείται σκόπιμο σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι, για την εκτίμηση της επίδρασης των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση, ο χρόνος απόθεσης παραμένει σταθερός για τις τρεις εξεταζόμενες συχνότητες παλμού (0.1Hz, 1.0 Hz, 10 Hz) σε κάθε εξεταζόμενη τάση (-0.5 V, -0.6 V & -0.7 V).

## 8 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

---

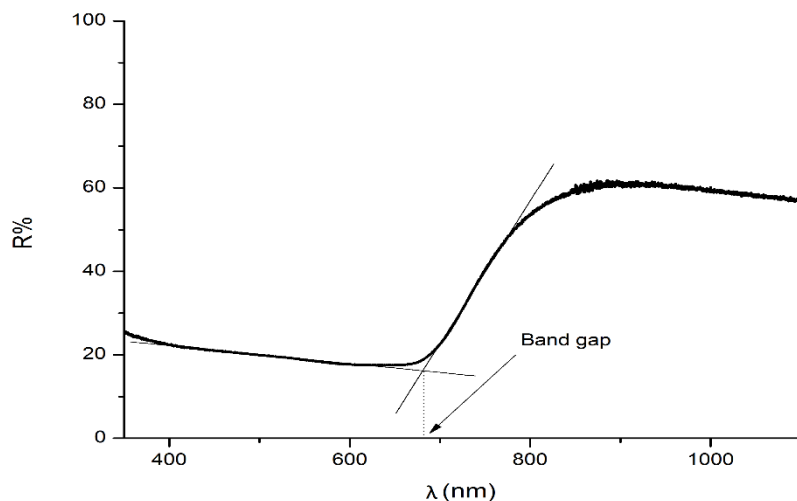
### 8.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑΣ

Η κατανόηση της επίδρασης των παραμέτρων της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, όπως και ο προσδιορισμός των ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων των ημιαγωγικών επικαλύψεων προϋποθέτει τη μελέτη της μικροδομής και τη στοιχειομετρική ανάλυση τους. Αυτή μπορεί να επιτευχθεί με μία σειρά μεθόδων χαρακτηρισμού καταστρεπτικών και μη. Στην παρούσα ερευνητική εργασία τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν αρχικά χαρακτηρίστηκαν με τις μη καταστρεπτικές μεθόδους της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM, EDS), της φασματοσκοπίας UV-Vis και της περίθλασης ακτίνων-X (XRD). Τελικά, υποβλήθηκαν στην εξέταση των οπτο-ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους με τη χρήση ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC), το οποίο επέφερε τη μερική ή ολική καταστροφή τους εξαιτίας φαινομένων διάβρωσης. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η αναλυτική περιγραφή των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των δοκιμίων καθώς και συνοπτικές πληροφορίες για τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

#### 8.1.1 Φασματοσκοπία ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας

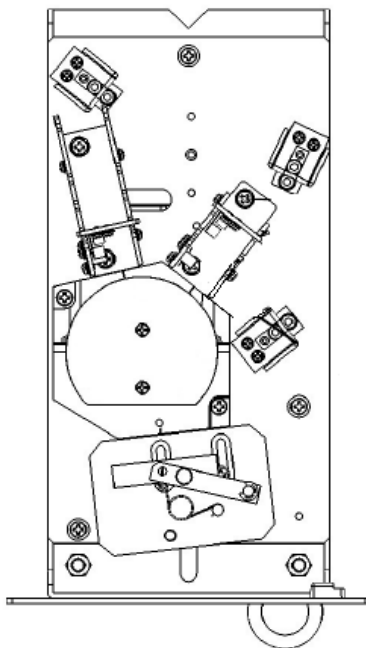
Οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες ενός ημιαγωγικού υλικού εξαρτώνται ισχυρά από την ηλεκτρονιακή του δομή. Υπάρχει πληθώρα διαφορετικών τεχνικών για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου ενός ημιαγωγού, με τις πιο κοινές να είναι οι μέθοδοι φασματοσκοπίας απορρόφησης, ανακλαστικότητας και εκπομπής, με κάθε μία από αυτές να παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις. Για τα δείγματα που αποτέθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας λήφθηκαν τα φάσματα ανάκλασης με χρήση ορατής, υπεριώδους και κοντινής υπέρυθρης ακτινοβολίας, αξιοποιώντας τον φασματογράφο V-770 UV/Vis/NIR της εταιρίας JASCO.

Όπως έχει αναλυθεί και στην Ενότητα 1.8 τα ημιαγωγά υλικά εμφανίζουν έντονη απορρόφηση όταν προσπίπτει σε αυτά ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης ή ίσης με αυτή του ενεργειακού τους διακένου ( $E_{ph} \geq E_g$ ). Ως εκ τούτου, η ανακλαστικότητα του ημιαγωγού μειώνεται δραματικά όταν το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας γίνει μικρότερο ή ίσο του  $\lambda_{max}$  (Σχέση 1.12), και παρουσιάζεται μία περιοχή του φάσματος όπου το υλικό εμφανίζει πολύ υψηλή απορροφητικότητα. Η γραφική επεξεργασία του φάσματος ανάκλασης του υλικού όπως αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.1 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του ενεργειακού χάσματος του υλικού. Το σημείο τομής των δύο ευθειών αντιστοιχεί στο  $\lambda_{max}$  και από τη Σχέση 1.12 μπορεί να υπολογιστεί το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.



**Σχήμα 8.1:** Γραφική επεξεργασία του φάσματος ανακλαστικότητας ενός ημιαγώγιμου υλικού για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου.

Η τραχύτητα της επιφάνειας των λεπτών υμενίων προκαλεί τη διάχυση των ανακλώμενων ακτίνων προς ποικίλες κατευθύνσεις. Ως αποτέλεσμα, καθίσταται απαραίτητη η χρήση μιας σφαίρας ολοκλήρωσης. Αυτή συνιστά μια οπτική διάταξη σφαιρικής γεωμετρίας επικαλυμμένη με υλικό υψηλής ανακλαστικότητας (π.χ.  $\text{BaSO}_4$ ) που δρα ως συγκεντρωτής δέσμης. Διαθέτει μικρές οπές μέσω των οποίων εισέρχεται η ανακλώμενη, από το δείγμα, δέσμη και προσπίπτει σε διάφορα σημεία της πλήρους ανακλαστικής επιφάνειας, όπου υπόκειται σε αλληπάλληλες σκεδάσεις. Η σφαιρική γεωμετρία της διάταξης όπως και η πλήρως ανακλαστική επιφάνεια της έχει ως αποτέλεσμα τη συγκέντρωση της διάχυτης ακτινοβολίας, μέσω των αλληπάλληλων σκεδάσεων, σε μία δέσμη η οποία εξέρχεται από τις οπές και προσπίπτει στον ανιχνευτή. Ως σφαίρα ολοκλήρωσης χρησιμοποιήθηκε η ISV-922/ISN-901i διαμέτρου 60 mm της εταιρίας JASCO.



**Σχήμα 8.17:** Οπτική διάταξη σφαίρας ολοκλήρωσης.

Το μικρό πάχος των απλών και σύνθετων υμενίων επιτρέπει τη διείσδυση της ακτινοβολίας και την αλληλεπίδραση της με το υπόστρωμα του τιτανίου. Κατά συνέπεια, η

δέσμη που φτάνει στον ανιχνευτή αποτελεί το άθροισμα των συνιστωσών της ανακλώμενης στο λεπτό υμένιο και της ανακλώμενης στο υπόστρωμα ακτινοβολίας. Επομένως, για την απαλοιφή της συνιστώσας του υποστρώματος του τιτανίου από το τελικό φάσμα, λαμβάνεται και ορίζεται ως υπόβαθρο το φάσμα ανάκλασης του τιτανίου. Με τον τρόπο αυτό αφαιρείται η απορρόφηση ακτινοβολίας που οφείλεται σε αυτό, η οποία μπορεί να παρεμποδίζει ή να επικαλύπτει απορροφήσεις που οφείλονται στον ημιαγωγό. Το τελικό φάσμα αποτελείται από το λόγο της ανακλώμενης δέσμης στον ημιαγωγό ως προς την ανακλώμενη δέσμη στο υπόστρωμα, που αποτελεί την ανακλαστικότητα του δείγματος ( $R\%$ ).[121,122]

Τα φάσματα των υμενίων που λήφθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας απεικονίζουν την ανακλαστικότητα ( $R\%$ ) ως συνάρτηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, το οποίο κυμαίνεται από τα 300 nm έως τα 1400 nm. Το φάσμα είναι συνεχές και σαρώθηκε με ταχύτητα 400 nm/min.

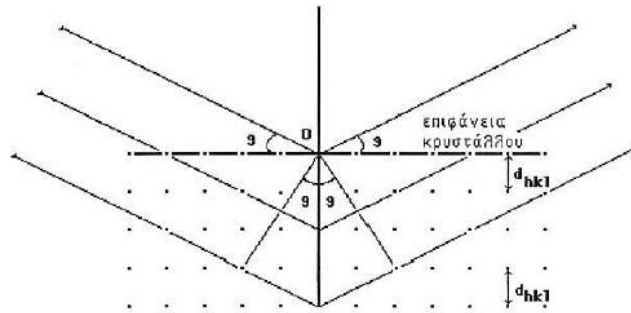
### 8.1.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Οι ακτίνες X (X-Rays) συνιστούν μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και χαρακτηρίζονται από υψηλές ενέργειες φωτονίων (από 20 eV έως 120 keV) με πολύ μικρό μήκος κύματος (από  $10^{-5}$  έως  $10^2$  Å). Προκύπτουν κατά την αποδιέγερση των εσωτερικών ηλεκτρονίων μεταλλικών υλικών, στην αρχική τους κατάσταση. Πιο συγκεκριμένα για την παραγωγή μίας δέσμης ακτίνων X, απαιτείται ένας καθοδικός σωλήνας, ο οποίος αποτελείται από ένα πυρακτωμένο νήμα μετάλλου (κάθοδος) με υψηλό σημείο τήξης (συνήθως βολφραμίου) και μία μεταλλική αντικάθοδο. Το πυρακτωμένο νήμα εκπέμπει θερμιονικά ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται προς την αντικάθοδο σε υψηλά δυναμικά (20 – 100kV) και προσπίπτουν στο μέταλλο της αντικαθόδου. Εκεί σκεδάζονται με τα άτομα και διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών τους στοιβάδων. Η αποδιέγερση των ατόμων της αντικαθόδου οδηγεί στην εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με υψηλές ενέργειες (ακτίνες X).

Η πρόσπτωση μιας δέσμης ακτίνων X σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα έχει ως αποτέλεσμα την σκέδαση τους κατά Bragg. Το κρυσταλλικό πλέγμα δρα ως φράγμα περίθλασης για τις ακτίνες X καθώς το μήκος κύματος των τελευταίων είναι συγκρίσιμο με τις ενδοατομικές αποστάσεις μεταξύ των ατομικών επιπέδων του πλέγματος. Όταν η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης είναι τέτοια ώστε η διαφορά του οπτικού δρόμου μεταξύ δύο ακτίνων να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της ενδοατομικής απόστασης, σχηματίζονται στο πέτασμα/ανιχνευτή κροσσοί ενισχυτικής συμβολής. Οι συνθήκες ενισχυτικής συμβολής περιγράφονται από τον νόμο του Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (8.1)$$

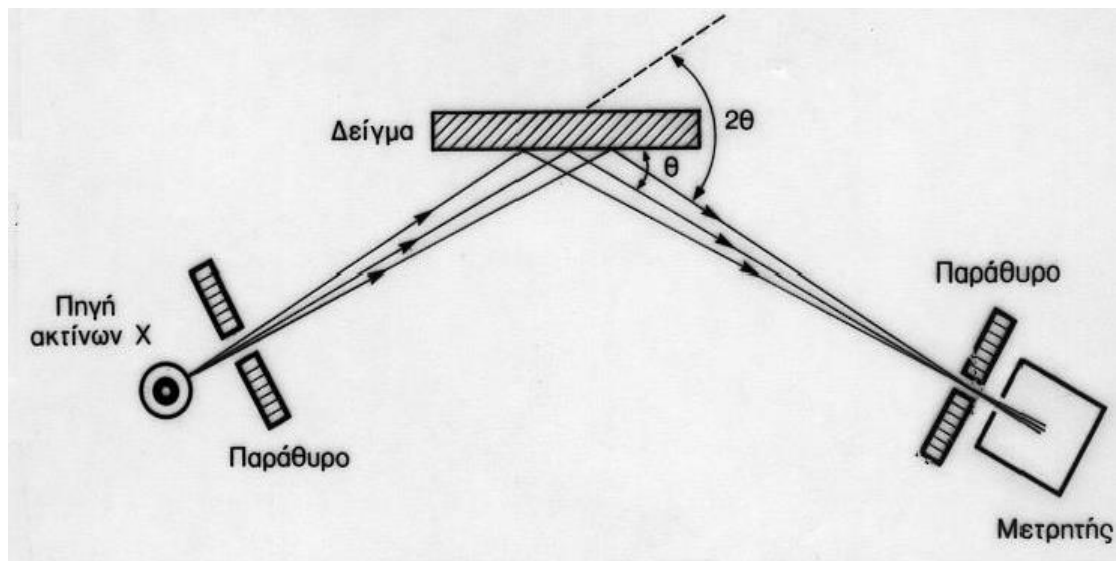
όπου  $n$  η τάξη του κροσσού περίθλασης,  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων,  $d$  η ενδοατομική απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων και  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης.



Σχήμα 8.3: Σκέδαση Bragg ακτίνων X επάνω σε κρυσταλλικό πλέγμα.[84]

Η εικόνα περίθλασης ακτίνων X από ένα υλικό, δίνει πολλές πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή του. Μέσω αυτής μπορεί να ταυτοποιηθεί το είδος του κρυσταλλικού πλέγματος, ο βαθμός κρυσταλλικότητας (μονοκρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό, άμορφο), το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών και ο προσανατολισμός αυτών. Επιπλέον μπορούν να αντληθούν πληροφορίες και για τα χημικά στοιχεία που απαρτίζουν το υλικό.[123]

Για τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό των προς εξέταση δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X D8 Advance της εταιρίας Bruker. Η εικόνα περίθλασης λήφθηκε με την μέθοδο Bragg-Bretano χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτινοβολία  $K\alpha$  μίας πηγής χαλκού ( $CuK\alpha$  με  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας μετρήθηκε με μεταβαλλόμενη γωνία  $2\theta$  η οποία κυμαίνονταν από  $10^\circ$  έως  $60^\circ$ , με βήμα  $0.2^\circ$  και ταχύτητα σάρωσης  $3 \text{ s}$  ανά βήμα.



Σχήμα 8.4: Σχηματική απεικόνιση περιθλασιμέτρου ακτίνων X με την μέθοδο Bragg-Bretano.[123]

Τα διαγράμματα XRD των λεπτών υμενίων λήφθηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος DAVINCI της εταιρίας Bruker στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η επεξεργασία τους όπως και η ταυτοποίηση των κορυφών πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα Diffrac. Eva της ίδια εταιρίας, που προσφέρει μια ευρεία βάση δεδομένων για τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X όλων των στοιχείων του περιοδικού πίνακα.

### 8.1.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Η πρόσπτωση ηλεκτρονικής δέσμης σε ένα υλικό συνοδεύεται από την αλληλεπίδραση αυτής με το προς εξέταση δείγμα, παρέχοντας πληροφορίες για τη δομή, τη στοιχειομετρία και



την επιφανειακή του μορφολογία. Αυτές οι πληροφορίες αντλούνται μέσω της συλλογής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ή διεγερμένων ηλεκτρονίων, των οποίων η ενέργεια και το πλήθος είναι αντιπροσωπευτικά του φαινομένου που προκάλεσε την διέγερση τους αλλά και των χαρακτηριστικών του υλικού.

Κατά την αλληλεπίδραση συνεπώς ενός υλικού με την προσπίπτουσα σε αυτό δέσμη ηλεκτρονίων, εκπέμπονται διάφορα είδη ηλεκτρονίων και ακτινοβολιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση του πρώτου. Ανάλογα με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας που επιλέγεται, η πληροφορία μπορεί να προέρχεται από τη διερχόμενη ηλεκτρονιακή δέσμη (ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης, TEM). Αυτή συνιστά το μέρος των ηλεκτρονίων της πρωτογενούς δέσμης που καταφέρνουν να εξέλθουν από το υλικό είτε χωρίς να αλληλοεπιδράσουν με αυτό, είτε ως περιθλώμενες δέσμες που έχουν σκεδαστεί ελαστικά από τα άτομα. Απαραίτητη προϋπόθεση για την ύπαρξη διερχόμενης δέσμης είναι το πολύ λεπτό πάχος των προς εξέταση δοκιμίων. Η δεύτερη μέθοδος αφορά στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) η οποία συνίσταται από δέσμες ηλεκτρονίων που προέρχονται από διάφορα φαινόμενα αλληλεπίδρασης της ύλης με την πρωτογενή δέσμη και ακτίνες X, που εκπέμπονται από την εμπρόσθια επιφάνεια του δείγματος.

Κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης η πληροφορία μπορεί να αντληθεί από:

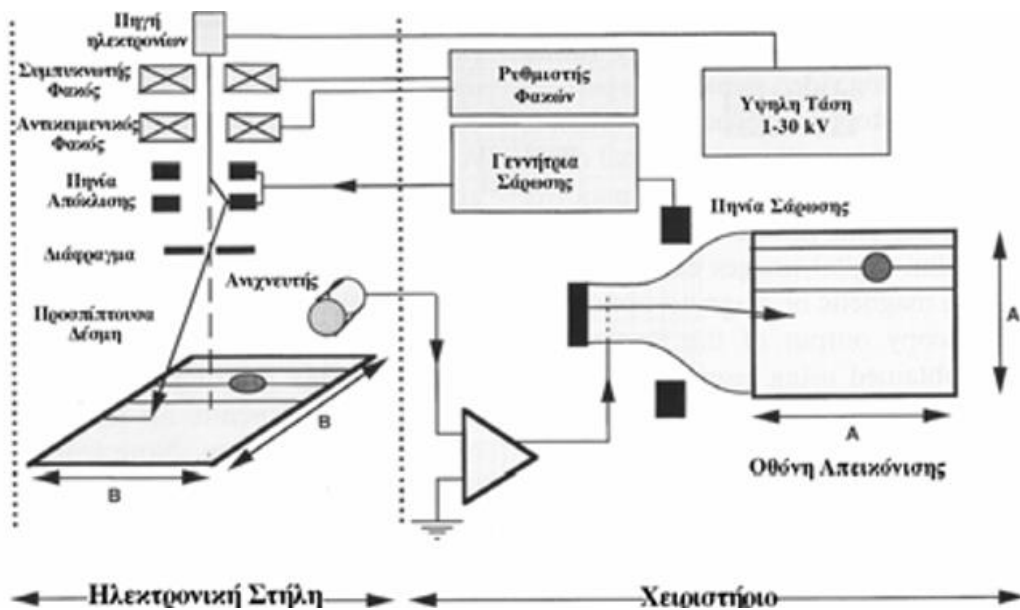
- Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons ή BSE), τα οποία προέρχονται από την ανελαστική σκέδαση της πρωτογενούς δέσμης, υπό μεγάλες γωνίες και χαρακτηρίζονται από σημαντική απώλεια της αρχικής τους ενέργειας.
- Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons ή SE), τα οποία προέρχονται από την ελαστική σκέδαση της πρωτογενούς δέσμης με τα άτομα του υλικού και χαρακτηρίζονται από μικρές ενέργειες.
- Τα ηλεκτρόνια Auger (Auger Electrons ή AE), που προέρχονται από την αλληλεπίδραση της πρωτογενούς δέσμης με τα άτομα του υλικού μέσου του φαινομένου Auger.
- Τις ακτίνες-X (X-Rays), που προέρχονται από την άμεση αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα άτομα του υλικού και διακρίνονται σε συνεχούς φάσματος (CX-rays) και γραμμικού φάσματος (ChX-rays).
- Την καθοδοφωταύγεια (Cathodoluminescence ή CL), η οποία προκαλείται όταν η αποδιέγερση ενός διεγερμένου από την πρωτογενή δέσμη ατόμου συνοδεύεται από την εκπομπή φωτός.

Από τις προαναφερθείσες μεθόδους, πιο συχνή κατά την εξέταση δειγμάτων με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι η ανίχνευση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που επιτρέπει τη μελέτη της στοιχειομετρίας αλλά και της επιφανειακής μορφολογίας των δειγμάτων. Ανάλογα με την γωνία πρόσπτωσης της πρωτογενούς δέσμης, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τη μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος ενώ παράλληλα το πλήθος τους εξαρτάται από την ατομική μάζα των στοιχείων που σκεδάζονται δίνοντας πληροφορία για την επιφανειακή στοιχειομετρία του υλικού. Επιπλέον, για την απεικόνιση της επιφάνειας χρησιμοποιείται και η δέσμη των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Αυτά είναι ιδιαίτερα εύκολο να ανιχνευθούν και προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες για τη μορφολογία της επιφάνειας του υλικού εξαιτίας φαινομένων φωτοσκίασης.

Για τη στοιχειομετρική ανάλυση του προς εξέταση δείγματος χρησιμοποιείται η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας των ακτίνων-X (Energy Dispersive Spectrometry ή EDS). Η προέλευση των ακτίνων-X έγκειται στην αποδιέγερση των εσωτερικών ηλεκτρονίων των ατόμων από τις υψηλότερες ενεργειακές στάθμες στις οποίες είχαν διεγερθεί εξαιτίας

σκεδάσεων με τα ηλεκτρόνια της πρωτογενούς δέσμης. Η αποδιέγερση αυτή συνοδεύεται από εκπομπή φωτονίων με ενέργεια χαρακτηριστική των ενεργειακών στοιβάδων κάθε υλικού με αποτέλεσμα να μπορεί να πραγματοποιηθεί η ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων που το αποτελούν.

Μία διάταξη ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης αποτελείται από μία ηλεκτρονική στήλη που περιλαμβάνει την πηγή της ηλεκτρονιακής δέσμης, μία διάταξη μαγνητικών φακών για την εστίαση της, τον δειγματοφορέα και ένα σύνολο ανιχνευτών. Ως πηγή χρησιμοποιείται συνήθως ένα πολυβόλο εκπομπής πεδίου (Field Emission Gun) ή μία κάθοδος βολφραμίου. Η δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται, επιταχύνεται υπό δυναμικά που κυμαίνονται μεταξύ των 500eV με 30keV και στη συνέχεια εστιάζεται στην επιφάνεια του δείγματος με τη χρήση κατάλληλων μαγνητικών φακών. Η δέσμη ανιχνεύεται από κατάλληλο ανιχνευτή με την βοήθεια ενός ίχνους (raster) και απεικονίζεται στην οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή με τη βοήθεια κατάλληλου υπολογιστικού προγράμματος.

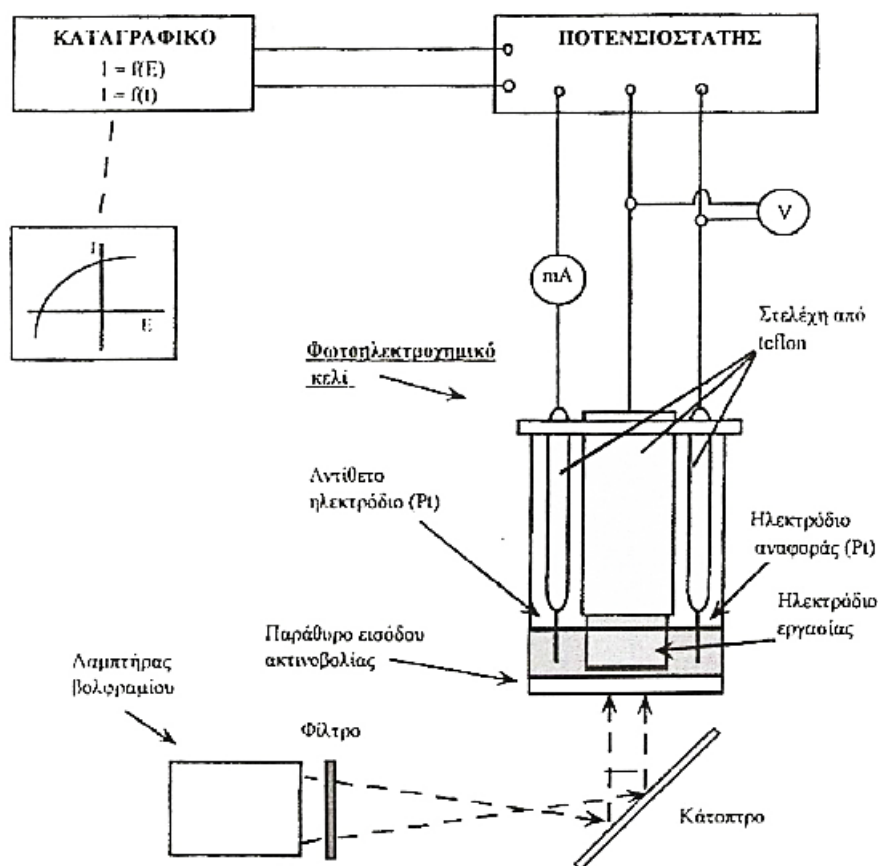


Σχήμα 8.5: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.[60]

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης IT500LV της εταιρίας JEOL. Η πρωτογενής δέσμη των ηλεκτρονίων επιταχύνθηκε με την επιβολή διαφοράς δυναμικού 20 kV. Το φάσμα διασποράς ενέργειας των ακτίνων X (EDS) λήφθηκε με τη βοήθεια του ανιχνευτή X-Max Extreme silicon drift της εταιρίας Oxford Instruments.[60]

## 8.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΩΤΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

Η μέτρηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των απλών και σύνθετων ημιαγωγικών υμενίων, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού. Η διάταξη αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.6 και αποτελείται από έναν ποτενσιοστάτη, το φωτοηλεκτροχημικό κελί και μία πηγή φωτισμού.[58]



Σχήμα 8.6: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC).[86]

Ως ηλεκτρολυτικό λουτρό χρησιμοποιήθηκε ένα διάλυμα πολυθειανιόντων SPS. Για την παρασκευή του χρησιμοποιήθηκαν 50 mL υπερκαθαρού νερού στα οποία διαλύθηκαν 4.000 g υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) σε μορφή σκόνης της εταιρίας Lach-Ner (99.6%), 3.207 g θείου (S) σε μορφή νιφάδων της εταιρίας Fluka ( $\geq 99.5\%$ ) και 12.694 g ένυδρου θειούχου νατρίου  $\text{Na}_2\text{S}$  σε μορφή νιφάδων από την εταιρία Alfa Aesar ( $\geq 60\%$ ). Το τελικό ομογενές διάλυμα τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη 100 mL και συμπληρώθηκε με υπερκαθαρό νερό ώστε οι τελικές συγκεντρώσεις των NaOH, S και  $\text{Na}_2\text{S}$  να είναι 1 M η κάθεμία.

Η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από ένα ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 50 mL στο οποίο προστίθενται 20 mL του διαλύματος των πολυθειανιόντων. Εντός αυτής εμβαπτίζεται ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων το οποίο συνίσταται από το ηλεκτρόδιο εργασίας -που είναι το προς εξέταση λεπτό υμένιο- και δύο ηλεκτρόδια λευκόχρυσου που αποτελούν το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ως πηγή φωτισμού χρησιμοποιείται λάμπα αλογόνου υψηλής ισχύος EL 250 η οποία έχει ενσωματωμένο σύστημα ψύξης με ανεμιστήρα ώστε να διατηρείται χαμηλή η θερμοκρασία της όλης διάταξης.

Το ηλεκτρολυτικό κελί τοποθετείται σε ειδικό άνοιγμα που διαθέτει η συσκευή της λάμπας αλογόνου και στο οποίο κατευθύνεται το σύνολο της φωτεινής δέσμης που παράγεται, με τη βοήθεια ενός κατόπτρου. Το σύστημα τριών ηλεκτροδίων συνδέεται με τις κατάλληλες απολήξεις του ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη Autolab PGSTAT302N της εταιρίας Metrohm. Η χαρακτηριστική I-V του εκάστοτε δοκιμίου λαμβάνεται στον Η/Υ με τη χρήση του συστήματος NOVA 2.1.6. Για την λήψη της σαρώθηκε ένα εύρος δυναμικών από  $-0.5\text{ V}$  έως  $0.2\text{ V}$  με βήμα  $0.05\text{ V/s}$ .

Θα πρέπει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί το γεγονός ότι ο προσδιορισμός της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των δοκιμίων πραγματοποιείται τελευταίος καθώς αποτελεί μία άκρως καταστρεπτική μέθοδο χαρακτηρισμού. Τα δοκίμια καταστρέφονται εξαιτίας φαινομένων φωτοδιάβρωσης που είναι αρκετά συχνά στα στοιχεία υγρής επαφής, όπως το PEC.



**Εικόνα 8.1:** Πειραματική διάταξη φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC).[86]

## 9 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

---

### 9.1 ΓΕΝΙΚΑ

Σε αυτό το σκέλος της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό των σύνθετων και απλών ημιαγώγιμων υμενίων. Σκοπός της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας αποτέλεσε η κατασκευή σύνθετων ημιαγώγιμων υμενίων σεληνιούχου καδμίου (CdSe) με την προσθήκη τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο (NCDs). Η μέθοδος που επιλέχθηκε είναι η ηλεκτρολυτική απόθεση και μελετήθηκε για συνθήκες συνεχούς και παλμικού καθεστώτος. Η πλήρης μελέτη, όμως, της επίδρασης των NCDs απαιτεί τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με απλά υμένια CdSe, που παρασκευάστηκαν με παρόμοιο τρόπο.

Αρχικά παρασκευάστηκαν απλά υμένια σεληνιούχου καδμίου με την ηλεκτρολυτική μέθοδο, όπως αυτή περιγράφεται στην Ενότητα 7.4. Το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε συνίσταται από ένα υδατικό διάλυμα θεικού καδμίου (0.2 M) και οξειδίου το σεληνίου (2 mM) με pH 2.2, του οποίου η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 85 °C. Τα υμένια κατασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά με την επιβολή σταθερής και παλμικής τάσης. Οι τιμές των τάσεων που εφαρμόστηκαν, επιλέχθηκαν με βάση το διάγραμμα της κυκλικής βολταμμετρίας του ηλεκτρολυτικού κελιού και ήταν  $-0.5\text{ V}$ ,  $-0.6\text{ V}$  και  $-0.7\text{ V}$ . Κατά την επιβολή του παλμικού ρεύματος μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές συχνότητες παλμού για κάθε τιμή της επιβαλλόμενης τάσης, οι οποίες ήταν 0.1 Hz, 1.0 Hz και 10 Hz. Ο κύκλος εργασίας παρέμεινε σταθερός στο  $d. c. = 70\%$ . Ως τάση μηδενικού ρεύματος ( $V_{off}$ ) επιλέχθηκαν τα 0 V.

Στη συνέχεια, προστέθηκαν 2.13 mL του διαλύματος των NCDs εντός του ίδιου ηλεκτρολυτικού διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των απλών υμενίων CdSe. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την απόθεση των υμενίων παρέμεινε επίσης ίδια. Ομοίως με πριν, οι διαφορές δυναμικού που επιβλήθηκαν κατά την απόθεση, επιλέχθηκαν με βάση το διάγραμμα της κυκλικής βολταμμετρίας του συστήματος στα  $V_{on} = -0.5\text{ V}$ ,  $-0.6\text{ V}$ ,  $-0.7\text{ V}$  και  $V_{off} = 0\text{ V}$ . Οι συχνότητες που εξετάστηκαν κατά την επιβολή παλμικών σημάτων ήταν 0.1 Hz, 1.0 Hz και 10 Hz με  $duty\ cycle = 70\%$ .

Τέλος, αποτέθηκαν ηλεκτρολυτικά, σύνθετα λεπτά υμένια από το ίδιο ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε για την απόθεση απλών υμενίων, με την προσθήκη 3.55 mL του διαλύματος των NCDs. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι ταυτόσημη με τα προηγούμενα. Σύμφωνα με το διάγραμμα κυκλικής βολταμμετρίας, ως δυναμικά απόθεσης ορίστηκαν τα  $-0.6\text{ V}$  και  $-0.7\text{ V}$ . Κατά την απόθεση υπό παλμικό ρεύμα ο κύκλος εργασίας ορίστηκε στο  $d. c. = 70\%$  και μελετήθηκαν οι συχνότητες παλμού 0.1 Hz, 1.0 Hz και 10 Hz. Επιπλέον επιλέχθηκε μηδενικό δυναμικό διακοπής της απόθεσης ( $V_{off} = 0\text{ V}$ ).

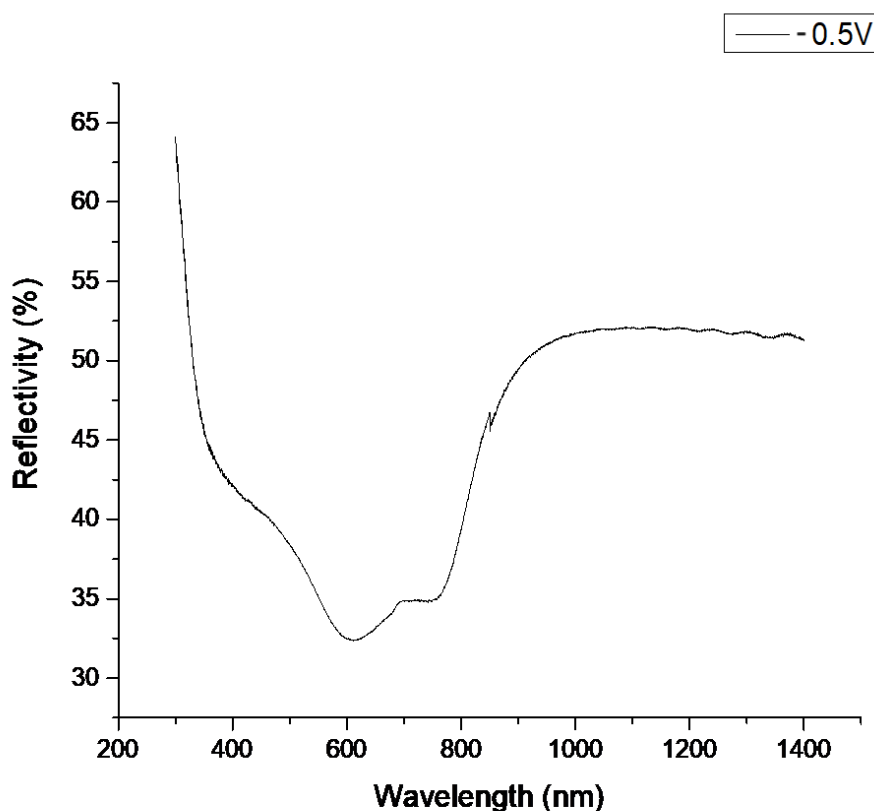
Θεωρείται σκόπιμο σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι το ηλεκτρολυτικό λουτρό ανανεωνόταν ανά τέσσερις ηλεκτρολυτικές αποθέσεις ώστε να μην εξαντλούνται τα ιόντα που ανάγονται στο υπόστρωμα τιτανίου. Όλα τα δοκίμια χαρακτηρίστηκαν με τις μεθόδους φασματοσκοπίας UV-Vis, XRD, SEM, EDS και τέλος με τη χρήση φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC). Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου.

## 9.2 ΑΠΛΑ ΥΜΕΝΙΑ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ

### 9.2.1 Καθεστώς σταθερής τάσης (DC)

#### Συνθήκες DC: $V = -0.5 V$

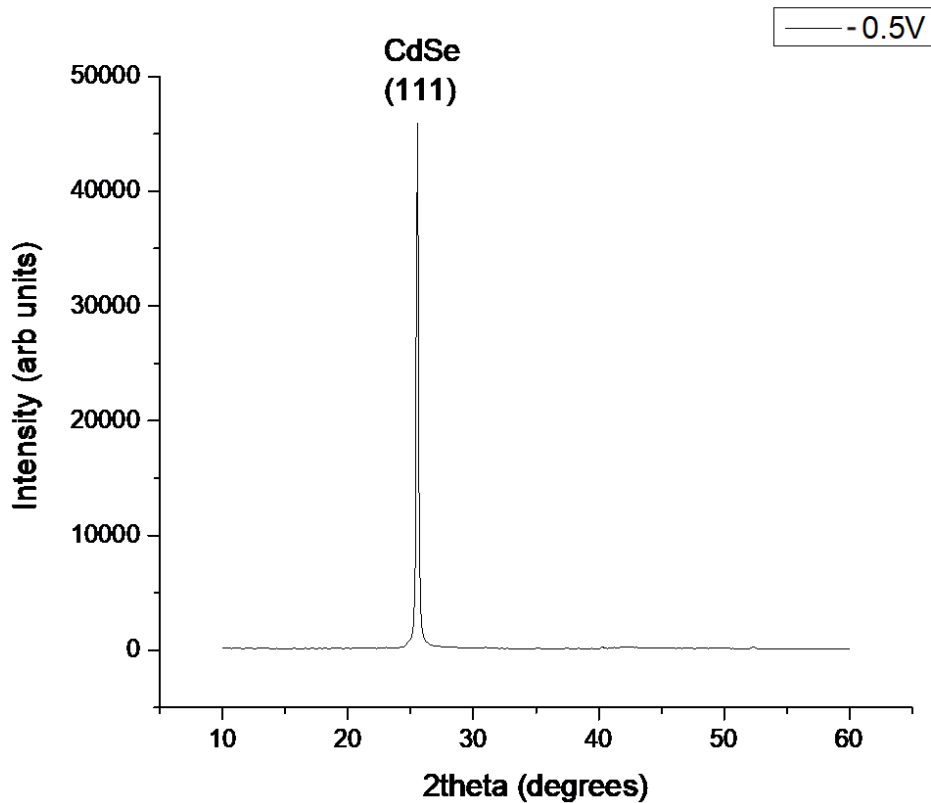
Το παρόν δοκίμιο κατασκευάστηκε υπό καθεστώς σταθερής τάσης  $-0.5 V$  και η ηλεκτρολυτική απόθεση διήρκεσε 18 min. Το ενεργειακό διάκενο του ημιαγώγιμου υμενίου προσδιορίστηκε από το φάσμα της ανακλαστικότητας του (Διάγραμμα 9.1), σύμφωνα με τα όσα περιγράφηκαν στην παράγραφο 8.1.1. Το διάγραμμα της περίθλασης ακτίνων X παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.2. Για το δείγμα λήφθηκαν τρεις εικόνες SEM με διαφορετικές μεγεθύνσεις οι οποίες παρουσιάζονται στην Εικόνα 9.1. Στο Διάγραμμα 9.3 αναγράφονται τα αποτελέσματα του EDS για την επί τοις εκατό κ.β. περιεκτικότητα των δειγμάτων σε κάδμιο (Cd) και σελήνιο (Se).



Διάγραμμα 9.1: Φάσμα ανακλαστικότητας δοκιμίου.

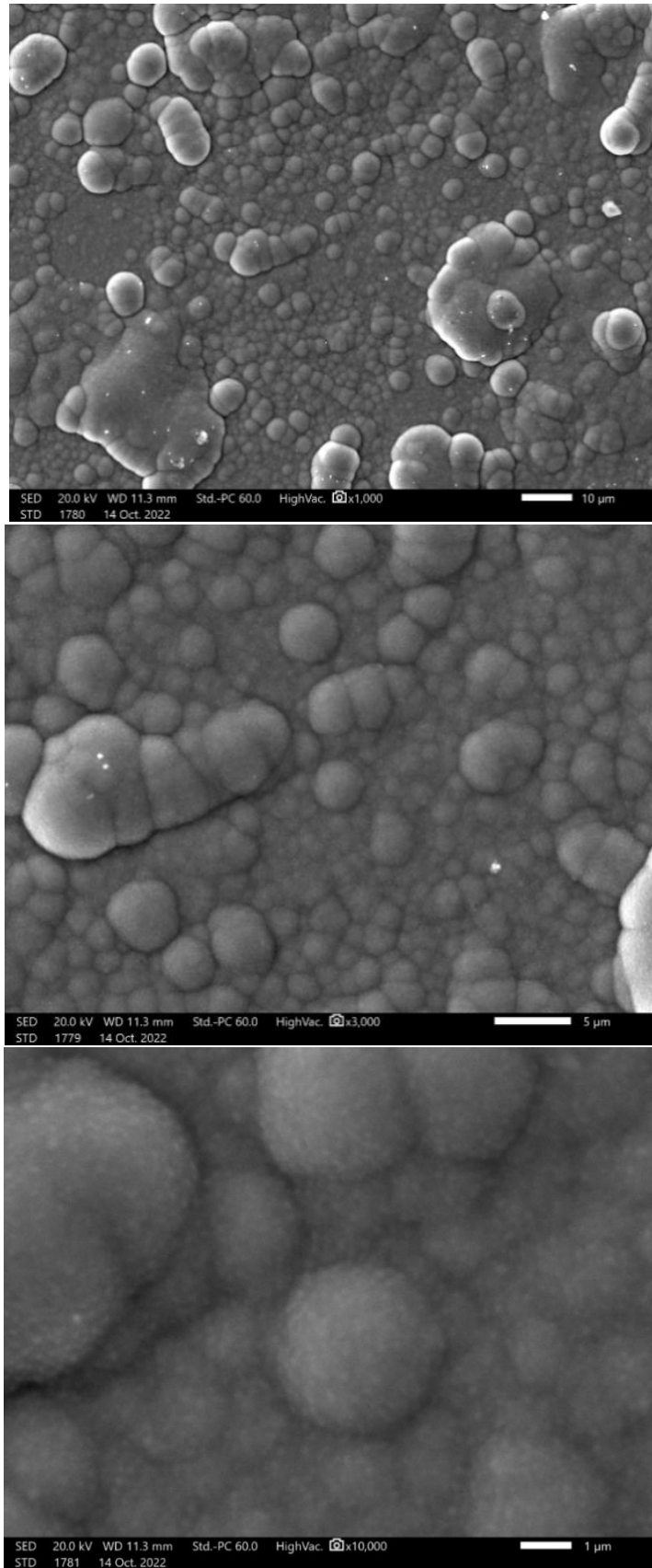
Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται η καμπύλη της ανακλαστικότητας του λεπτού ημιαγώγιμου υμενίου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Σε αυτή λήφθηκαν οι κατάλληλες γραμμικές προσεγγίσεις ώστε να υπολογιστεί το ενεργειακό διάκενο του ημιαγώγιμου, σύμφωνα με όσα έχουν ειπωθεί στην Ενότητα 8.1. Από το διάγραμμα παρατηρείται μία απότομη μείωση της ανακλαστικότητας του ημιαγώγιμου υμενίου, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα 782.48 nm. Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγώγιμου το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι

$E_g = 1.59$  eV. Επιπλέον παρατηρείται μία δεύτερη ηλεκτρονιακή μετάπτωση στα 624.46 nm η οποία αντιστοιχεί σε διέγερση των ηλεκτρονίων του ημιαγωγού σε μία υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση εντός της ζώνης αγωγιμότητας και χαρακτηρίζεται από ενέργεια  $E_2 = 1.99$  eV. Η περιοχή υψηλής απορρόφησης του υμενίου εκτείνεται από τα 400 nm έως τα 800 nm περίπου.



**Διάγραμμα 9.2:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το απλό υμένιο *CdSe* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες DC και  $V = -0.5$  V.

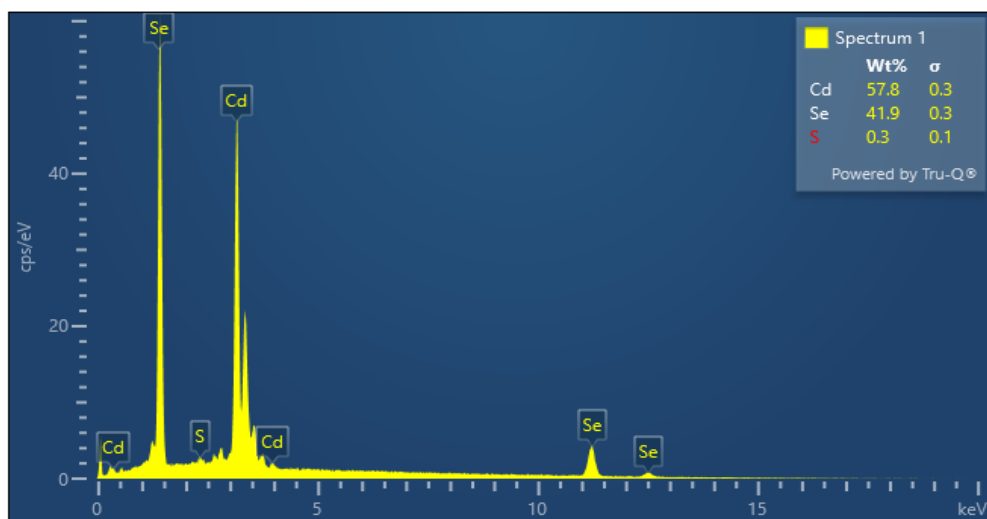
Το δείγμα όπως προαναφέρθηκε εξετάστηκε με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X με ακτινοβολία χαλκού ( $\text{CuK}\alpha$ ) με μήκος κύματος  $\lambda = 1.54\text{\AA}$  και το διάγραμμα που προέκυψε παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.2. Σε αυτό εμφανίζεται μία κορυφή ισχυρής έντασης σε γωνία  $2\theta = 25.57^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Το μικρό εύρος της κορυφής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του πλέγματος είναι σχετικά μεγάλο. Η απουσία κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν ικανοποιητικό πάχος του υμενίου.



**Εικόνα 9.1:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας δοκιμίου για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

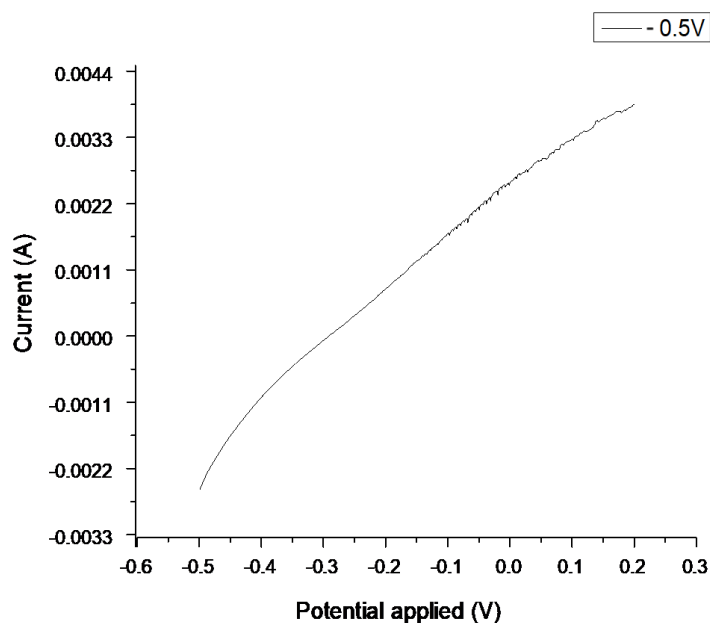


Όπως φαίνεται από την Εικόνα 9.1, η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου εμφανίζει ομοιότητες με δομή τύπου *cauliflower*. Οι κόκκοι φαίνονται να είναι αρκετά μεγάλου μεγέθους (εκτείνονται για αρκετές ενδοατομικές αποστάσεις), γεγονός που υποδεικνύεται και από το διάγραμμα του XRD.



**Διάγραμμα 9.3:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα.

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, του καδμίου, του σεληνίου και του θείου. Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από κάδμιο -η περιεκτικότητα κ.β. του οποίου είναι 57.8 % και σελήνιο -η περιεκτικότητα κ.β. του οποίου είναι 41.9 %. Επιπλέον, εντοπίζεται και ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό θείου το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος ή θειικού καδμίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό από όπου έγινε η απόθεση.

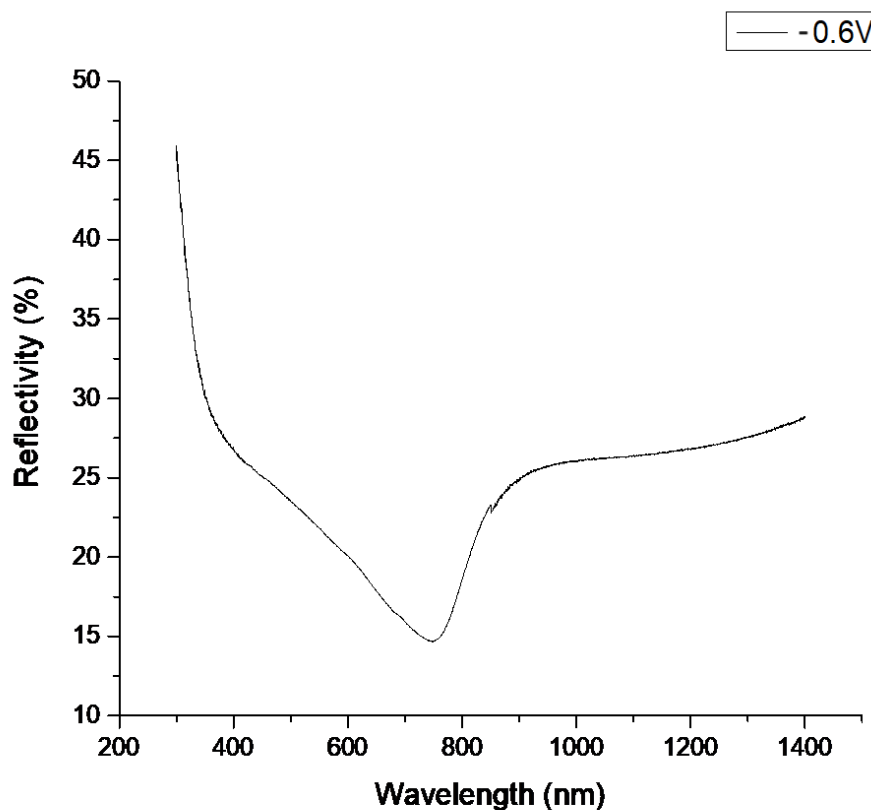


**Διάγραμμα 9.4:** Χαρακτηριστική I-V δείγματος σε φωτοηλεκτροχημικό κελί, υπό φωτισμό.

Η φωτοηλεκτρική απόδοση του δοκιμίου εξετάστηκε με τη χρήση φωτοηλεκτροχημικού κελιού, όπως αυτό περιγράφηκε σε προηγούμενο σκέλος της παρούσας εργασίας. Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν, βρέθηκε ότι το ρεύμα βραχυκύκλωσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι  $I_{sc} = 2.56 \text{ mA}$  και η τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι  $V_{oc} = -0.28 \text{ V}$ . Από την επεξεργασία των μετρήσεων με τους κατάλληλους υπολογισμούς, όπως αυτοί περιγράφονται στην παράγραφο 2.5, βρέθηκε ότι ο συντελεστής πλήρωσης του στοιχείου είναι  $FF = 0.254$  και η απόδοση του είναι  $0.178\%$ .

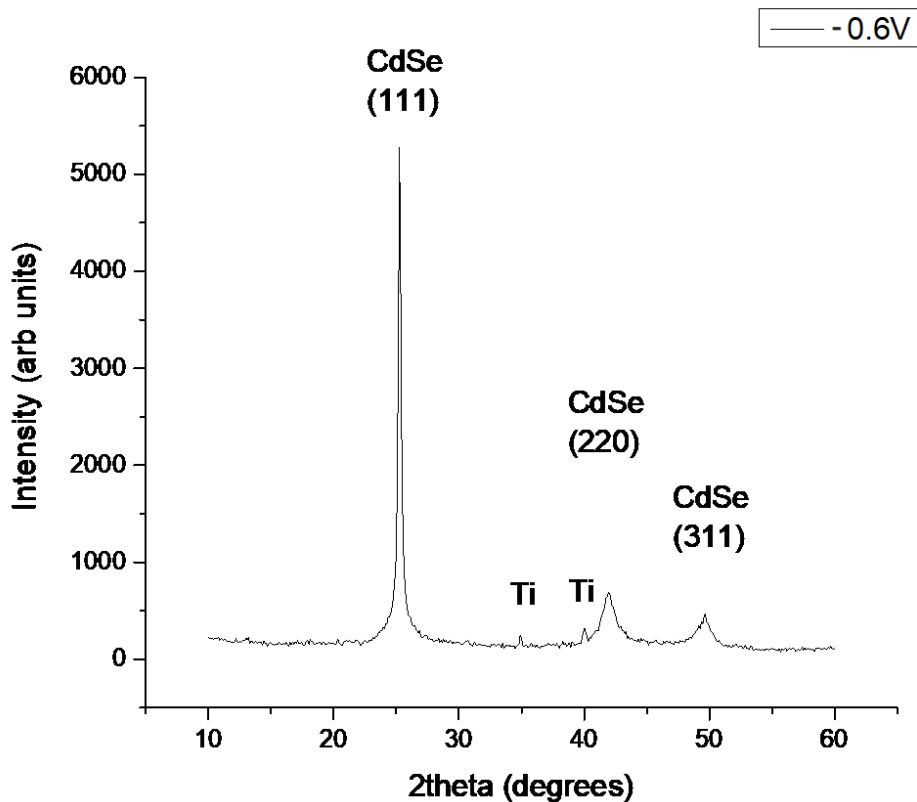
#### **Συνθήκες DC: $V = -0.6 \text{ V}$**

Το παρόν δοκίμιο κατασκευάστηκε υπό καθεστώς σταθερής τάσης  $-0.6 \text{ V}$  και η ηλεκτρολυτική απόθεση διήρκεσε  $17 \text{ min}$ . Ομοίως με πριν, στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



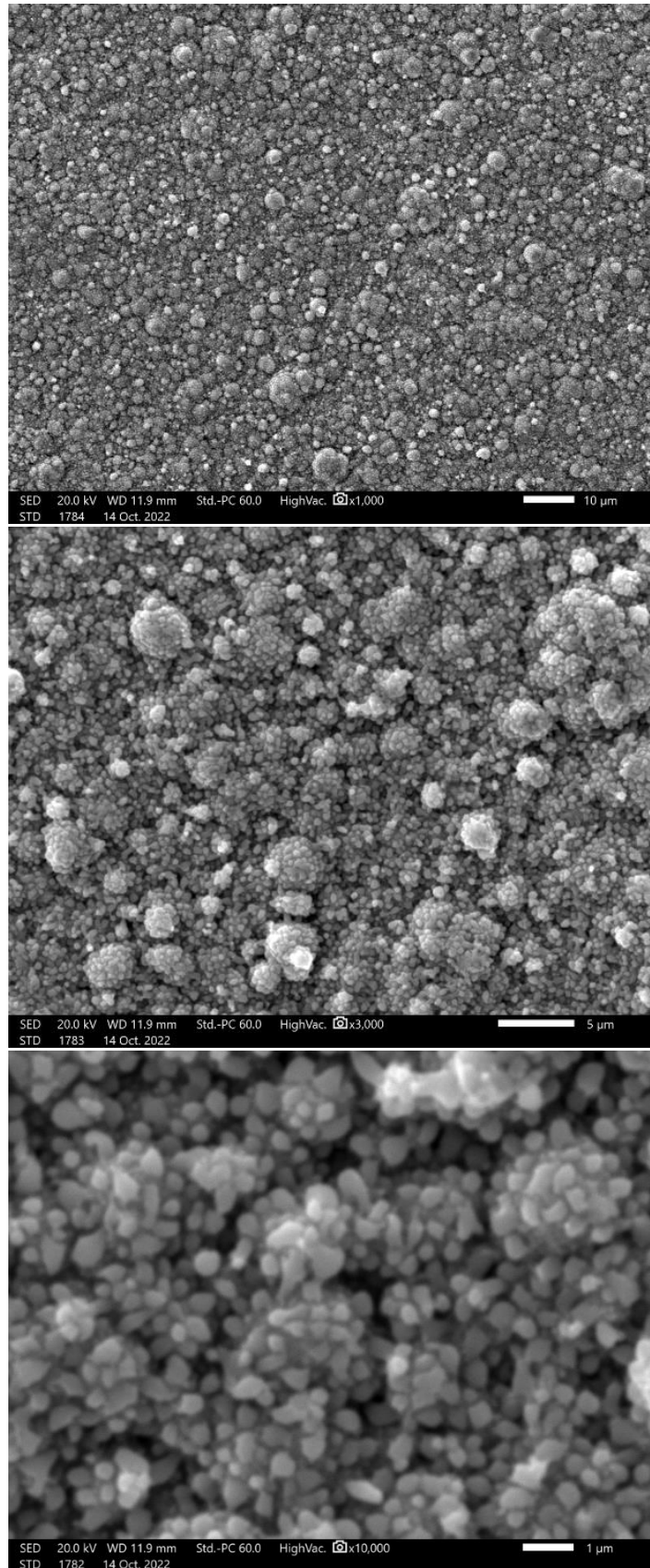
**Διάγραμμα 9.4:** Φάσμα ανακλαστικότητας δοκιμίου.

Στο Διάγραμμα 9.5 παρουσιάζεται η ανακλαστικότητα του λεπτού ημιαγωγικού υμενίου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Από το διάγραμμα παρατηρείται μία απότομη μείωση της ανακλαστικότητας του ημιαγωγικού υμενίου, που συνεπάγεται αύξηση της απορροφητικότητας του, στα  $760.17 \text{ nm}$ . Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.63 \text{ eV}$ . Η περιοχή υψηλής απορρόφησης του υμενίου εκτείνεται από τα  $400 \text{ nm}$  έως τα  $800 \text{ nm}$  περίπου.



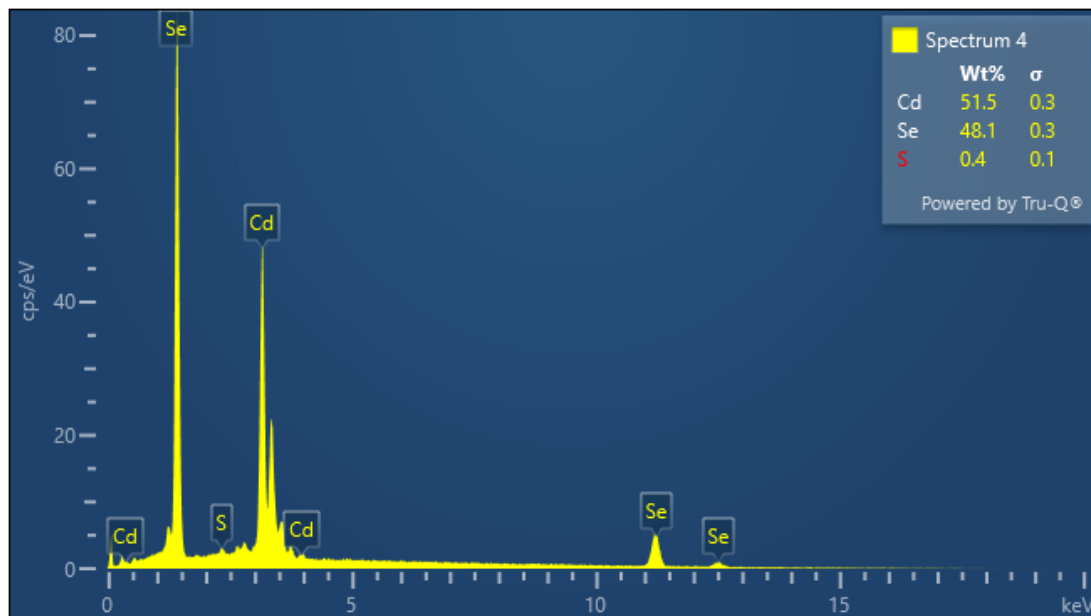
**Διάγραμμα 9.5:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το απλό υμένιο *CdSe* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες DC για  $V = -0.6 V$ .

Στο Διάγραμμα 9.6 δίνεται το γράφημα περίθλασης ακτίνων X για το προς εξέταση δοκίμιο. Σε αυτό εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο *CdSe* και δύο που οφείλονται στο υπόστρωμα τιτανίου. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.26^\circ$  και αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Η υψηλή ένταση της κορυφής υποδηλώνει πως το δοκίμιο εμφανίζει επικρατούντα προσανατολισμό. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης και μεγαλύτερου εύρους που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του *CdSe*. Η πρώτη, που εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 41.93^\circ$ , αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.66^\circ$  και αντιστοιχεί στην (311). Η μικρή ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στο Ti υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



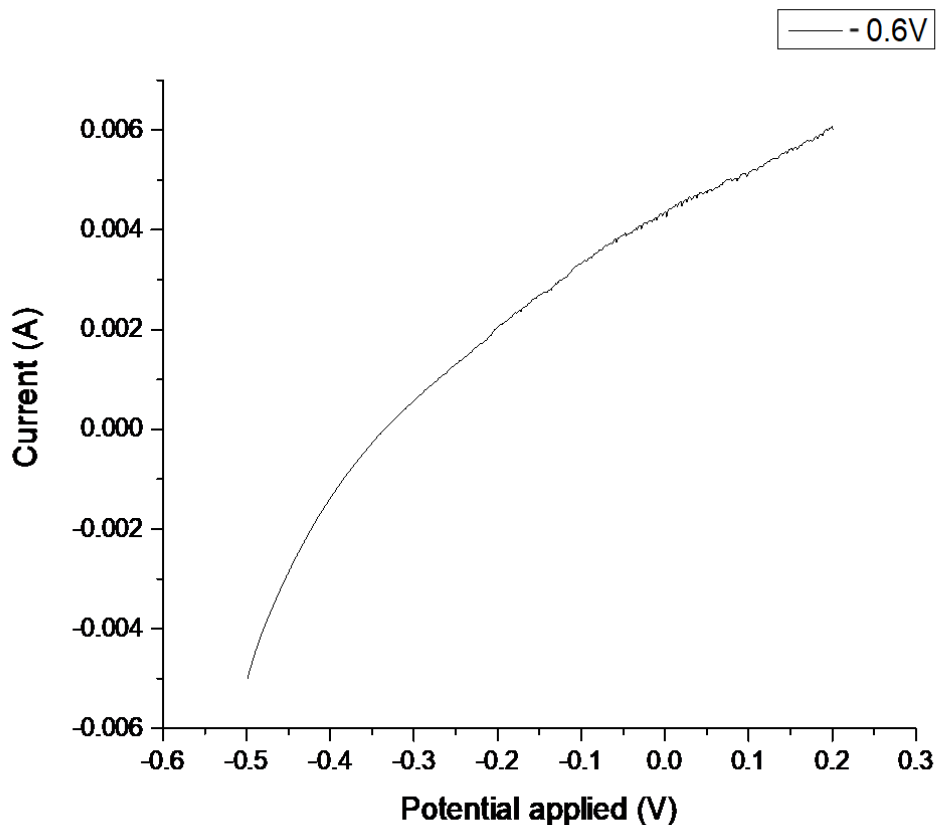
**Εικόνα 9.2:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας δοκιμίου για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 9.2, η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου εμφανίζει ομοιότητες με δομή τύπου *cauliflower* σε μεγέθυνση  $\times 3000$ . Η περαιτέρω μεγέθυνση όμως αποκαλύπτει ότι η μορφολογία της επιφάνειας του υλικού είναι αρκετά λεπτόκοκκη σε σχέση με το δείγμα που παρασκευάστηκε στα  $-0.5$  V. Οι κόκκοι εμφανίζονται αρκετά μικροί και οβάλ σχήματος με το μέγεθος τους να μην ξεπερνά το  $1 \mu\text{m}$ .



**Διάγραμμα 9.6:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα.

Ομοίως με προηγουμένως, από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, του καδμίου, του σεληνίου και του θείου με τα δύο πρώτα να συνιστούν κατά κύριο λόγο το υλικό. Η περιεκτικότητα κ.β. του καδμίου ανέρχεται στο 51.5 %. Η περιεκτικότητα κ.β. του σεληνίου είναι 48.1 %. Επιπλέον εντοπίζεται και ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό θείου το οποίο, όπως προαναφέρθηκε, οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος και θειικού καδμίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

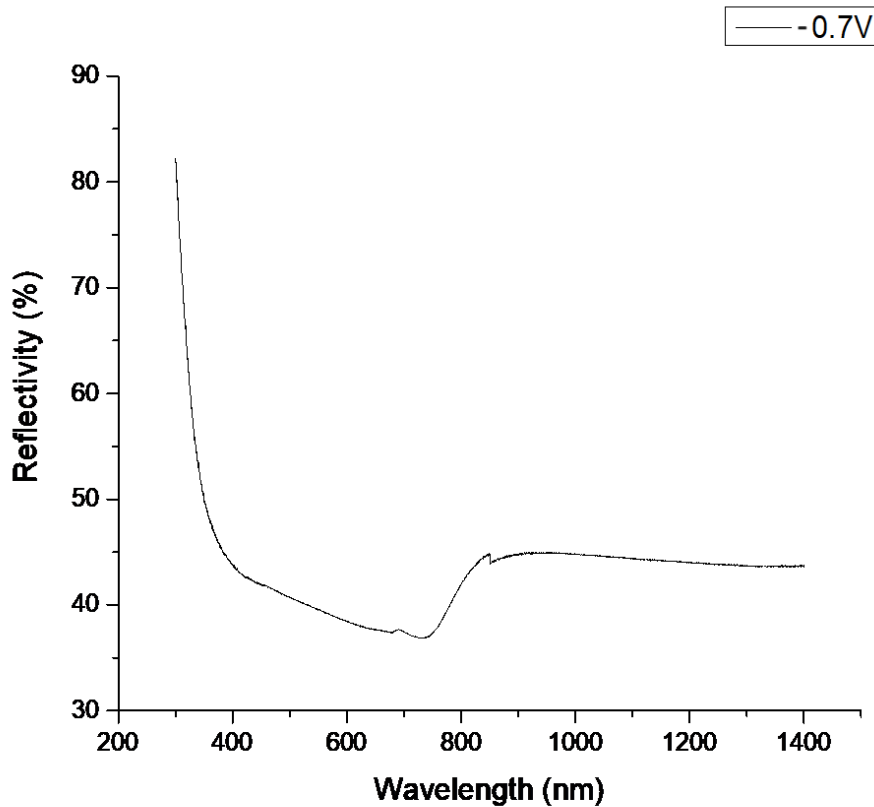


**Διάγραμμα 9.7:** Χαρακτηριστική I-V δείγματος σε φωτοηλεκτροχημικό κελί, υπό φωτισμό.

Από τη μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης του δοκιμίου, οι μετρήσεις που λήφθηκαν, όσο η διάταξη βρισκόταν υπό φωτισμό, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 9.8. Η ανάλυση αυτών οδήγησε στον καθορισμό του ρεύματος βραχυκύκλωσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου, το οποίο παίρνει την τιμή  $I_{sc} = 4.36 \text{ mA}$ . Ομοίως η τάση ανοιχτού κυκλώματος του φωτοηλεκτροχημικού κελιού είναι  $V_{oc} = -0.33 \text{ V}$ . Από την επεξεργασία των μετρήσεων με τους κατάλληλους υπολογισμούς βρέθηκε ότι ο συντελεστής πλήρωσης του στοιχείου είναι  $FF = 0.287$  και η απόδοσή του είναι  $0.395\%$ .

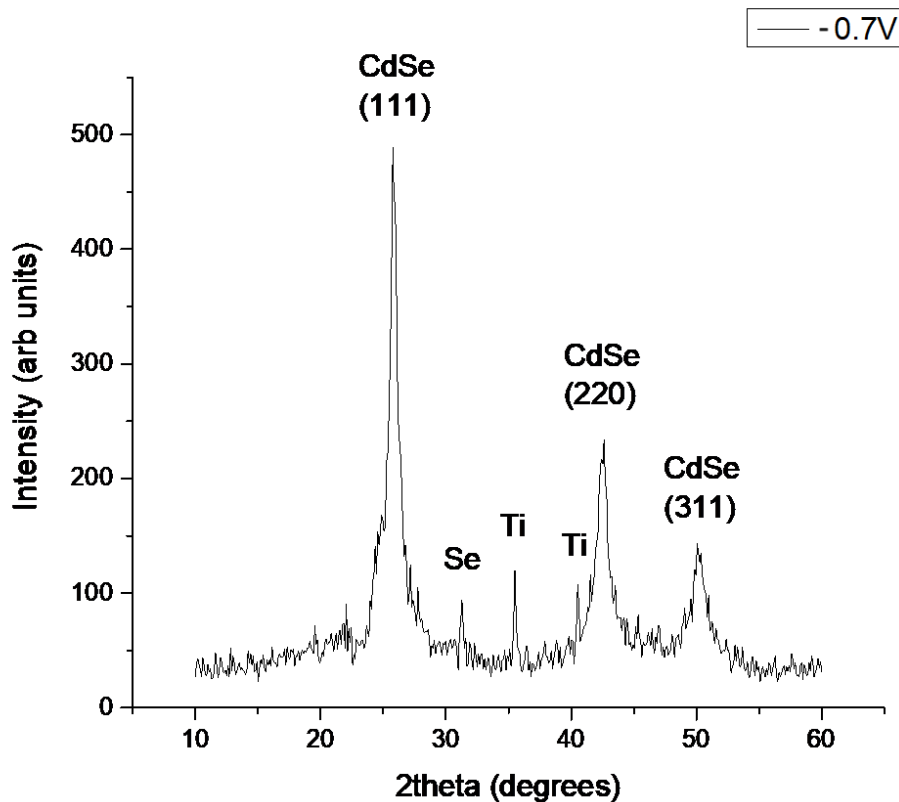
#### **Συνθήκες DC: $V = -0.7 \text{ V}$**

Το παρόν δοκίμιο κατασκευάστηκε υπό καθεστώς σταθερής τάσης  $-0.7 \text{ V}$  και η ηλεκτρολυτική απόθεση διήρκεσε  $15 \text{ min}$ . Ομοίως με πριν, στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



Διάγραμμα 9.8: Φάσμα ανακλαστικότητας δοκιμίου.

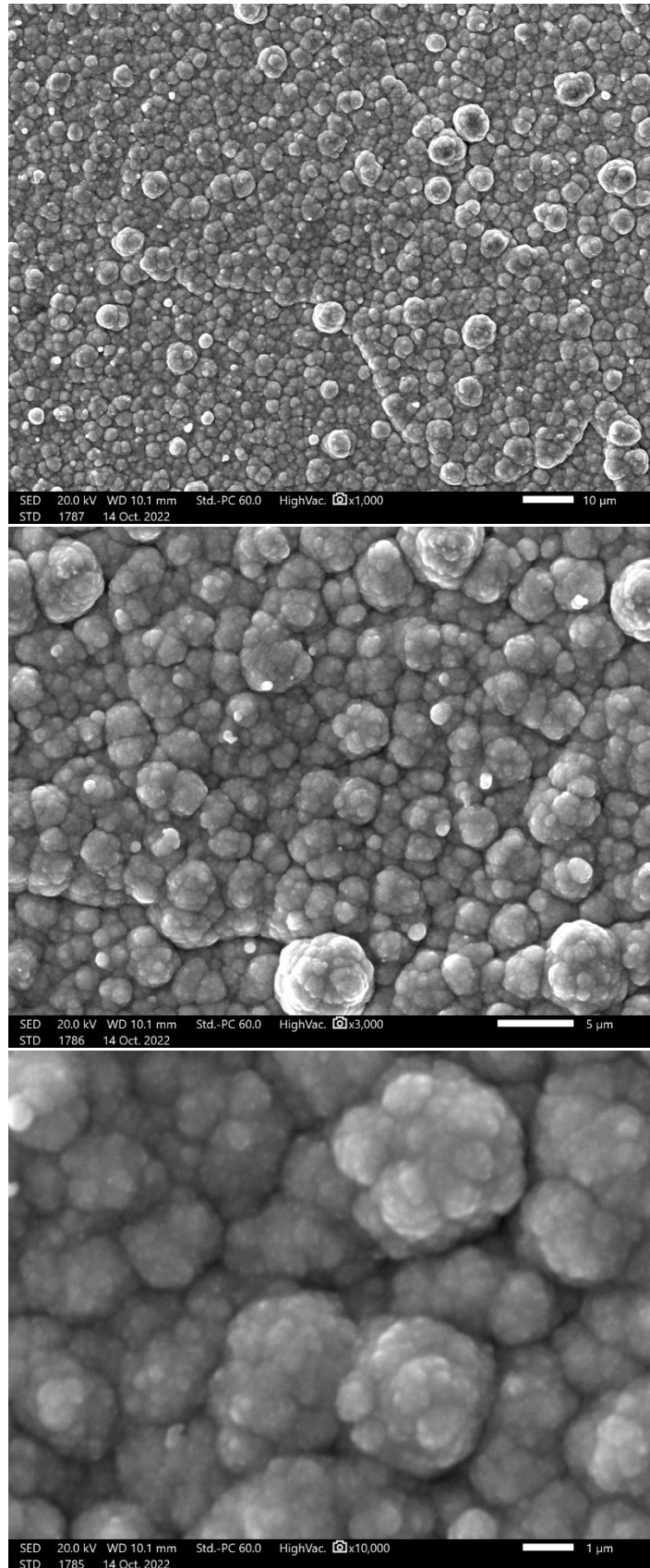
Στο Διάγραμμα 9.9 παρουσιάζεται η ανακλαστικότητα του απλού ημιαγωγίου υμενίου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στο φάσμα παρατηρείται μία απότομη μείωση της ανακλαστικότητας, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα 751.58 nm. Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.65$  eV. Η περιοχή υψηλής απορρόφησης του υμενίου εκτείνεται από τα 400 nm έως τα 850 nm περίπου. Επιπλέον παρατηρείται μία δεύτερη ηλεκτρονιακή μετάπτωση περί τα 680 nm η οποία αντιστοιχεί σε διέγερση των ηλεκτρονίων του ημιαγωγού σε μία υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση εντός της ζώνης αγωγιμότητας.



**Διάγραμμα 9.9:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το απλό υμένιο *CdSe* που παρασκευάστηκε υπό σταθερή τάση  $-0.7\text{ V}$ .

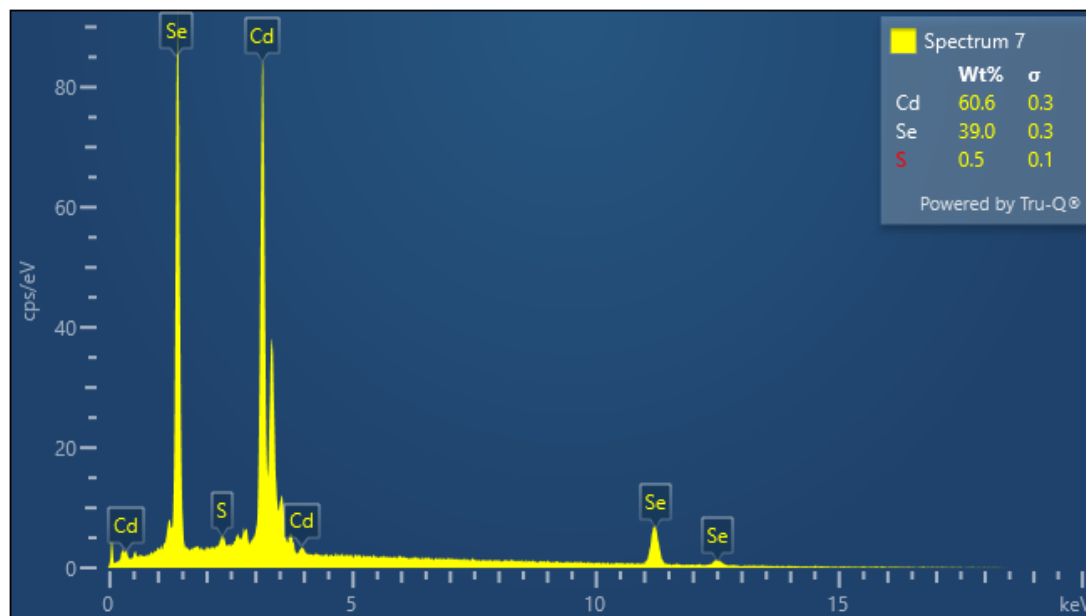
Στο Διάγραμμα 9.10 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το προς εξέταση δοκίμιο. Όπως φαίνεται και από τη δεικτοδότηση του διαγράμματος, εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο *CdSe*, μία που οφείλεται στο στοιχειακό σελήνιο και δύο που οφείλονται στο υπόστρωμα Ti. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.77^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Στη βάση της παρατηρείται μια έντονη διαπλάτυνση, γεγονός που υποδεικνύει την τάση μετάβασης του *CdSe* σε εξαγωνική δομή βουρτσίτη. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης και μεγαλύτερου εύρους που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του *CdSe*. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.64^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 50.07^\circ$  και αντιστοιχεί στη (311). Η μικρή ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο έχει αποθεθεί σε ικανοποιητικό πάχος. Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί ότι παρατηρείται η ύπαρξη ελεύθερου σεληνίου στο δείγμα, όπως υποδεικνύεται από τη μικρής έντασης κορυφή του αντίστοιχου στοιχείου σε γωνία  $2\theta = 31.29^\circ$ .





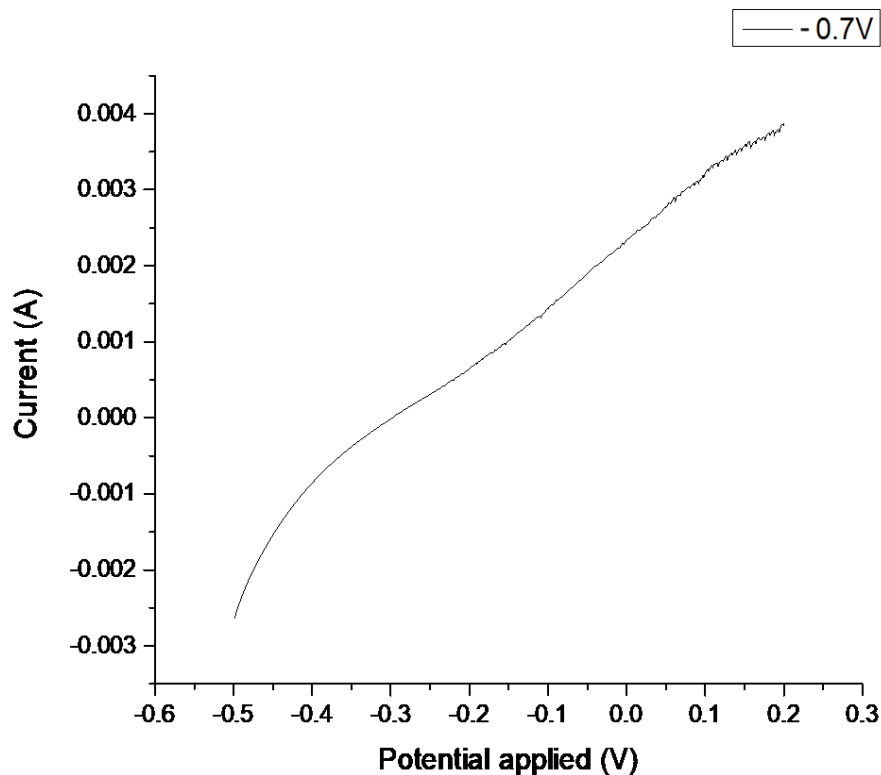
**Εικόνα 6.3:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας δοκιμίου για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 9.3, η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου εμφανίζει ομοιότητες με δομή τύπου *cauliflower*. Η μορφολογία της επιφάνειας του υλικού είναι αρκετά λεπτόκοκκη σε σχέση με το δείγμα που κατασκευάστηκε στα  $-0.5\text{ V}$ , καθώς το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται κατά προσέγγιση ανάμεσα στο  $1\ \mu\text{m}$  με  $2\ \mu\text{m}$ .



**Διάγραμμα 9.10:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα.

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, του καδμίου, του σεληνίου και του θείου. Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από κάδμιο, η περιεκτικότητά *κ.β.* του οποίου είναι 60.6 %, και σελήνιο, η περιεκτικότητά *κ.β.* του οποίου είναι 39.0 %. Επιπλέον εντοπίζεται και σχεδόν αμελητέο ποσοστό θείου το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος ή θειικού καδμίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό από όπου έγινε η απόθεση.



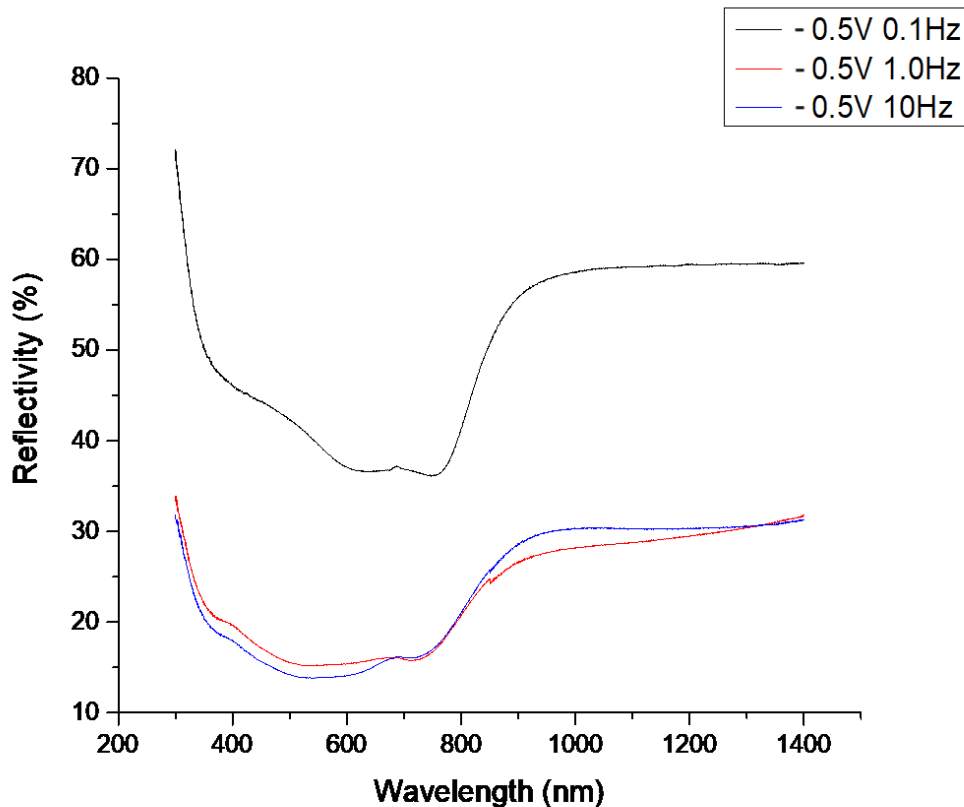
**Διάγραμμα 9.11:** Χαρακτηριστική I-V δείγματος σε φωτοηλεκτροχημικό κελί, υπό φωτισμό.

Κατά τα προηγούμενα, η φωτοηλεκτροχημική απόδοση του δοκιμίου προσδιορίστηκε με χρήση φωτοηλεκτροχημικού κελιού. Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν, βρέθηκε ότι το ρεύμα βραχυκύκλωσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι  $I_{sc} = 2.35 \text{ mA}$  και η τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι  $V_{oc} = -0.30 \text{ V}$ . Από την επεξεργασία των μετρήσεων, βρέθηκε ότι ο συντελεστής πλήρωσης του στοιχείου είναι  $FF = 0.223$  και η απόδοση του είναι  $0.146\%$ .

### 9.2.2 Καθεστώς σταθερής παλμικής τάσης (PC)

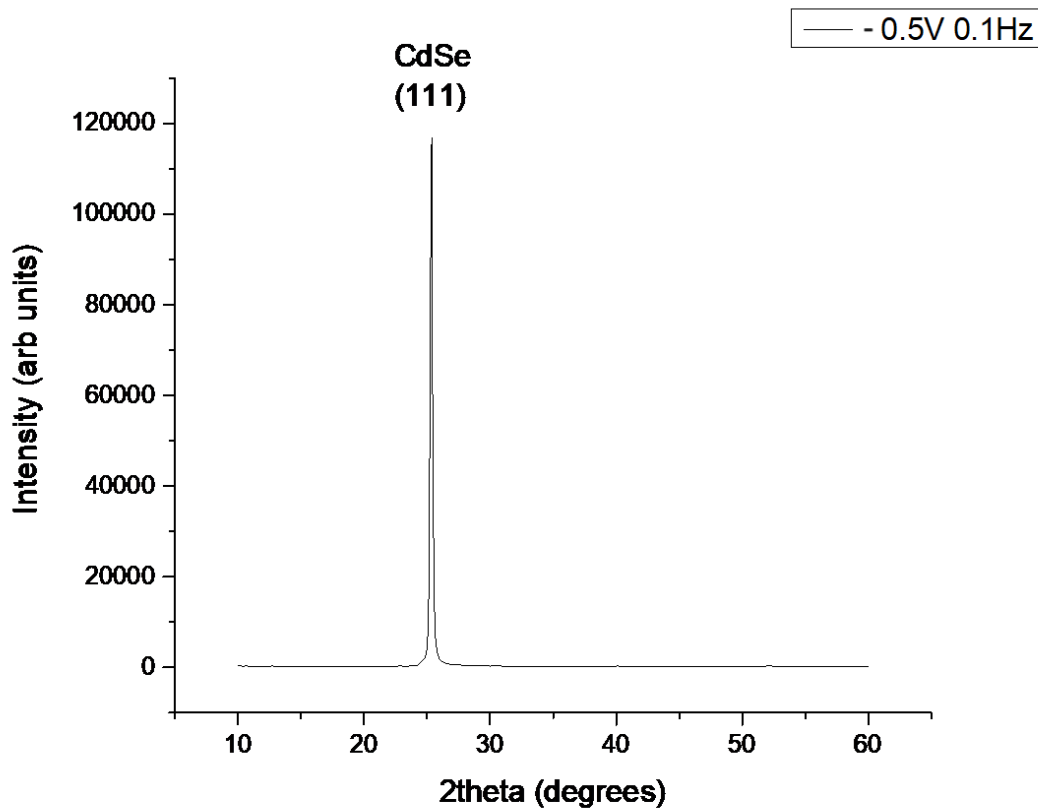
**Συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.5 \text{ V}$  και  $V_{off} = 0 \text{ V}$**

Κατά την επιβολή τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.5 \text{ V}$  παράχθηκαν τρία λεπτά υμένα για διαφορετικές συχνότητες παλμού. Ο κύκλος εργασίας παρέμεινε σταθερός στο  $d. c. = 70\%$  και η απόθεση διήρκεσε  $50 \text{ min}$ . Οι συχνότητες που εξετάστηκαν είναι  $\nu = 0.1 \text{ Hz}$ ,  $1.0 \text{ Hz}$  και  $10 \text{ Hz}$ . Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



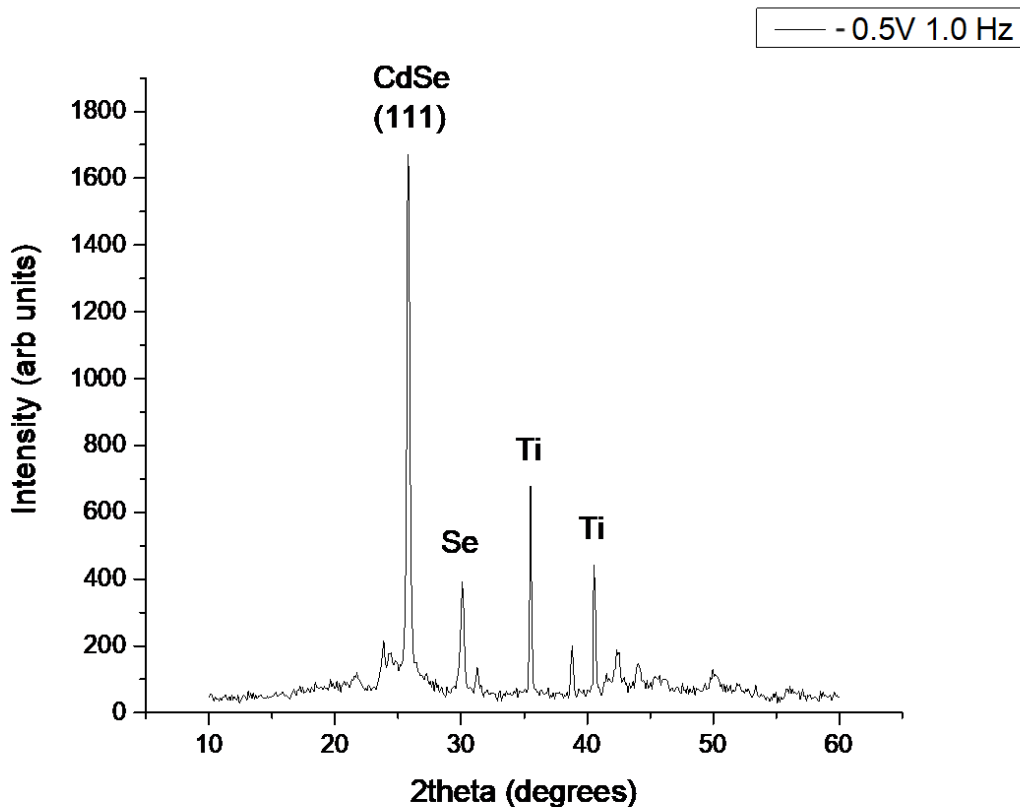
**Διάγραμμα 9.12:** Φάσμα ανακλαστικότητας δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.5 V$  και  $\nu = 0.1 Hz$  (μαύρη καμπύλη),  $1.0 Hz$  (κόκκινη καμπύλη) και  $10 Hz$  (μπλε καμπύλη).

Στο Διάγραμμα 9.13 παρουσιάζονται τα φάσματα ανακλαστικότητας των ημιαγώγιμων υμενίων σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αρχικά, για το φάσμα του υμενίου που αντιστοιχεί σε  $\nu = 0.1 Hz$  (μαύρη καμπύλη) παρατηρείται μία απότομη μείωση της ανακλαστικότητας, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα  $770.54 nm$ . Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.61 eV$ . Ομοίως για τα φάσματα των δοκιμίων που αποτέθηκαν με την επιβολή τάσης  $-0.5 V$  και συχνότητες παλμού  $1.0 Hz$  (κόκκινη καμπύλη) και  $10 Hz$  (μπλε καμπύλη), διαπιστώνεται αύξηση της απορρόφησης τους στα  $745.74 nm$  και τα  $741.60 nm$ , αντίστοιχα. Ομοίως τα ενεργειακά χάσματα που υπολογίστηκαν για τα δύο δοκίμια είναι  $E_g = 1.66 eV$  και  $E_g = 1.67 eV$ . Η περιοχή υψηλής απορρόφησης των τριών υμενίων εκτείνεται από τα  $350 nm$  έως τα  $850 nm$  περίπου. Επιπλέον, στα φάσματα των υμενίων που παράχθηκαν για συχνότητες παλμού  $0.1 Hz$  και  $10 Hz$  παρατηρείται και η δεύτερη ηλεκτρονική μετάπτωση περί τα  $680 nm$ , που έχει διαπιστωθεί σε προηγούμενα φάσματα.



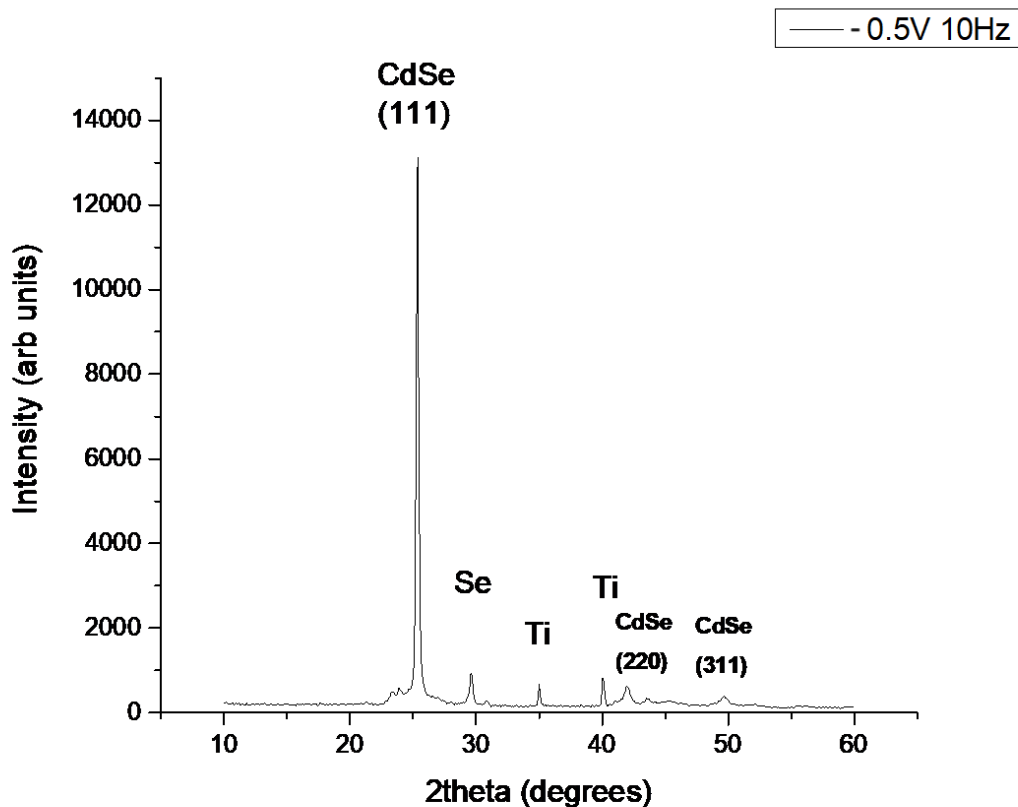
**Διάγραμμα 9.14:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το απλό υμένιο *CdSe* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.5 V$ ,  $\nu = 0.1 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.14 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης του δοκιμίου που αποτέθηκε υπό παλμική τάση  $-0.5 V$  και συχνότητας παλμού  $0.1 Hz$ . Σε αυτό εμφανίζεται μία κορυφή ισχυρής έντασης σε γωνία  $2\theta = 25.34^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Το μικρό εύρος της κορυφής σε συνδυασμό με την υψηλή της ένταση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο αντίστοιχος προσανατολισμός επικρατεί στο δοκίμιο και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του πλέγματος είναι σχετικά μεγάλο. Η απουσία κορυφών που αντιστοιχούν στο Ti υποδεικνύουν ικανοποιητικό πάχος του υμενίου.



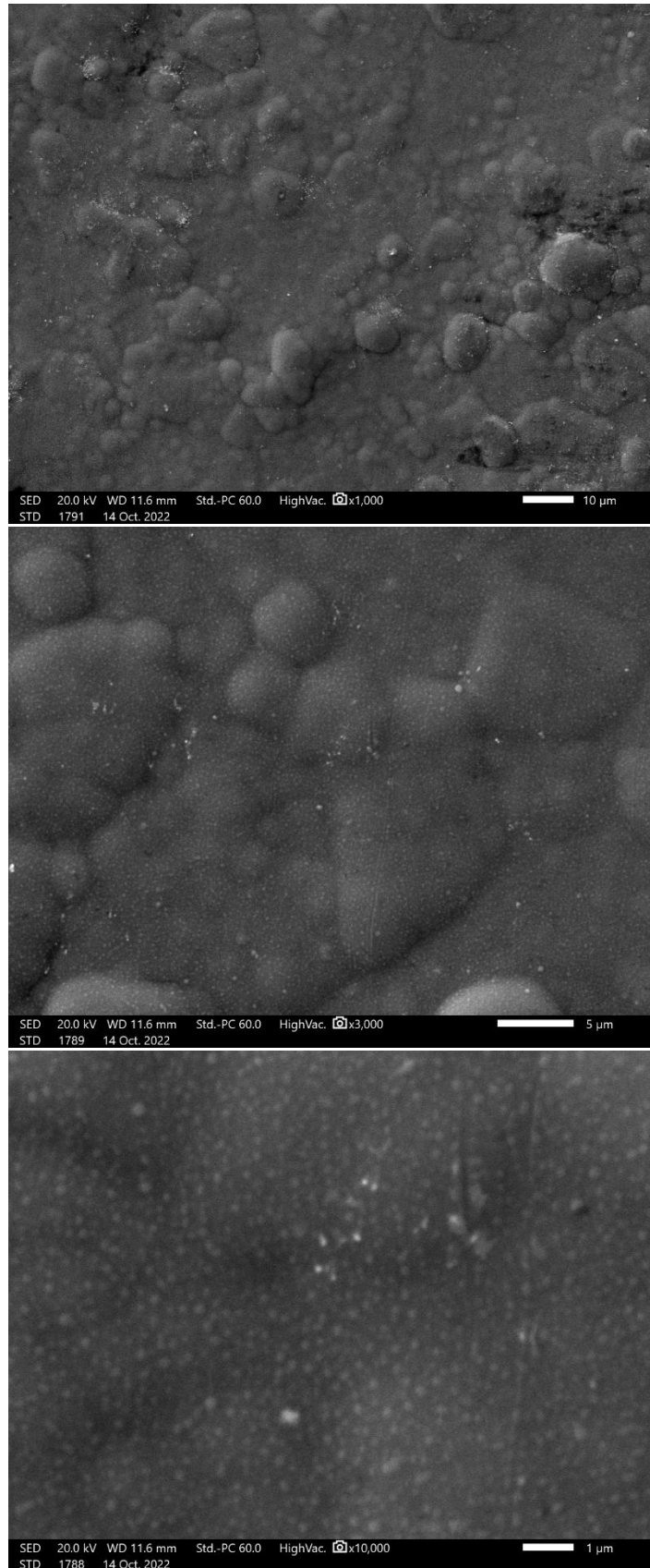
**Διάγραμμα 9.13:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το απλό υμένιο *CdSe* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.5 V$ ,  $\nu = 1.0 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.15 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το ημιαγώγιο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή τάσης  $V_{on} = -0.5 V$  και συχνότητας παλμού  $\nu = 1.0 Hz$ . Όπως φαίνεται και από την δεικτοδότηση του διαγράμματος, εμφανίζεται μία κορυφή που αντιστοιχεί στο κυβικό πλέγμα του *CdSe*, μία που οφείλεται στο στοιχειακό σελήνιο και δύο που οφείλονται στο υπόστρωμα τιτανίου. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.77^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Στο διάγραμμα εμφανίζονται και δύο κορυφές που αντιστοιχούν στο Ti και υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο χαρακτηρίζεται από μικρότερο πάχος από τα προηγούμενα. Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί ότι παρατηρείται η ύπαρξη ελεύθερου σεληνίου στο δείγμα, όπως υποδεικνύεται από τη μικρής έντασης κορυφή του αντίστοιχου στοιχείου σε γωνία  $2\theta = 30.08^\circ$ .



**Διάγραμμα 9.14:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το απλό υμένιο *CdSe* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.5 V$ ,  $\nu = 10 Hz$ .

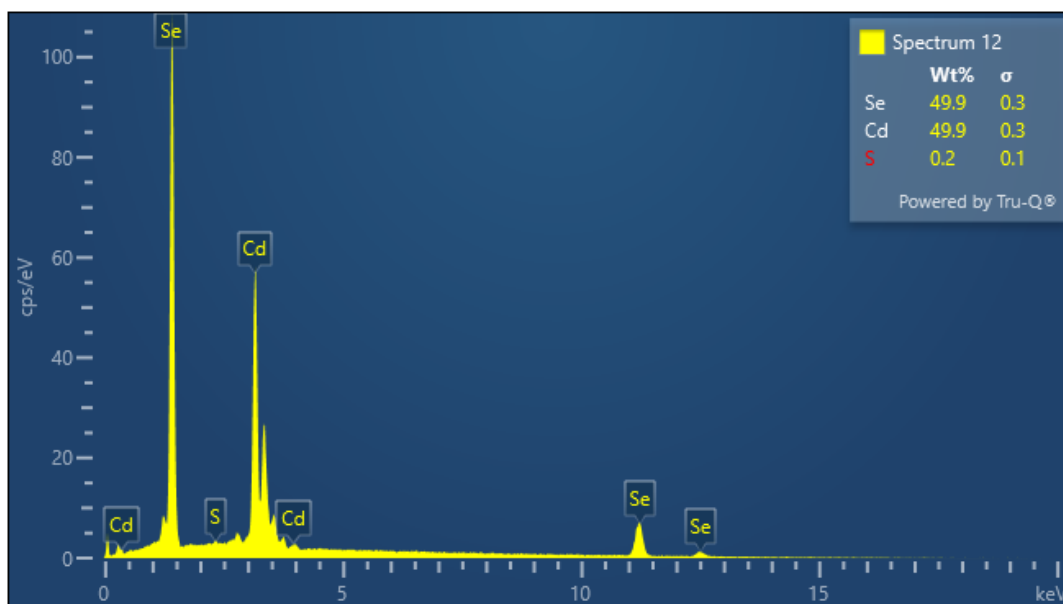
Στο Διάγραμμα 9.16 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή τάσης  $V_{on} = -0.5 V$  και συχνότητας παλμού  $\nu = 10 Hz$ . Όπως φαίνεται και από την δεικτοδότηση του διαγράμματος, εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο *CdSe*, μία που οφείλεται στο στοιχειακό σελήνιο και δύο που οφείλονται στο υπόστρωμα τιτανίου (Ti). Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.36^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Ομοίως με το προηγούμενο δείγμα, στη βάση της κορυφής αυτής παρατηρείται μια έντονη διαπλάτυνση, γεγονός που υποδεικνύει την τάση μετάβασης του *CdSe* σε εξαγωνική δομή βουρτσιτίτη. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης και μεγαλύτερου εύρους που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του *CdSe*. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 41.93^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.67^\circ$  και αντιστοιχεί στη διεύθυνση (311). Η μικρή ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος. Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί ότι παρατηρείται η ύπαρξη ελεύθερου σεληνίου στο δείγμα, όπως υποδεικνύεται από τη μικρής έντασης κορυφή του αντίστοιχου στοιχείου σε γωνία  $2\theta = 29.58^\circ$ .



**Εικόνα 9.4:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας δοκιμίου που αποτέθηκε υπό τάση  $V_{on} = -0.5 V$  και συχνότητα παλμού  $0.1 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

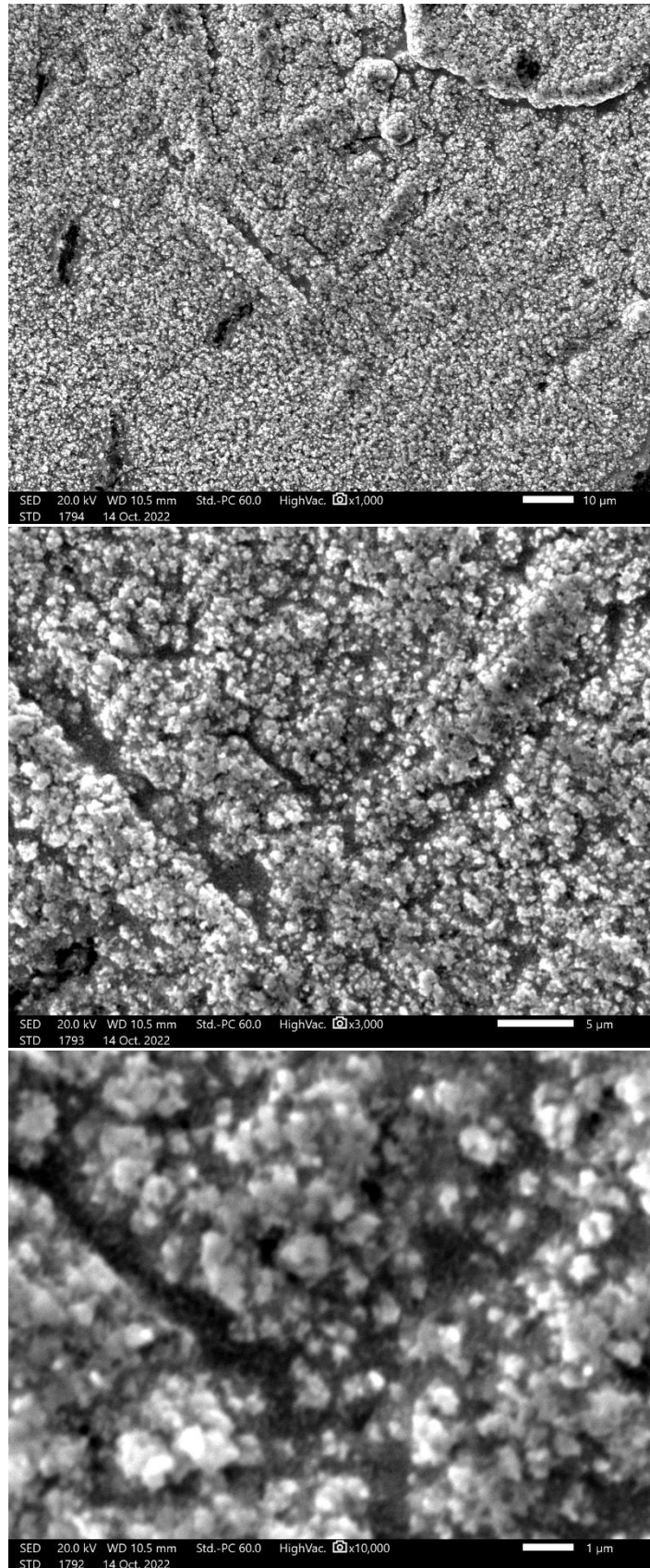


Στην Εικόνα 9.4 παρουσιάζεται η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου που αποτέθηκε με τάση  $-0.5\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $0.1\text{ Hz}$ . Η δομή εμφανίζει δύο μορφολογίες: μία που συνίσταται από συσσωματώματα μεγάλου όγκου με δομή τύπου *cauliflower* και μία που φαίνεται ως ένα επίπεδο, ομογενές υπόβαθρο. Η περαιτέρω μεγέθυνση του δείγματος παρουσιάζει ότι το υπόβαθρο αυτό αποτελείται από συσσωματώματα τύπου *cauliflower* τα οποία εμφανίζονται πιο λεία με τα όρια τους να μην είναι εντελώς διακριτά. Επάνω σε αυτά παρουσιάζεται η ανάπτυξη πολύ μικρών κόκκων στρογγυλού σχήματος και έντονης αντίθεσης με το υπόβαθρο.



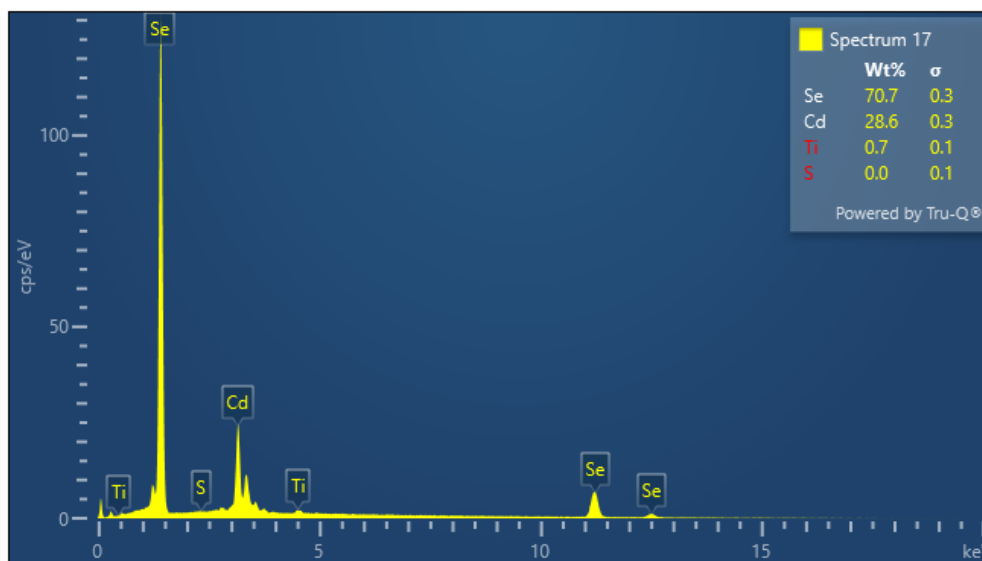
**Διάγραμμα 9.15:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα που αποτέθηκε από  $V_{on} = -0.5\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $0.1\text{ Hz}$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου για συνθήκες παλμικού ρεύματος  $V_{on} = -0.5\text{ V}$  και  $\nu = 0.1\text{ Hz}$ . Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από κάδμιο, η περιεκτικότητά *κ.β.* του οποίου είναι  $49.9\%$ , και σελήνιο, η περιεκτικότητά *κ.β.* του οποίου είναι  $49.9\%$ . Η αναλογία *κ.β.* του καδμίου προς το σελήνιο είναι  $1:1$  και είναι εμφανής η αυξημένη περιεκτικότητά του δείγματος σε σελήνιο, σε σχέση με τα προηγούμενα δοκίμια που εξετάστηκαν. Επιπλέον εντοπίζεται και ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό στοιχειακού θείου το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος ή θειικού καδμίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

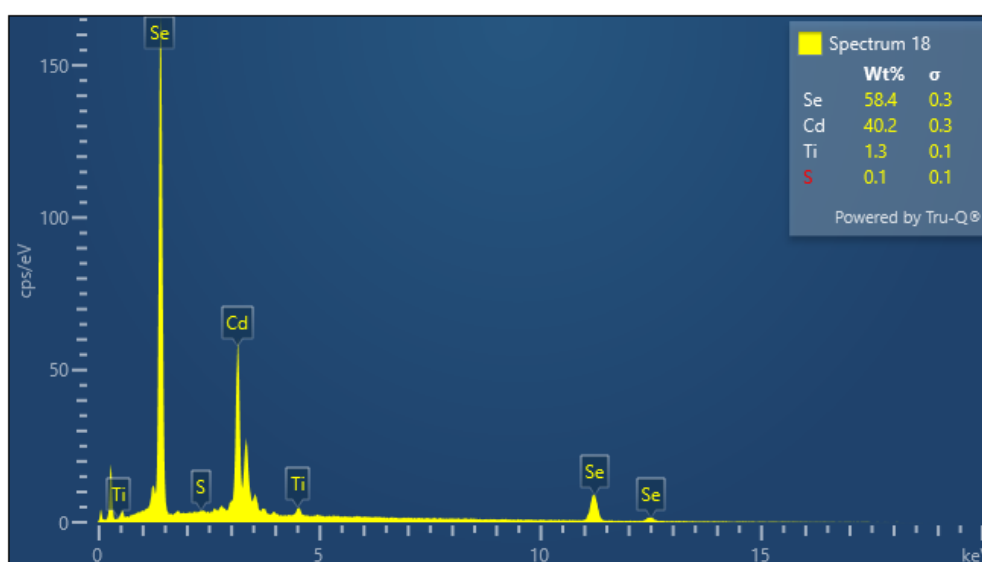


**Εικόνα 7:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $V_{on} = -0.5 V$  και  $\nu = 1.0 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.5 δίνεται η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.5\text{ V}$  και  $\nu = 1.0\text{ Hz}$ . Η δομή εμφανίζεται εξαιρετικά λεπτόκοκκη στην οποία παρατηρούνται ορισμένες αυλακώσεις και οπές στην επιφάνεια της. Το μέγεθος των κόκκων παρουσιάζεται πολύ μικρότερο σε σχέση με το  $1\text{ }\mu\text{m}$  όπως φαίνεται και από την εικόνα SEM με μεγέθυνση  $\times 10000$  (κάτω μέρος της Εικόνας 9.5). Επιπλέον παρατηρείται έντονη διαφορά φωτεινότητας μεταξύ ορισμένων κόκκων, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη δύο διαφορετικών στοιχείων. Οι ανοιχτόχρωμοι κρυσταλλίτες αποτελούνται από ελεύθερο σελήνιο ενώ οι σκουρόχρωμοι αντιστοιχούν στο σεληνιούχο κάδμιο. Εξαιτίας της παρατήρησης αυτής πραγματοποιήθηκε ανάλυση EDS σε δύο περιοχές διαφορετικής σκίασης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 9.18 & 9.19.

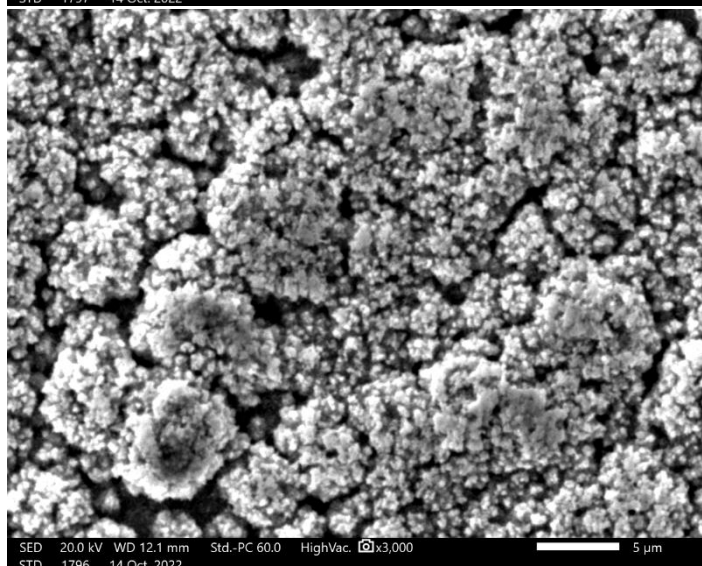
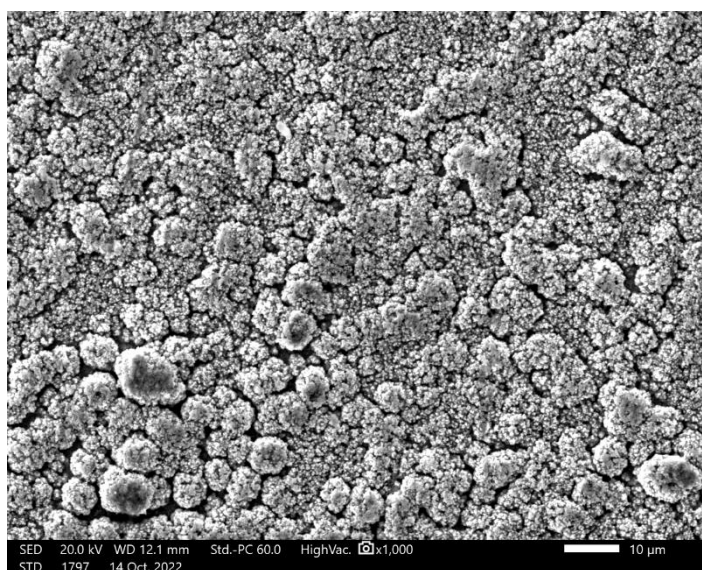


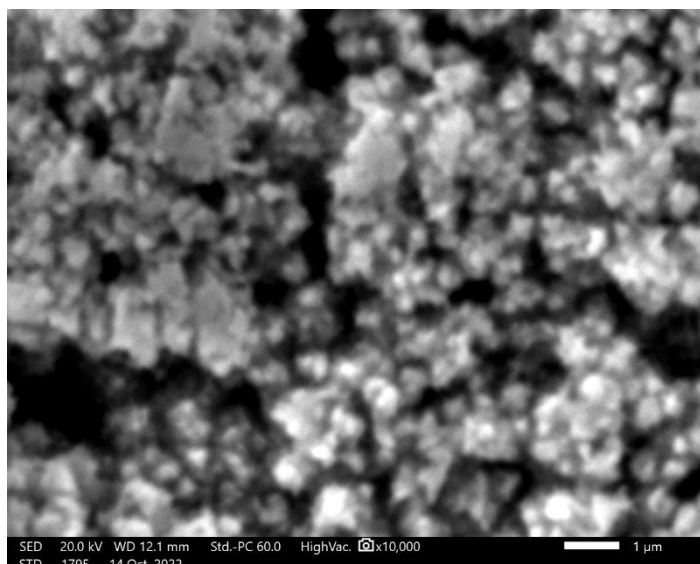
**Διάγραμμα 9.16:** Φάσμα EDS ακτίνων X φωτεινότερης περιοχής. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.5\text{ V}$  και  $\nu = 1.0\text{ Hz}$ .



**Διάγραμμα 9.17:** Φάσμα EDS ακτίνων X σκοτεινότερης περιοχής. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.5\text{ V}$  και  $\nu = 1.0\text{ Hz}$ .

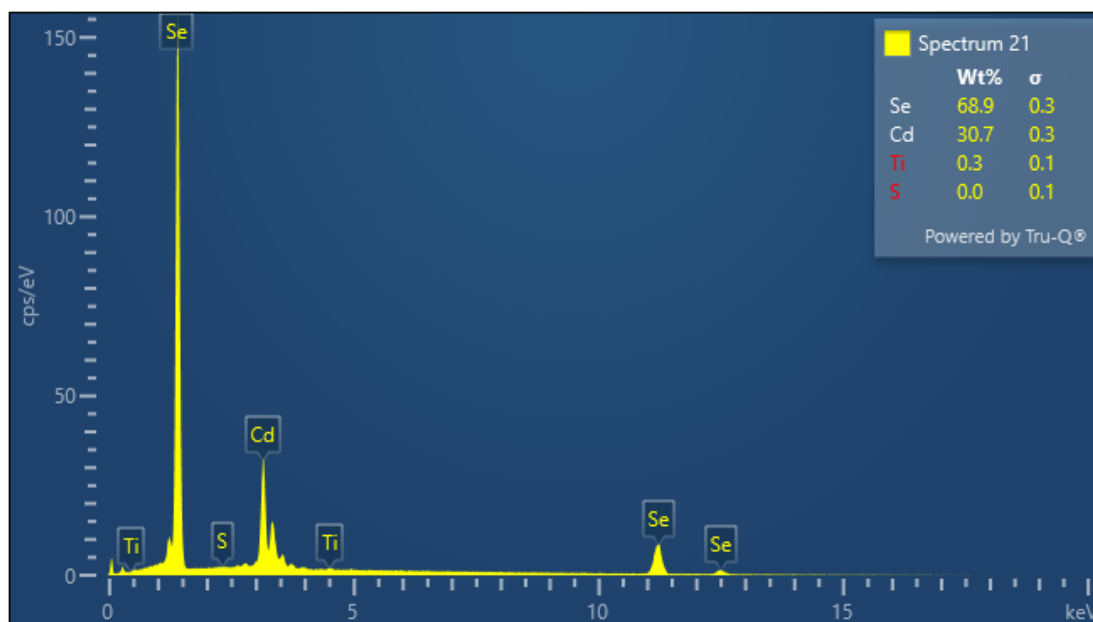
Στα φάσματα EDS παρατηρείται η παρουσία τεσσάρων στοιχείων για το δοκίμιο που παρασκευάστηκε σε συνθήκες παλμικού καθεστώτος  $-0.5V$  και  $1.0 Hz$ . Και στα δύο φάσματα παρουσιάζεται εξαιρετικά αυξημένη η περιεκτικότητα *κ.β.* του σεληνίου, κάτι το οποίο είχε παρατηρηθεί και από το διάγραμμα XRD όπως και από τις μικρογραφίες SEM. Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο και στα δύο φάσματα, η περιεκτικότητα *κ.β.* του οποίου είναι  $70.7 \%$  στην ανοιχτόχρωμη περιοχή και  $58.4\%$  στη σκουρόχρωμη, και κάδμιο, η περιεκτικότητα *κ.β.* του οποίου είναι  $28.6 \%$  και  $40.2\%$ , αντίστοιχα. Η αναλογία *κ.β.* του καδμίου προς το σελήνιο, στις περιοχές υψηλής φωτεινότητας, είναι  $\approx 1:2.5$  γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη ελεύθερου σεληνίου στο δείγμα. Η διαφορά μεταξύ των περιεκτικότητων των δύο στοιχείων μειώνεται σημαντικά στις σκοτεινές περιοχές, κάτι που υποδεικνύει την ύπαρξη της δυαδικής ένωσης CdSe. Επιπλέον, εντοπίζεται και ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό θείου το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θεικού οξέος ή θεικού καδμίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, ενώ παράλληλα ανιχνεύεται και τιτάνιο που υποδεικνύει λεπτό πάχος υμενίου.





**Εικόνα 9.6:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας δοκιμίου που αποτέθηκε από τάση  $-0.5\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $10\text{ Hz}$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

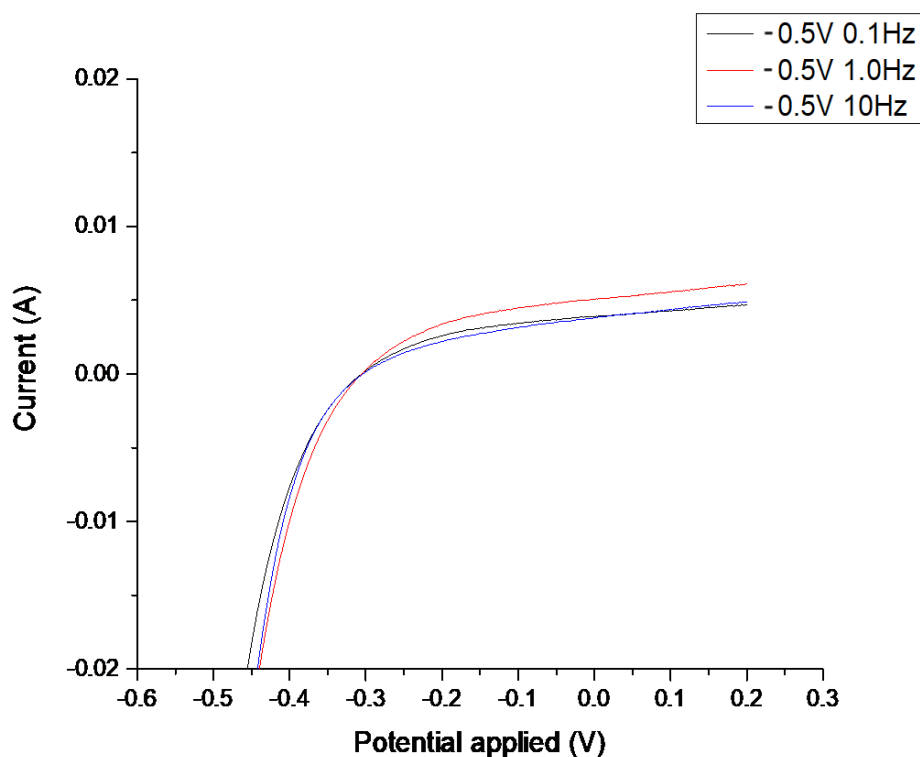
Στην Εικόνα 9.6 παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.5\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $10\text{ Hz}$ . Η δομή εμφανίζεται εξαιρετικά λεπτόκοκκη και ενέχει πολλά κοινά χαρακτηριστικά με αυτή του αμέσως προηγούμενου δοκιμίου. Το μέγεθος των κόκκων παρουσιάζεται πολύ μικρότερο σε σχέση με το  $1\text{ }\mu\text{m}$  όπως φαίνεται και από τη μικρογραφία SEM με μεγέθυνση  $\times 10000$  (κάτω μέρος της Εικόνας 9.6). Επιπλέον παρατηρείται μεγάλη ομοιότητα με τη δομή *cauliflower*, που είναι χαρακτηριστική του CdSe.



**Διάγραμμα 9.18:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.5\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $10\text{ Hz}$ .

Ομοίως με πριν, στο φάσμα EDS παρατηρείται η παρουσία τεσσάρων στοιχείων για το δοκίμιο που παρασκευάστηκε σε συνθήκες παλμικού καθεστώτος  $-0.5\text{ V}$  και  $10\text{ Hz}$ . Πιο συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα κ.β. του σεληνίου ανέρχεται στο 68.9%, τιμή πολύ υψηλή σε

σχέση με τα προηγούμενα δοκίμια. Η περιεκτικότητα κ.β. του καδμίου φτάνει μόλις στο 30.7%. Η αναλογία κ.β. του καδμίου προς το σελήνιο είναι  $\approx 1:2$ , γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη ελεύθερου σεληνίου στο δείγμα, που είχε εντοπιστεί από το διάγραμμα του XRD. Επιπλέον, εντοπίζεται και ένα μηδαμινό ποσοστό θείου το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος ή θειικού καδμίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, ενώ παράλληλα ανιχνεύεται και τιτάνιο.



**Διάγραμμα 9.19:** Χαρακτηριστική I-V δειγμάτων που αποτέθηκαν υπό τάση απόθεσης  $V_{on} = -0.5V$  και συχνότητες παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη), 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) & 10 Hz (μπλε καμπύλη) σε φωτοηλεκτροχημικό κελί, υπό φωτισμό.

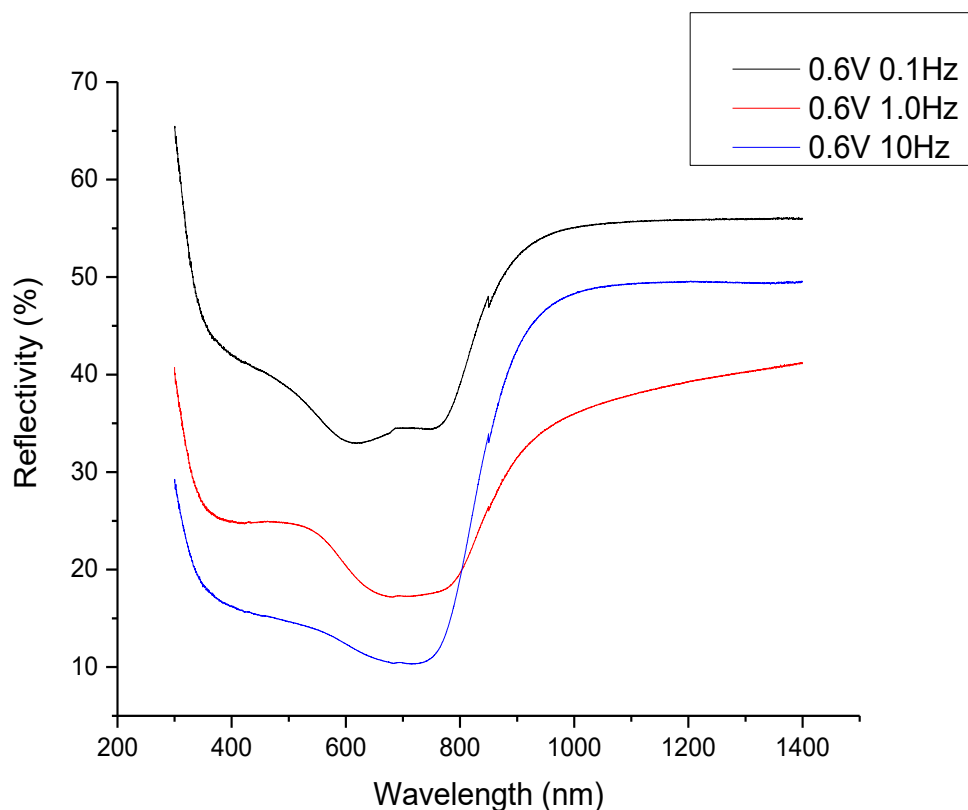
Τα χαρακτηριστικά μεγέθη του φωτοβολταϊκού στοιχείου για κάθε δείγμα, όπως αυτά υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις που λήφθηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.1.

**Πίνακας 9.1:** Βασικά μεγέθη φωτοβολταϊκού στοιχείου για το λεπτά υμένα που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες PC και  $V_{on} = -0.5 V$ .

	Παλμική τάση $-0.5 V$		
	0.1 Hz	1.0 Hz	10 Hz
$J_{sc}$ [mA]	0.01	0.03	0.03
$V_{oc}$ [V]	-0.30	-0.31	-0.30
$FF$	0.44	0.44	0.38
$\eta$ %	0.49	0.49	0.42

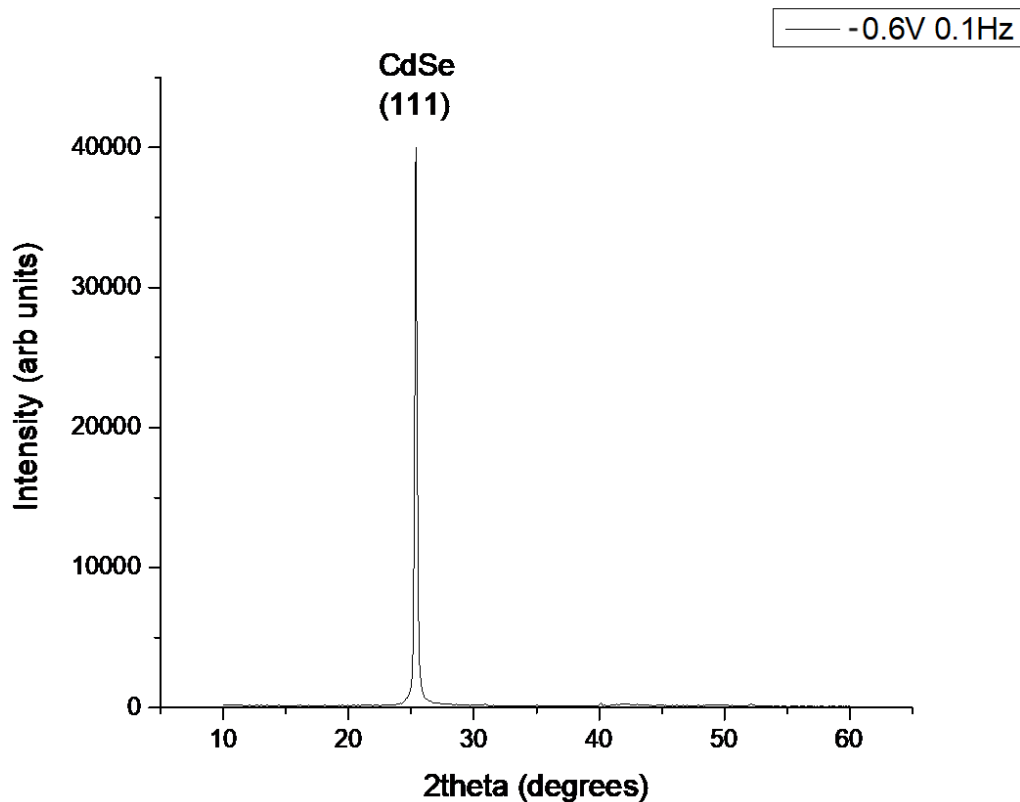
**Συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6 \text{ V}$  και  $V_{off} = 0 \text{ V}$**

Κατά την επιβολή τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.6 \text{ V}$  παράχθηκαν τρία λεπτά υμένια για διαφορετικές συχνότητες παλμού. Ο κύκλος εργασίας παρέμεινε σταθερός στο  $d. c. = 70\%$  και η απόθεση διήρκεσε 35 min. Οι συχνότητες που εξετάστηκαν είναι  $\nu = 0.1 \text{ Hz}$ ,  $1.0 \text{ Hz}$  και  $10 \text{ Hz}$ . Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



**Διάγραμμα 9.20:** Φάσμα ανακλαστικότητας δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.6 \text{ V}$  και  $\nu = 0.1 \text{ Hz}$  (μαύρη καμπύλη),  $1.0 \text{ Hz}$  (κόκκινη καμπύλη) και  $10 \text{ Hz}$  (μπλε καμπύλη).

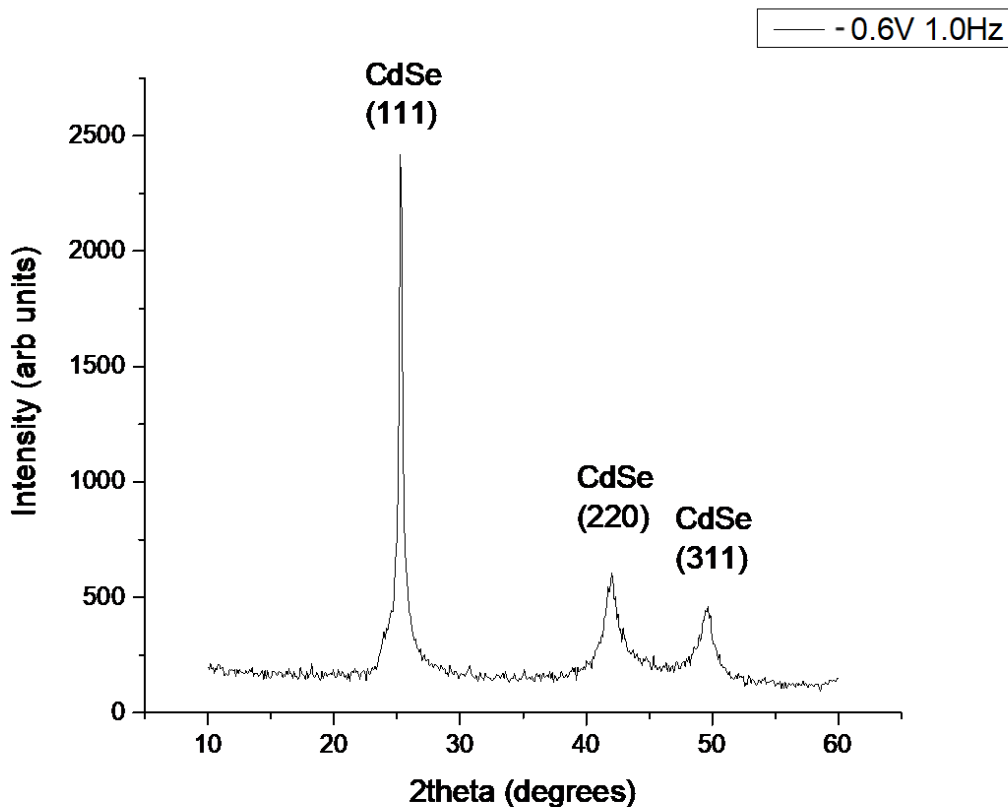
Στο Διάγραμμα 9.22 παρουσιάζονται τα φάσματα ανακλαστικότητας των ημιαγώγιμων υμενίων σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αρχικά, για το φάσμα του υμενίου που αντιστοιχεί σε  $\nu = 0.1 \text{ Hz}$  (μαύρη καμπύλη) παρατηρείται μία απότομη μείωση της ανακλαστικότητας, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα  $768.46 \text{ nm}$ . Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.61 \text{ eV}$ . Ομοίως, για τα φάσματα των δοκιμίων που αποτέθηκαν με την επιβολή τάσης  $-0.5 \text{ V}$  και συχνότητες παλμού  $1.0 \text{ Hz}$  (κόκκινη καμπύλη) και  $10 \text{ Hz}$  (μπλε καμπύλη), παρουσιάζεται αύξηση της απορρόφησης τους στα  $780.33 \text{ nm}$  και τα  $786.00 \text{ nm}$ , αντίστοιχα. Ομοίως τα ενεργειακά χάσματα που υπολογίστηκαν για τα δύο δοκίμια είναι  $E_g = 1.59 \text{ eV}$  και  $E_g = 1.58 \text{ eV}$ . Η περιοχή υψηλής απορρόφησης των τριών υμενίων εκτείνεται από τα  $350 \text{ nm}$  έως τα  $850 \text{ nm}$  περίπου. Επιπλέον στο φάσμα του λεπτού υμενίου που παράχθηκε για  $\nu = 0.1 \text{ Hz}$  παρατηρείται και η δεύτερη ηλεκτρονική μετάπτωση περί τα  $680 \text{ nm}$  που έχει διαπιστωθεί σε προηγούμενα φάσματα.



**Διάγραμμα 9.21:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το απλό υμένιο *CdSe* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6 V$ ,  $\nu = 0.1 Hz$ .

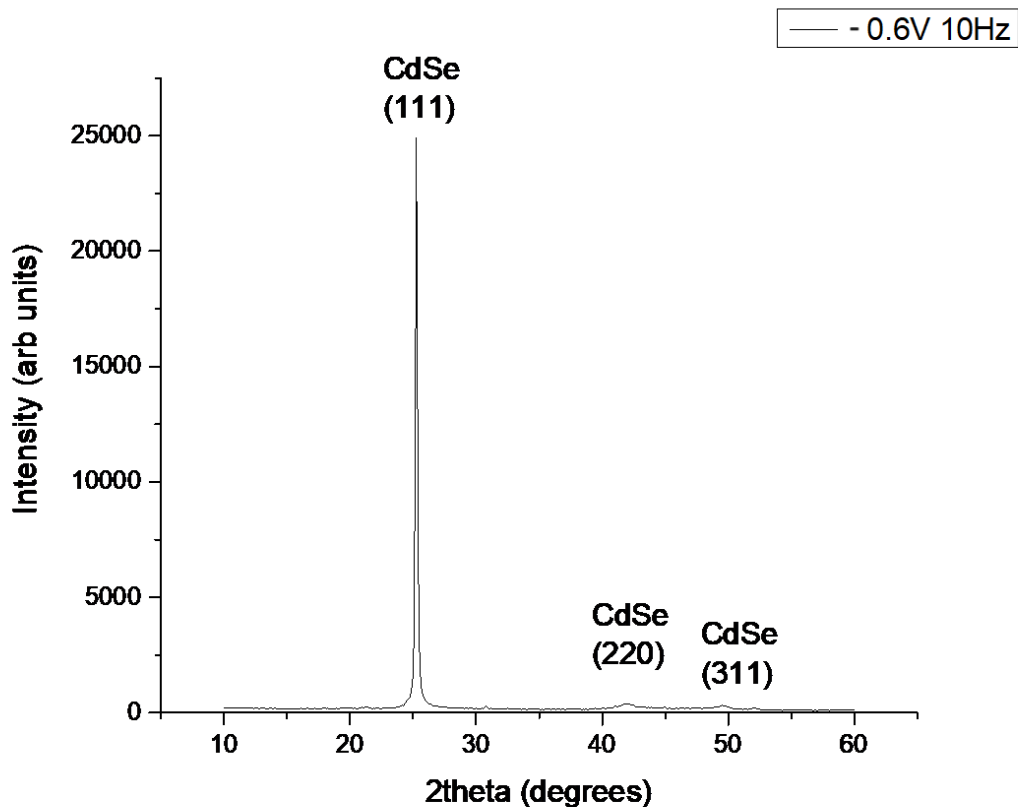
Στο Διάγραμμα 9.23 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης του δοκιμίου που αποτέθηκε υπό τάση  $-0.6 V$  και συχνότητα παλμού  $0.1 Hz$ . Σε αυτό εμφανίζεται μία κορυφή ισχυρής έντασης σε γωνία  $2\theta = 25.36^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Το μικρό εύρος της κορυφής σε συνδυασμό με την υψηλή της ένταση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο αντίστοιχος προσανατολισμός επικρατεί στο δοκίμιο και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του πλέγματος είναι σχετικά μεγάλο. Η απουσία κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν ικανοποιητικό πάχος του υμενίου.





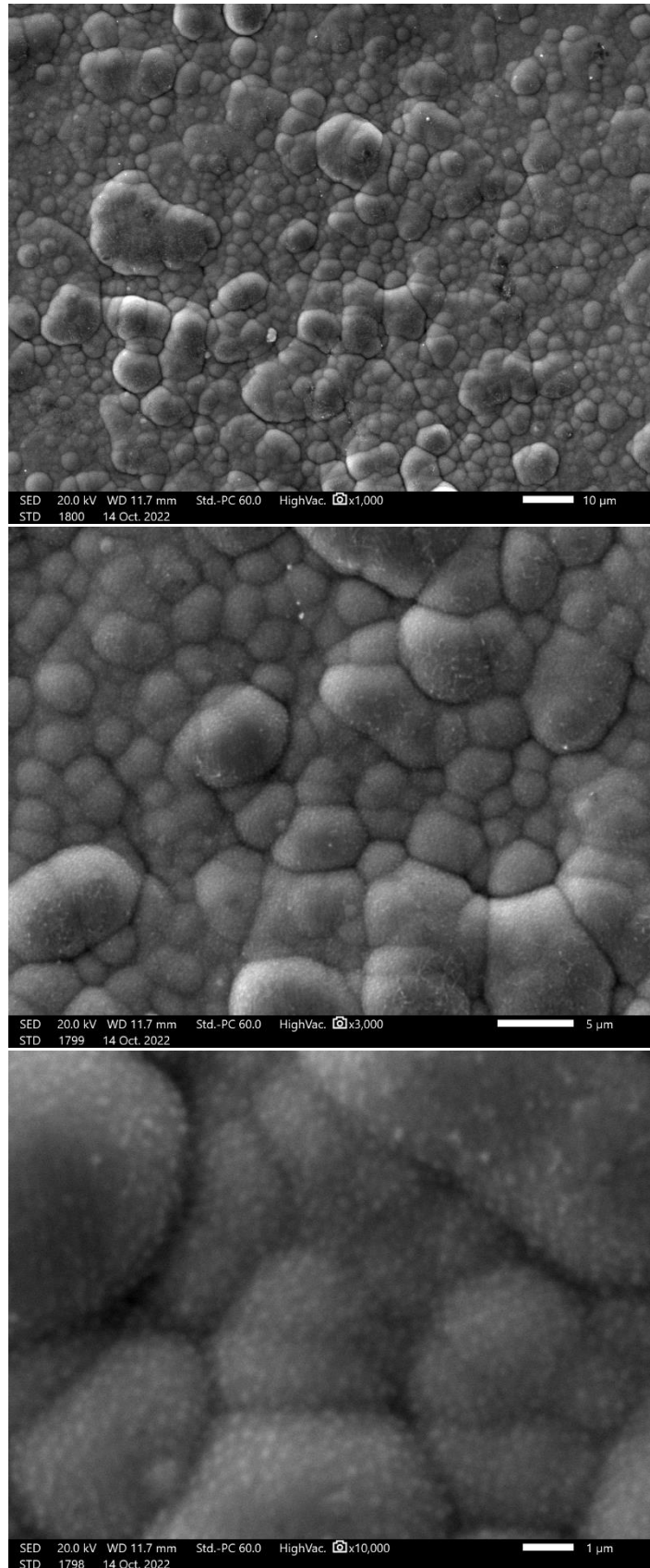
**Διάγραμμα 9.22:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το απλό υμένιο *CdSe* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6 V$ ,  $\nu = 1.0 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.24 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.6 V$  και συχνότητας παλμού  $\nu = 1.0 Hz$ . Όπως φαίνεται και από την δεικτοδότηση του διαγράμματος, εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο *CdSe*. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.26^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης και μεγαλύτερου εύρους που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του *CdSe*. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.03^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.67^\circ$  και αντιστοιχεί στη διεύθυνση (311). Η απουσία κορυφών που αντιστοιχούν στο Ti υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



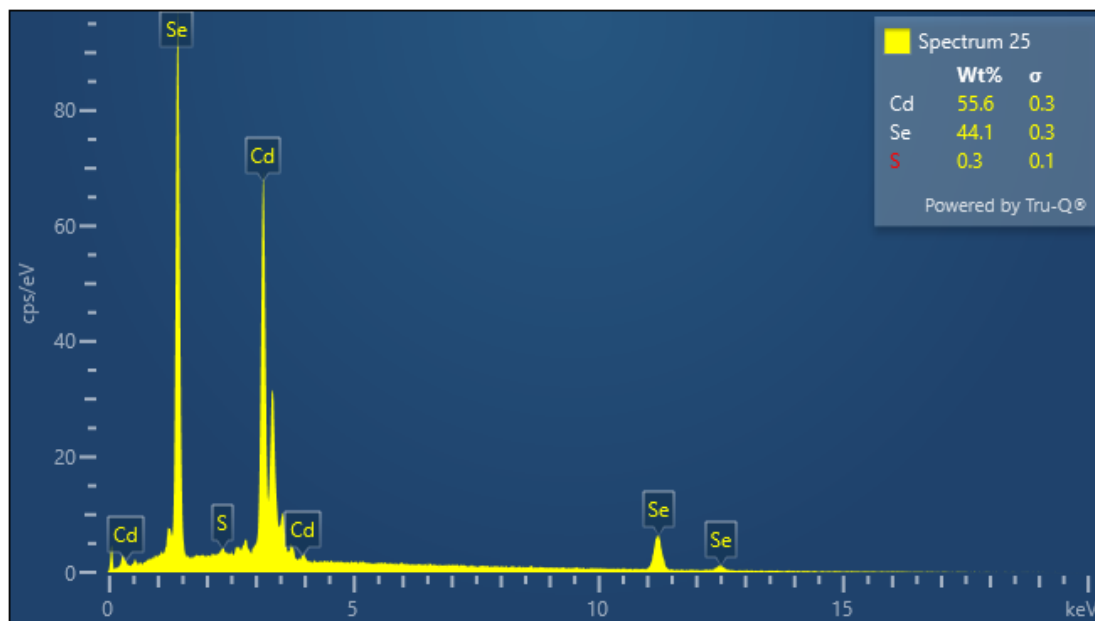
**Διάγραμμα 9.25:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το απλό υμένιο *CdSe* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6 V$ ,  $\nu = 10 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.25 δίνεται το γράφημα περίθλασης ακτίνων X για το ημιαγώγιο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 10 Hz$ . Ομοίως με προηγούμενως, εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο *CdSe*. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.26^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Η υψηλή ένταση της κορυφής αυτής σε συνδυασμό με το πολύ μικρό εύρος, οδηγεί στο συμπέρασμα πως η δομή εμφανίζει έντονα προτιμητέο προσανατολισμό και αποτελείται από κρυσταλλίτες εκτεταμένου μεγέθους. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές πολύ μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του *CdSe*. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.13^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.47^\circ$  και αντιστοιχεί στη (311). Η απουσία κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



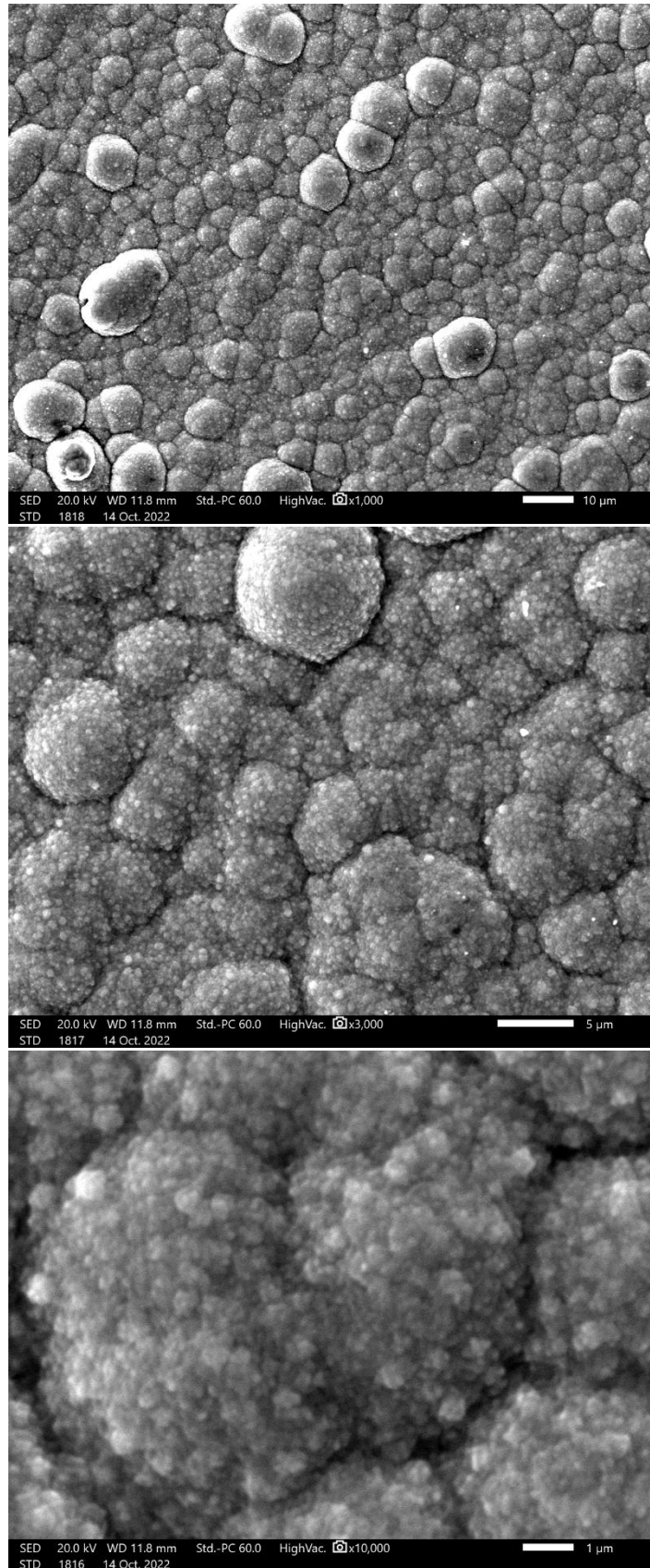
**Εικόνα 9.7:** Μικρογραφίες SEM μορφολογίας επιφάνειας δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $V_{on} = -0.6\ V$  και  $\nu = 0.1\ Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στην Εικόνα 9.7 παρουσιάζεται η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.6\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $0.1\text{ Hz}$ . Η δομή εμφανίζει μορφολογία τύπου *cauliflower*, η οποία είναι χαρακτηριστική του σεληνιούχου καδμίου που αποτίθεται ηλεκτρολυτικά. Αποτελείται από εκτενή συσσωματώματα  $2 - 10\ \mu\text{m}$ , γεγονός που την καθιστά χονδρόκοκκη. Η περαιτέρω μεγέθυνση του δείγματος παρουσιάζει μικρότερα συσσωματώματα σφαιρικού σχήματος που αναπτύσσονται επάνω στη *cauliflower* δομή.



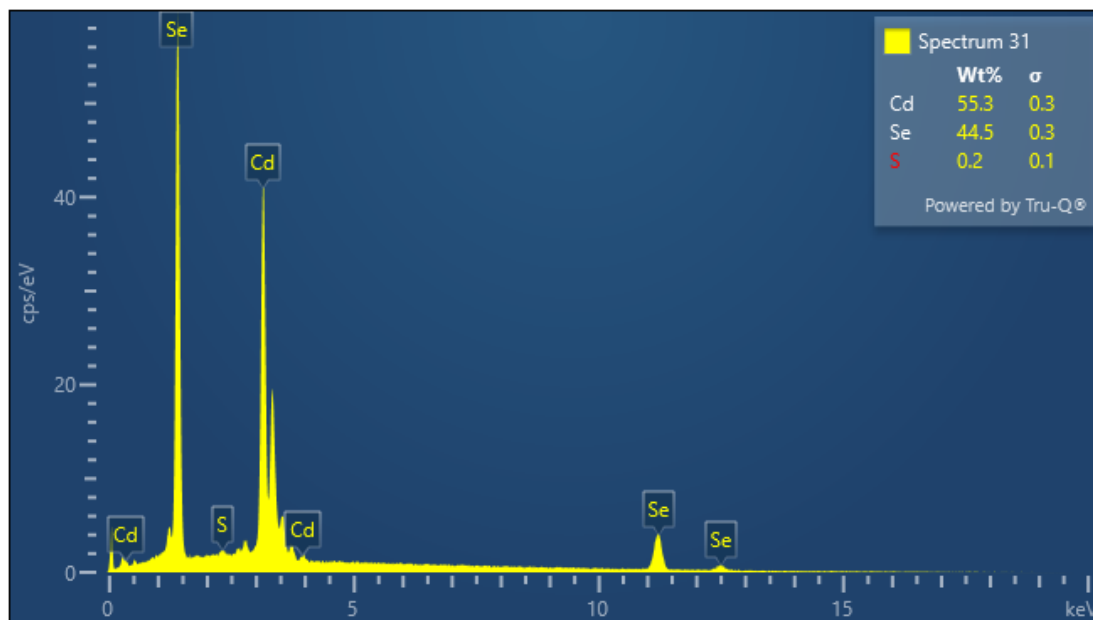
**Διάγραμμα 9.23:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιό μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.6\text{ V}$  και  $\nu = 0.1\text{ Hz}$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε για  $V_{on} = -0.6\text{ V}$  και  $\nu = 0.1\text{ Hz}$ . Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από κάδμιο, η περιεκτικότητά *κ.β.* του οποίου είναι 55.6 % και σεληνίου, η περιεκτικότητά *κ.β.* του οποίου είναι 44.1 %. Οι περιεκτικότητες του καδμίου και του σεληνίου υποδεικνύουν τον σχηματισμό της δυαδικής ένωσης CdSe και την απουσία ελεύθερου σεληνίου που είχε εντοπιστεί σε προηγούμενα δείγματα. Επιπλέον εντοπίζεται και ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό στοιχειακού θείου το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος ή θειικού καδμίου στο λουτρό απόθεσης.



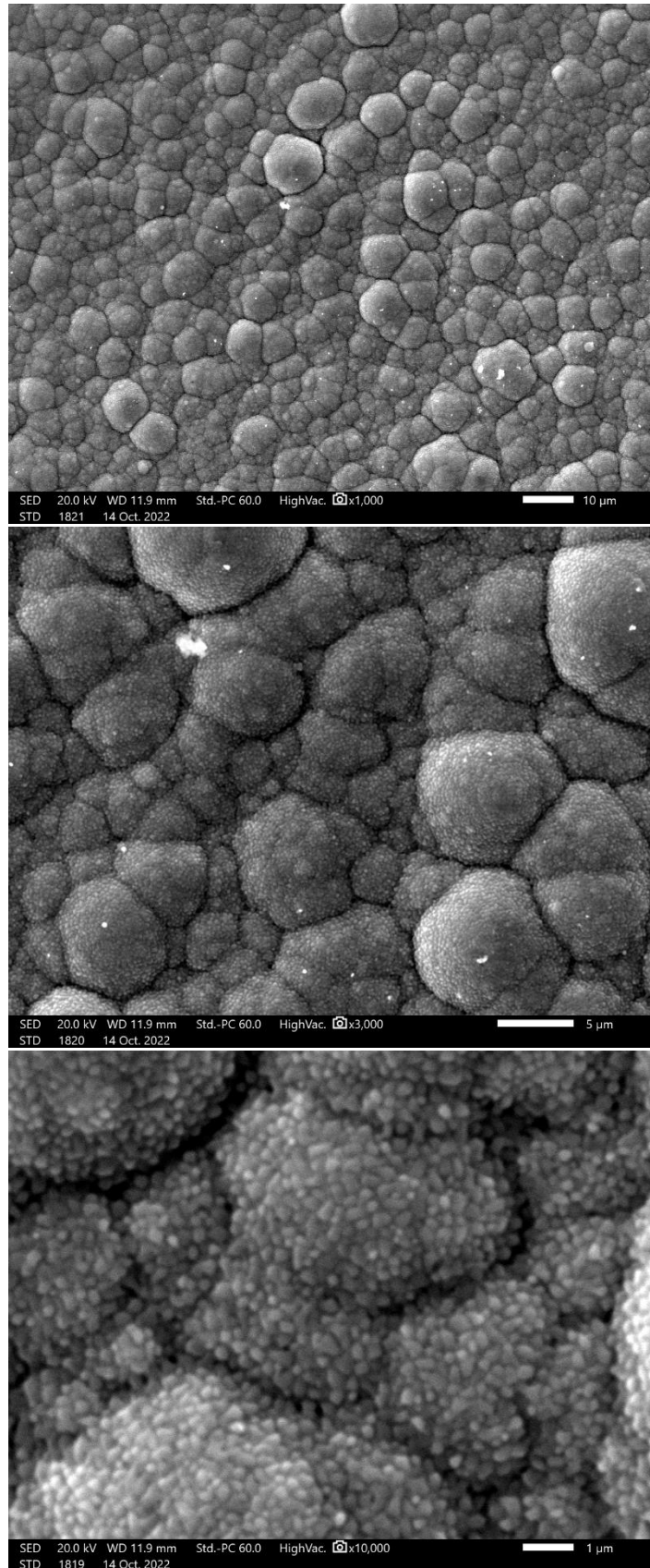
**Εικόνα 9.8:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας δοκιμίου που αποτέθηκε υπό παλμική τάση  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 1.0 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στην Εικόνα 9.8 παρουσιάζεται η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.6\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $0.1\text{ Hz}$ . Η δομή εμφανίζει μορφολογία τύπου *cauliflower*, η οποία είναι χαρακτηριστική του σεληνιούχου καδμίου που αποτίθεται ηλεκτρολυτικά. Η δομή εμφανίζεται πιο λεπτόκοκκη από την αντίστοιχη του δοκιμίου που αποτέθηκε σε  $\nu = 0.1\text{ Hz}$ . Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περαιτέρω μεγέθυνση του δείγματος η οποία αποκαλύπτει την ύπαρξη πολύ μικρών κρυσταλλιτών μορφής *cauliflower*, (μέσο μέγεθος  $\ll 1\ \mu\text{m}$ ) οι οποίοι φαίνεται να απαρτίζουν τα μεγαλύτερα συσσωματώματα της ίδιας μορφής.



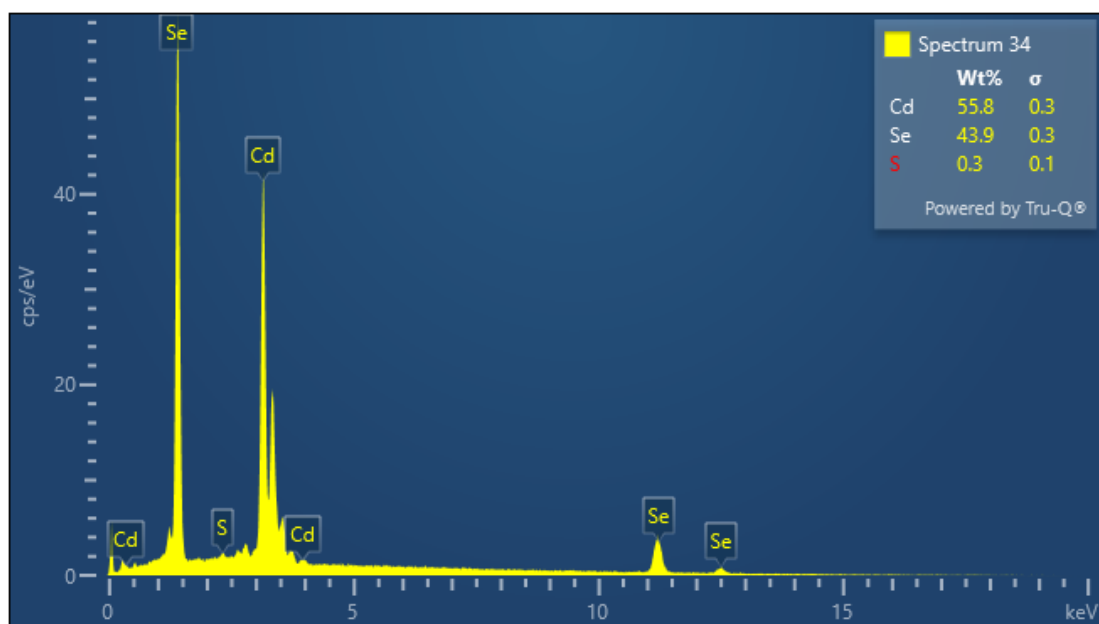
**Διάγραμμα 9.24:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα που αποτέθηκε από  $V_{on} = -0.6\text{ V}$  και  $\nu = 1.0\text{ Hz}$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6\text{ V}$  και  $\nu = 1.0\text{ Hz}$ . Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από κάδμιο, η περιεκτικότητα κ.β. του οποίου είναι 55.3 %, και σελήνιο, η περιεκτικότητα κ.β. του οποίου είναι 44.5 %. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε σελήνιο είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτό που αποτέθηκε σε συχνότητα παλμού  $0.1\text{ Hz}$  και τάση  $-0.6\text{ V}$ , χωρίς όμως να ξεπερνά αυτή του καδμίου. Οι περιεκτικότητες του καδμίου και του σεληνίου υποδεικνύουν τον σχηματισμό της δυαδικής ένωσης CdSe και την απουσία ελεύθερου σεληνίου που είχε εντοπιστεί σε προηγούμενα δείγματα. Επιπλέον εντοπίζεται και ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό θείου το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος ή θειικού καδμίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.



**Εικόνα 9.9:** Μικρογραφίες SEM μορφολογίας επιφάνειας δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 10 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

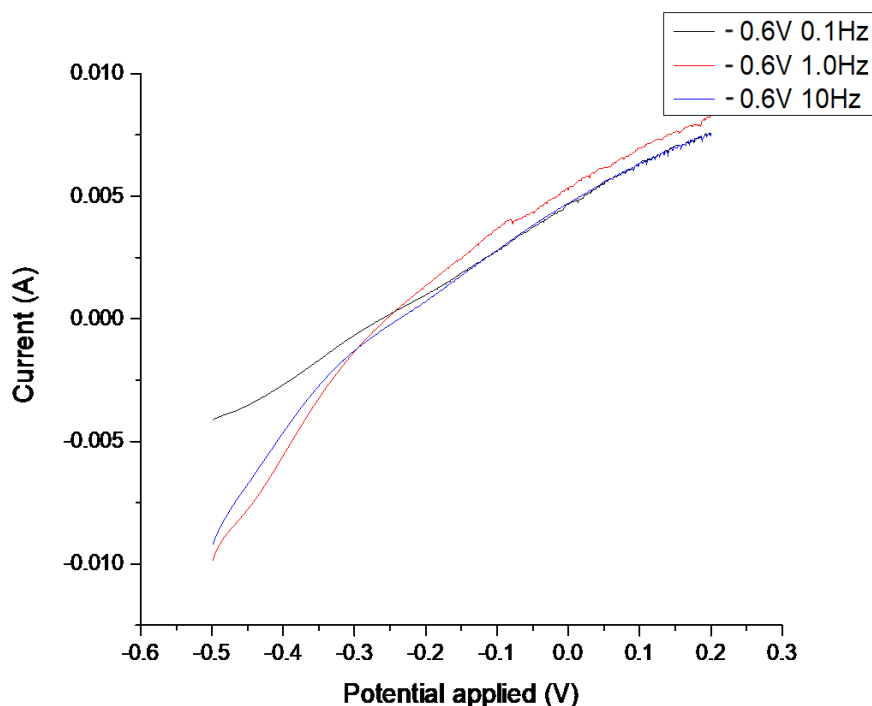
Στην Εικόνα 9.9 παρουσιάζεται η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.6\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $10\text{ Hz}$ . Η δομή εμφανίζει μορφολογία cauliflower, η οποία είναι χαρακτηριστική του σεληνιούχου καδμίου που αποτίθεται ηλεκτρολυτικά. Ομοίως με το δοκίμιο που αποτέθηκε σε συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6\text{ V}$  και  $\nu = 1.0\text{ Hz}$ , η περαιτέρω μεγέθυνση του δείγματος αποκαλύπτει την ύπαρξη πολύ μικρών κρυσταλλιτών οβάλ σχήματος (μέσο μέγεθος  $\ll 1\text{ }\mu\text{m}$ ) οι οποίοι φαίνεται να αποτελούν τα μεγαλύτερα συσσωματώματα δομής τύπου cauliflower.



**Διάγραμμα 9.25:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιό μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.6\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $\nu = 10\text{ Hz}$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες παλμικού καθεστώτος  $-0.6\text{ V}$  και  $10\text{ Hz}$ . Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από κάδμιο, η περιεκτικότητά κ.β. του οποίου είναι  $55.8\%$ , και σελήνιο, η περιεκτικότητά κ.β. του οποίου είναι  $43.9\%$ . Οι περιεκτικότητες του καδμίου και του σεληνίου υποδεικνύουν το σχηματισμό της δυαδικής ένωσης CdSe και την απουσία ελεύθερου σεληνίου που είχε εντοπιστεί σε προηγούμενα δείγματα. Επιπλέον εντοπίζεται και ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό στοιχειακού θείου.





**Διάγραμμα 9.26:** Χαρακτηριστική I-V δειγμάτων που αποτέθηκαν υπό παλμικό καθεστώς για τάση απόθεσης  $V_{on} = -0.6 V$  και συχνότητες παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη), 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) & 10 Hz (μπλε καμπύλη) σε φωτοηλεκτροχημικό κελί, υπό φωτισμό.

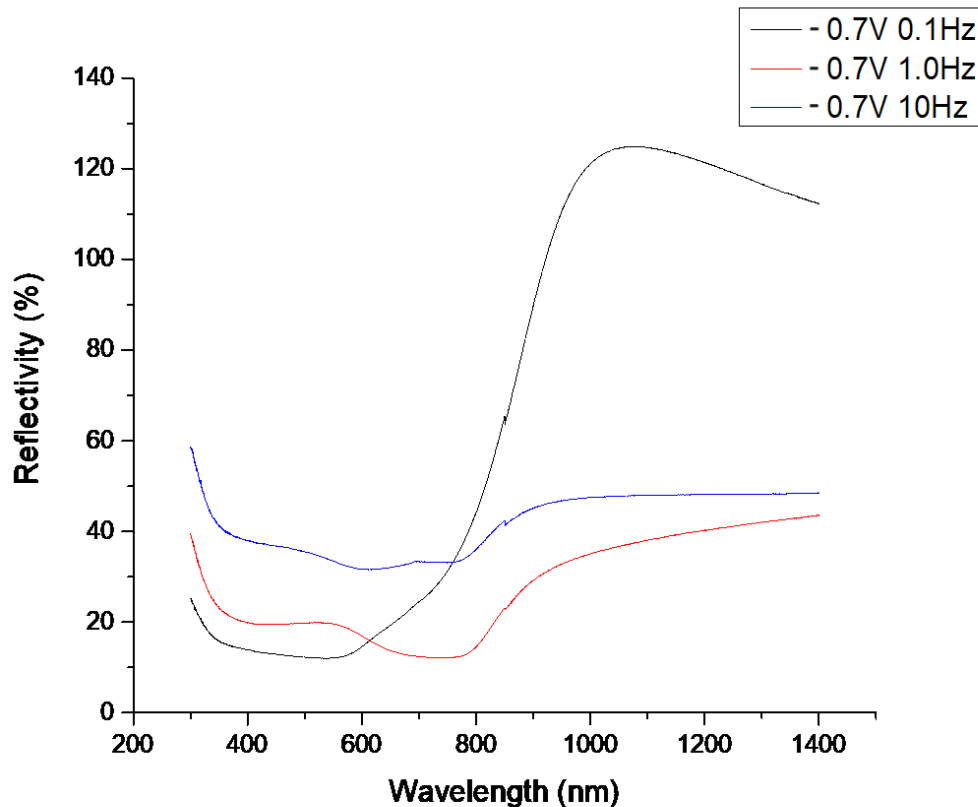
Τα χαρακτηριστικά μεγέθη του φωτοβολταϊκού στοιχείου για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.2.

**Πίνακας 9.2:** Βασικά μεγέθη φωτοβολταϊκού στοιχείου για τα λεπτά υμένια που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες PC και  $V_{on} = -0.6 V$ .

	Παλμική τάση $-0.6 V$		
	0.1 Hz	1.0 Hz	10 Hz
$J_{sc}$ [mA]	4.69	5.36	4.72
$V_{oc}$ [V]	-0.26	-0.25	-0.24
$FF$	0.24	0.28	0.28
$\eta$ %	0.28	0.37	0.27

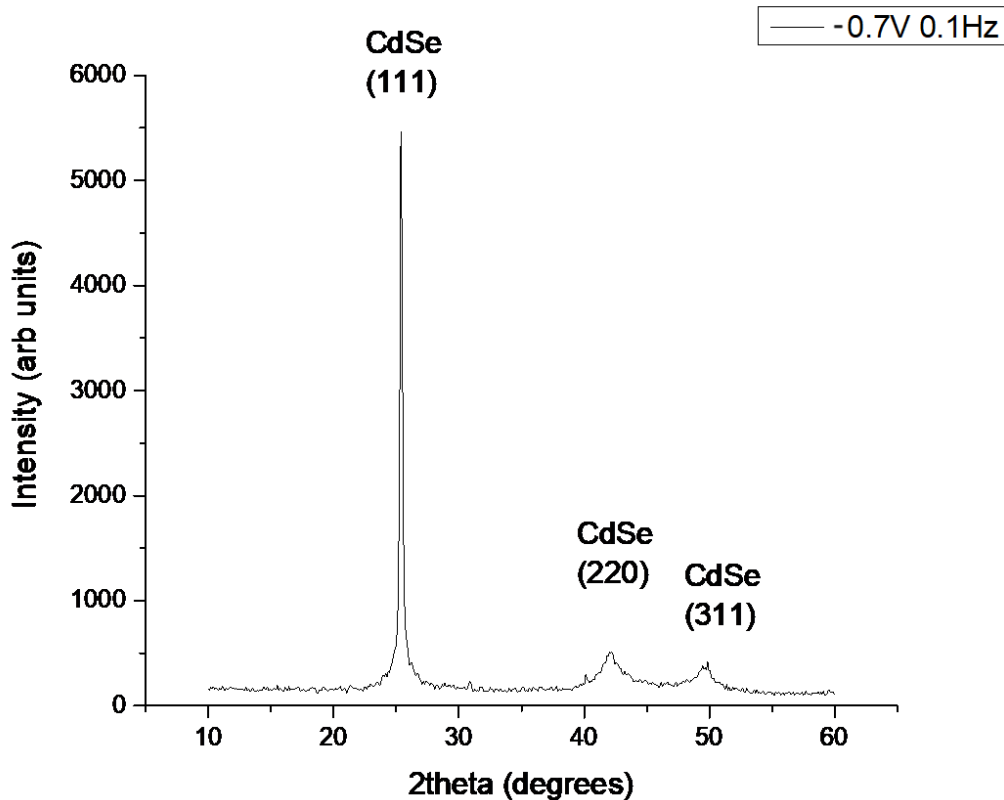
**Συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.7 V$  και  $V_{off} = 0 V$**

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, κατά την επιβολή παλμικού καθεστώτος τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.7 V$  παράχθηκαν τρία λεπτά υμένια για διαφορετικές συχνότητες παλμού. Ο κύκλος εργασίας παρέμεινε σταθερός στο  $d. c. = 70\%$  και η απόθεση διήρκεσε 40 min. Οι συχνότητες που εξετάστηκαν είναι  $\nu = 0.1 Hz, 1.0 Hz$  και  $10 Hz$ . Ομοίως με πριν, στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



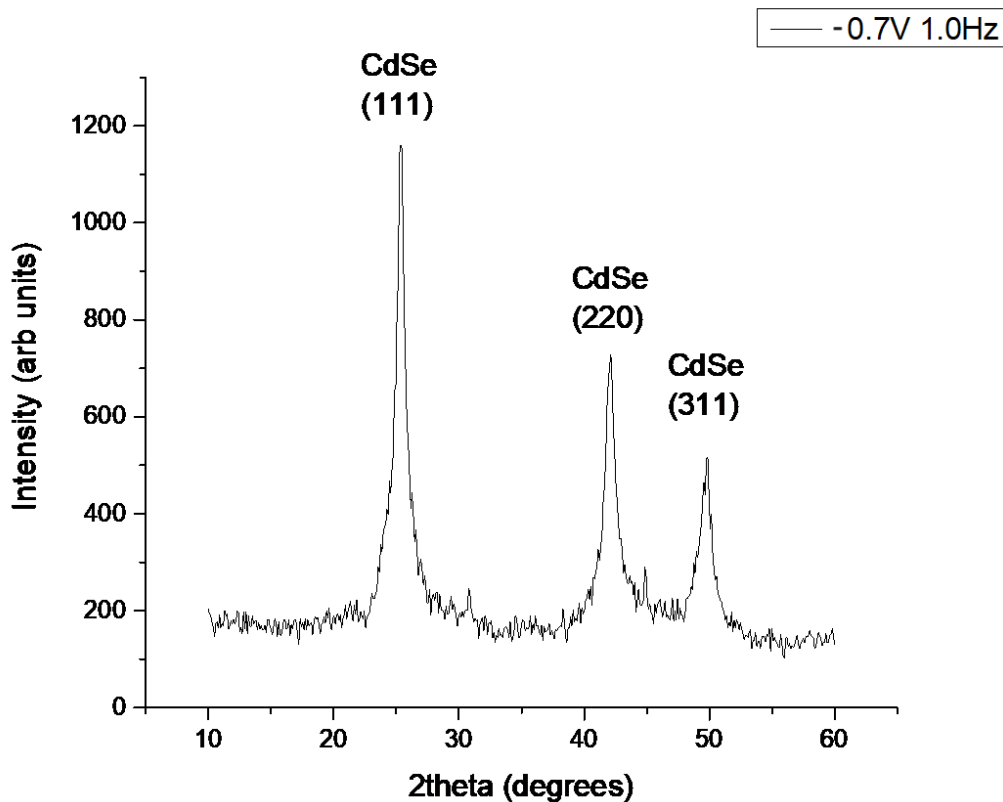
**Διάγραμμα 9.27:** Φάσμα ανακλαστικότητας δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.7$  V και  $\nu = 0.1$  Hz (μαύρη καμπύλη), 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) και 10 Hz (μπλε καμπύλη).

Στο Διάγραμμα 9.30 παρουσιάζονται τα φάσματα ανακλαστικότητας των ημιαγώγιμων υμενίων σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αρχικά, για το φάσμα του υμενίου που αντιστοιχεί σε συχνότητα παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη) παρατηρείται μία απότομη μείωση της ανακλαστικότητας, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα 765.50 nm. Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.62$  eV. Ομοίως για τα φάσματα των δοκιμίων που αποτέθηκαν με την επιβολή τάσης  $-0.7$  V και συχνότητες παλμού 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) και 10 Hz (μπλε καμπύλη), παρουσιάζεται αύξηση της απορρόφησης τους στα 714.07 nm και τα 759.08 nm, αντίστοιχα. Ομοίως τα ενεργειακά χάσματα που υπολογίστηκαν για τα δύο δοκίμια είναι  $E_g = 1.73$  eV και  $E_g = 1.63$  eV. Η περιοχή υψηλής απορρόφησης των τριών υμενίων εκτείνεται από τα 300 nm έως τα 850 nm περίπου. Επιπλέον στο φάσμα του λεπτού υμενίου που παράχθηκε για συχνότητα παλμού 10 Hz παρατηρείται και η δεύτερη ηλεκτρονική μετάπτωση περί τα 680 nm, που έχει διαπιστωθεί και σε προηγούμενα φάσματα.



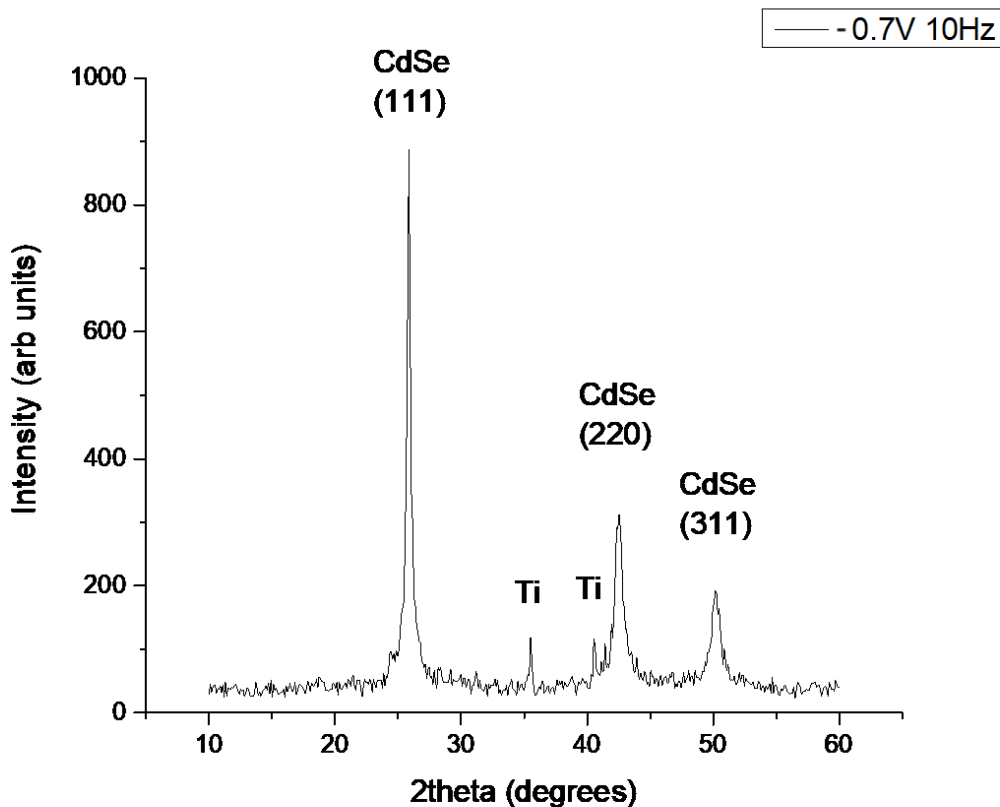
**Διάγραμμα 9.28:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το απλό υμένιο *CdSe* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.7 V$ ,  $\nu = 0.1 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.31 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.7 V$  και  $\nu = 0.1 Hz$ . Διακρίνει κανείς τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο CdSe. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.36^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του CdSe. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.03^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.87^\circ$  και αντιστοιχεί στη (311). Η απουσία κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



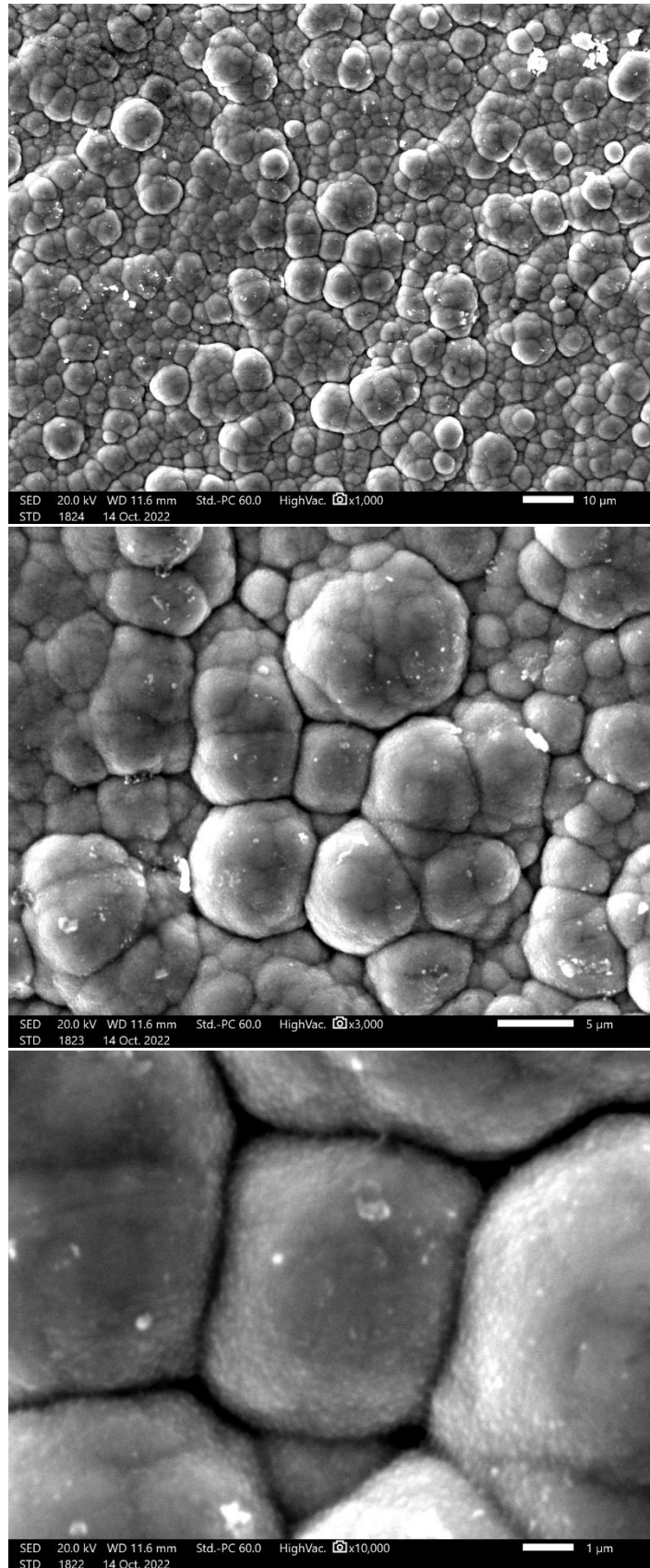
**Διάγραμμα 9.29:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το απλό υμένιο *CdSe* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.7 V$ ,  $\nu = 1.0 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.32 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το ημιαγώγιο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.7 V$  και συχνότητας παλμού  $\nu = 1.0 Hz$ . Και εδώ εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο CdSe. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.36^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του CdSe. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.13^\circ$  που αντιστοιχεί στη διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.87^\circ$  και αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (311). Θα ήταν σκόπιμο να αναφερθεί πως οι κορυφές του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X εμφανίζονται με πολύ μικρότερη ένταση από αυτές των προηγούμενων δοκιμών. Επιπλέον η ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στους προσανατολισμούς (220) και (311) είναι συγκρίσιμες με αυτή της κορυφής του προσανατολισμού (111) ο οποίος έως τώρα φαινόταν να υπερτερεί σημαντικά των άλλων δύο. Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές μπορεί να υποθέσει κανείς πως το δοκίμιο εμφανίζει πολυκρυσταλλική δομή με μικρό μέγεθος κόκκων. Η απουσία κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



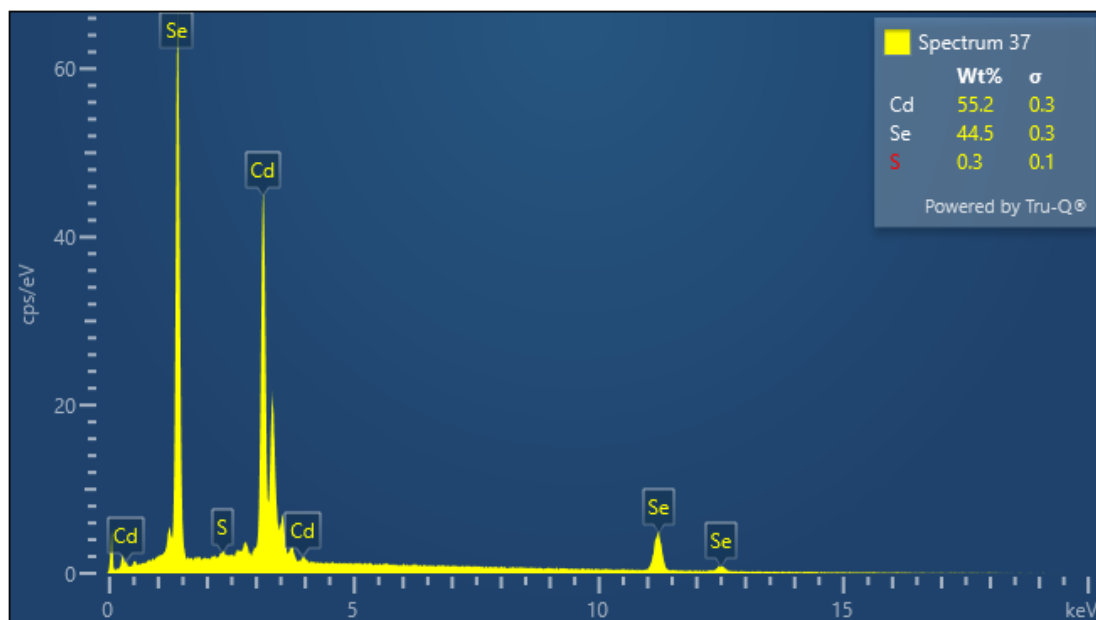
**Διάγραμμα 9.30:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το απλό υμένιο *CdSe* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.7 V$ ,  $\nu = 10 \text{ Hz}$ .

Στο Διάγραμμα 9.33 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το ημιαγώγιο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.7 V$  και  $\nu = 10 \text{ Hz}$ . Και εδώ εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο *CdSe* και δύο κορυφές πολύ μικρής έντασης που αντιστοιχούν στο Ti. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.87^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Ομοίως με τα προηγούμενα, η διαπλάτυνση που εμφανίζεται στις παρυφές αυτής της κορυφής δείχνει την τάση της δυαδικής ένωσης να μεταπέσει σε εξαγωνική δομή βουρτσίτη. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του *CdSe*. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.54^\circ$  που αντιστοιχεί στη διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 50.17^\circ$  και αφορά στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (311). Η μικρή ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο έχει ικανοποιητικό πάχος.



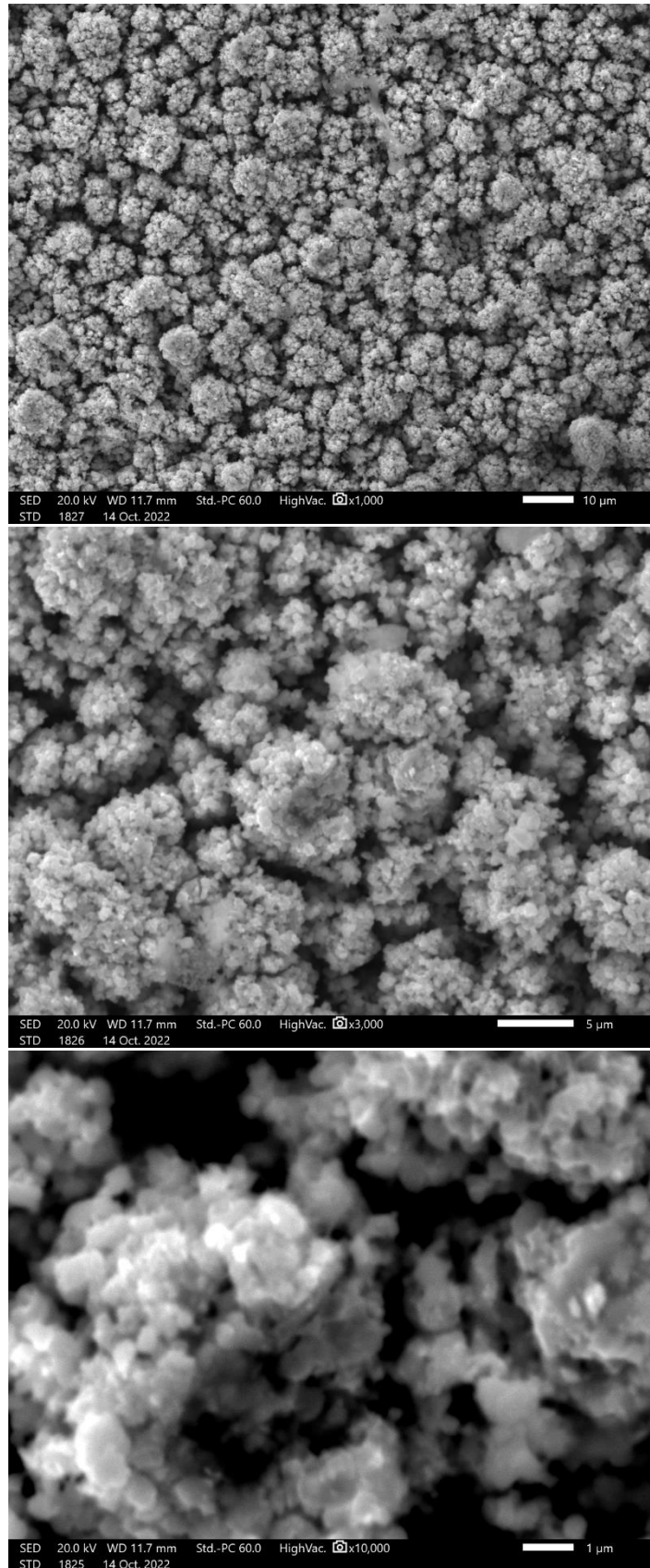
**Εικόνα 9.10:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας δοκιμίου που αποτέθηκε υπό  $V_{on} = -0.7 V$  και  $\nu = 0.1 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στην Εικόνα 9.10 παρουσιάζεται η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.7\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $0.1\text{ Hz}$ . Η δομή εμφανίζει μορφολογία *cauliflower*, η οποία είναι χαρακτηριστική του σεληνιούχου καδμίου που αποτίθεται ηλεκτρολυτικά. Οι κόκκοι εμφανίζονται με ευκρινώς διακριτά όρια και εκτείνονται για αρκετές ενδοατομικές αποστάσεις (μέσο μέγεθος μεγαλύτερο του  $1\ \mu\text{m}$ ).



**Διάγραμμα 9.31:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $V_{on} = -0.7\text{ V}$  και  $\nu = 0.1\text{ Hz}$ .

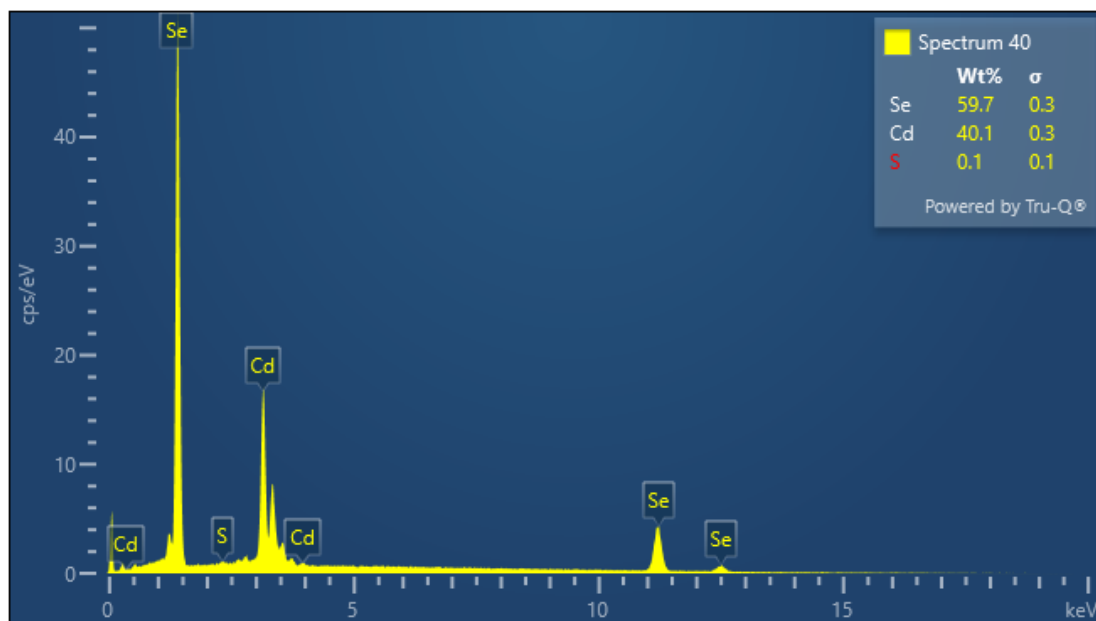
Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες παλμικού καθεστώτος  $-0.7\text{ V}$  και  $\nu = 0.1\text{ Hz}$ . Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από κάδμιο, η περιεκτικότητα κ.β. του οποίου είναι  $55.2\%$ , και σελήνιο, η περιεκτικότητα κ.β. του οποίου είναι  $44.5\%$ . Οι περιεκτικότητες του καδμίου και του σεληνίου υποδεικνύουν το σχηματισμό της δυαδικής ένωσης  $\text{CdSe}$  και την απουσία ελεύθερου σεληνίου που είχε εντοπιστεί έντονα στα δείγματα που παρασκευάστηκαν υπό παλμικό καθεστώς με δυναμικό απόθεσης  $-0.5\text{ V}$ . Επιπλέον εντοπίζεται και αμελητέο ποσοστό στοιχειακού θείου το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος ή θειικού καδμίου στο λουτρό απόθεσης.



**Εικόνα 8:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.7 V$  με συχνότητα παλμού  $1.0 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

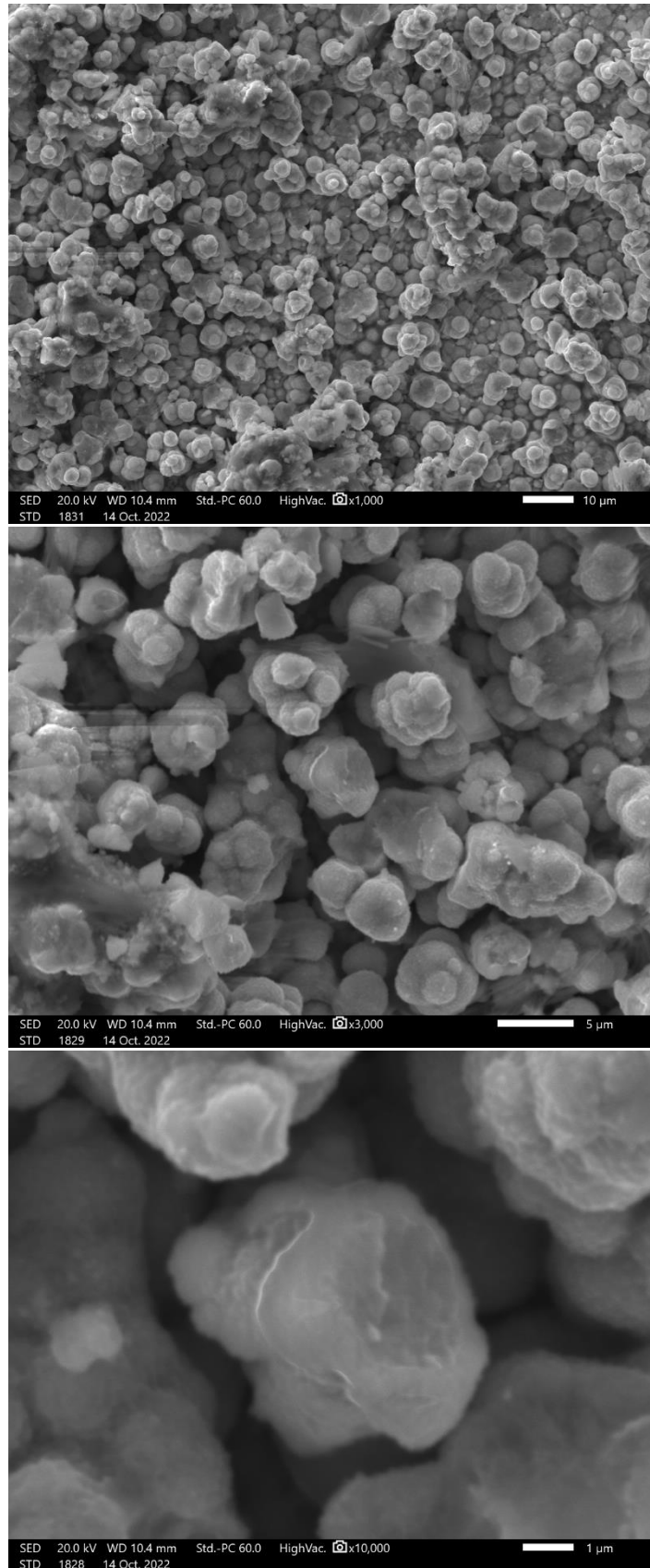


Στην Εικόνα 9.11 παρουσιάζεται η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.7\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $1.0\text{ Hz}$ . Η δομή εμφανίζει μορφολογία τύπου *cauliflower*, όμως χαρακτηρίζεται από αιχμηρά και καλά καθορισμένα όρια κόκκων. Η περαιτέρω μεγέθυνση αποκαλύπτει ότι τα μεγάλα συσσωματώματα που παρατηρούνται σε μικρότερες μεγεθύνσεις, αποτελούνται από κόκκους πολύ μικρού μεγέθους και ακανόνιστου σχήματος. Η δομή του υλικού είναι πολύ λεπτόκοκκη κάτι το οποίο είχε γίνει εμφανές και από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X.



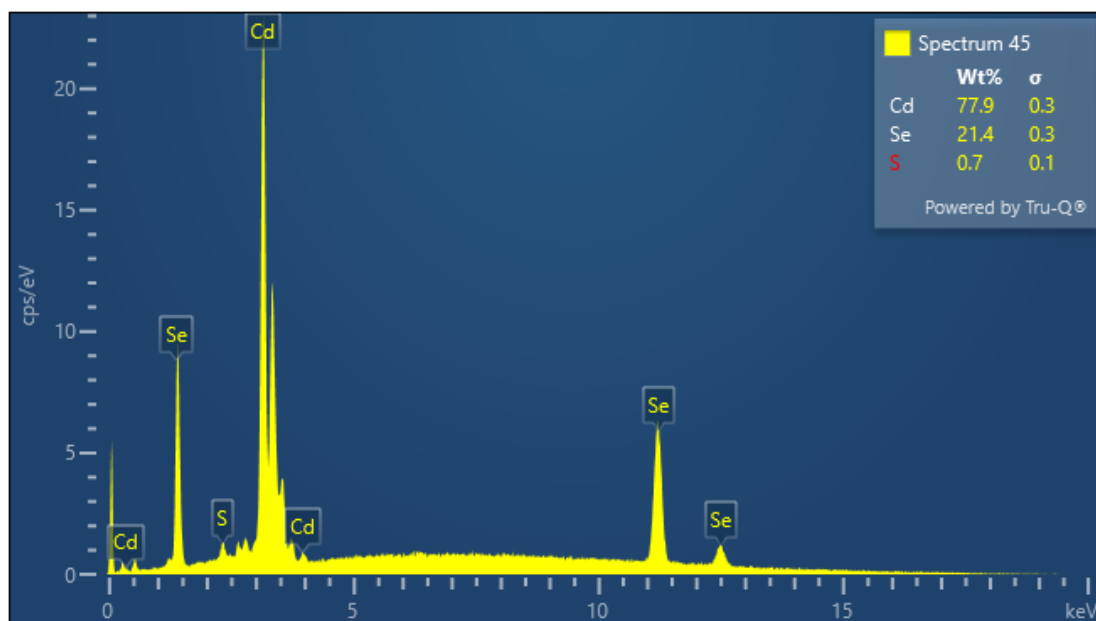
**Διάγραμμα 9.32:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.7\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $1.0\text{ Hz}$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες παλμικού καθεστώτος  $-0.7\text{ V}$  και  $1.0\text{ Hz}$ . Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο με περιεκτικότητα κ.β.  $59.7\%$  και κάδμιο σε περιεκτικότητα κ.β.  $40.1\%$ . Η αναλογία κ.β. του καδμίου προς το σελήνιο είναι  $\approx 1:1.2$  γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη ενός μικρού ποσοστού ελεύθερου σεληνίου στο δείγμα. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν βρεθεί και για τα δοκίμια που αναπτύχθηκαν για  $\nu = 1.0\text{ Hz}$  και  $V_{on} = -0.5\text{ V}$  και  $-0.6\text{ V}$ . Επιπλέον εντοπίζεται και ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό θείου.



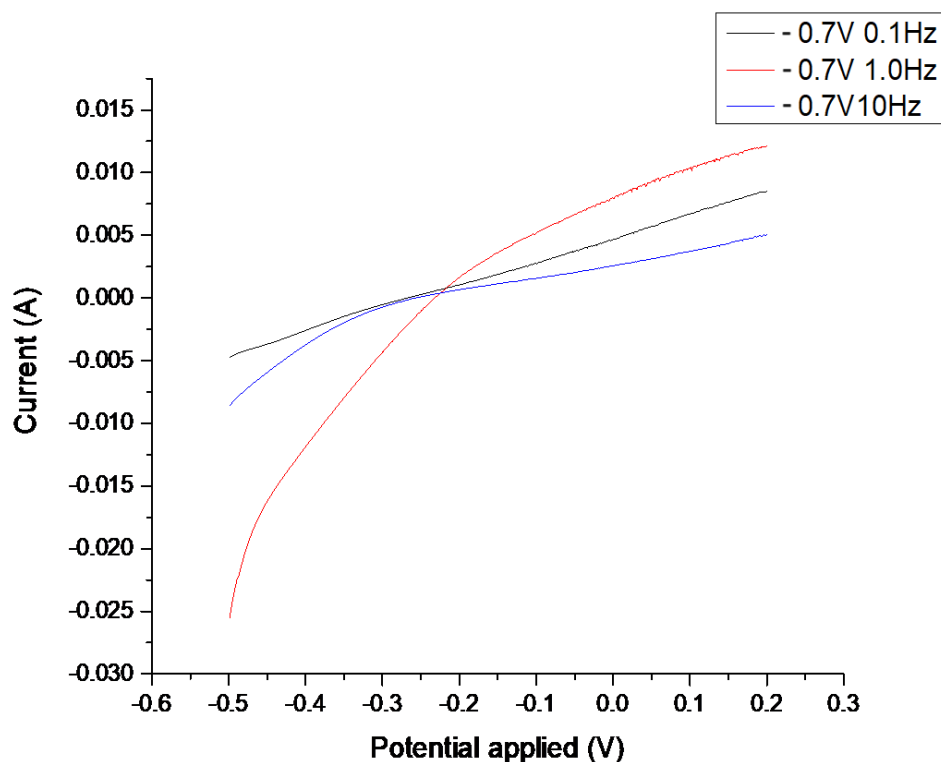
**Εικόνα 9.12:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας δοκιμίου που αποτέθηκε από  $V_{on} = -0.7 V$  και  $\nu = 10 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στην Εικόνα 9.12 δίνεται η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.7\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $10\text{ Hz}$ . Η δομή εμφανίζει εξαιρετικά λεπτόκοκκη μορφολογία που συνιστάται από κόκκους δενδριτικής διάταξης. Σύμφωνα με αυτή μπορεί να υποθεθεί ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται από περίσσεια  $\text{Cd}$ , στην οποία οφείλεται η απουσία της μορφολογίας τύπου *cauliflower* που ήταν συνήθης έως τώρα στις μικρογραφίες SEM των προηγούμενων δειγμάτων.[83]



**Διάγραμμα 9.33:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd και Se στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.7\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $10\text{ Hz}$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες παλμικού καθεστώτος  $-0.7\text{ V}$  και  $10\text{ Hz}$ . Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από κάδμιο με περιεκτικότητα κ.β.  $77.9\%$ , και ένα μικρό ποσοστό σεληνίου με περιεκτικότητα κ.β.  $21.4\%$ . Η αναλογία κ.β. του καδμίου προς το σελήνιο είναι  $\approx 3.5:1$  γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη στοιχειώδους καδμίου στο δείγμα. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει τα όσα αναφέρθηκαν στην ανάλυση των μικρογραφιών SEM του προς συζήτηση δείγματος. Επιπλέον εντοπίζεται και ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό στοιχειακού θείου το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος ή θειικού καδμίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό από όπου έγινε η απόθεση.



**Διάγραμμα 9.34:** Χαρακτηριστική I-V δειγμάτων που αποτέθηκαν υπό παλμικό καθεστώς για τάση απόθεσης  $V_{on} = -0.7$  V και συχνότητες παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη), 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) & 10 Hz (μπλε καμπύλη) σε φωτοηλεκτρολυτικό κελί, υπό φωτισμό.

Στο Διάγραμμα 9.37 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική I-V των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν υπό παλμικό καθεστώς με τάση απόθεσης  $-0.7$  V. Τα χαρακτηριστικά μεγέθη του φωτοβολταϊκού, όπως αυτά προέκυψαν από τις μετρήσεις που λήφθηκαν για το στοιχείο υγρής επαφής, για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.3.

**Πίνακας 9.3:** Βασικά μεγέθη φωτοβολταϊκού στοιχείου για το λεπτά υμένα που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες παλμικού καθεστώτος τάσης  $-0.7$  V.

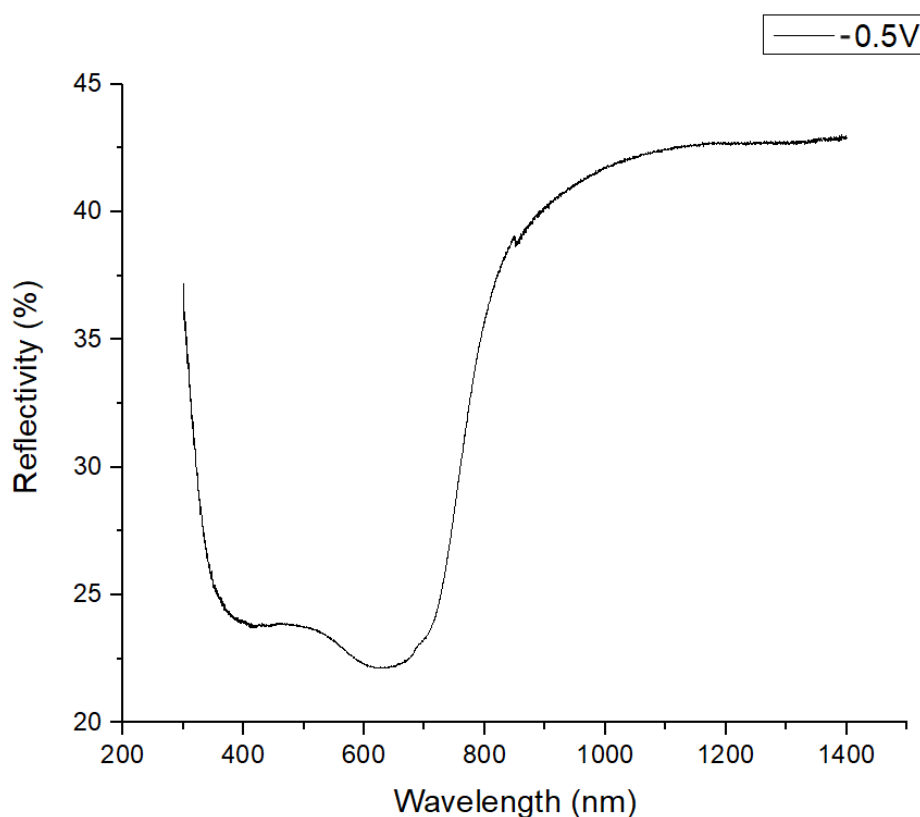
	Παλμική τάση $-0.7$ V		
	0.1 Hz	1.0 Hz	10 Hz
$J_{sc}$ [mA]	4.68	7.89	2.56
$V_{oc}$ [V]	-0.26	-0.23	-0.26
$FF$	0.24	0.30	0.26
$\eta$ %	0.28	0.53	0.16

### 9.3 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ – ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (2.13mL ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ NCDS)

#### 9.3.1 Καθεστώς σταθερής τάσης (DC)

##### Συνθήκες DC: $V = -0.5 V$

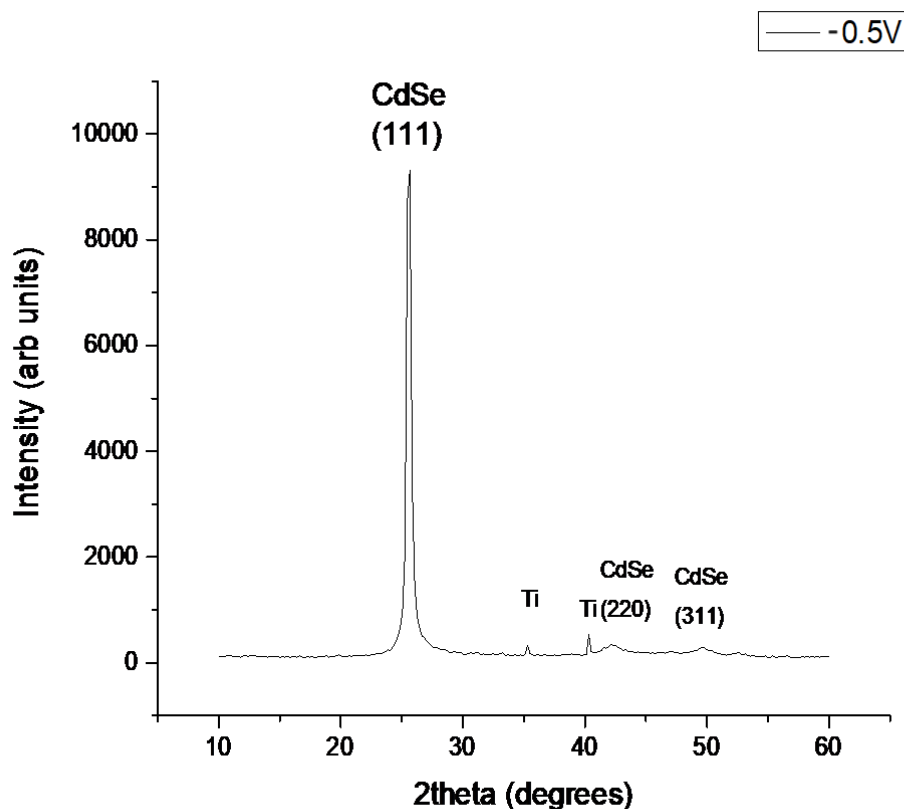
Το παρόν δοκίμιο αποτέθηκε από το ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιγράφηκε στην Ενότητα 7.3 με την προσθήκη 2.13 mL του διαλύματος που περιείχε τελείες άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο υπό καθεστώς σταθερής τάσης  $-0.5 V$ . Η ηλεκτρολυτική απόθεση διήρκεσε 45 min. Το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγίου υμενίου προσδιορίστηκε από το φάσμα της ανακλαστικότητας του, σύμφωνα με τα όσα περιγράφηκαν στην παράγραφο 8.1.1. Στη συνέχεια δίδονται το διάγραμμα της περίθλασης ακτίνων X, οι εικόνες SEM με διαφορετικές μεγεθύνσεις και το φάσμα EDS για την επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητα των δειγμάτων σε κάδμιο (Cd) και σελήνιο (Se).



**Διάγραμμα 9.35:** Φάσμα ανακλαστικότητας υβριδικού υμενίου CdSe με την προσθήκη 2.13 mL διαλύματος τελειών άνθρακα.

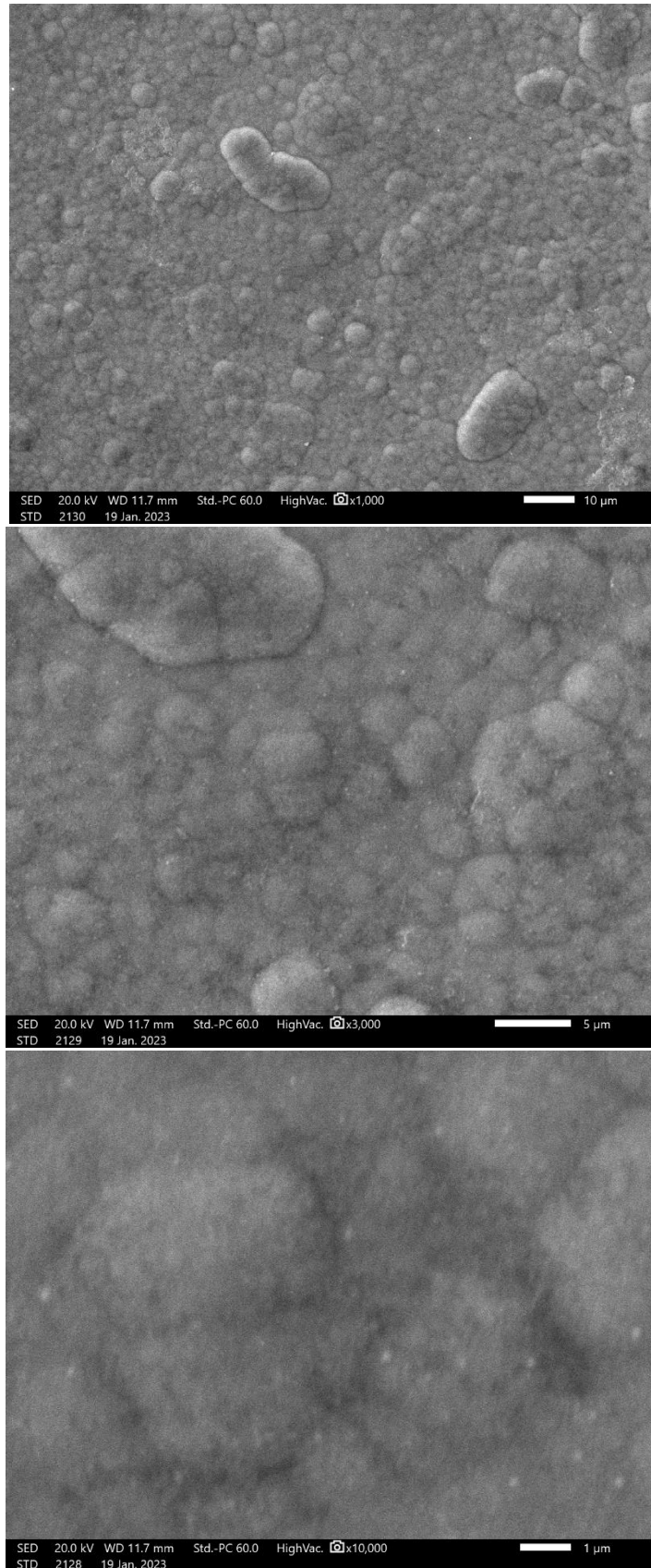
Στο Διάγραμμα 9.38 παρουσιάζεται η ανακλαστικότητα του υβριδικού λεπτού ημιαγωγίου υμενίου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στο φάσμα αυτό λήφθηκαν οι κατάλληλες γραμμικές προσεγγίσεις ώστε να υπολογιστεί το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί στην Ενότητα 8.1. Από το διάγραμμα παρατηρείται μία απότομη μείωση της ανακλαστικότητας του ημιαγωγίου

υμενίου, που συνεπάγεται αύξηση της απορροφητικότητας του, στα 711.283 nm. Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.74$  eV. Η περιοχή υψηλής απορρόφησης του υμενίου εκτείνεται από τα 350 nm έως τα 750 nm περίπου.



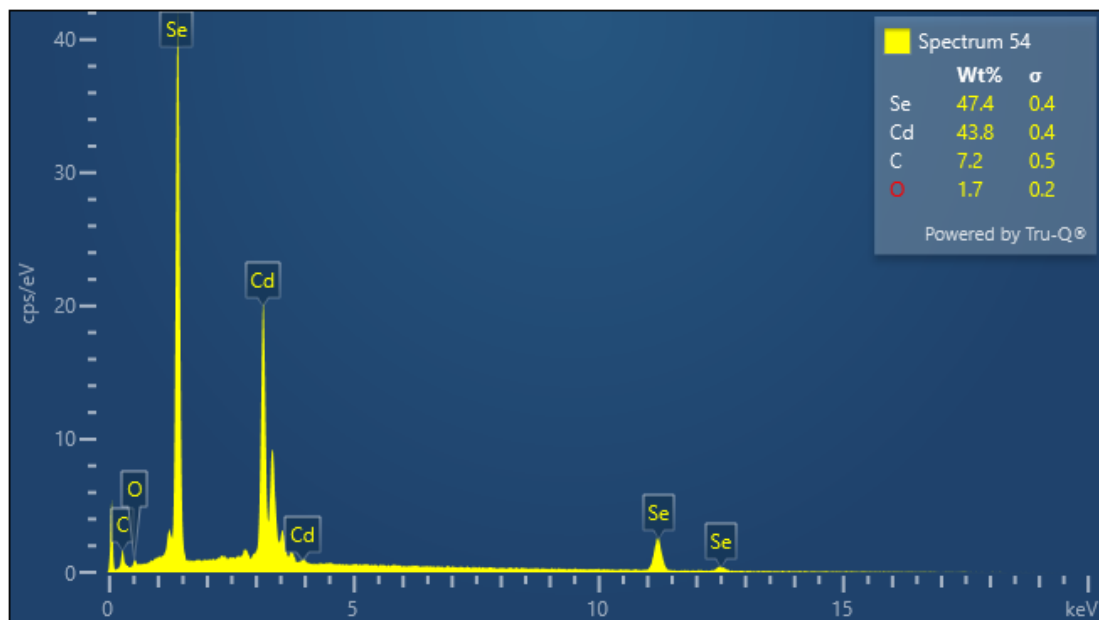
**Διάγραμμα 9.36:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες DC:  $V = -0.5$  V.

Το δείγμα, όπως προαναφέρθηκε, εξετάστηκε με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X σε αντικάθοδο χαλκού ( $\text{CuK}\alpha$ ) με μήκος κύματος  $\lambda = 1.54\text{\AA}$  και το γράφημα που προέκυψε παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.39. Σε αυτό εμφανίζεται μία κορυφή ισχυρής έντασης σε γωνία  $2\theta = 25.67^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Το μικρό εύρος της κορυφής σε συνδυασμό με τη μεγάλη της ένταση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του πλέγματος είναι σχετικά μεγάλο. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του CdSe. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.13^\circ$  που αντιστοιχεί στη διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.57^\circ$  και αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (311). Η μικρή ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν ικανοποιητικό πάχος του υμενίου.



**Εικόνα 9.13:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας του δοκιμίου CdSe/NCDs υπό  $V = -0.5$  V για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

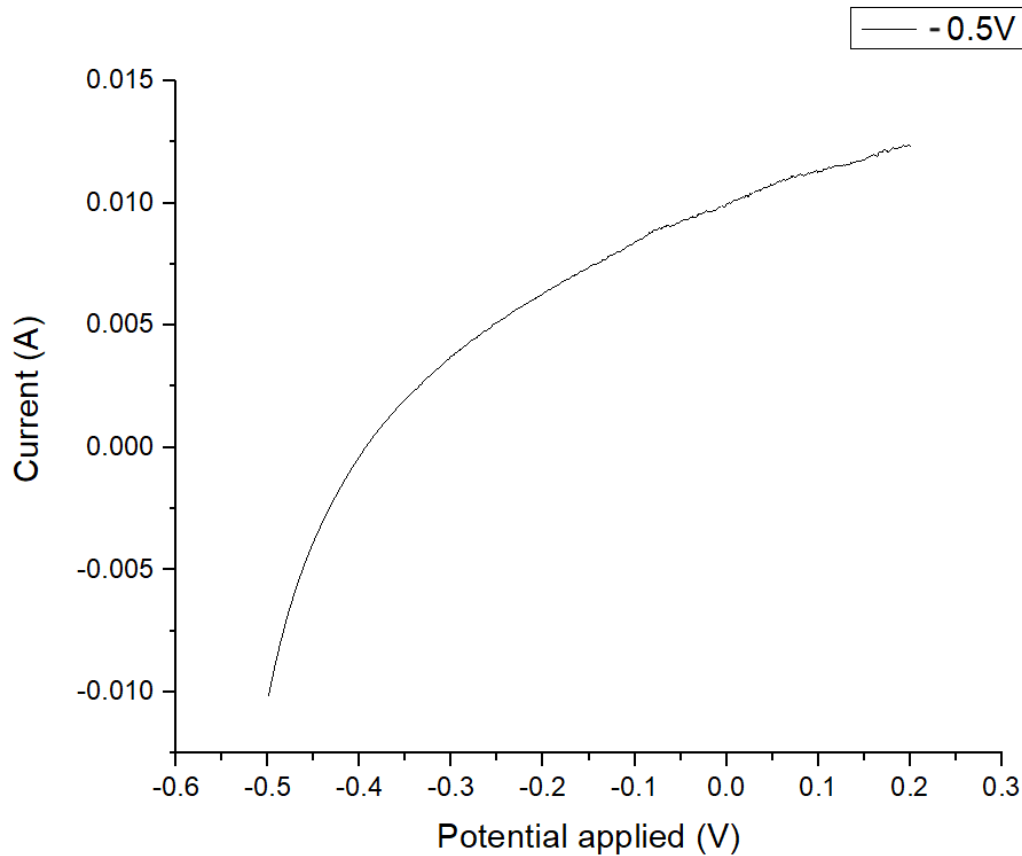
Όπως φαίνεται από την Εικόνα 9.13, η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου εμφανίζει ομοιότητες με δομή τύπου *cauliflower*. Οι κόκκοι φαίνονται να είναι αρκετά μεγάλου μεγέθους (εκτείνονται για αρκετές ενδοατομικές αποστάσεις), γεγονός που υποδεικνύεται και από το διάγραμμα του XRD.



**Διάγραμμα 9.37:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα.

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τεσσάρων στοιχείων στο υβριδικό υμένιο, του καδμίου, του σεληνίου, του άνθρακα και του οξυγόνου. Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο, η περιεκτικότητά κ.β. του οποίου είναι 47.4 % και κάδμιο η περιεκτικότητά κ.β. του οποίου είναι 43.8 %. Το σελήνιο φαίνεται να υπερτερεί έναντι του καδμίου κάτι το οποίο δεν έγινε εμφανές στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ή στις μικρογραφίες SEM του δοκιμίου. Στο δείγμα εντοπίζεται και ποσοστό άνθρακα 7.2%, που υποδεικνύει την ενσωμάτωση των τελειών άνθρακα στο μητρικό πλέγμα του CdSe. Επιπλέον, εντοπίζεται και ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό οξυγόνου το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος, θειικού καδμίου ή οξειδίου του σεληνίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.



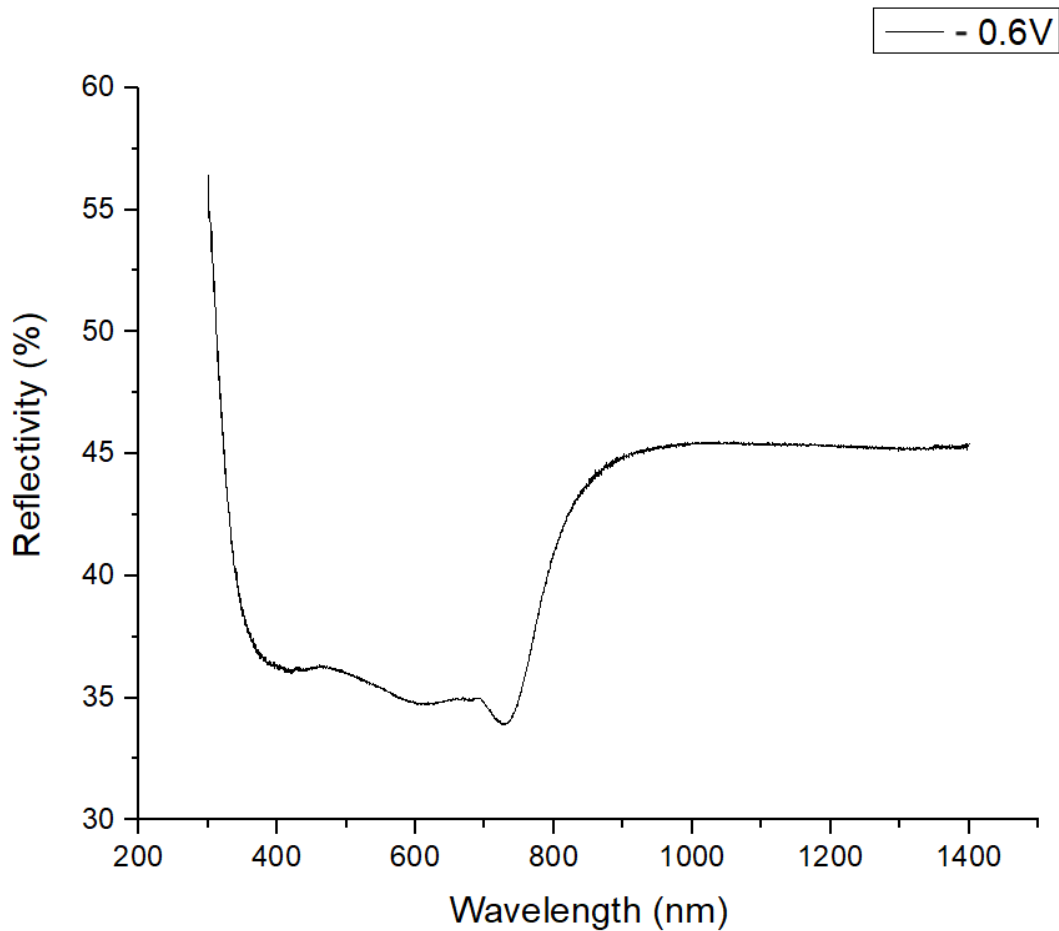


**Διάγραμμα 9.38:** Χαρακτηριστική I-V δείγματος σε φωτοηλεκτροχημικό κελί, υπό φωτισμό.

Η φωτοηλεκτροχημική απόδοση του δοκιμίου εξετάστηκε με τη προσδιορίστηκε με χρήση PEC. Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν βρέθηκε ότι το ρεύμα βραχυκύκλωσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι  $I_{sc} = 9.97 \text{ mA}$  και η τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι  $V_{oc} = -0.39 \text{ V}$ . Από την επεξεργασία των μετρήσεων με τους κατάλληλους υπολογισμούς, όπως αυτοί περιγράφονται στην Ενότητα 2.5, βρέθηκε ότι ο συντελεστής πλήρωσης του στοιχείου είναι  $FF = 0.33$  και η απόδοση του είναι  $1.23\%$ .

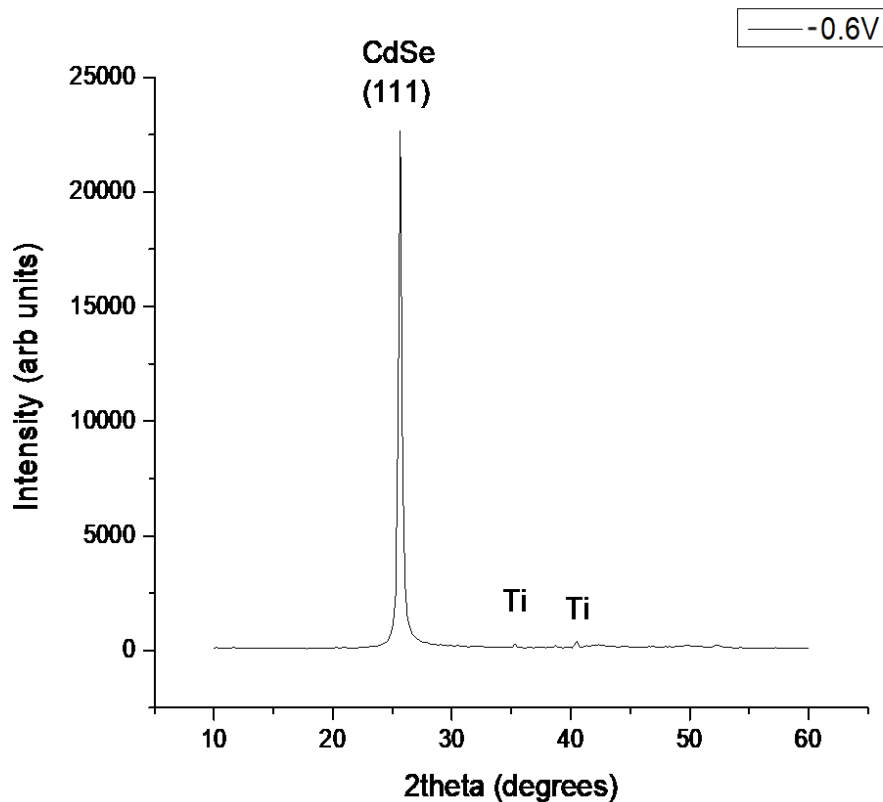
#### Συνθήκες DC: $V = -0.6 \text{ V}$

Το παρόν δοκίμιο κατασκευάστηκε υπό καθεστώς σταθερής τάσης  $-0.6 \text{ V}$  με την προσθήκη  $2.13 \text{ mL}$  διαλύματος τελειών άνθρακα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η απόθεση διήρκεσε  $22 \text{ min}$ . Ομοίως με πριν, στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



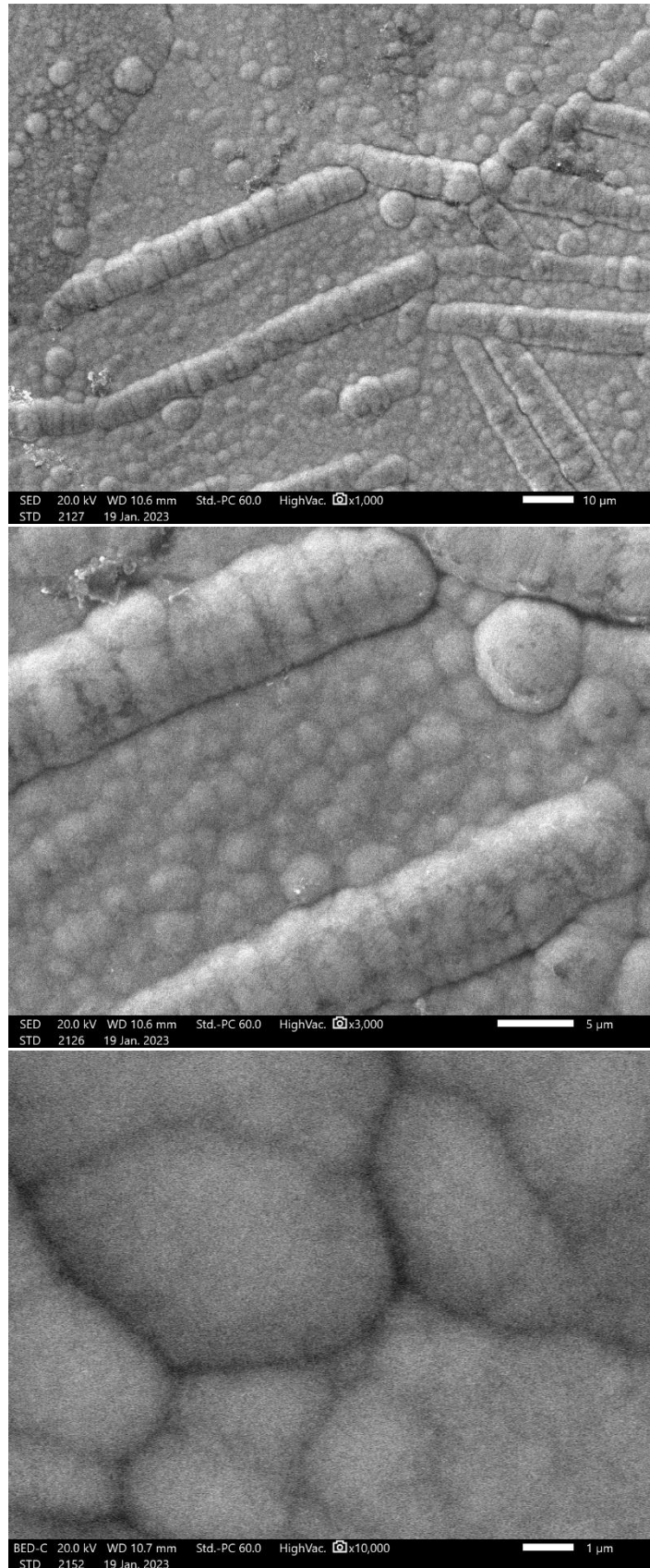
**Διάγραμμα 9.39:** Φάσμα ανακλαστικότητας υβριδικού υμενίου CdSe με την προσθήκη 2.13 mL διαλύματος τελειών άνθρακα.

Στο Διάγραμμα 9.42 παρουσιάζεται η ανακλαστικότητα του λεπτού ημιαγωγικού υμενίου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Από το διάγραμμα παρατηρείται μία απότομη μείωση της ανακλαστικότητας του ημιαγωγικού υμενίου, που συνεπάγεται αύξηση της απορροφητικότητας του, στα 741.73 nm. Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.67$  eV. Η περιοχή υψηλής απορρόφησης του υμενίου εκτείνεται από τα 380 nm έως τα 750 nm περίπου.



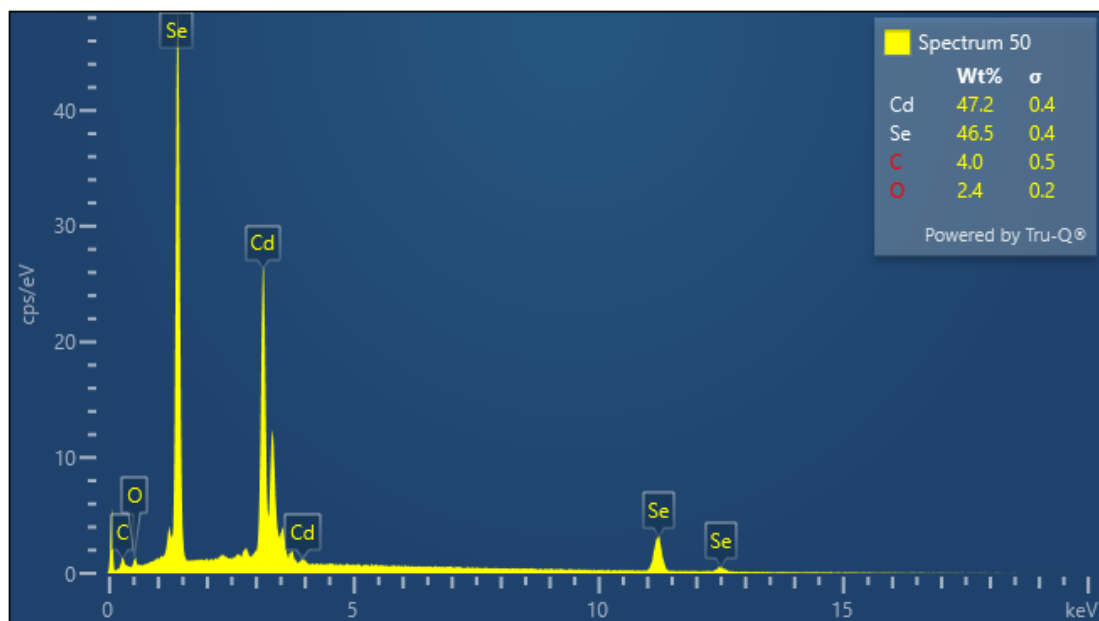
**Διάγραμμα 9.40:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες DC:  $V = -0.6 V$ .

Στο Διάγραμμα 9.43 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το προς εξέταση δοκίμιο. Σε αυτό εμφανίζεται μία κορυφή που αντιστοιχεί στο CdSe και δύο που οφείλονται στο υπόστρωμα τιτανίου. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.67^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Το μικρό εύρος της κορυφής σε συνδυασμό με την υψηλή ένταση αυτής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του πλέγματος είναι σχετικά μεγάλο. Η σχεδόν αμελητέα ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



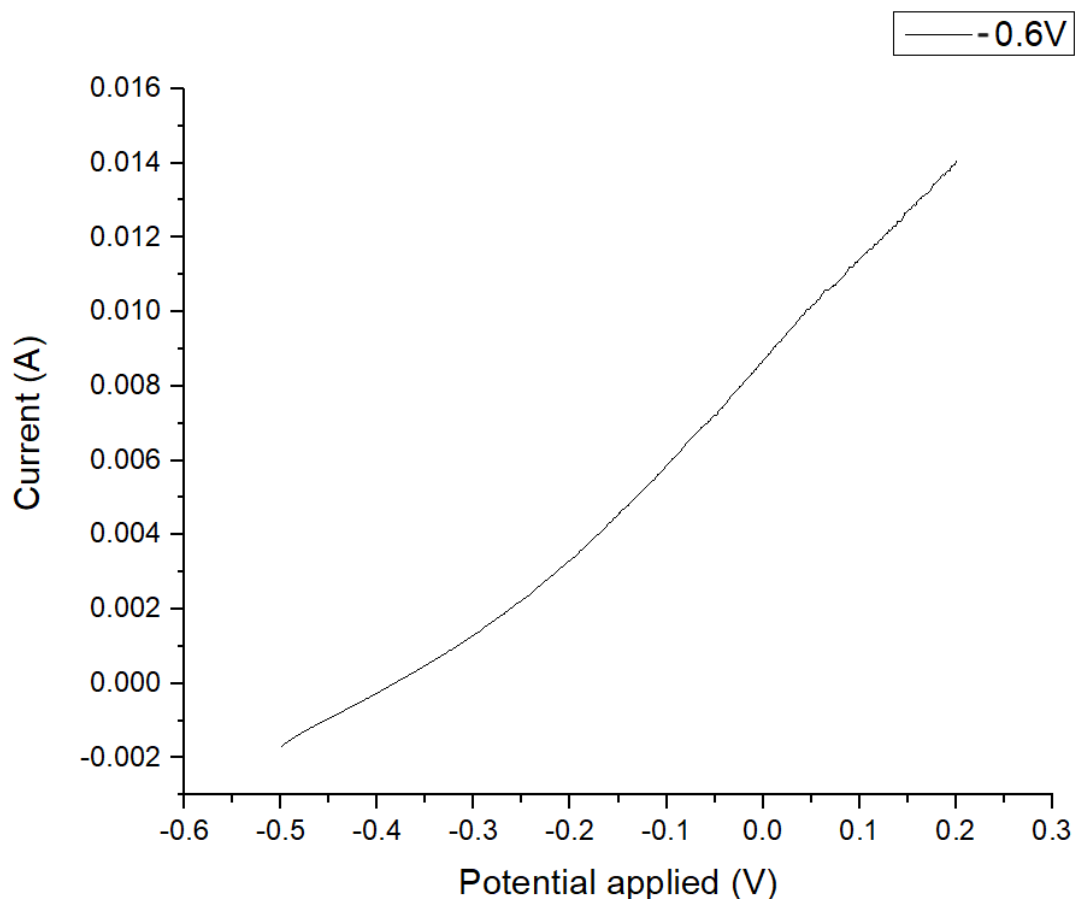
**Εικόνα 9.14:** Μικρογραφίες SEM μορφολογίας της επιφάνειας του υβριδικού υμενίου *CdSe / NCDs* που παρασκευάστηκε υπό τάση  $-0.6 V$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 9.14, η επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζει δύο διαφορετικές μορφολογίες. Η πρώτη συνιστά τη δομή τύπου *cauliflower* που είναι συνήθης στα λεπτά υμένα CdSe που αποτίθενται ηλεκτρολυτικά. Η δεύτερη αποτελείται από μια μορφή σκωληκοειδούς ανάπτυξης με καλά καθορισμένα όρια. Με την περαιτέρω μεγέθυνση των περιοχών αυτών γίνεται αντιληπτό ότι ακόμα και αυτές οι σκωληκοειδείς περιοχές αποτελούνται από συσσωματώματα που αναπτύσσονται με τη μορφή *cauliflower*. Οι κόκκοι φαίνονται να είναι αρκετά μεγάλου μεγέθους (εκτείνονται για αρκετές ενδοατομικές αποστάσεις), γεγονός που υποδεικνύεται και από το διάγραμμα του XRD.



**Διάγραμμα 9.41:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα.

Ομοίως με προηγουμένως, από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τεσσάρων στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, του καδμίου, του σεληνίου, του άνθρακα και του οξυγόνου, με τα δύο πρώτα να συνιστούν κατά κύριο λόγο το υβριδικό σύστημα. Η περιεκτικότητα κ.β. του καδμίου ανέρχεται στο 47.2 %. Η περιεκτικότητα κ.β. του σεληνίου είναι 46.5%. Τα δεδομένα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το λεπτό υμένιο συνίσταται από την δυαδική ένωση CdSe. Στο δείγμα εντοπίζεται και ένα ποσοστό άνθρακα που ανέρχεται στο 4.0 %, που υποδεικνύει την ενσωμάτωση των τελειών άνθρακα στο μητρικό πλέγμα του CdSe. Επιπλέον εντοπίζεται και ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό οξυγόνου το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος, θειικού καδμίου ή οξειδίου του σεληνίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

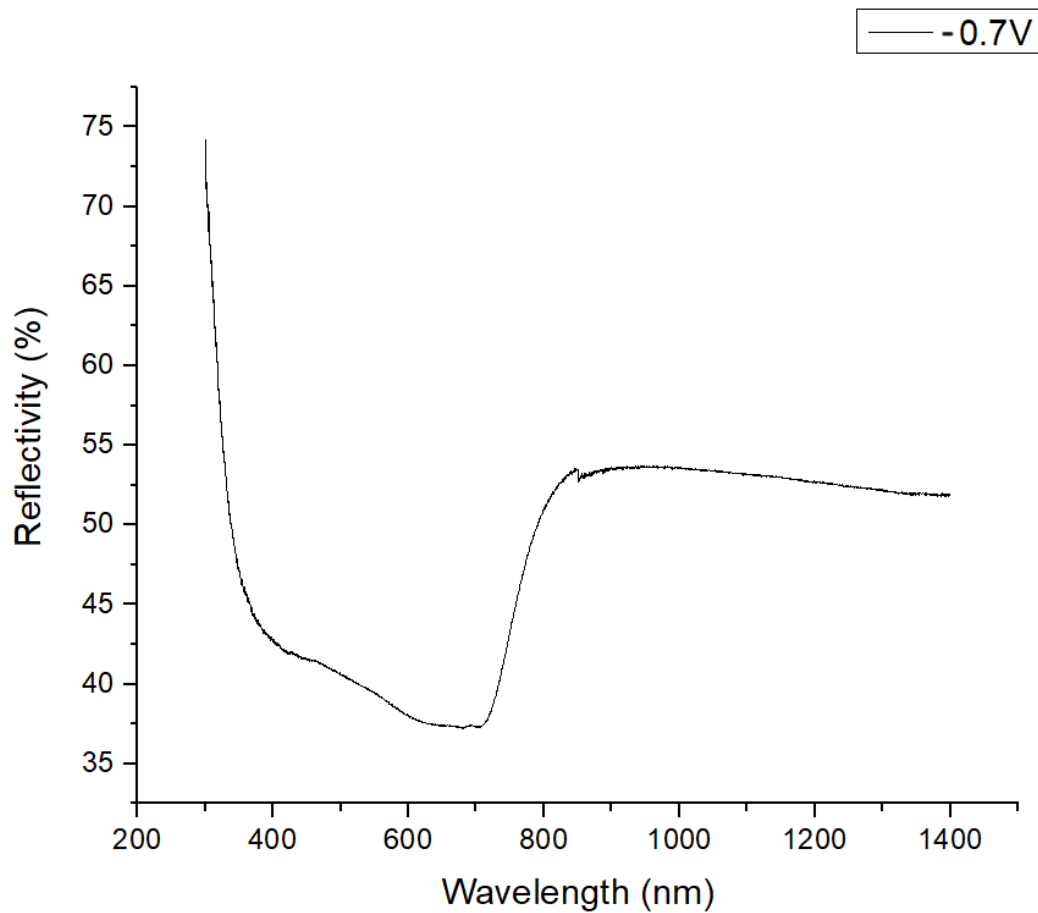


**Διάγραμμα 9.42:** Χαρακτηριστική I-V δείγματος σε φωτοηλεκτρολυτικό κελί, υπό φωτισμό.

Από τη μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης του υβριδικού υμενίου, οι μετρήσεις που λήφθηκαν όσο η διάταξη βρισκόταν υπό φωτισμό παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 9.45. Η ανάλυση αυτών οδήγησε στον καθορισμό του ρεύματος βραχυκύκλωσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου, το οποίο παίρνει την τιμή  $I_{sc} = 8.72 \text{ mA}$ . Ομοίως η τάση ανοιχτού κυκλώματος του φωτοηλεκτροχημικού κελιού είναι  $V_{oc} = -0.32 \text{ V}$ . Από την επεξεργασία των μετρήσεων με τους κατάλληλους υπολογισμούς βρέθηκε ότι ο συντελεστής πλήρωσης του στοιχείου είναι  $FF = 0.25$  και η απόδοση του είναι  $0.10\%$ .

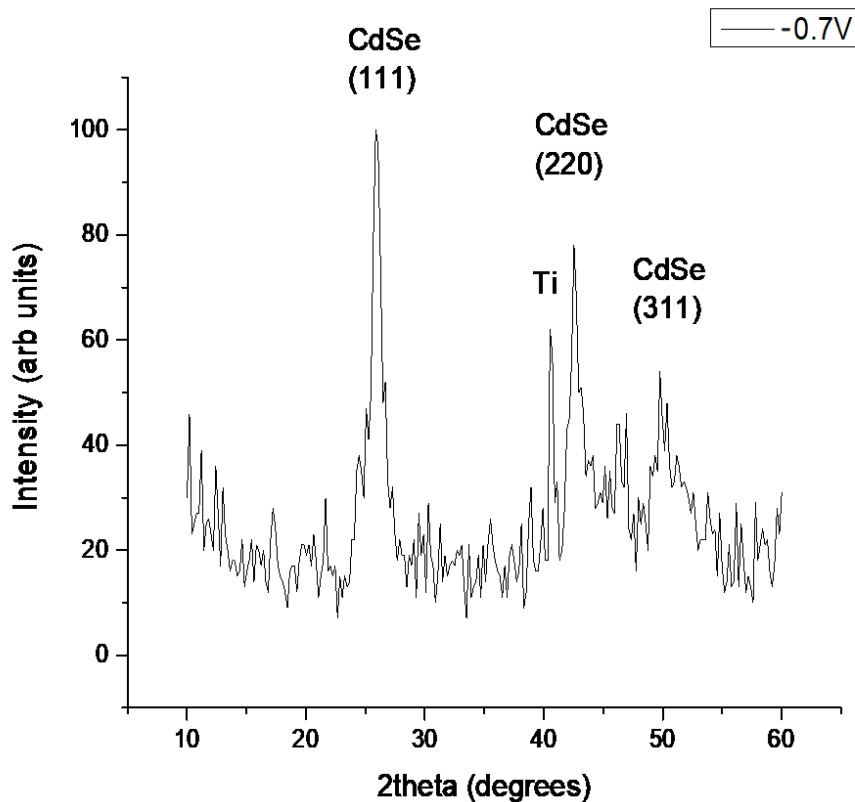
#### **Συνθήκες DC: $V = -0.7 \text{ V}$**

Το παρόν δοκίμιο κατασκευάστηκε υπό καθεστώς σταθερής τάσης  $-0.7 \text{ V}$  με την προσθήκη  $2.13 \text{ mL}$  διαλύματος τελειών άνθρακα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η απόθεση διήρκεσε  $12 \text{ min}$ . Ομοίως με πριν, στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



**Διάγραμμα 9.43:** Φάσμα ανακλαστικότητας δοκιμίου.

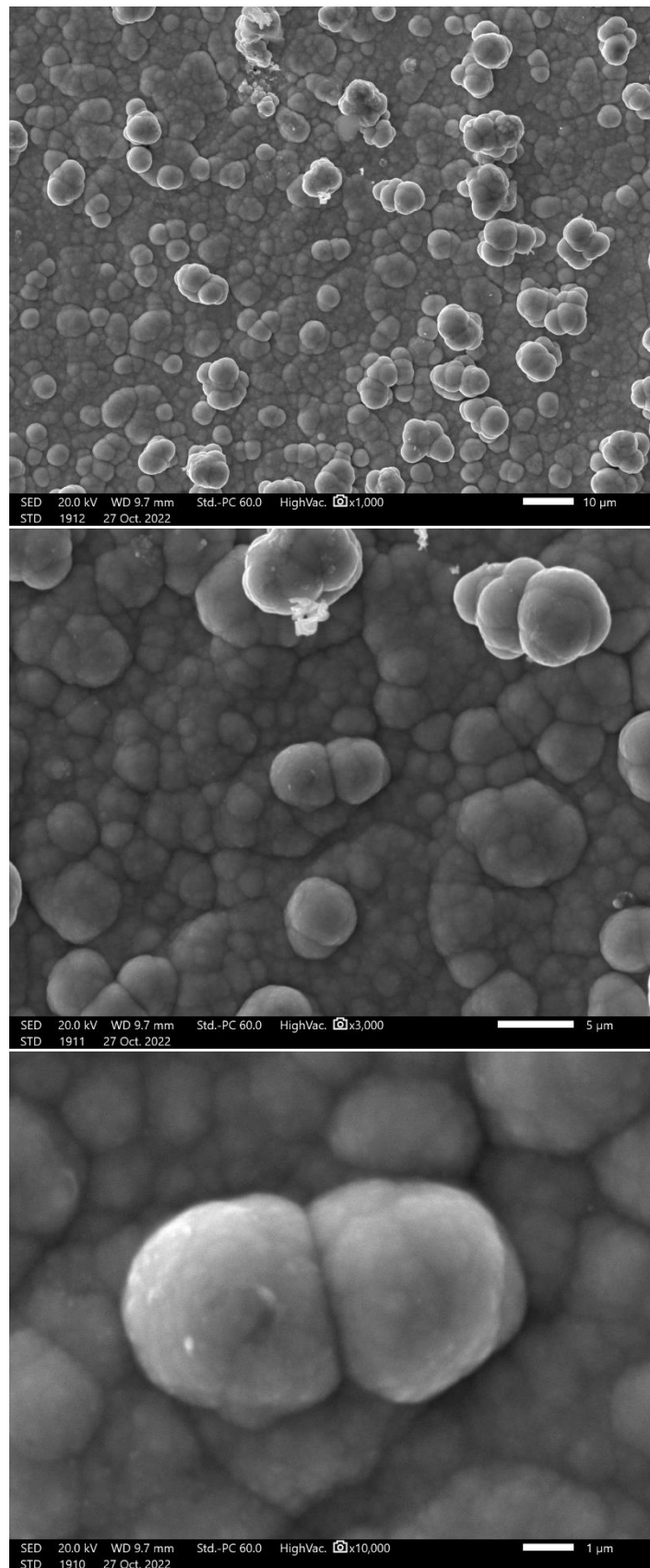
Στο Διάγραμμα 9.46 παρουσιάζεται η ανακλαστικότητα του απλού ημιαγωγικού υμενίου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στο φάσμα παρατηρείται απότομη μείωση της ανακλαστικότητας, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα 714.36 nm. Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.74$  eV. Η περιοχή υψηλής απορρόφησης του υμενίου εκτείνεται από τα 350 nm έως τα 750 nm περίπου.



**Διάγραμμα 9.44:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες DC:  $V = -0.7 V$ .

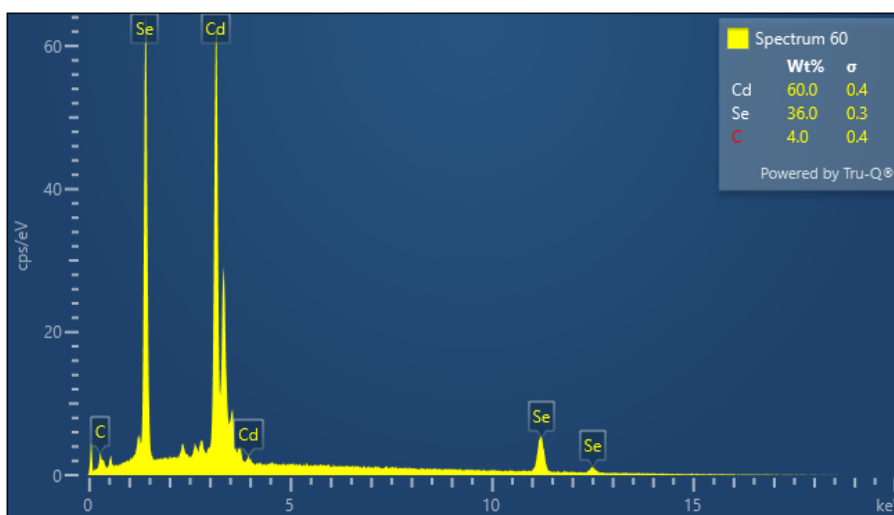
Στο Διάγραμμα 9.47 παρουσιάζεται το γράφημα περίθλασης ακτίνων X για το προς εξέταση δοκίμιο. Εδώ εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο CdSe και μία που αποδίδεται στο υπόστρωμα Ti. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.86^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης και μεγαλύτερου εύρους που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του CdSe. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.53^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.77^\circ$  και αντιστοιχεί στη (311). Οι κορυφές του διαγράμματος αυτού εμφανίζονται πολύ μικρότερης έντασης σε σχέση με αυτές των προηγούμενων δοκιμίων. Η μικρή ένταση της κορυφής του τιτανίου υποδηλώνει πως το απόθεμα χαρακτηρίζεται από ικανοποιητικό πάχος.





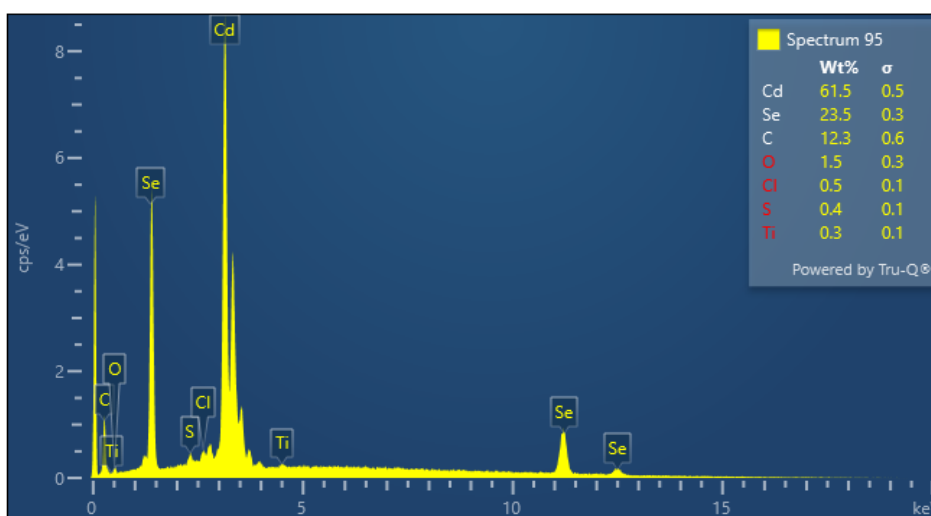
**Εικόνα 9.15:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού υμενίου *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό σταθερή τάση  $-0.7\text{ V}$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Όπως φαίνεται από τις μικρογραφίες της Εικόνας 9.15, η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου εμφανίζει ομοιότητες με τη δομή *cauliflower*. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως τα συσσωματώματα στην επιφάνεια του δείγματος αναπτύσσονται με τη μορφή στηλών, οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά στο ύψος από την υπόλοιπη επιφάνεια. Ακόμη, όπως φαίνεται από τη μικρογραφία SEM με μεγέθυνση  $\times 3000$ , ορισμένες περιοχές εμφανίζονται με υψηλή φωτεινότητα και χαρακτηρίζονται από ακανόνιστο σχήμα σε σχέση με τους υπόλοιπους κόκκους του δείγματος. Εξαιτίας αυτής της παρατήρησης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση του φάσματος EDS σε δύο διαφορετικές περιοχές και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρουσιάζονται παρακάτω.



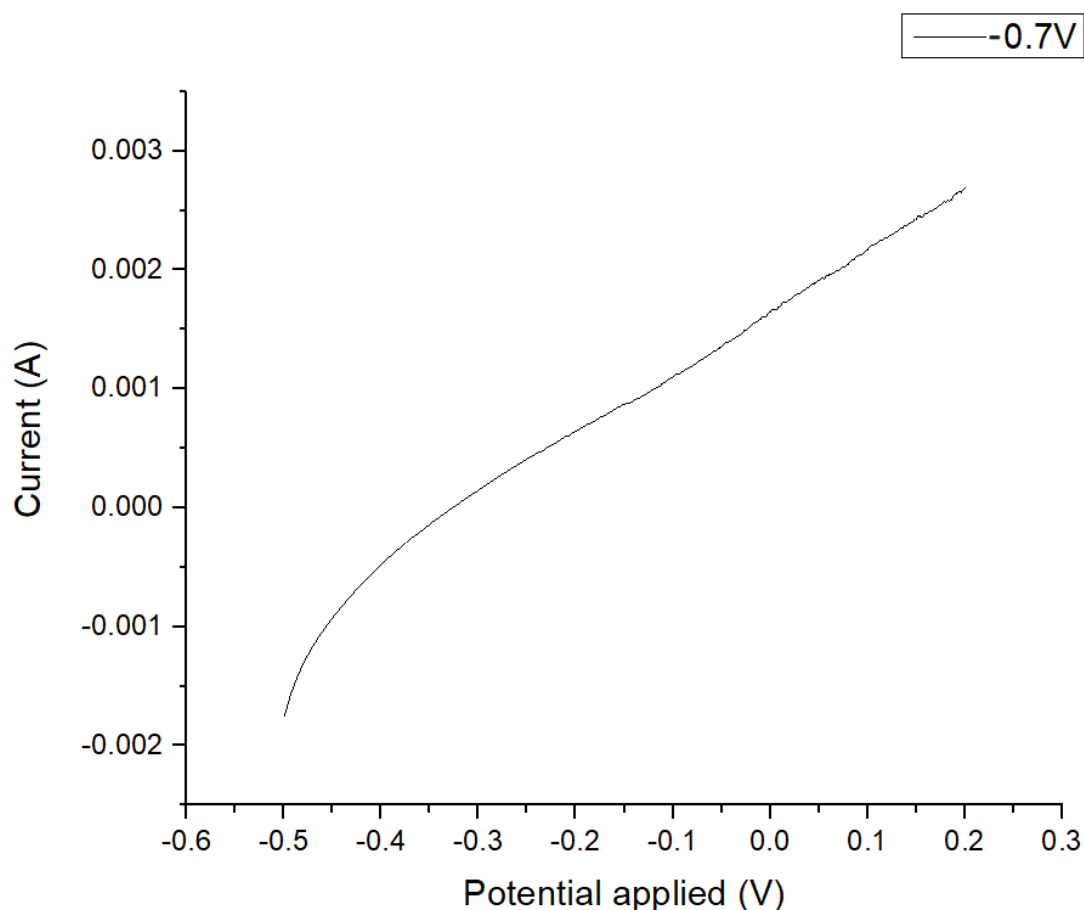
**Διάγραμμα 9.45:** Φάσμα EDS ακτίνων X σε κόκκο του δείγματος. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα.

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, του καδμίου, του σεληνίου και του άνθρακα. Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από κάδμιο, η περιεκτικότητά *κ.β.* του οποίου είναι 60.0 %, και σελήνιο, η περιεκτικότητά *κ.β.* του οποίου είναι 36.0 %. Επιπλέον εντοπίζεται και ποσοστό άνθρακα το οποίο ανέρχεται στο 4.0% και αποδεικνύει την ενσωμάτωση των τελειών άνθρακα στο πλέγμα CdSe.



**Διάγραμμα 9.46:** Φάσμα EDS ακτίνων X σε περιοχή έντονου κοντράστ. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα.

Από το φάσμα EDS στην περιοχή έντονου κοντράστ προκύπτει η παρουσία επτά στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου. Αυτά είναι το κάδμιο, το σελήνιο, ο άνθρακας, το χλώριο, το θείο και το οξυγόνο. Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από κάδμιο, η περιεκτικότητα κ.β. του οποίου είναι 61.5 % και σελήνιο με κ.β. περιεκτικότητα 23.5 %. Στην περιοχή αυτή εμφανίζεται υψηλό ποσοστό άνθρακα, με περιεκτικότητα κ.β. 12.3%. Τα υπόλοιπα στοιχεία που ανιχνεύονται αφορούν σε συστατικά χημικών ενώσεων που υπάρχουν εντός του λουτρού.



**Διάγραμμα 9.47:** Χαρακτηριστική I-V δείγματος σε φωτοηλεκτρολυτικό κελί, υπό φωτισμό.

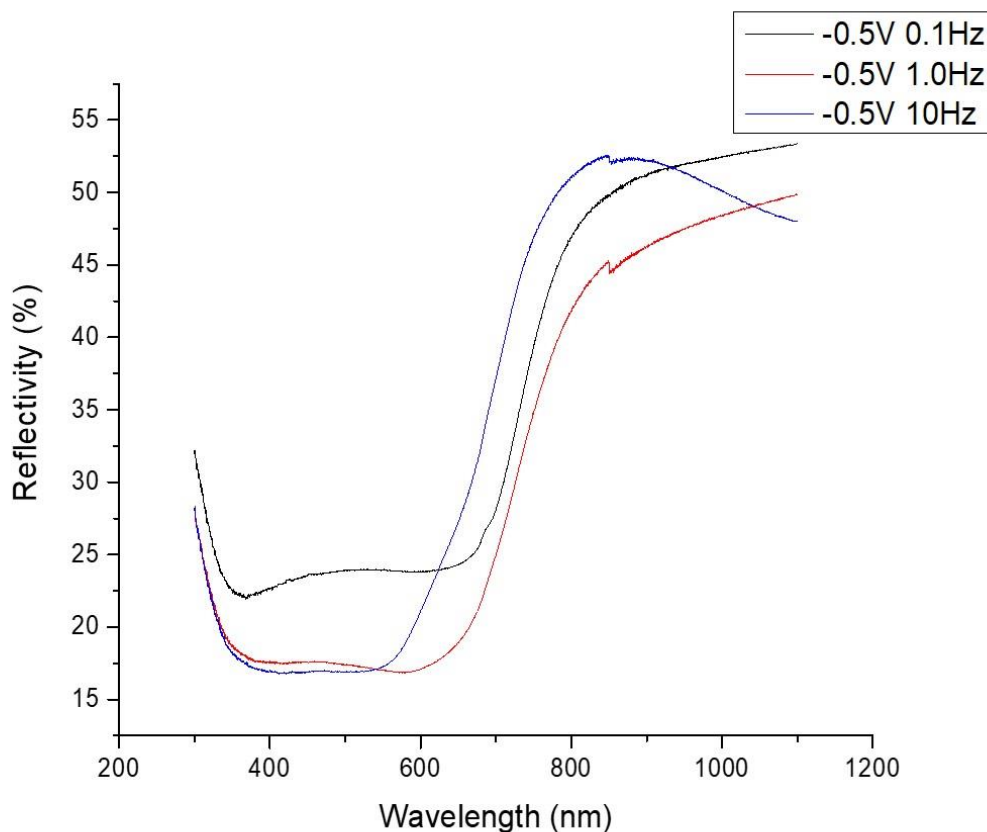
Κατά τα προηγούμενα, η φωτοηλεκτροχημική απόδοση του δοκιμίου προσδιορίστηκε με χρήση PEC. Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν, βρέθηκε ότι το ρεύμα βραχυκύκλωσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι  $I_{sc} = 1.66 \text{ mA}$  και η τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι  $V_{oc} = -0.33 \text{ V}$ . Από την επεξεργασία των μετρήσεων, βρέθηκε ότι ο συντελεστής πλήρωσης του στοιχείου είναι  $FF = 0.25$  και η απόδοση του είναι 0.13%.

### 9.3.2 Καθεστώδες σταθερής παλμικής τάσης (PC)

**Συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.5 \text{ V}$  και  $V_{off} = 0 \text{ V}$**

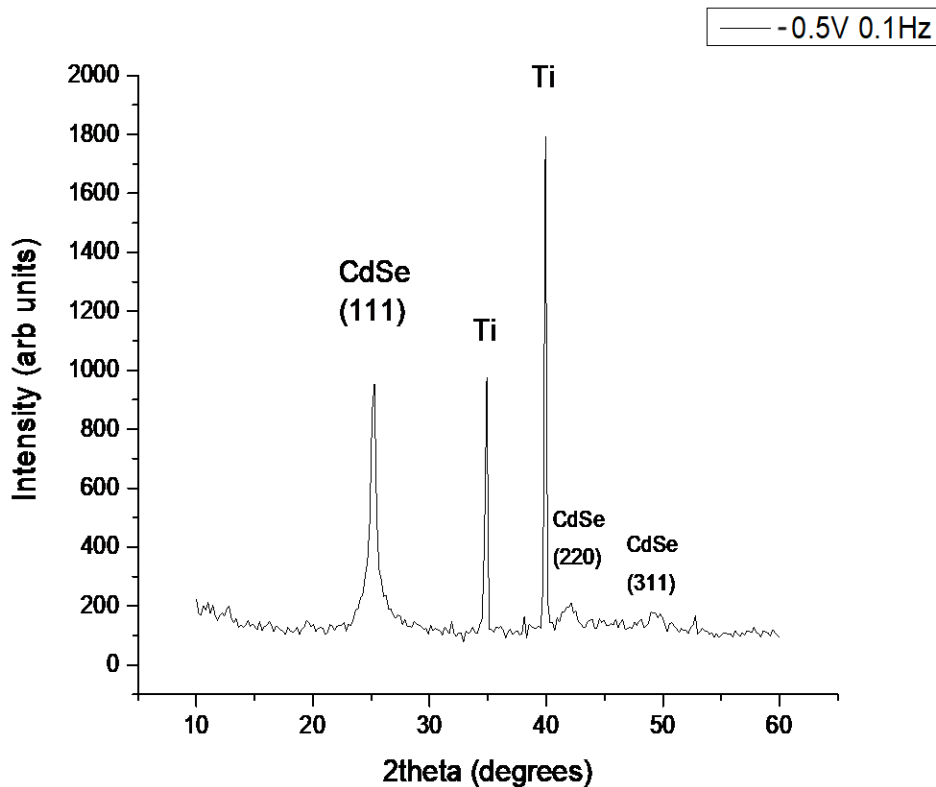
Κατά την επιβολή παλμικής τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.5 \text{ V}$  παράχθηκαν τρία λεπτά υμένια για διαφορετικές συχνότητες παλμού. Κάθε υμένιο παράχθηκε από το ηλεκτρολυτικό λουτρό με την προσθήκη 2.13 mL διαλύματος τελειών άνθρακα εμπλουτισμένων με άζωτο.

Ο κύκλος εργασίας παρέμεινε σταθερός στο  $d.c. = 70\%$  και η απόθεση διήρκησε 60 min. Οι συχνότητες παλμού που εφαρμόστηκαν είναι  $\nu = 0.1$  Hz, 1.0 Hz και 10Hz. Ομοίως με πριν, στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



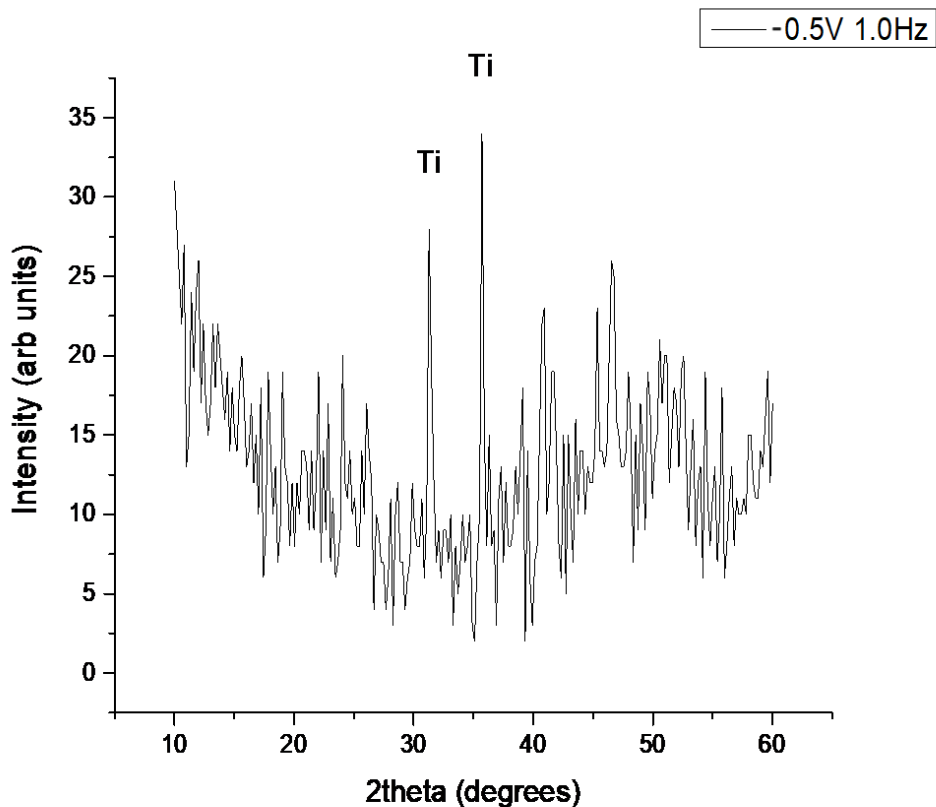
**Διάγραμμα 9.48:** Φάσμα ανακλαστικότητας υβριδικών ημιαγώγιμων υμενίων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.5$  V και συχνότητες παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη), 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) και 10 Hz (μπλε καμπύλη).

Στο Διάγραμμα 9.51 παρουσιάζονται τα φάσματα ανακλαστικότητας των υβριδικών ημιαγώγιμων υμενίων σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αρχικά, για το φάσμα του υμενίου που αντιστοιχεί σε συχνότητα παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη) παρατηρείται μία απότομη μείωση της ανακλαστικότητας, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα 680.046 nm. Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.82$  eV. Ομοίως για τα φάσματα των δοκιμίων που αποτέθηκαν με την επιβολή τάσης  $-0.5$  V και συχνότητες παλμού 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) και 10 Hz (μπλε καμπύλη), παρουσιάζεται αύξηση της απορρόφησης τους στα 670.64nm και τα 655.80 nm, αντίστοιχα. Τα ενεργειακά χάσματα που υπολογίστηκαν για τα δύο δοκίμια είναι  $E_g = 1.85$  eV και  $E_g = 1.89$  eV. Η περιοχή υψηλής απορρόφησης των τριών υμενίων εκτείνεται από τα 350 nm έως τα 750 nm περίπου.



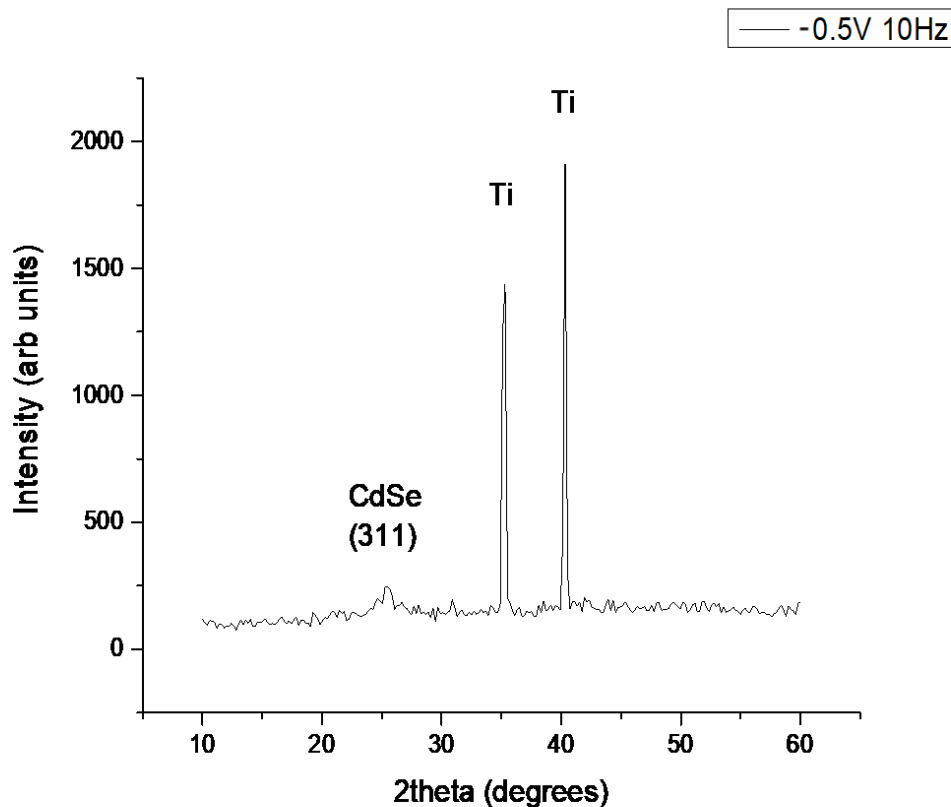
**Διάγραμμα 9.49:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.5 V$  με συχνότητα παλμού  $0.1 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.52 δίνεται το γράφημα περίθλασης του υβριδικού δοκιμίου *CdSe/NCDs* που αποτέθηκε υπό παλμικό καθεστώς τάσης  $-0.5 V$  και συχνότητας παλμού  $0.1 Hz$ . Σε αυτό εμφανίζεται μία κορυφή σε γωνία  $2\theta = 25.26^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Η κορυφή εμφανίζεται μικρής έντασης με ελαφριά διαπλάτυση, γεγονός που υποδεικνύει το μικρό πάχος της επικάλυψης. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές σχεδόν αμελητέας έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του *CdSe*. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.13^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 48.96^\circ$  και αντιστοιχεί στη (311). Η υψηλή ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στο Ti ενισχύουν το συμπέρασμα ότι το υμένιο δεν έχει αποτεθεί σε μεγάλο πάχος.



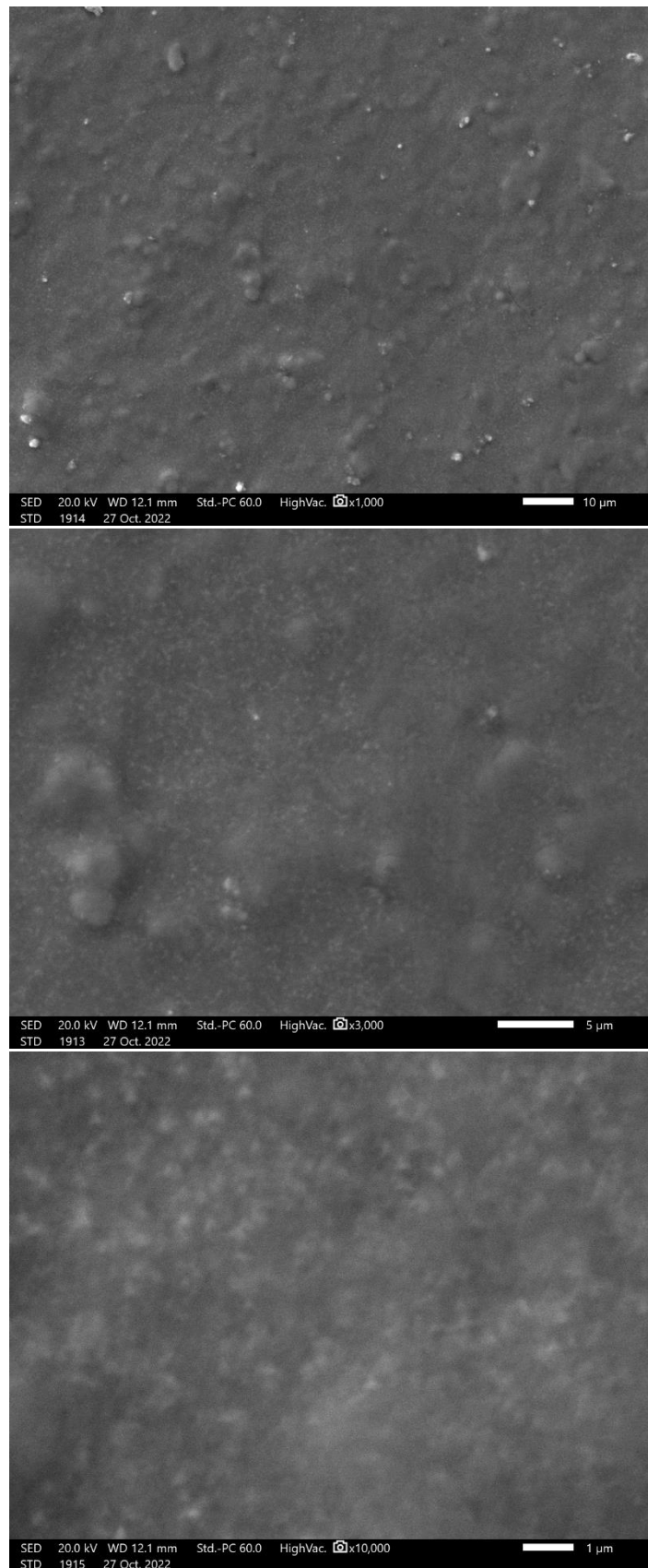
**Διάγραμμα 9.50:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.5 V$  με  $\nu = 1.0 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.53 δίνεται το γράφημα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.5 V$  και  $\nu = 1.0 Hz$ . Το διάγραμμα εμφανίζει δύο κορυφές πολύ μικρής έντασης οι οποίες αντιστοιχούν στο υπόστρωμα του τιτανίου. Εξαιτίας της έλλειψης ισχυρών κορυφών περίθλασης το διάγραμμα παρουσιάζει ισχυρό θόρυβο και δεν μπορούν να ληφθούν πολλές πληροφορίες για το λεπτό υμένιο. Εξαιτίας της απουσίας κορυφών που αντιστοιχούν στο *CdSe* και της παρουσίας κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο μπορεί να υποτεθεί πως το υμένιο έχει αποτεθεί σε μη ικανοποιητικό πάχος.



**Διάγραμμα 9.51:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.5 V$ ,  $\nu = 10 Hz$ .

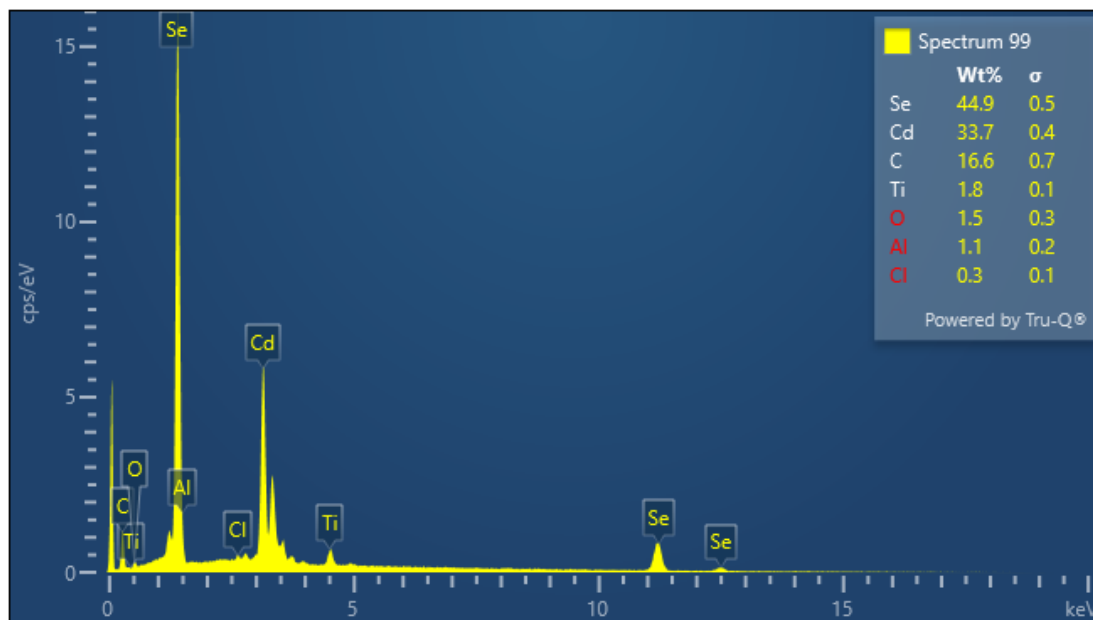
Στο Διάγραμμα 9.54 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε υπό παλμική τάση  $V_{on} = -0.5 V$  και  $\nu = 10 Hz$ . Εδώ εμφανίζονται δύο ισχυρές κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα τιτανίου και μία πολύ ασθενής κορυφή που αντιστοιχεί στη δυαδική ένωση του CdSe. Η τελευταία εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 25.46^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Ομοίως με το προηγούμενο δείγμα, η παρουσία ισχυρών κορυφών τιτανίου σε συνδυασμό με την ασθενή ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στο CdSe οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το υμένιο έχει αποτεθεί σε πολύ μικρό πάχος.



**Εικόνα 9.16:** Μικρογραφίες SEM μορφολογίας επιφάνειας δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.5\text{ V}$  με συχνότητα παλμού  $0.1\text{ Hz}$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

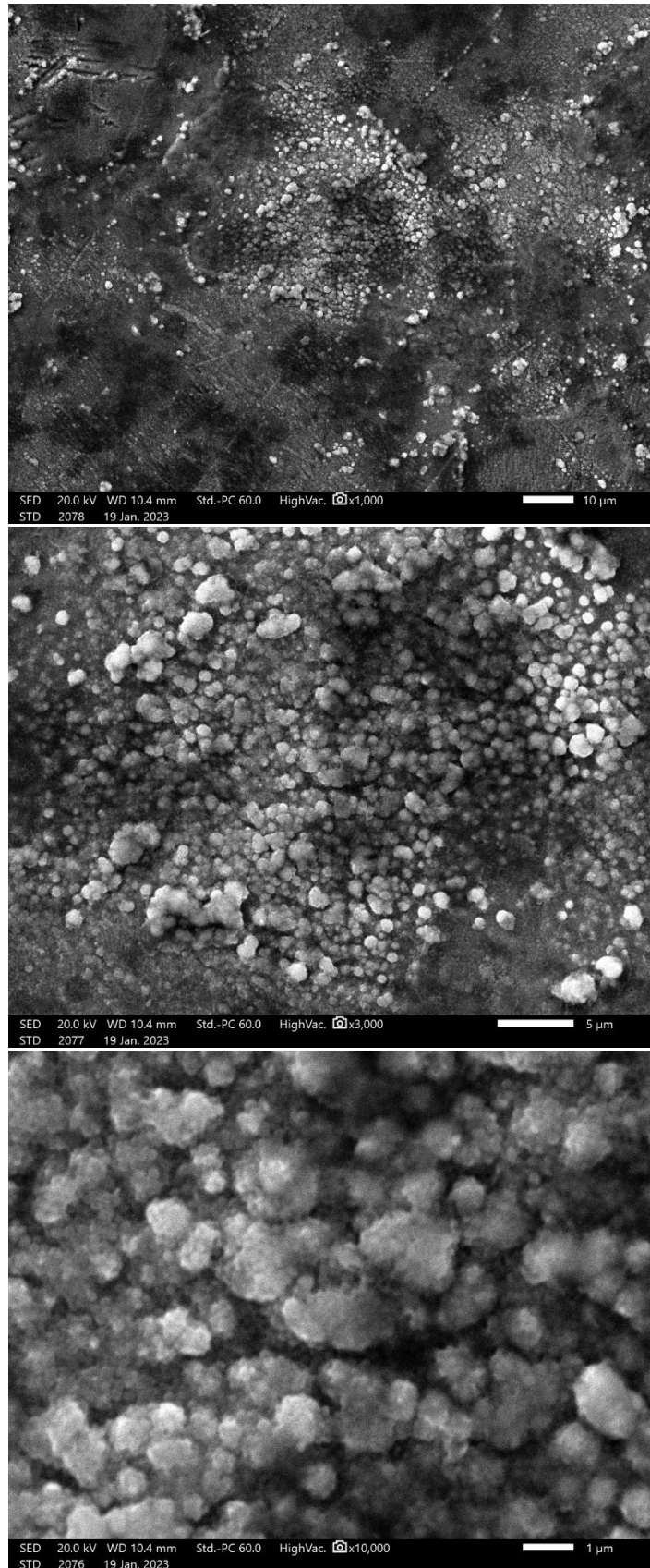


Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.16 παρουσιάζεται η επιφανειακή μορφολογία του υβριδικού ημιαγώγιμου δοκιμίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.5\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $0.1\text{ Hz}$ . Διαπιστώνει κανείς τη μορφολογία ενός λείου σκουρόχρωμου υποστρώματος στο οποίο δεν διαφαίνονται τα όρια των ατομικών συσσωματωμάτων, όπως αυτά παρατηρούνταν στα απλά υμένα CdSe. Η περαιτέρω μεγέθυνση αποκαλύπτει ότι το υπόβαθρο αυτό συνίσταται από πολύ λεπτούς κόκκους που το μέσο μέγεθος τους δεν ξεπερνά τα  $0.5\ \mu\text{m}$ .



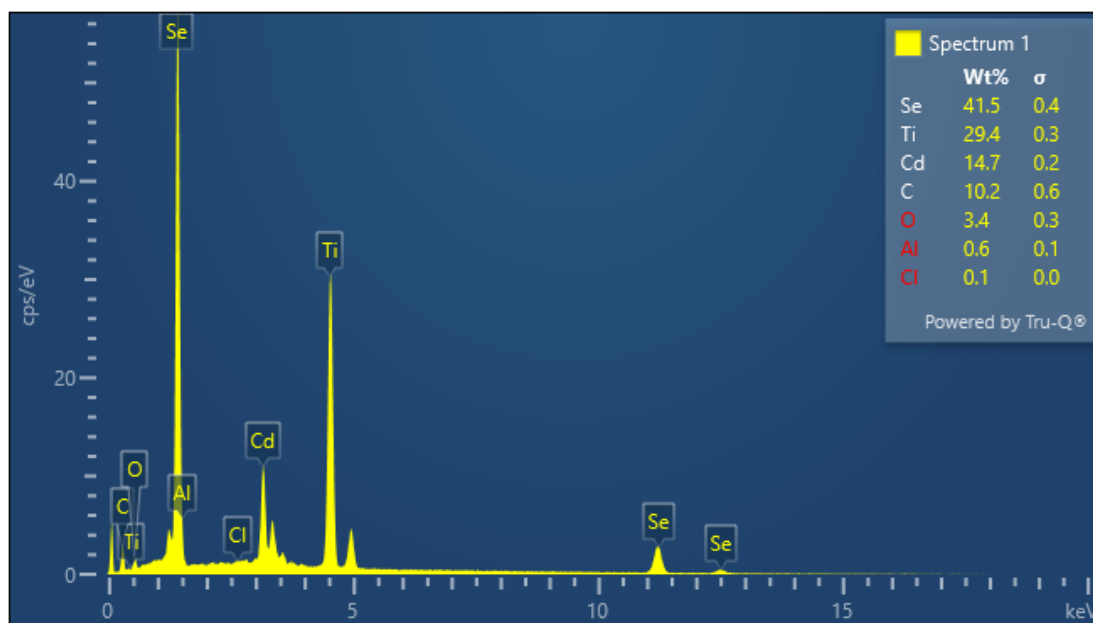
**Διάγραμμα 9.52:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιό μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.5\text{ V}$  και  $\nu = 0.1\text{ Hz}$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία επτά στοιχείων στην επιφάνεια του υβριδικού δοκιμίου. Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο, η περιεκτικότητα *κ.β.* του οποίου είναι  $44.9\%$  και κάδμιο με περιεκτικότητα *κ.β.*  $33.7\%$ . Η αναλογία *κ.β.* του καδμίου προς το σελήνιο είναι  $1:1.3$ , γεγονός που υποδεικνύει την ελαφρώς αυξημένη περιεκτικότητα του δείγματος σε σελήνιο. Η *κ.β.* περιεκτικότητα του άνθρακα ανέρχεται πολύ υψηλό του  $16.6\% \text{ κ.β.}$ , ενώ του τιτανίου ανέρχεται στο  $1.8\%$ . Ο άνθρακας έχει ενσωματωθεί στο μητρικό ημιαγώγιο πλέγμα και η παρουσία του τιτανίου στο φάσμα EDS υποδηλώνει πως η απόθεση δεν χαρακτηρίζεται από ικανοποιητικό πάχος. Τέλος εντοπίζονται και πολύ μικρά ποσοστά άλλων στοιχείων όπως οξυγόνου, χλωρίου και αλουμινίου που μπορεί να οφείλονται στην μόλυνση του λουτρού από εξωτερικούς παράγοντες.



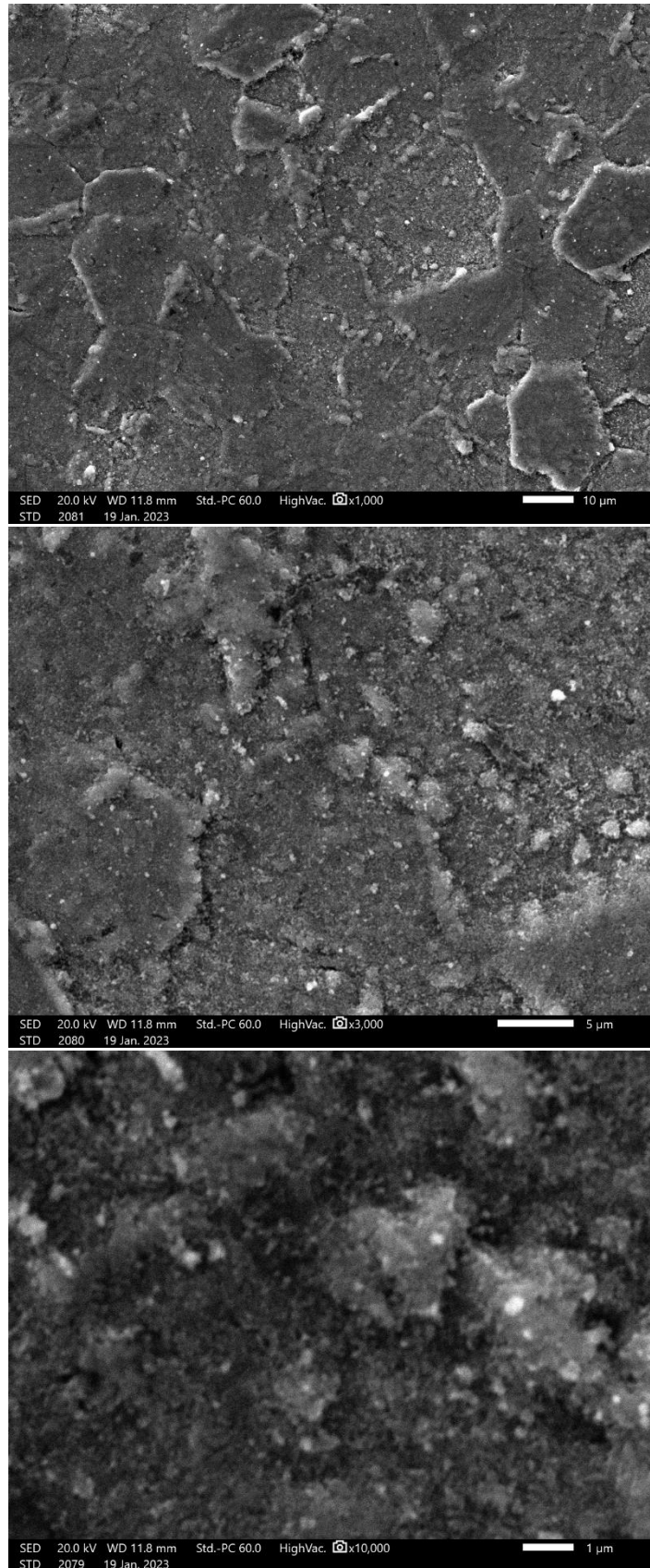
**Εικόνα 10:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.5 V$  με συχνότητα παλμού  $1.0 Hz$  και μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Όπως διακρίνεται στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.17, η επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζει μία ιδιόμορφη μορφολογία. Αυτή συνίσταται από ένα σκουρόχρωμο, ομοιογενές και λείο υπόβαθρο στο οποίο αναπτύσσονται συσσωματώματα έντονου κοντράστ με το υπόβαθρο. Η περαιτέρω μεγέθυνση αποκαλύπτει ότι οι περιοχές έντονου κοντράστ αποτελούνται από πολύ λεπτόκοκκες δομές που αναπτύσσονται σε στήλες κάθετες στην επιφάνεια του δοκιμίου και εμφανίζουν αμυδρά ομοιότητες με τη δομή τύπου *cauliflower*.



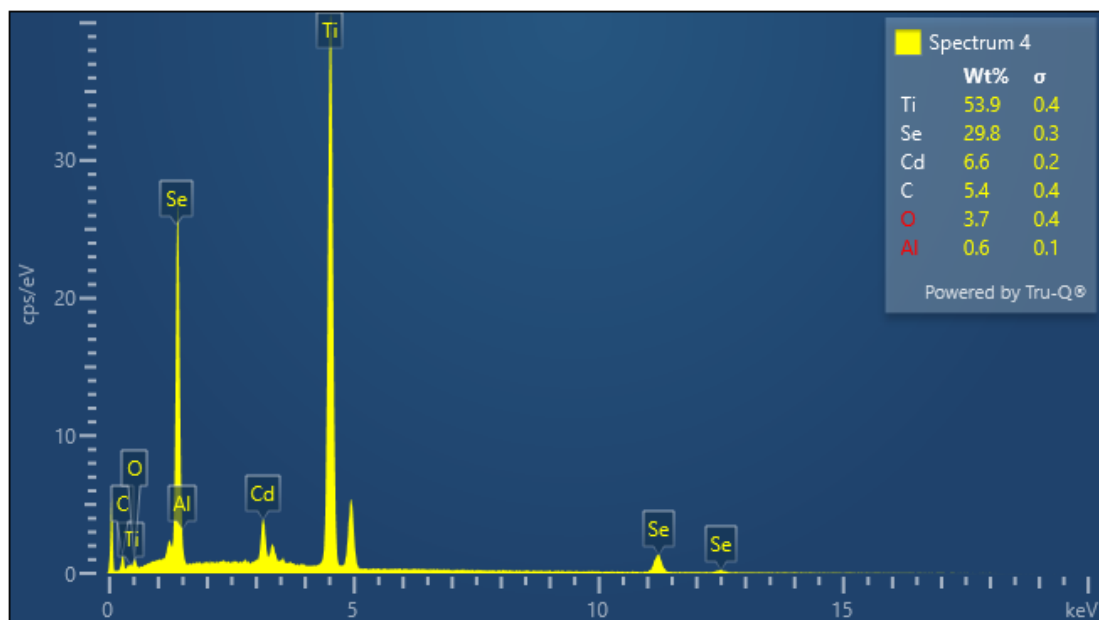
**Διάγραμμα 9.53:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.5V$  και συχνότητα παλμού  $1.0 Hz$ .

Στο φάσμα EDS του Διαγράμματος 9.56 παρατηρείται η παρουσία επτά στοιχείων για το δοκίμιο που παρασκευάστηκε σε συνθήκες παλμικού καθεστώτος  $-0.5V$  και  $1.0 Hz$  με την προσθήκη  $2.13 mL$  διαλύματος τελειών άνθρακα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Στο φάσμα παρουσιάζεται εξαιρετικά αυξημένη η περιεκτικότητα *κ.β.* του σεληνίου, συγκριτικά με αυτή του καδμίου. Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο, η περιεκτικότητα *κ.β.* του οποίου είναι  $41.5 \%$ , ενώ το κάδμιο ανέρχεται μόλις στο  $14.7 \%$ . Η αναλογία *κ.β.* του καδμίου προς το σελήνιο είναι  $\approx 1:4$  γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη ελεύθερου σεληνίου στο δείγμα. Επιπλέον, ανιχνεύεται σημαντικό ποσοστό τιτανίου που επιβεβαιώνει το λεπτό πάχος του υμενίου όπως αυτό είχε προβλεφθεί από το διάγραμμα ακτίνων X. Η ποσοστιαία περιεκτικότητα *κ.β.* του άνθρακα που φαίνεται να έχει ενσωματωθεί στο πλέγμα είναι  $10.2\%$ . Τέλος, ομοίως με το προηγούμενο δείγμα εντοπίζονται πολύ μικρά ποσοστά άλλων στοιχείων όπως οξυγόνου, χλωρίου και αλουμινίου που μπορεί να οφείλονται στην μόλυνση του λουτρού από εξωτερικούς παράγοντες.



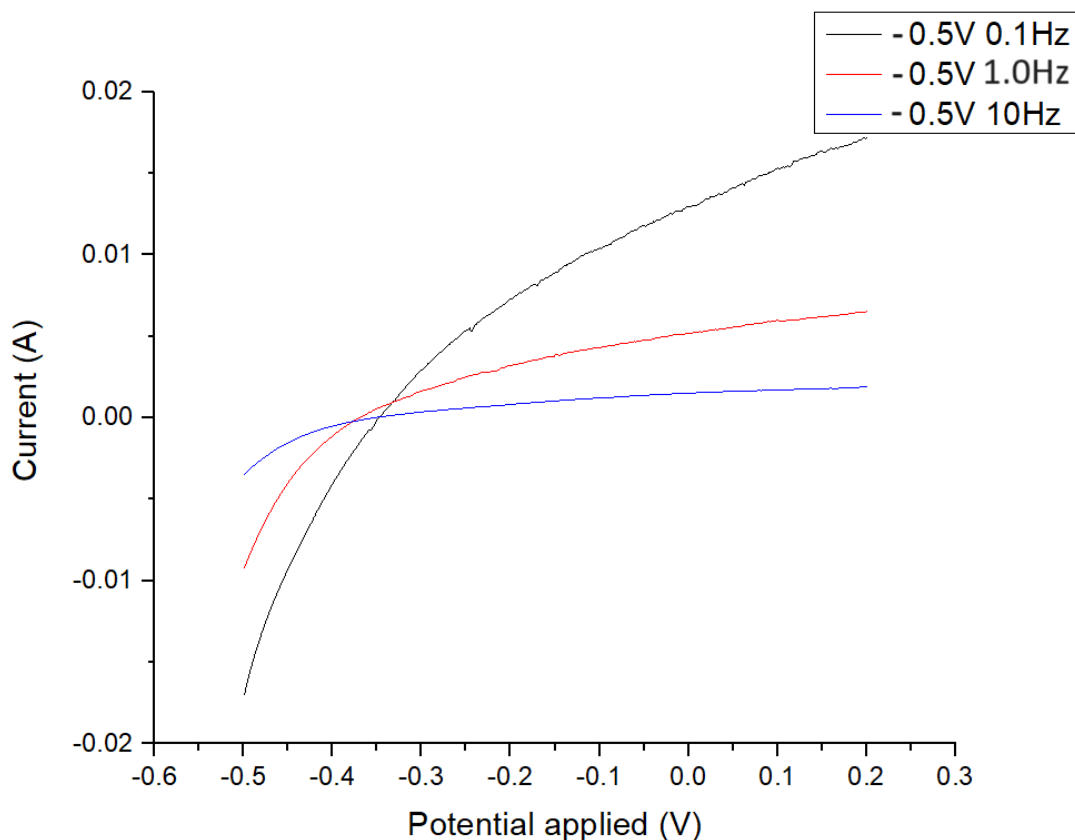
**Εικόνα 9.18:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.5 V$  με συχνότητα παλμού  $10 Hz$  και μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στην Εικόνα 9.18 παρουσιάζεται η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.5\text{ V}$  και  $\nu = 10\text{ Hz}$ . Η επιφάνεια του δοκιμίου είναι σκουρόχρωμη, ομοιογενής και λεία με ορισμένα όρια κόκκων να εμφανίζονται πολύ έντονα.



**Διάγραμμα 9.54:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.5\text{ V}$  και  $\nu = 1.0\text{ Hz}$ .

Και σε αυτό το φάσμα EDS παρατηρείται η παρουσία έξι στοιχείων για το δοκίμιο που παρασκευάστηκε σε συνθήκες παλμικού καθεστώτος  $-0.5\text{ V}$  και  $10\text{ Hz}$ . Πιο συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα κ.β. του τιτανίου ανέρχεται στο 53.9%, τιμή πολύ υψηλή σε σχέση με τα προηγούμενα δοκίμια. Αυτό επιβεβαιώνει το λεπτό πάχος του υμενίου όπως προβλέφθηκε και από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X. Η περιεκτικότητα κ.β. του σεληνίου φτάνει στο 29.8% ενώ αυτή του καδμίου ανέρχεται μόλις στο 6.6%. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη ελεύθερου σεληνίου στο δείγμα. Επιπλέον, η περιεκτικότητα κ.β. του άνθρακα είναι 5.4%. Τέλος, ομοίως με το προηγούμενο δείγμα εντοπίζονται πολύ μικρά ποσοστά άλλων στοιχείων όπως χλωρίου και αλουμινίου που μπορεί να οφείλονται στην επιμόλυνση του λουτρού από εξωτερικούς παράγοντες.



**Διάγραμμα 9.55:** Χαρακτηριστική I-V δειγμάτων που αποτέθηκαν υπό παλμικό καθεστώς για τάση απόθεσης  $V_{on} = -0.5 \text{ V}$  και συχνότητες παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη), 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) & 10 Hz (μπλε καμπύλη) σε φωτοηλεκτρολυτικό κελί, υπό φωτισμό

Τα χαρακτηριστικά μεγέθη του φωτοβολταϊκού στοιχείου για κάθε δείγμα, όπως αυτά υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις που λήφθηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.4.

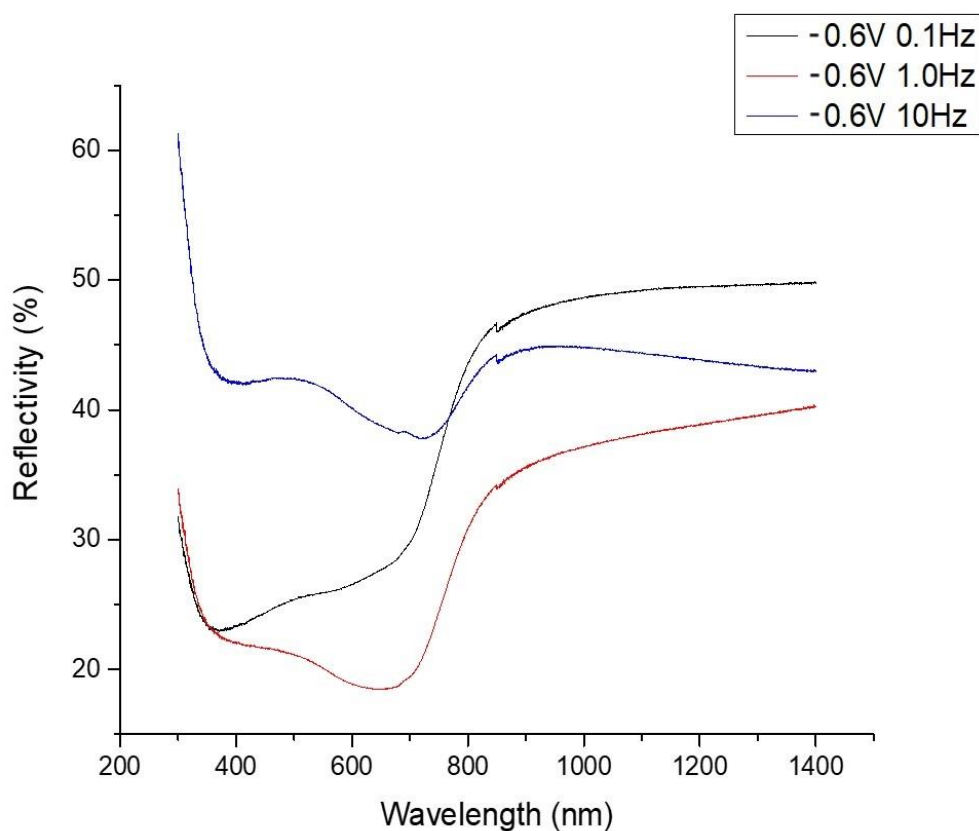
**Πίνακας 9.4:** Βασικά μεγέθη φωτοβολταϊκού στοιχείου για το λεπτά υμένια που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες παλμικού καθεστώτος τάσης  $-0.5 \text{ V}$ .

	<b>Παλμική τάση <math>-0.5 \text{ V}</math></b>		
	<b>0.1 Hz</b>	<b>1.0 Hz</b>	<b>10 Hz</b>
$J_{sc} [\text{mA}]$	0.01	0.01	0.01
$V_{oc} [\text{V}]$	-0.35	-0.37	-0.35
$FF$	0.32	0.34	0.31
$\eta \%$	1.38	0.61	0.16

**Συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6 \text{ V}$  και  $V_{off} = 0 \text{ V}$**

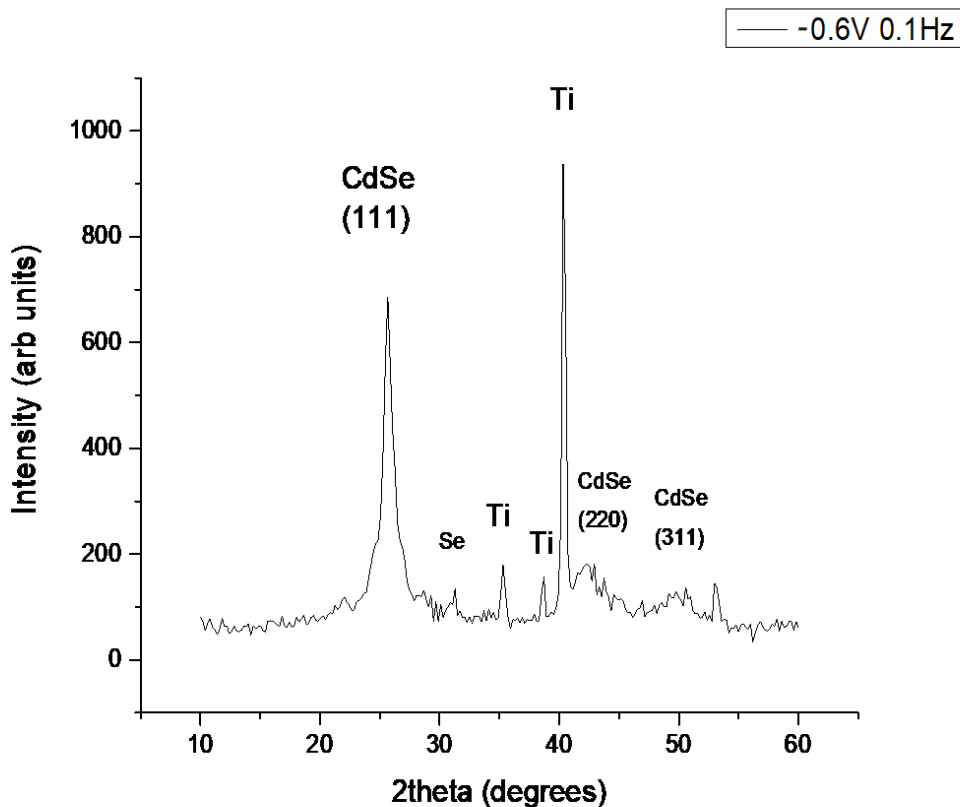
Κατά την επιβολή παλμικού καθεστώτος τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.6 \text{ V}$  παράχθηκαν τρία λεπτά υμένια για διαφορετικές συχνότητες παλμού. Τα υμένια ομοίως με πριν έχουν παραχθεί από το ηλεκτρολυτικό λουτρό με την προσθήκη 2.13 mL τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο. Ο κύκλος εργασίας παρέμεινε σταθερός στο  $d.c. = 70\%$  και η απόθεση διήρκησε 75 min . Οι συχνότητες παλμού που εφαρμόστηκαν είναι

$\nu = 0.1 \text{ Hz}$ ,  $1.0 \text{ Hz}$  και  $10 \text{ Hz}$ . Ομοίως με πριν, στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



**Διάγραμμα 9.56:** Φάσμα ανακλαστικότητας υβριδικών δοκιμίων CdS/ NCDs που παρασκευάστηκαν με την επιβολή τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.6 \text{ V}$  και συχνότητες παλμού  $0.1 \text{ Hz}$  (μαύρη καμπύλη),  $1.0 \text{ Hz}$  (κόκκινη καμπύλη) και  $10 \text{ Hz}$  (μπλε καμπύλη).

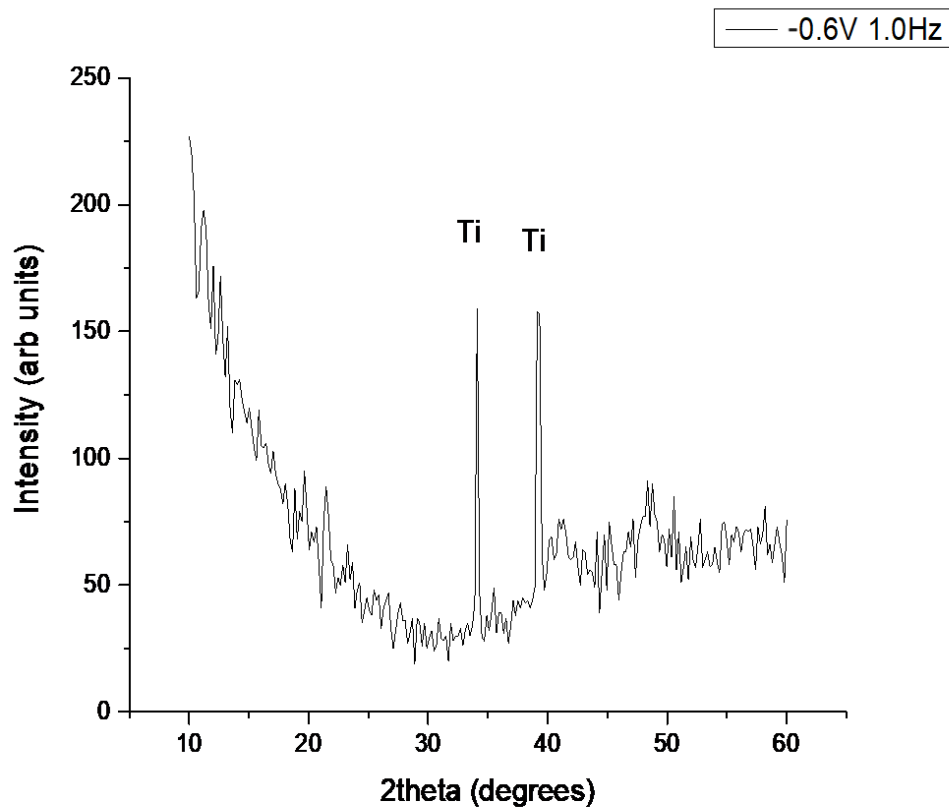
Στο Διάγραμμα 9.59 παρουσιάζονται τα φάσματα ανακλαστικότητας των σύνθετων ημιαγωγικών υμενίων σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αρχικά, για το φάσμα του υμενίου που αντιστοιχεί σε συχνότητα  $0.1 \text{ Hz}$  (μαύρη καμπύλη) παρατηρείται μία απότομη μείωση της ανακλαστικότητας, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα  $646.88 \text{ nm}$ . Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.91 \text{ eV}$ . Ομοίως για τα φάσματα των δοκιμίων που αποτέθηκαν με την επιβολή τάσης  $V_{on} = -0.6 \text{ V}$  και συχνότητες παλμού  $1.0 \text{ Hz}$  (κόκκινη καμπύλη) και  $10 \text{ Hz}$  (μπλε καμπύλη), παρουσιάζεται αύξηση της απορρόφησης τους στα  $704.18 \text{ nm}$  και τα  $745.28 \text{ nm}$ , αντίστοιχα. Τα ενεργειακά χάσματα που υπολογίστηκαν για τα δύο δοκίμια είναι  $E_g = 1.76 \text{ eV}$  και  $E_g = 1.66 \text{ eV}$ . Η περιοχή υψηλής απορρόφησης των τριών υμενίων εκτείνεται από τα  $350 \text{ nm}$  έως τα  $800 \text{ nm}$  περίπου.



**Διάγραμμα 9.57:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6 V$  με συχνότητα παλμού  $0.1 Hz$ .

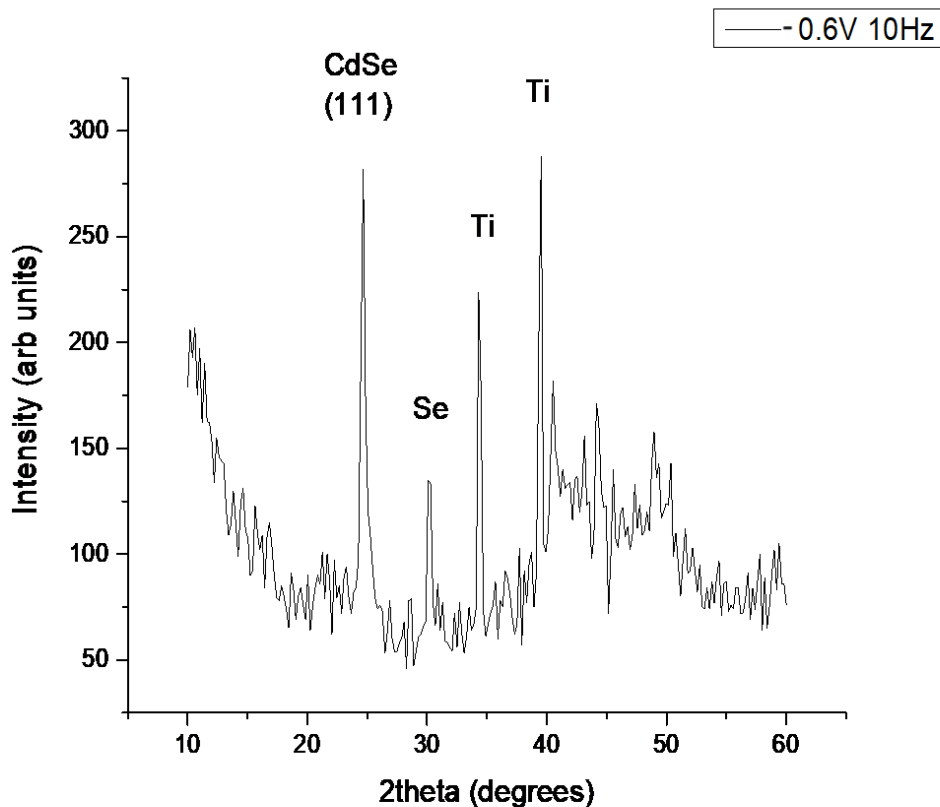
Στο Διάγραμμα 9.60 δίνεται το γράφημα περίθλασης του υβριδικού δοκιμίου *CdSe* με *NCDs* που αποτέθηκε υπό παλμικό καθεστώς τάσης  $-0.6 V$  και  $\nu = 0.1 Hz$ . Σε αυτό εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα τιτανίου, τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο κυβικό πλέγμα *CdSe* και μία κορυφή ασθενούς έντασης που αντιστοιχεί στο στοιχειώδες σεληνίου. Η ισχυρότερη κορυφή *CdSe* εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 25.67^\circ$  και αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη). Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης και μεγαλύτερου εύρους που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του *CdSe*. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.94^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.97^\circ$  και αντιστοιχεί στη (311). Η έντονη παρουσία κορυφών που αντιστοιχούν στο Ti, σε συνδυασμό με τη μικρή ένταση των κορυφών του *CdSe* υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο δεν έχει αποθεθεί σε ικανοποιητικό πάχος. Τέλος η ανίχνευση του σεληνίου στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X οδηγεί στο συμπέρασμα πως υπερτερεί έναντι του καδμίου και υπάρχει ελεύθερο στο υμένιο.





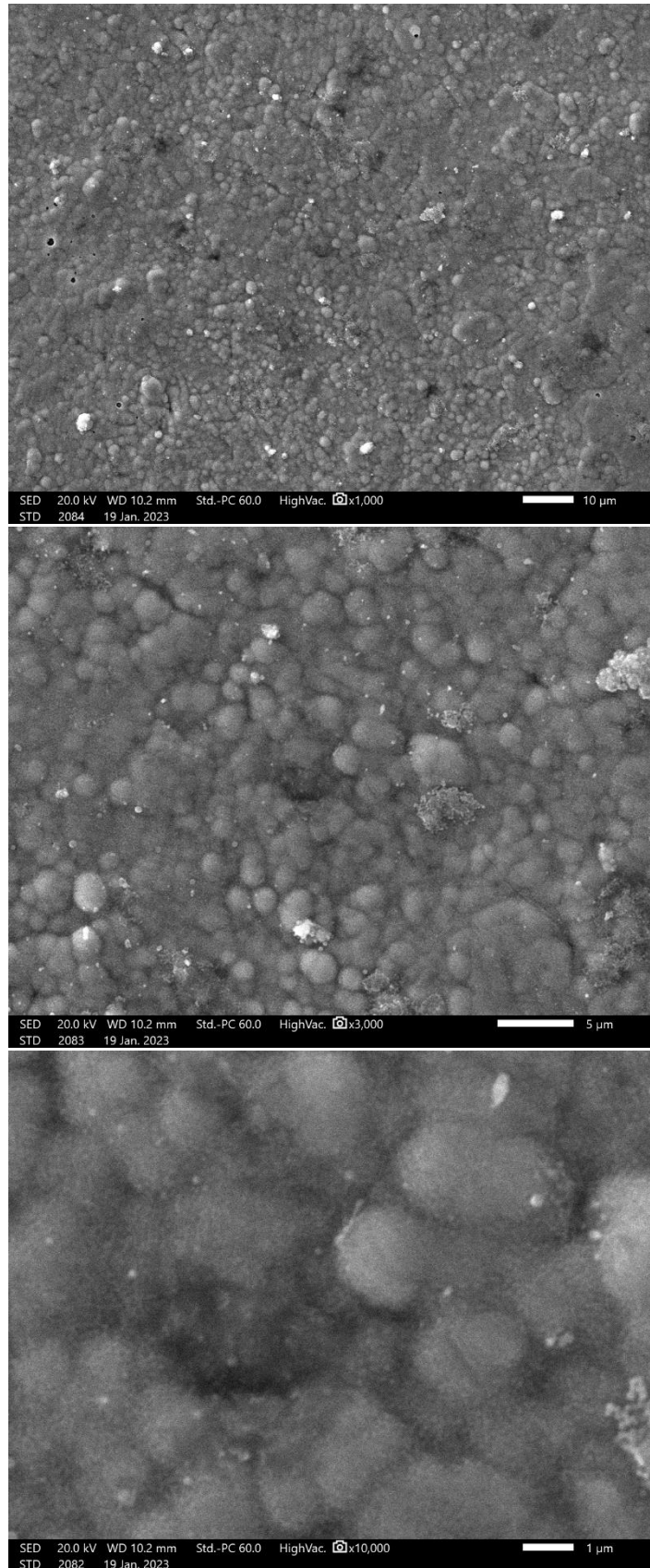
**Διάγραμμα 9.58:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6 V$  με συχνότητα παλμού  $1.0 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.61 δίνεται το γράφημα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.6 V$  και συχνότητα παλμού  $\nu = 1.0 Hz$ . Το διάγραμμα εμφανίζει δύο κορυφές πολύ μικρής έντασης οι οποίες αντιστοιχούν στο υπόστρωμα του τιτανίου. Εξαιτίας της έλλειψης ισχυρών κορυφών περίθλασης το διάγραμμα εμφανίζει ισχυρό θόρυβο και δεν μπορούν να ληφθούν πολλές πληροφορίες για το λεπτό υμένιο. Επιπλέον η απουσία κορυφών που αντιστοιχούν στο σεληνιούχο κάδμιο και η παρουσία κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο, υποδεικνύει πως το υμένιο έχει αποτεθεί σε μη ικανοποιητικό πάχος.



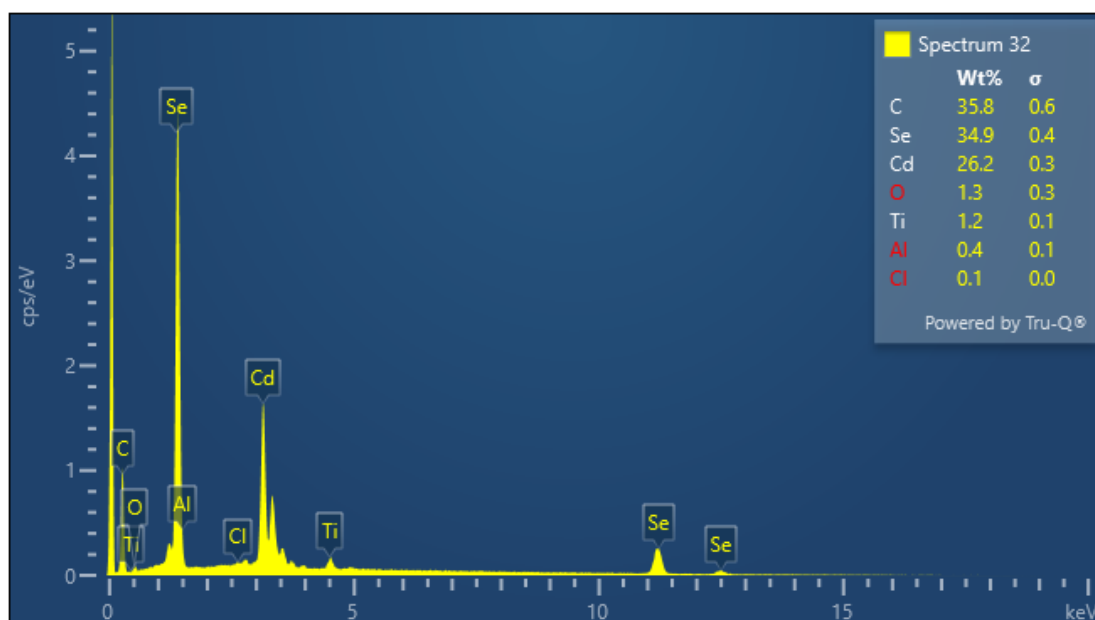
**Διάγραμμα 9.59:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6 V$ ,  $\nu = 10 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.62 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 10 Hz$ . Στο διάγραμμα εμφανίζεται μία κορυφή που αντιστοιχούν στο *CdSe*. Η κορυφή αυτή βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 24.66^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Επιπλέον παρατηρείται μία κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο σελήνιο, υποδεικνύοντας την ύπαρξη του στο απόθεμα σε ελεύθερη μορφή. Η παρουσία ισχυρών κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο δεν έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



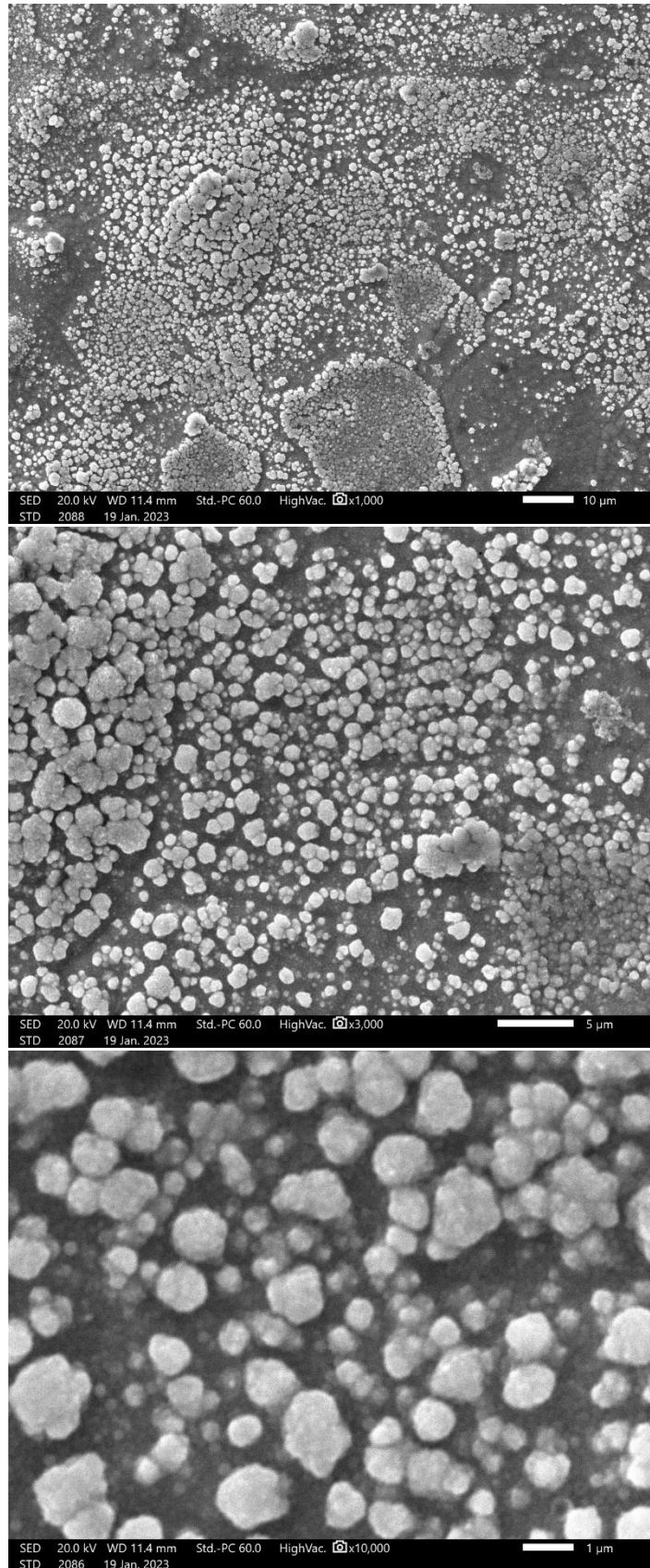
**Εικόνα 11:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.6 V$  με συχνότητα παλμού  $0.1 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στην Εικόνα 9.19 παρουσιάζεται η μορφολογία επιφάνειας του υβριδικού ημιαγώγιμου δοκιμίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.6\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $0.1\text{ Hz}$ . Η δομή του υμενίου παρουσιάζεται εξαιρετικά λεπτόκοκκη με το εύρος των κόκκων να μην ξεπερνά τα μερικά μικρόμετρα. Περαιτέρω μεγέθυνση αποκαλύπτει πως η λεπτόκοκκη αυτή δομή συνίσταται από συσσωματώματα που εμφανίζουν μορφολογία τύπου *cauliflower*, η οποία είναι χαρακτηριστική του σεληνιούχου καδμίου που αποτίθεται ηλεκτρολυτικά.



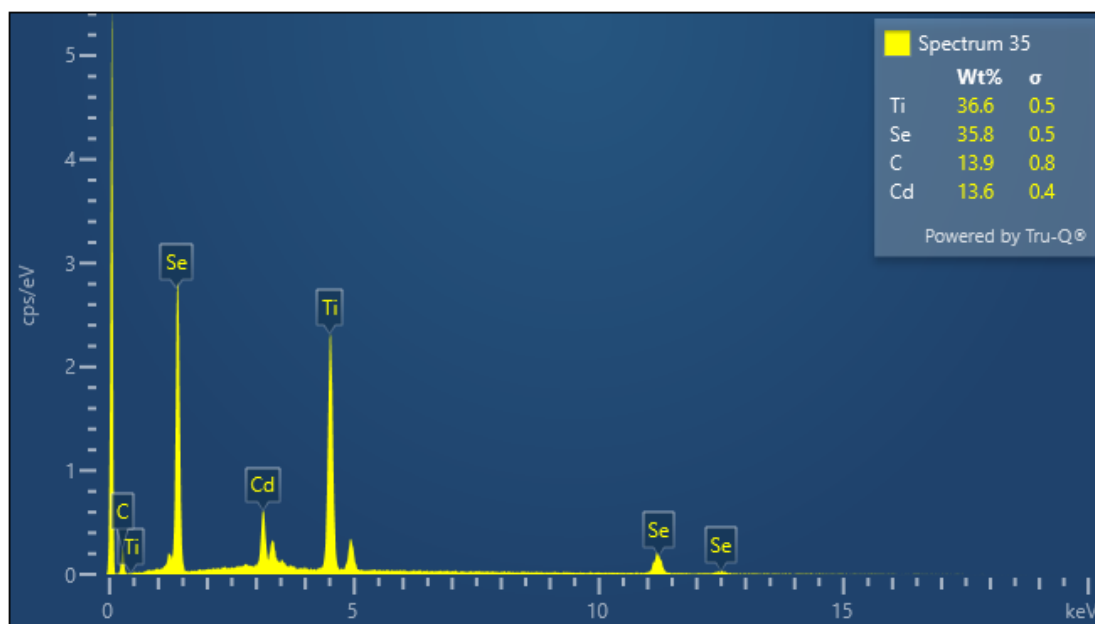
**Διάγραμμα 9.60:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.6\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $0.1\text{ Hz}$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία επτά στοιχείων στην επιφάνεια του υβριδικού ημιαγώγιμου δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6\text{ V}$  και  $\nu = 0.1\text{ Hz}$ . Το δείγμα εμφανίζει εξαιρετικά υψηλή περιεκτικότητα κ.β. σε άνθρακα (35.8%) και σε σελήνιο (34.9%). Η περιεκτικότητα κ.β. του καδμίου είναι μόλις 26.2 %. Επιπλέον, σε συμφωνία με τα ευρήματα της περιθλάσης ακτίνων X, εντοπίζεται ένα ποσοστό τιτανίου που υποδηλώνει το μικρό πάχος της επικάλυψης. Τέλος, και σε αυτό το δείγμα εντοπίζονται πολύ μικρά ποσοστά άλλων στοιχείων όπως χλωρίου, οξυγόνου και αλουμινίου που μπορεί να οφείλονται στην επιμόλυνση του λουτρού από εξωτερικούς παράγοντες.



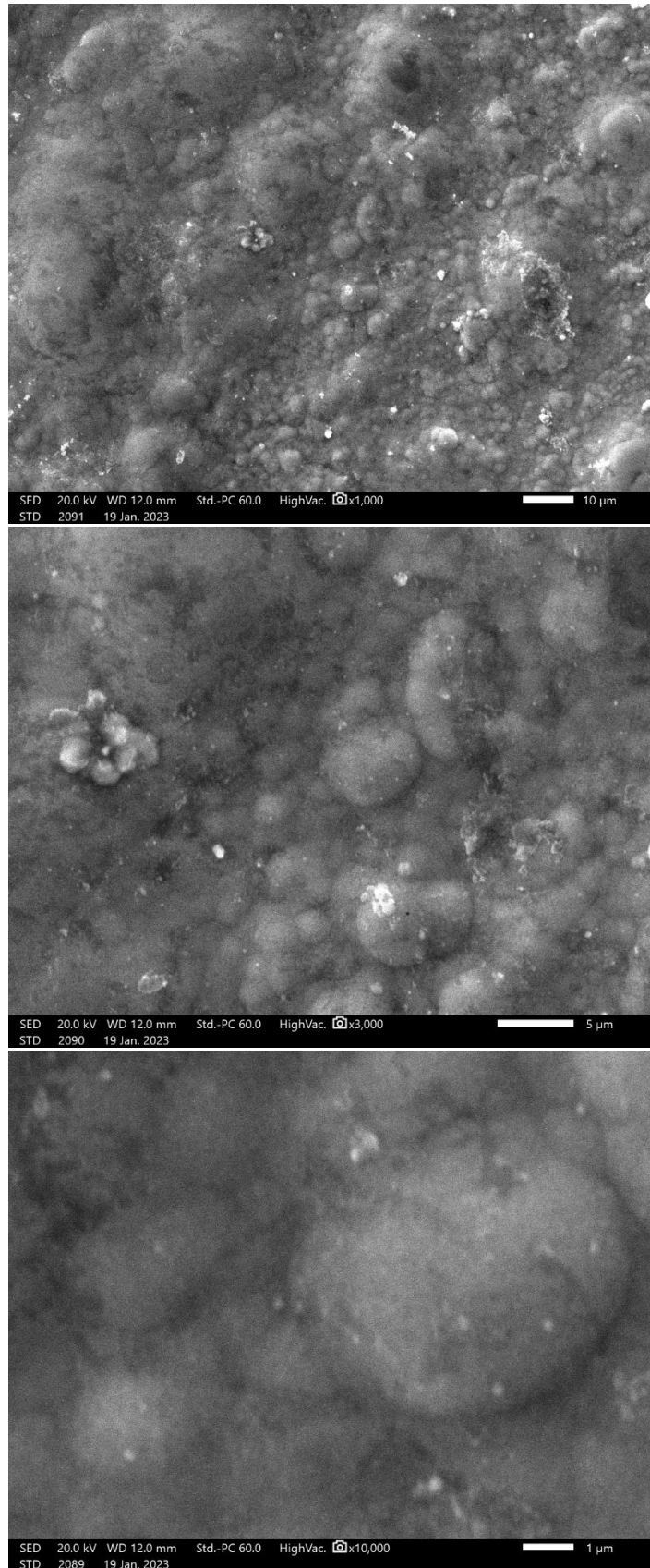
**Εικόνα 9.20:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.6 V$  με συχνότητα παλμού  $1.0 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.26 παρουσιάζεται η επιφανειακή μορφολογία του υβριδικού ημιαγώγιμου υμενίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.6\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $1.0\text{ Hz}$ . Η επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζει μία ιδιόμορφη μορφολογία. Αυτή συνίσταται ένα σκουρόχρωμο, ομοιογενές και λείο υπόβαθρο στο οποίο αναπτύσσονται συσσωματώματα έντονου κοντράστ με αυτό. Η περαιτέρω μεγέθυνση αποκαλύπτει ότι οι περιοχές έντονου κοντράστ αποτελούνται από πολύ λεπτόκοκκα συσσωματώματα που έχουν δομή τύπου *cauliflower*.



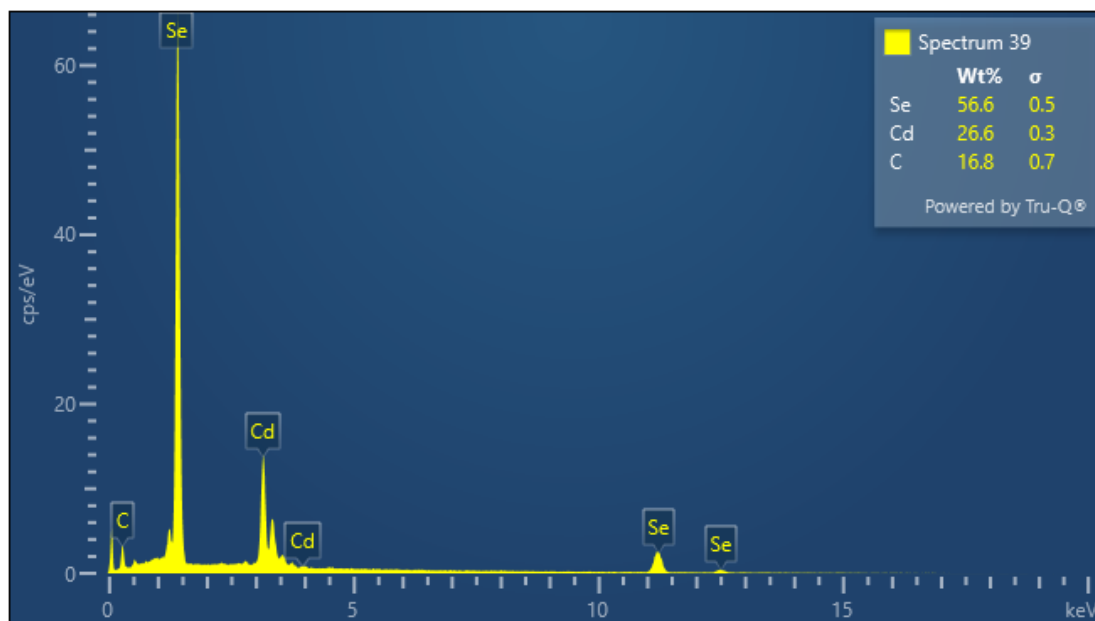
**Διάγραμμα 9.61:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.6\text{ V}$  και  $\nu = 1.0\text{ Hz}$ .

Από το φάσμα EDS στο Διάγραμμα 9.64 προκύπτει η παρουσία τεσσάρων στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες PC:  $-0.6\text{ V}$  και  $1.0\text{ Hz}$ . Η παρουσία του υποστρώματος είναι έντονη καθώς η περιεκτικότητα κ.β. του τιτανίου ανέρχεται στο 36.6%. Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο, η περιεκτικότητα κ.β. του οποίου είναι 35.8%. Επιπλέον παρατηρείται υψηλή περιεκτικότητα κ.β. άνθρακα η οποία φτάνει στο 13.9%. Τέλος, η περιεκτικότητα του καδμίου στο δείγμα ανέρχεται μόλις στο 13.9%. Οι αναλογίες των περιεκτικότητων του καδμίου και του σεληνίου οδηγούν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει ελεύθερο σελήνιο στο αποτιθέμενο υμένιο.



**Εικόνα 9.21:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.6 V$  με συχνότητα παλμού  $10 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

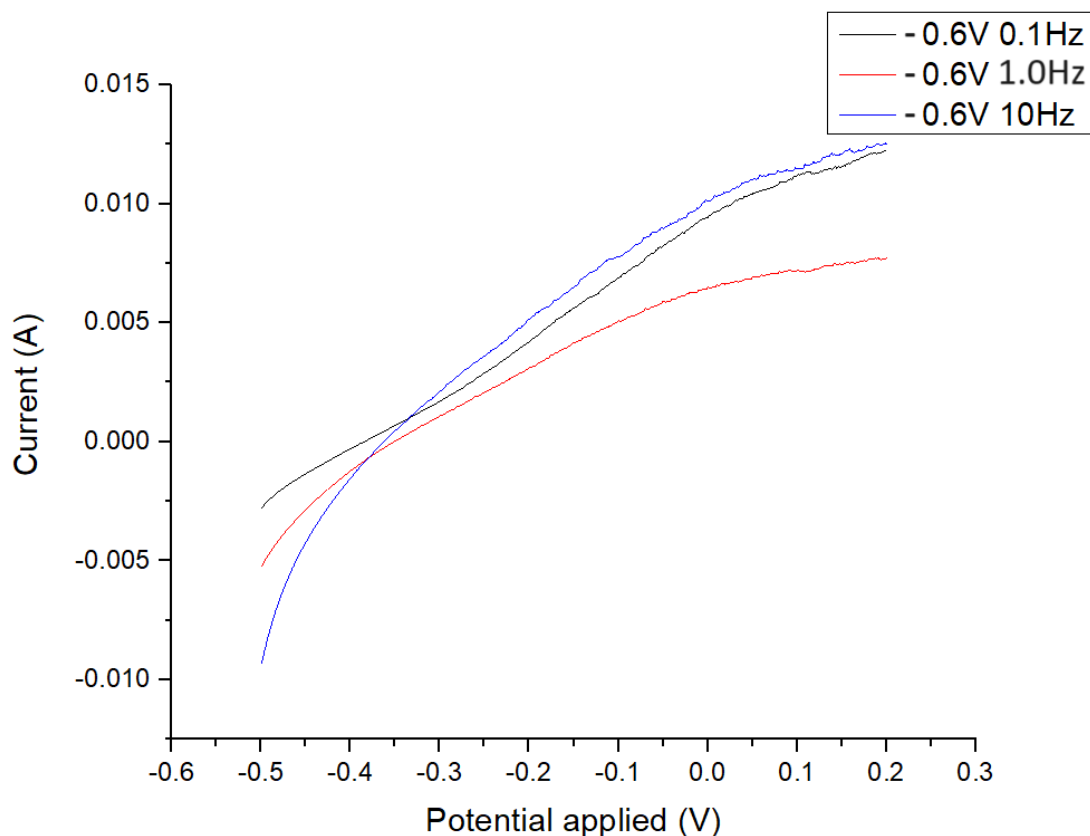
Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.21 δίνεται η επιφανειακή μορφολογία του υβριδικού ημιαγώγιμου δοκιμίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.6\text{ V}$  και συχνότητα  $10\text{ Hz}$ . Η δομή εμφανίζει δομή τύπου *cauliflower*, στην οποία οι κόκκοι είναι πιο στρογγυλεμένοι. Επάνω σε αυτούς εμφανίζεται η ανάπτυξη συσσωματωμάτων ακανόνιστου σχήματος που χαρακτηρίζονται από έντονο κοντράστ σε σχέση με την υπόλοιπη εικόνα. Επιπλέον εμφανίζονται διαφοροποιήσεις στο ύψος του αναπτυσσόμενου υμενίου, προσδίδοντας ένα ανάγλυφο που θυμίζει κυματισμούς στην επιφάνεια.



**Διάγραμμα 9.62:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.6\text{ V}$  και  $\nu = 10\text{ Hz}$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6\text{ V}$  και  $\nu = 10\text{ Hz}$ . Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο, η περιεκτικότητα κ.β. του οποίου είναι 56.6 %, και σελήνιο με περιεκτικότητα κ.β. του οποίου είναι 26.6 %. Οι περιεκτικότητες του καδμίου και του σεληνίου υποδεικνύουν την ύπαρξη ελεύθερου σεληνίου στην επιφάνεια του δοκιμίου κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X. Επιπλέον στο δοκίμιο εντοπίζεται ένα υψηλό ποσοστό άνθρακα (16.8%) που έχει εγκλειστεί στο κρυσταλλικό πλέγμα του δοκιμίου.





**Διάγραμμα 9.63:** Χαρακτηριστική I-V δειγμάτων που αποτέθηκαν υπό παλμικό καθεστώς για τάση απόθεσης  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 0.1 Hz$  (μαύρη καμπύλη),  $1.0 Hz$  (κόκκινη καμπύλη) &  $10 Hz$  (μπλε καμπύλη) σε φωτοηλεκτρολυτικό κελί, υπό φωτισμό.

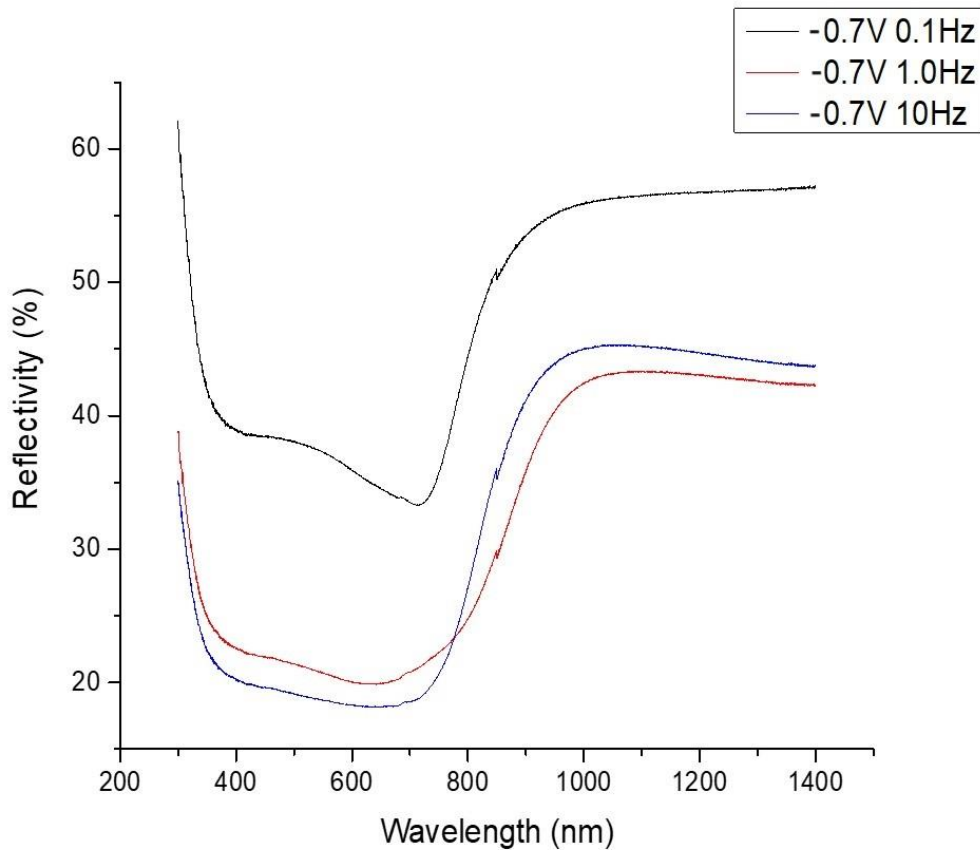
Τα χαρακτηριστικά μεγέθη του φωτοβολταϊκού στοιχείου για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.5.

**Πίνακας 9.5:** Βασικά μεγέθη φωτοβολταϊκού στοιχείου για τα υβριδικά λεπτά υμένια  $CdSe/NCDs$  που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες PC τάσης  $-0.6 V$ .

	Παλμική τάση $-0.6 V$		
	0.1 Hz	1.0 Hz	10 Hz
$J_{sc}$ [mA]	9.48	6.48	10.12
$V_{oc}$ [V]	-0.38	-0.35	-0.36
$FF$	0.24	0.28	0.28
$\eta$ %	0.82	0.60	0.98

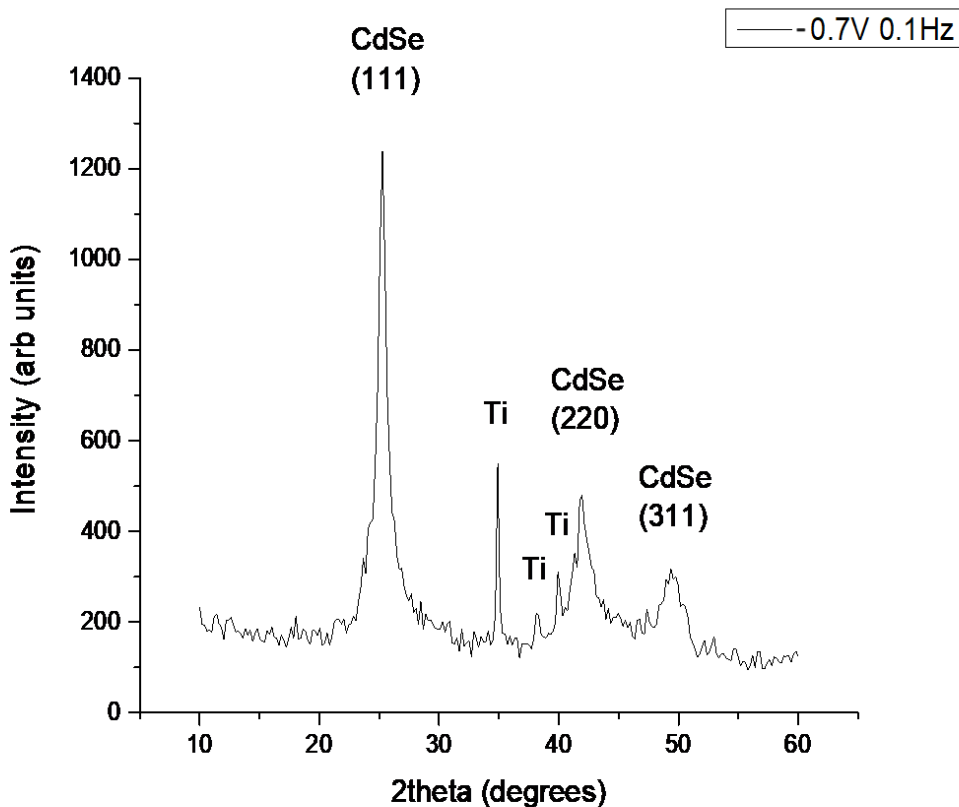
**Συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.7 V$  και  $V_{off} = 0 V$**

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, κατά την επιβολή παλμικού καθεστώτος τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.7 V$  παράχθηκαν τρία λεπτά υμένια για διαφορετικές συχνότητες παλμού. Τα δοκίμια έχουν αποτεθεί και πάλι από το ηλεκτρολυτικό λουτρό με την προσθήκη σε αυτό 2.13 mL διαλύματος τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο. Ο κύκλος εργασίας παρέμεινε σταθερός στο  $d. c. = 70\%$  και η απόθεση διήρκεσε 40 min. Οι συχνότητες παλμού που εφαρμόστηκαν είναι  $\nu = 0.1 Hz, 1.0 Hz$  και  $10 Hz$ . Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



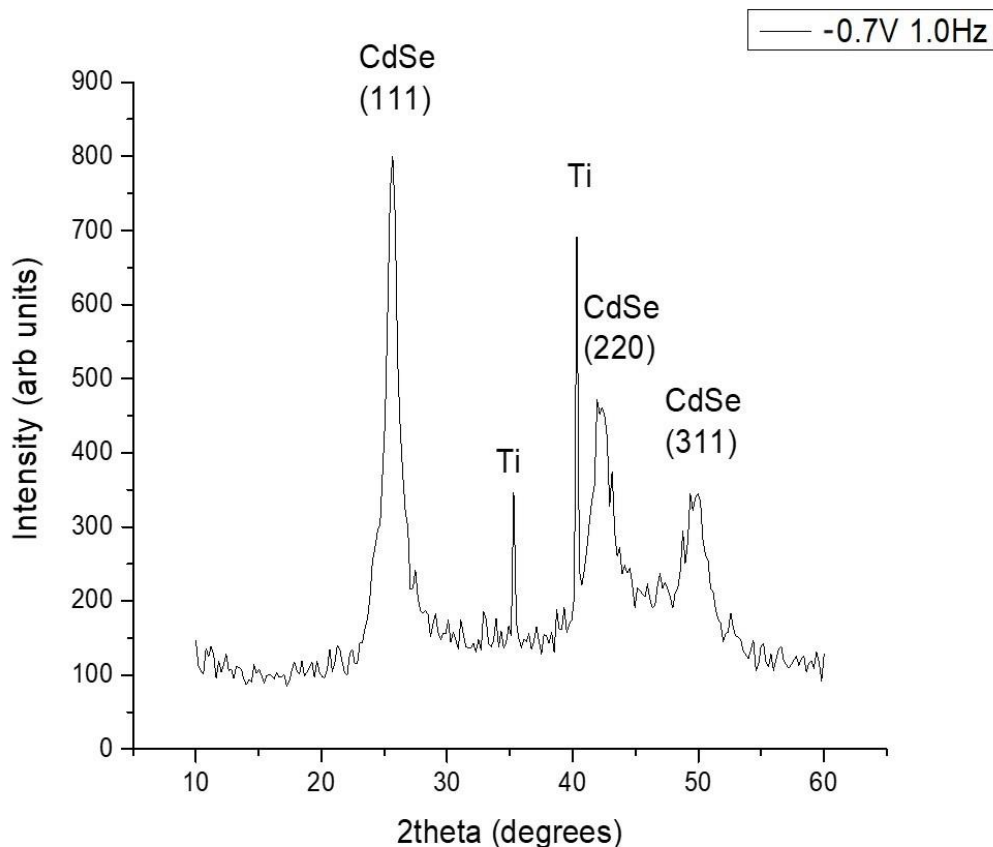
**Διάγραμμα 9.64:** Φάσμα ανακλαστικότητας σύνθετων δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.7$  V και  $\nu = 0.1$  Hz (μαύρη καμπύλη), 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) και 10 Hz (μπλε καμπύλη).

Στο Διάγραμμα 9.67 παρουσιάζονται τα φάσματα ανακλαστικότητας των υβριδικών ημιαγώγιμων υμενίων σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αρχικά, για το φάσμα του υμενίου που αντιστοιχεί σε συχνότητα παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη) παρατηρείται μία απότομη μείωση της ανακλαστικότητας, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα 736.96 nm. Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.68$  eV. Ομοίως για τα φάσματα των δοκιμίων που αποτέθηκαν με την επιβολή τάσης  $-0.7$  V και συχνότητες παλμού 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) και 10 Hz (μπλε καμπύλη), παρουσιάζεται αύξηση της απορρόφησης τους στα 746.13 nm και τα 772.55 nm, αντίστοιχα. Ομοίως, τα ενεργειακά χάσματα που υπολογίστηκαν για τα δύο δοκίμια είναι  $E_g = 1.66$  eV και  $E_g = 1.60$  eV. Η περιοχή υψηλής απορρόφησης των τριών υμενίων εκτείνεται από τα 350 nm έως τα 850 nm περίπου.



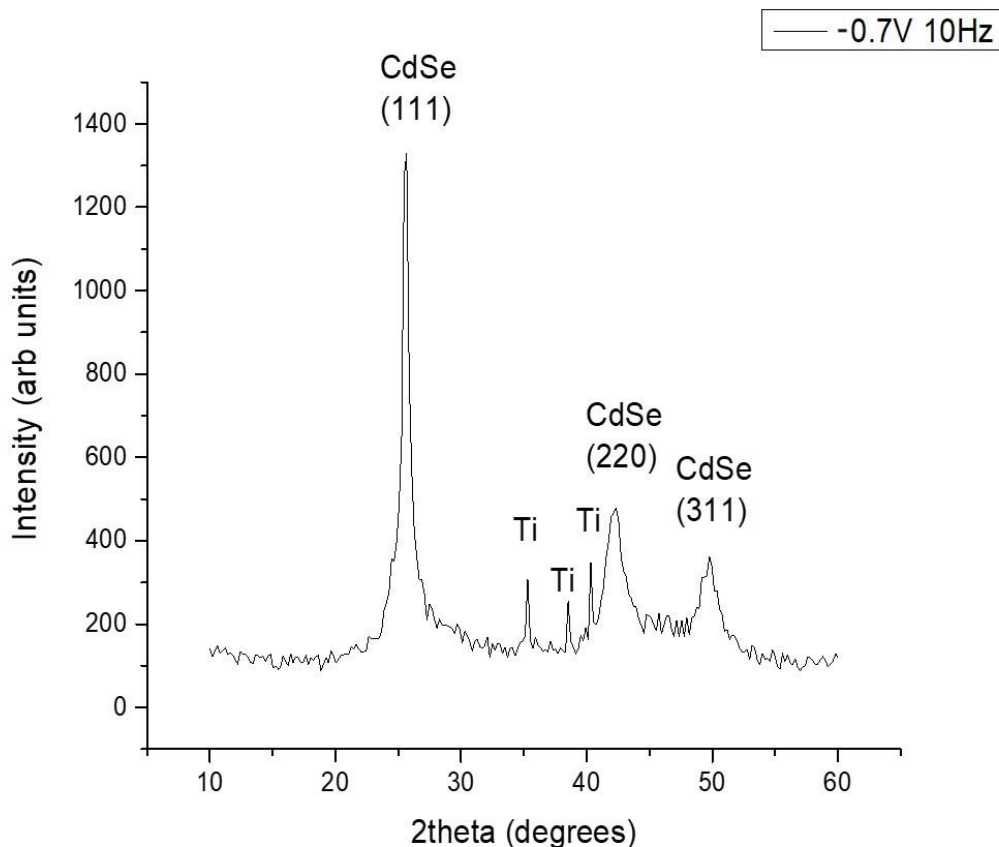
**Διάγραμμα 9.65:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.7 V$ ,  $\nu = 0.1 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.68 δίνεται το γράφημα περίθλασης ακτίνων X για το ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.7 V$  και συχνότητας παλμού  $\nu = 0.1 Hz$ . Όπως διακρίνει κανείς στο διάγραμμα εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο CdSe. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.26^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του CdSe. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 41.93^\circ$  που αντιστοιχεί στη διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.37^\circ$  και αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (311). Επιπλέον παρατηρούνται τρεις κορυφές χαμηλής σχετικά που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα τιτανίου και υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



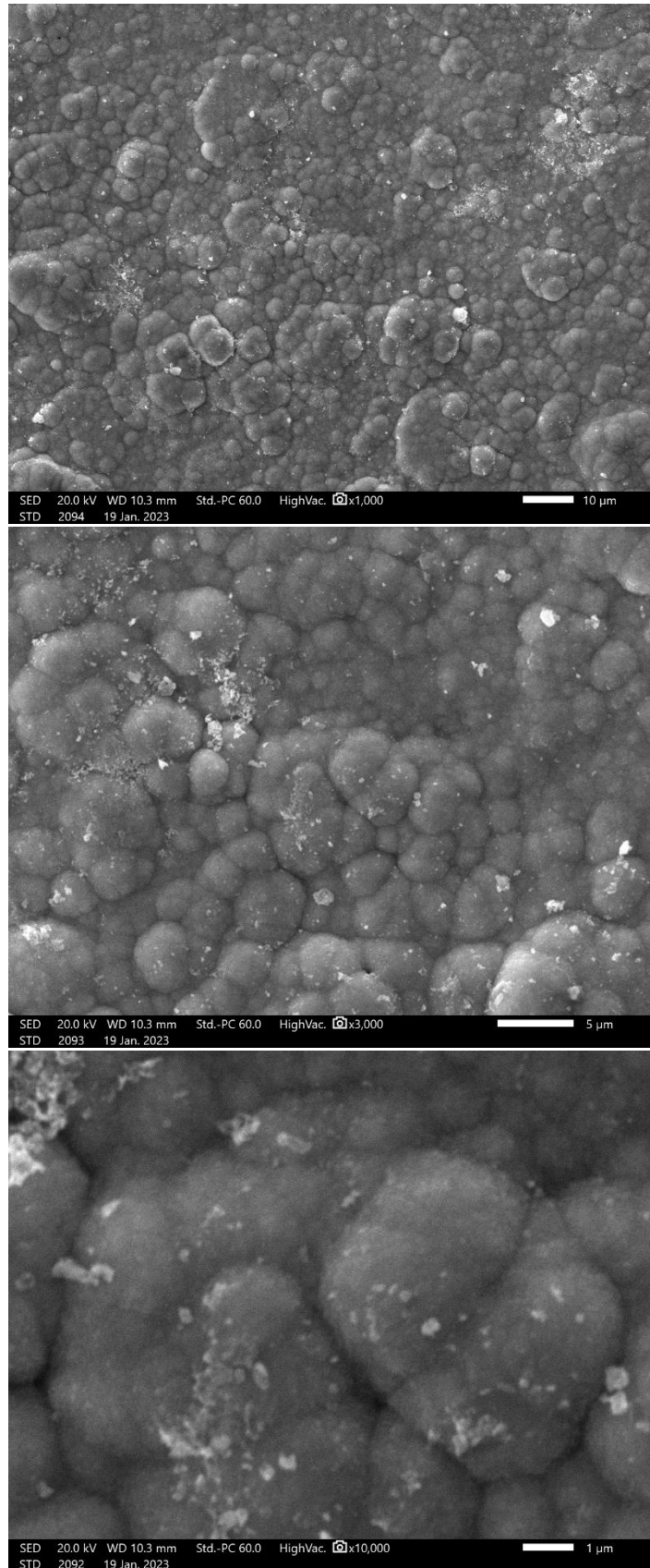
**Διάγραμμα 9.66:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.7 V$ ,  $\nu = 1.0 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.69 δίνεται το γράφημα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.7 V$  και  $\nu = 1.0 Hz$ . Εδώ εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο CdSe και δύο κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα τιτανίου. Η πρώτη κορυφή βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.67^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του CdSe. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 41.93^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.97^\circ$  και αντιστοιχεί στη (311). Θα ήταν σκόπιμο να αναφερθεί πως οι κορυφές του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X εμφανίζονται με μικρή ένταση και η ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στους προσανατολισμούς (220) και (311) είναι συγκρίσιμες με αυτή της κορυφής του προσανατολισμού (111) ο οποίος στην πλειοψηφία των δειγμάτων φαίνεται να υπερτερεί σημαντικά των άλλων δύο. Η γνώση αυτή σε συνδυασμό με το μεγάλο εύρος των κορυφών οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό με μικρό μέγεθος κόκκων. Η παρουσία έντονων κορυφών που αντιστοιχούν στο Ti υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο δεν έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



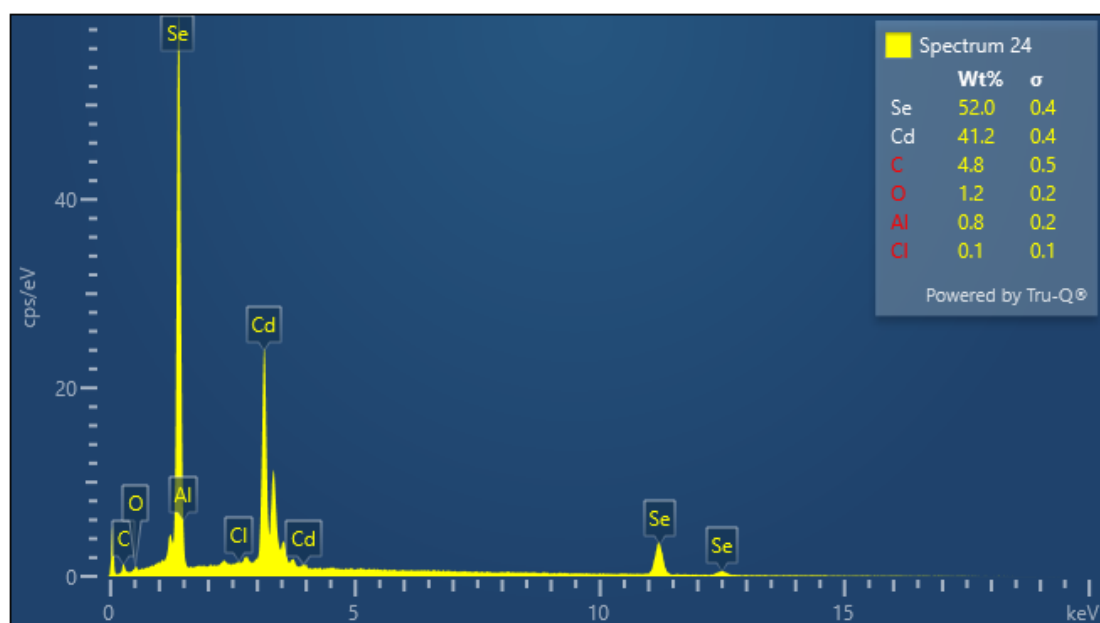
**Διάγραμμα 9.67:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.7 V$ ,  $\nu = 10 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.70 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.7 V$  και συχνότητα παλμού  $\nu = 10 Hz$ . Στο διάγραμμα εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο CdSe και τρεις κορυφές μικρής έντασης που αντιστοιχούν στο Ti. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.67^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του CdSe. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.34^\circ$  που αντιστοιχεί στην διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.77^\circ$  και αντιστοιχεί στη (311). Η μικρή ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο έχει ικανοποιητικό πάχος.



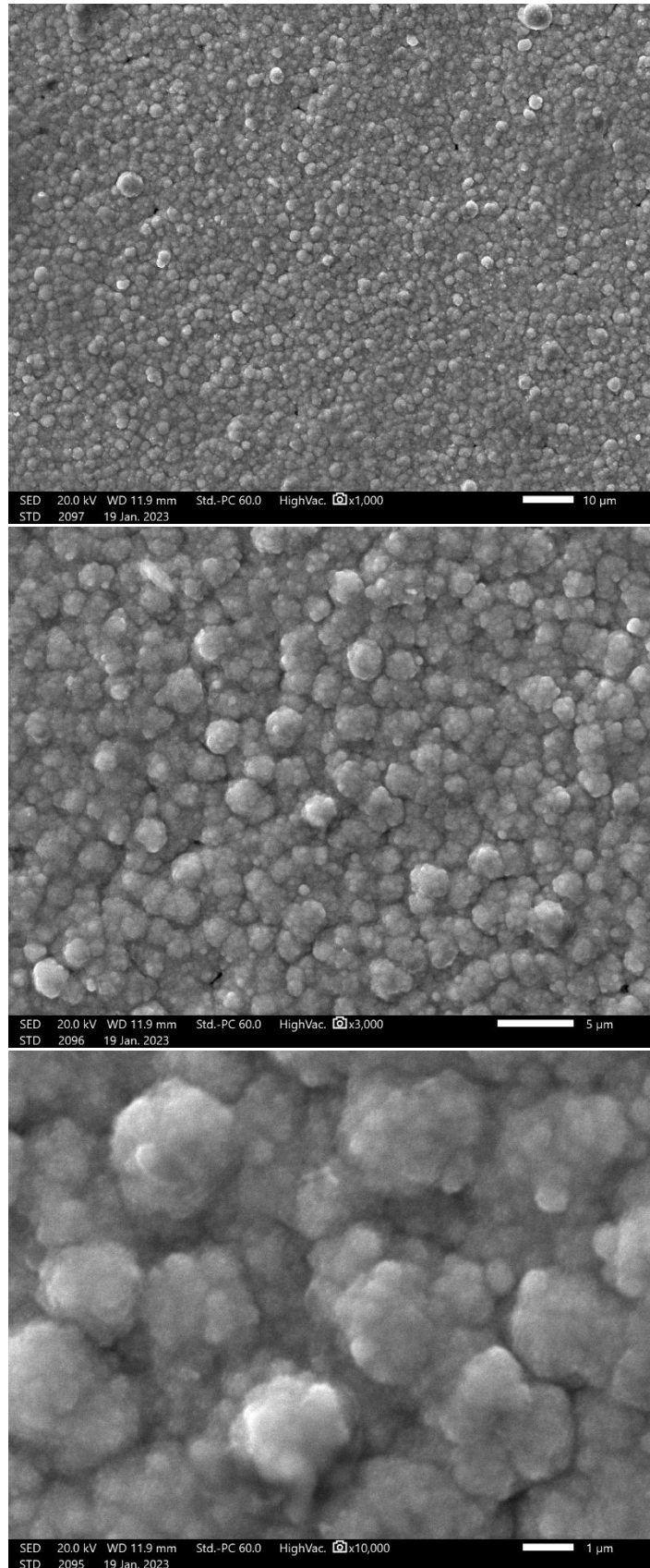
**Εικόνα 9.22:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.7 V$  με συχνότητα παλμού  $0.1 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.22 παρουσιάζεται η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου που αποτέθηκε από το ηλεκτρολυτικό λουτρό με την προσθήκη 2.13 mL διαλύματος τελειών άνθρακα με παλμική τάση  $V_{on} = -0.7 V$  και συχνότητα παλμού 0.1 Hz. Η δομή εμφανίζει μορφολογία τύπου *cauliflower*, η οποία είναι χαρακτηριστική του σεληνιούχου καδμίου που αποτίθεται ηλεκτρολυτικά. Οι κόκκοι εμφανίζονται με ευκρινώς διακριτά όρια και το μέγεθος τους διαφέρει κατά τύπους της επιφάνειας. Επάνω στα συσσωματώματα της δυαδικής ένωσης αναπτύσσονται κόκκοι ακανόνιστου μεγέθους με έντονο κόντράστ σε σχέση με την υπόλοιπη επιφάνεια. Με βάση τις προηγούμενες αναλύσεις είναι ασφαλές να υποτεθεί ότι αυτοί αποτελούνται από ελεύθερο στοιχειακό σελήνιο.



**Διάγραμμα 9.68:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.7 V$  και  $\nu = 0.1 Hz$ .

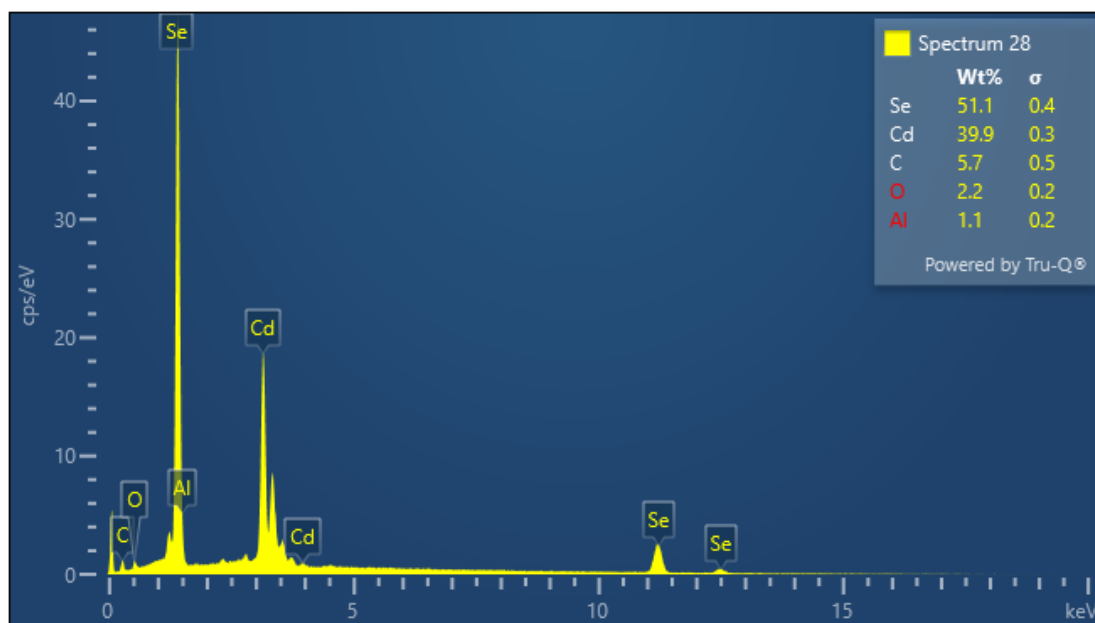
Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία έξι στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες PC ( $-0.6 V$  και 10 Hz). Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο, η περιεκτικότητα κ.β. του οποίου είναι 52.0 % και κάδμιο με περιεκτικότητα κ.β. 41.2 %. Οι περιεκτικότητες του καδμίου και του σεληνίου υποδεικνύουν τον σχηματισμό της δυαδικής ένωσης CdSe και την ύπαρξη ενός μικρού ποσοστού ελεύθερου σεληνίου. Επιπλέον εντοπίζεται ένα σχετικά μικρό ποσοστό άνθρακα στην επιφάνεια, του οποίου η περιεκτικότητα κ.β. ανέρχεται στο 4.8%. Τέλος, στην επιφάνεια του δείγματος ανιχνεύονται και αμελητέες ποσότητες άλλων στοιχείων όπως οξυγόνου, αλουμινίου και χλωρίου. Αυτές οφείλονται σε υπολείμματα ουσιών που παραμένουν στο υπόστρωμα μετά την προκατεργασία του και εισέρχονται εντός του λουτρού. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι οι ουσίες αυτές δεν ανιχνεύθηκαν στα απλά ημιαγώγιμα υμένια CdSe. Εντοπίζονται όμως συστηματικά στα υβριδικά υμένια CdSe / NCDs.



**Εικόνα 9.12:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.7 V$  με συχνότητα παλμού  $1.0 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

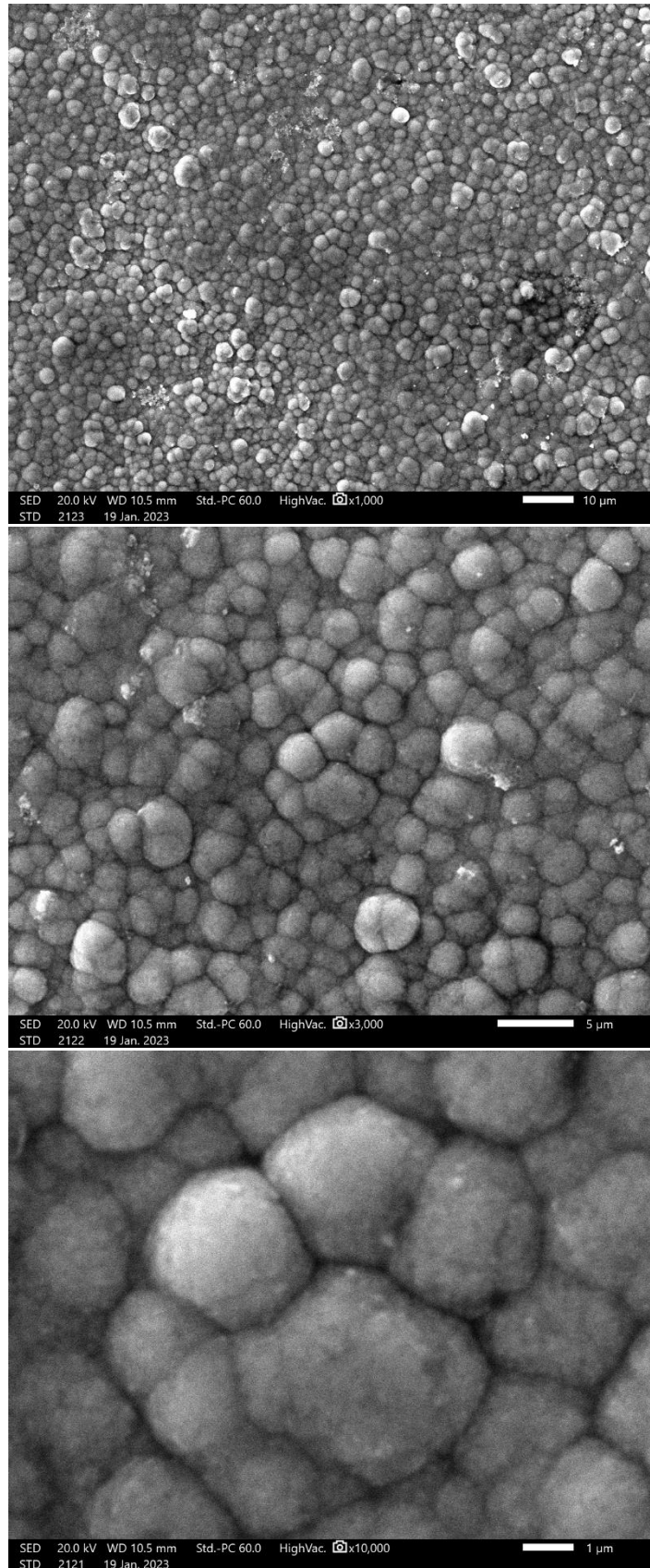


Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.23 παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας του υβριδικού ημιαγώγιμου υμενίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $V_{on} = -0.7 V$  και  $\nu = 1.0 Hz$ . Η δομή εμφανίζει τη χαρακτηριστική μορφολογία τύπου *cauliflower*, που είναι συνήθης για τα υμένια *CdSe* που αποτίθενται ηλεκτρολυτικά. Συνίσταται από μεγάλα συσσωματώματα με σχήμα ακανόνιστων σφαιρών, τα οποία αποτελούνται από ακόμα μικρότερους κόκκους, όπως υποδεικνύεται από τη μικρογραφία μεγαλύτερης μεγέθυνσης. Οι παρατηρήσεις αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν από την ανάλυση του φάσματος περίθλασης ακτίνων X.



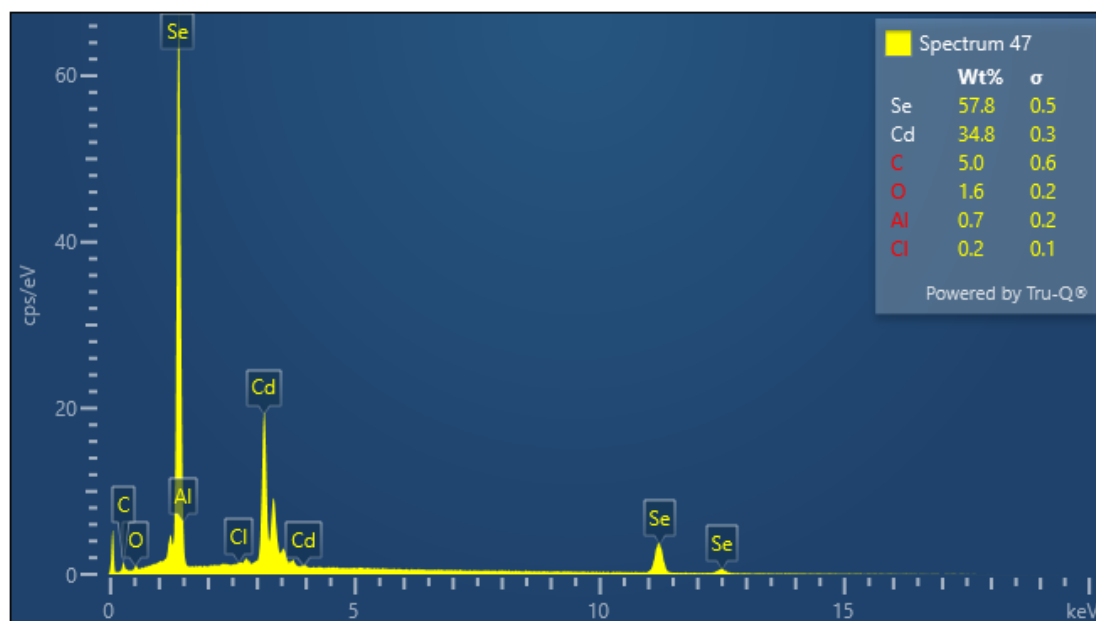
**Διάγραμμα 9.69:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιό μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.7 V$  και συχνότητα παλμού  $1.0 Hz$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία πέντε στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες PC ( $-0.7 V$  και  $1.0 Hz$ ). Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο με περιεκτικότητα κ.β.  $51.1 \%$ , και κάδμιο σε περιεκτικότητα κ.β.  $39.9 \%$ . Η αναλογία κ.β. του καδμίου προς το σελήνιο είναι  $\approx 1:1.3$  γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη ενός μικρού ποσοστού ελεύθερου σεληνίου, κάτι που δεν ανιχνεύεται στο διάγραμμα XRD ή στις μικρογραφίες SEM του δείγματος. Η ποσοστιαία περιεκτικότητα κ.β. του άνθρακα ανέρχεται στο  $5.7\%$ . Επιπλέον ανιχνεύεται και σχεδόν αμελητέο ποσοστό άλλων στοιχείων τα οποία οφείλονται σε υπολείμματα ουσιών που παραμένουν στο υπόστρωμα μετά την προκατεργασία του και εισέρχονται εντός του λουτρού.



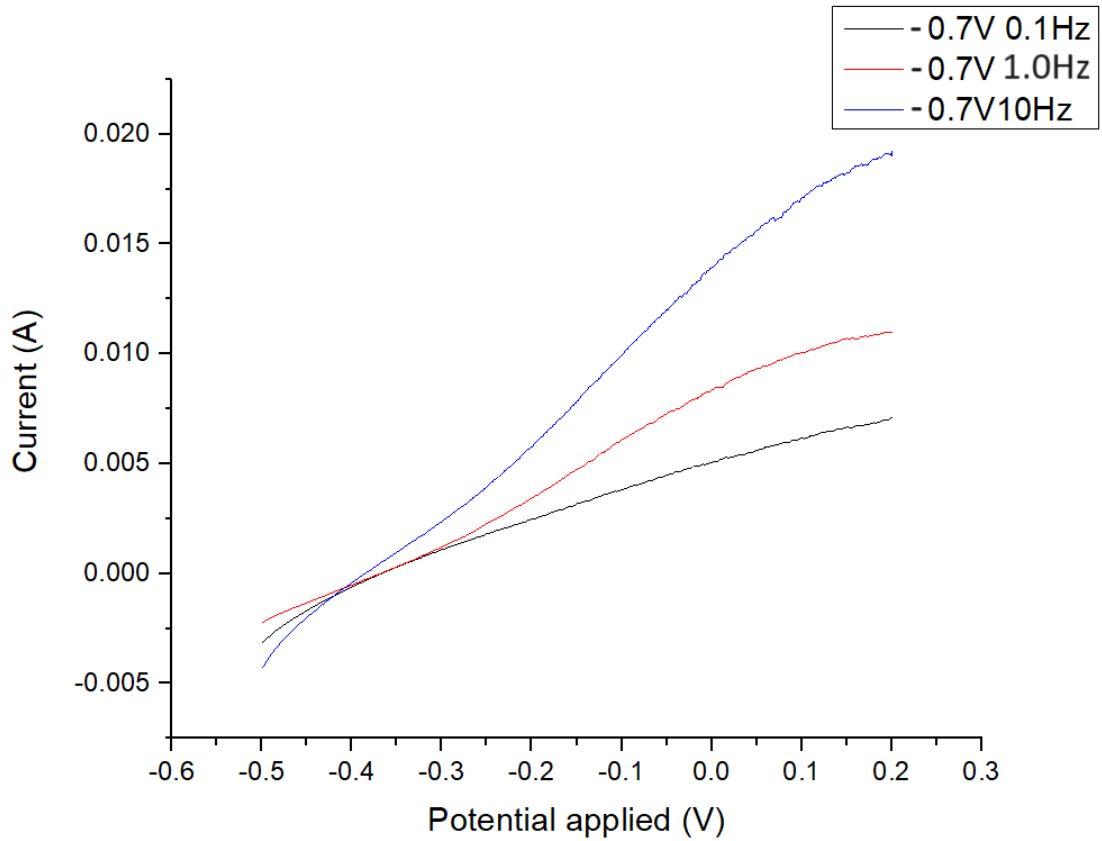
**Εικόνα 9.24:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.7 V$  και  $\nu = 10 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.24 παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας του υβριδικού ημιαγώγιμου υμενίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $V_{on} = -0.7 V$  και συχνότητα παλμού  $10 Hz$ . Η επιφάνεια είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκη και συνίσταται από συσσωματώματα δομής τύπου *cauliflower*. Οι κόκκοι εμφανίζουν καλά καθορισμένα όρια και εκτείνονται σε μερικά  $\mu m$ . Οι παρατηρήσεις αυτές βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα όσα αναφέρθηκαν στην ανάλυση του διαγράμματος XRD του δοκιμίου.



**Διάγραμμα 9.70:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιό μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.7 V$  και  $\nu = 10 Hz$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία έξι στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες PC ( $-0.7 V$  και  $10 Hz$ ). Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο με περιεκτικότητα κ.β.  $57.8 \%$ , και κάδμιο σε περιεκτικότητα κ.β.  $34.8 \%$ . Η αναλογία κ.β. του καδμίου προς το σελήνιο είναι  $\approx 1:1.7$  γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη ενός μικρού ποσοστού ελεύθερου σεληνίου, κάτι που δεν ανιχνεύεται στο διάγραμμα XRD ή στις μικρογραφίες SEM του δείγματος. Η ποσοστιαία περιεκτικότητα κ.β. του άνθρακα ανέρχεται στο  $5.0\%$ . Επιπλέον εντοπίζεται και σχεδόν αμελητέο ποσοστό άλλων στοιχείων τα οποία οφείλονται σε υπολείμματα ουσιών που παραμένουν στο υπόστρωμα μετά την προκατεργασία του και εισέρχονται εντός του λουτρού.



**Διάγραμμα 9.71:** Χαρακτηριστική I-V δειγμάτων που αποτέθηκαν υπό παλμικό καθεστώς για τάση απόθεσης  $V_{on} = -0.5 \text{ V}$  και συχνότητες παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη), 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) & 10 Hz (μπλε καμπύλη) σε φωτοηλεκτρολυτικό κελί, υπό φωτισμό.

Στο Διάγραμμα 9.74 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική I-V των υβριδικών ημιαγώγιμων υμενίων που αποτέθηκαν από το ηλεκτρολυτικό λουτρό με την προσθήκη 2.13 mL διαλύματος τελειών άνθρακα, σε συνθήκες PC με  $V_{on} = -0.7 \text{ V}$ . Τα χαρακτηριστικά μεγέθη της φωτοβολταϊκής διάταξης, όπως αυτά προέκυψαν από τις μετρήσεις που λήφθηκαν για το στοιχείο υγρής επαφής, για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.6.

**Πίνακας 9.2:** Βασικά μεγέθη φωτοβολταϊκού στοιχείου για το λεπτά υμένια που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες παλμικού καθεστώτος τάσης  $-0.7 \text{ V}$ .

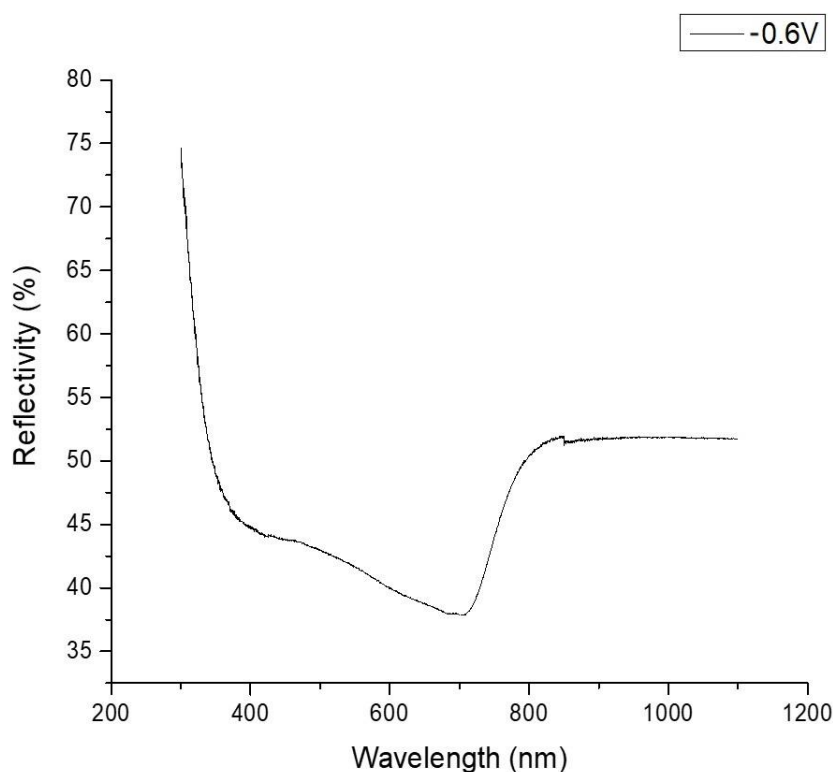
	Παλμική τάση $-0.7 \text{ V}$		
	0.1 Hz	1.0 Hz	10 Hz
$J_{sc} [\text{mA}]$	5.07	8.37	13.98
$V_{oc} [\text{V}]$	-0.37	-0.37	-0.38
$FF$	0.27	0.23	0.22
$\eta \%$	0.47	0.68	1.13

## 9.4 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ – ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (3.55mL ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ NCDS)

### 9.4.1 Καθεστώς σταθερής τάσης (DC)

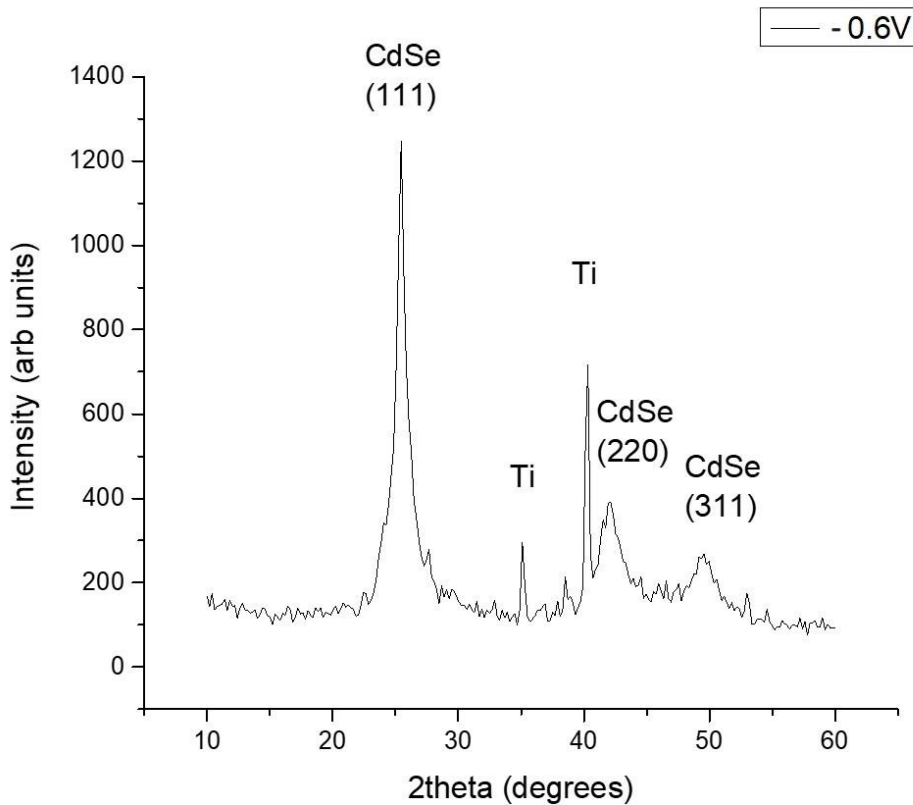
Συνθήκες DC:  $V = -0.6 V$

Το παρόν δοκίμιο κατασκευάστηκε υπό καθεστώς σταθερής τάσης  $-0.6 V$  με την προσθήκη 3.55 mL διαλύματος τελειών άνθρακα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η απόθεση διήρκεσε 20 min. Το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγίου υμενίου προσδιορίστηκε από το φάσμα της ανακλαστικότητας του, σύμφωνα με τα όσα περιγράφηκαν στην παράγραφο 8.1.1. Στη συνέχεια δίδονται το διάγραμμα της περίθλασης ακτίνων X, οι μικρογραφίες SEM με διαφορετικές μεγεθύνσεις και το φάσμα EDS για την επί τοις εκατό κ.β. περιεκτικότητα των δειγμάτων σε κάδμιο (Cd) και σελήνιο (Se).



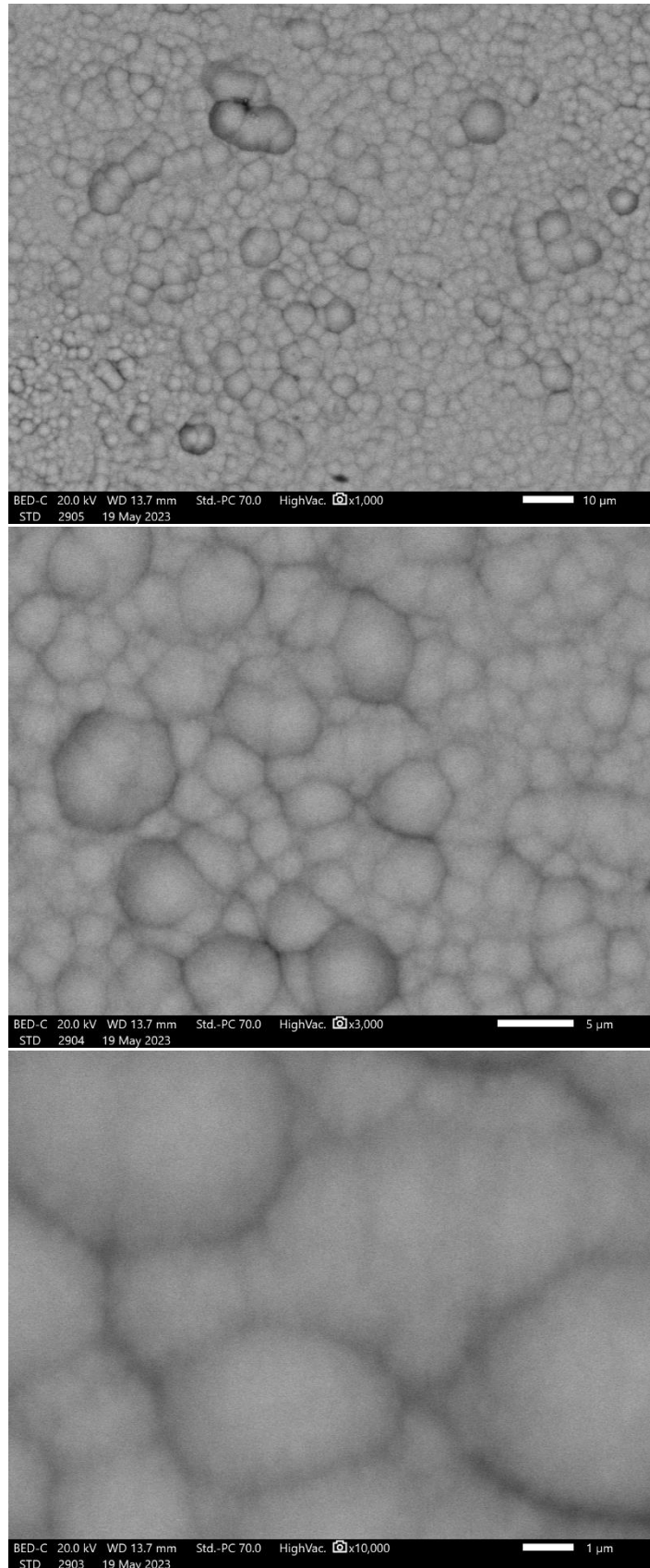
**Διάγραμμα 9.72:** Φάσμα ανακλαστικότητας υβριδικού υμενίου CdSe με την προσθήκη 3.55 mL διαλύματος τελειών άνθρακα.

Στο Διάγραμμα 9.75 παρουσιάζεται η ανακλαστικότητα του λεπτού υβριδικού ημιαγωγίου υμενίου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Εδώ παρατηρείται απότομη μείωση της ανακλαστικότητας του, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα 711.94 nm. Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.74 eV$ . Η περιοχή υψηλής απορρόφησης του υμενίου εκτείνεται από τα 380 nm έως τα 750 nm περίπου.



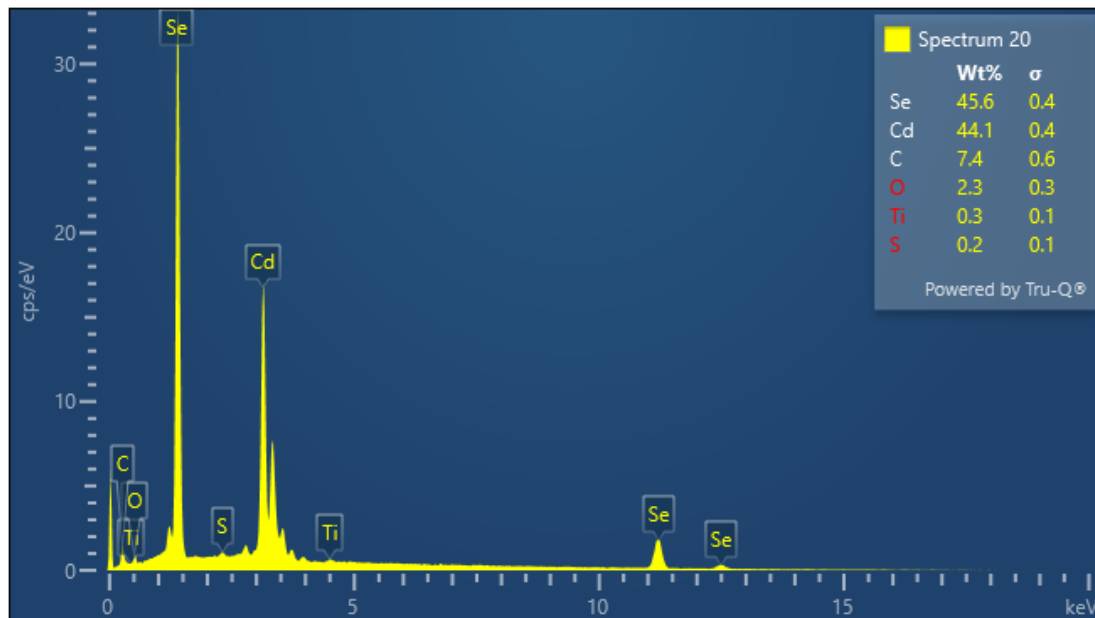
**Διάγραμμα 9.73:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/ NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες DC:  $V = -0.6 V$ .

Στο Διάγραμμα 9.76 δίνεται το γράφημα περίθλασης ακτίνων X για το προς εξέταση δοκίμιο. Σε αυτό εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο CdSe και δύο που οφείλονται στο υπόστρωμα τιτανίου. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.46^\circ$  που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του CdSe. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.13^\circ$  που αντιστοιχεί στη διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.57^\circ$  και αντιστοιχεί στη (311). Ακόμη, παρατηρούνται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα Ti, η μια εκ των οποίων εμφανίζει μεγάλη ένταση και υποδεικνύει πως το λεπτό υμένιο δεν έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



**Εικόνα 9.25:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

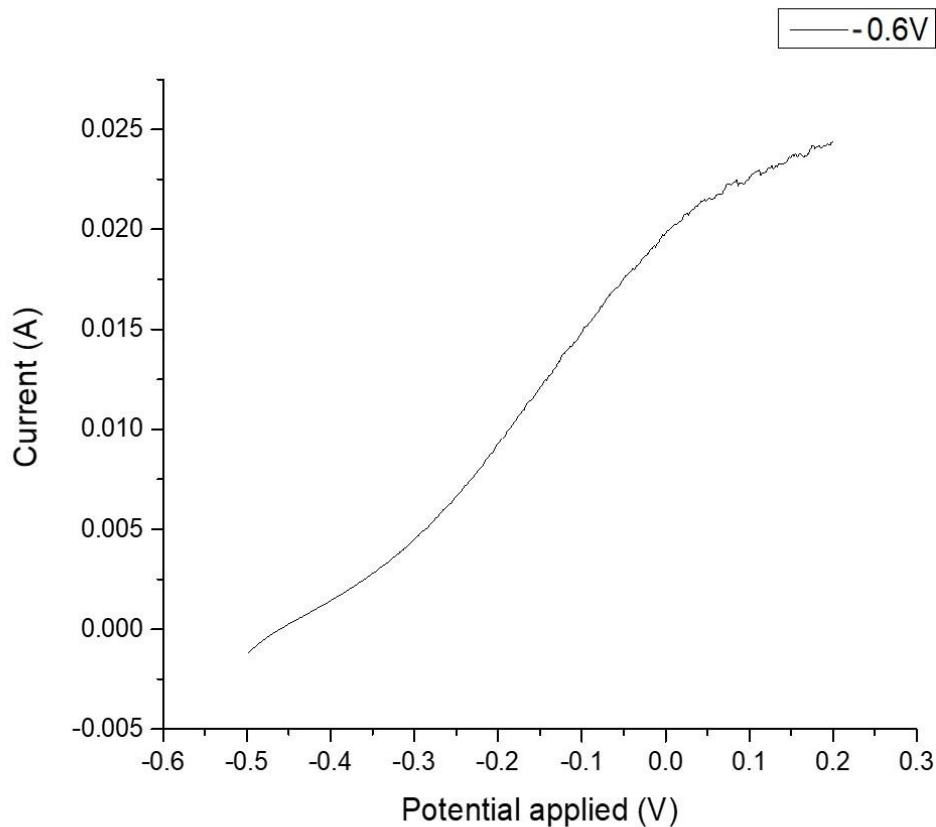
Όπως φαίνεται στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.25, η επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζει δομή τύπου *cauliflower* που είναι συνήθης στα λεπτά υμένια CdSe που αποτίθενται ηλεκτρολυτικά. Η επιφάνεια είναι πολυκρυσταλλική και χονδρόκοκη, με τους κόκκους να παρουσιάζουν μεγάλο μέγεθος με καλά καθορισμένα όρια.



**Διάγραμμα 9.74:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα.

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία έξι στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, του καδμίου, του σεληνίου, του άνθρακα, του οξυγόνου, του τιτανίου και του θείου, με τα δύο πρώτα να συνιστούν κατά κύριο λόγο το υλικό. Η περιεκτικότητα κ.β. του καδμίου ανέρχεται στο 44.1 %. Η περιεκτικότητα κ.β. του σεληνίου είναι 45.6%. Τα δεδομένα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το λεπτό υμένιο συνίσταται από την δυαδική ένωση CdSe και ένα πολύ μικρό ποσοστό ελεύθερου σεληνίου. Στο δείγμα εντοπίζεται και ποσοστό κ.β. άνθρακα που ανέρχεται στο 7.4 % και υποδεικνύει την ενσωμάτωση τελειών άνθρακα στο μητρικό πλέγμα του CdSe. Επιπλέον εντοπίζεται και σχεδόν αμελητέο ποσοστό οξυγόνου και θείου τα οποία μπορεί να οφείλονται στην ύπαρξη θειικού οξέος, θειικού καδμίου ή οξειδίου του σεληνίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Τέλος, το μικρό ποσοστό του τιτανίου επιβεβαιώνει το συμπέρασμα που εξήχθη και από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, ότι το δοκίμιο δεν έχει αποτεθεί σε μεγάλο πάχος.



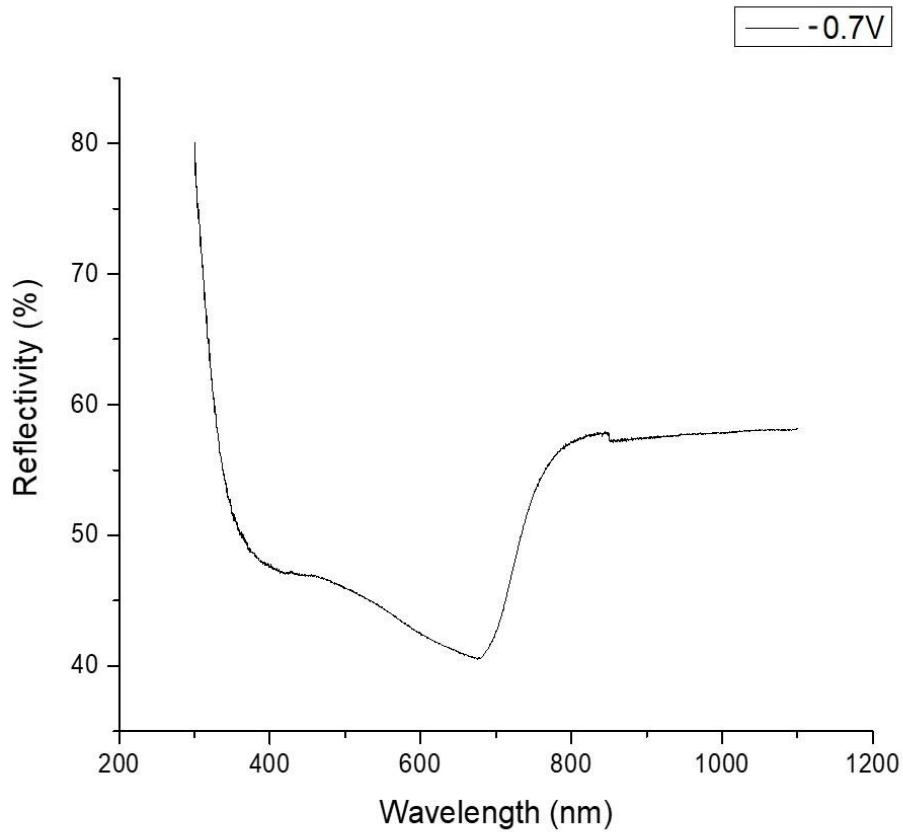


**Διάγραμμα 9.75:** Χαρακτηριστική I-V δείγματος σε φωτοηλεκτρολυτικό κελί, υπό φωτισμό.

Από τη μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης του υβριδικού υμενίου, οι μετρήσεις που λήφθηκαν, όσο η διάταξη βρισκόταν υπό φωτισμό, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 9.78. Η ανάλυση αυτών οδήγησε στον καθορισμό του ρεύματος βραχυκύκλωσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου, το οποίο παίρνει την τιμή  $I_{sc} = 19.86 \text{ mA}$ . Ομοίως, η τάση ανοιχτού κυκλώματος του φωτοηλεκτροχημικού κελιού είναι  $V_{oc} = -0.46 \text{ V}$ . Από την επεξεργασία των μετρήσεων με τους κατάλληλους υπολογισμούς βρέθηκε ότι ο συντελεστής πλήρωσης του στοιχείου είναι  $FF = 0.21$  και η απόδοση του είναι  $1.77\%$ . Η τελευταία αποτελεί την υψηλότερη απόδοση που έχει παρατηρηθεί έως τώρα για τα απλά και υβριδικά ημιαγώγιμα υμενία του CdSe που παρασκευάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

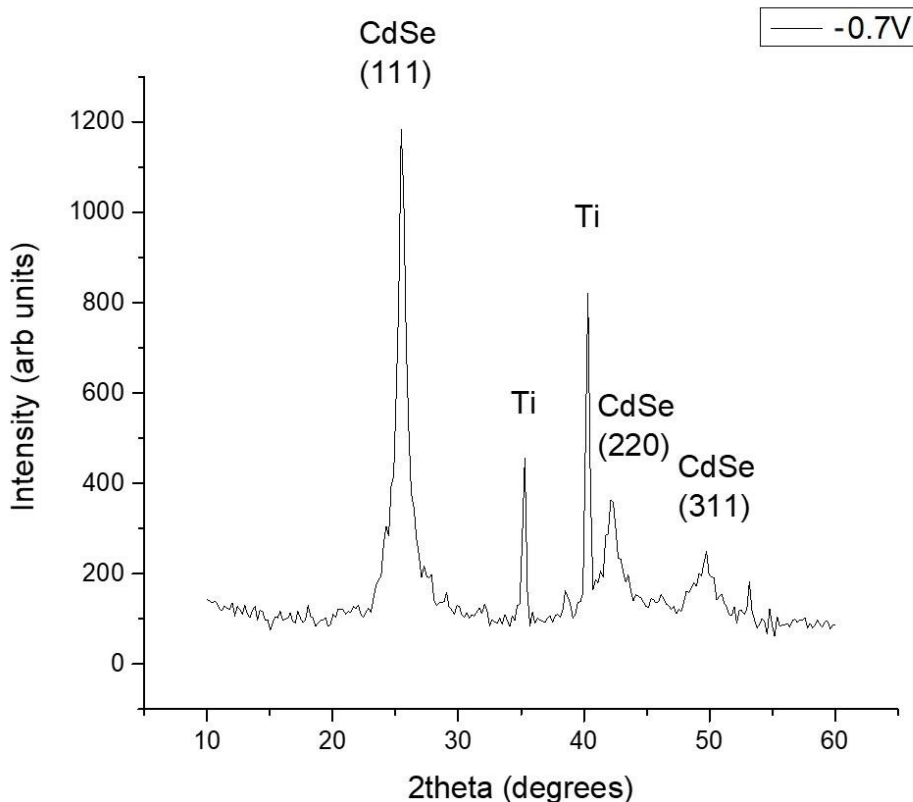
### **Σταθερή τάση $V = -0.7 \text{ V}$**

Το παρόν δοκίμιο κατασκευάστηκε υπό καθεστώς DC και σταθερή τάση  $-0.7 \text{ V}$  με την προσθήκη  $3.55 \text{ mL}$  διαλύματος τελειών άνθρακα στο λουτρό. Η ηλεκτρολυτική απόθεση διήρκεσε  $14 \text{ min}$ . Ομοίως με πριν, στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



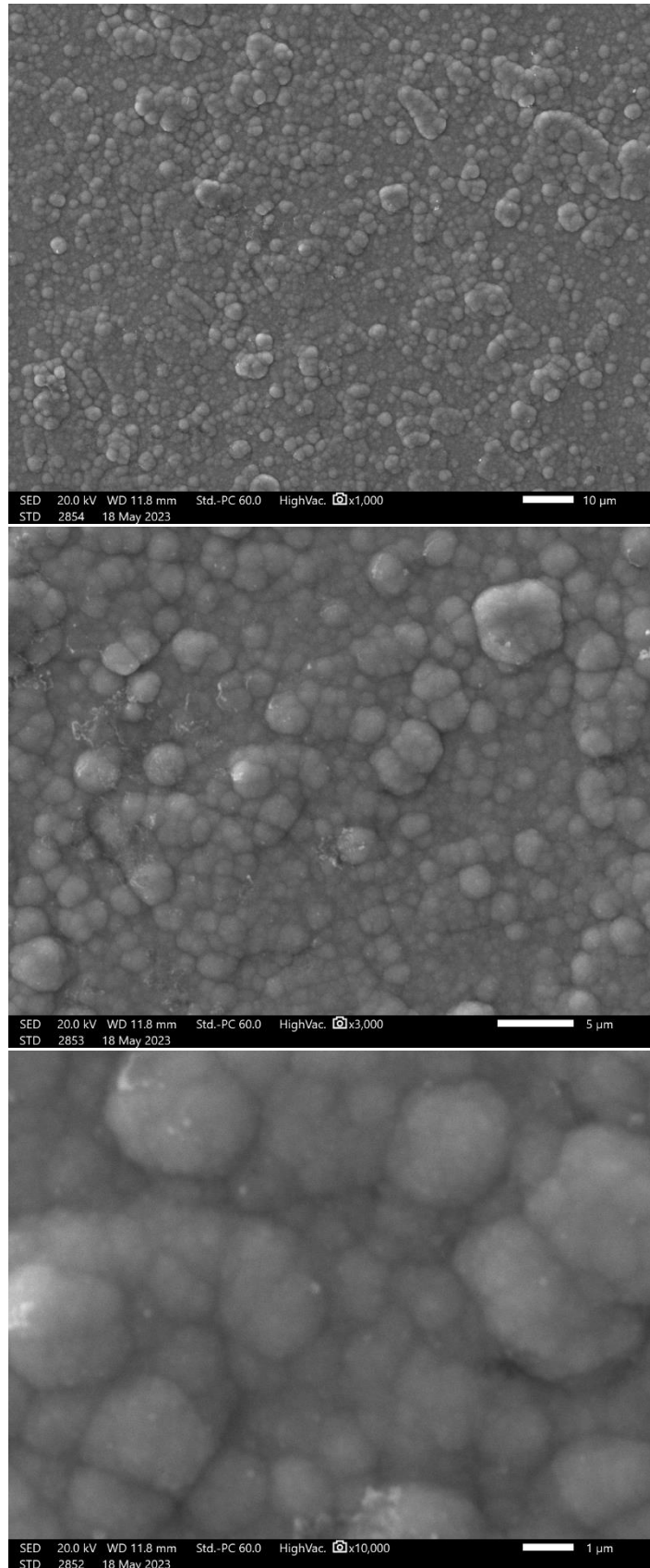
**Διάγραμμα 9.76:** Φάσμα ανακλαστικότητας δοκιμίου.

Στο Διάγραμμα 9.79 παρουσιάζεται η ανακλαστικότητα του υβριδικού ημιαγωγίου υμενίου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στο φάσμα παρατηρείται απότομη μείωση της ανακλαστικότητας, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα 687.95 nm. Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.80$  eV. Η περιοχή υψηλής απορρόφησης του υμενίου εκτείνεται από τα 350 nm έως τα 750 nm περίπου.



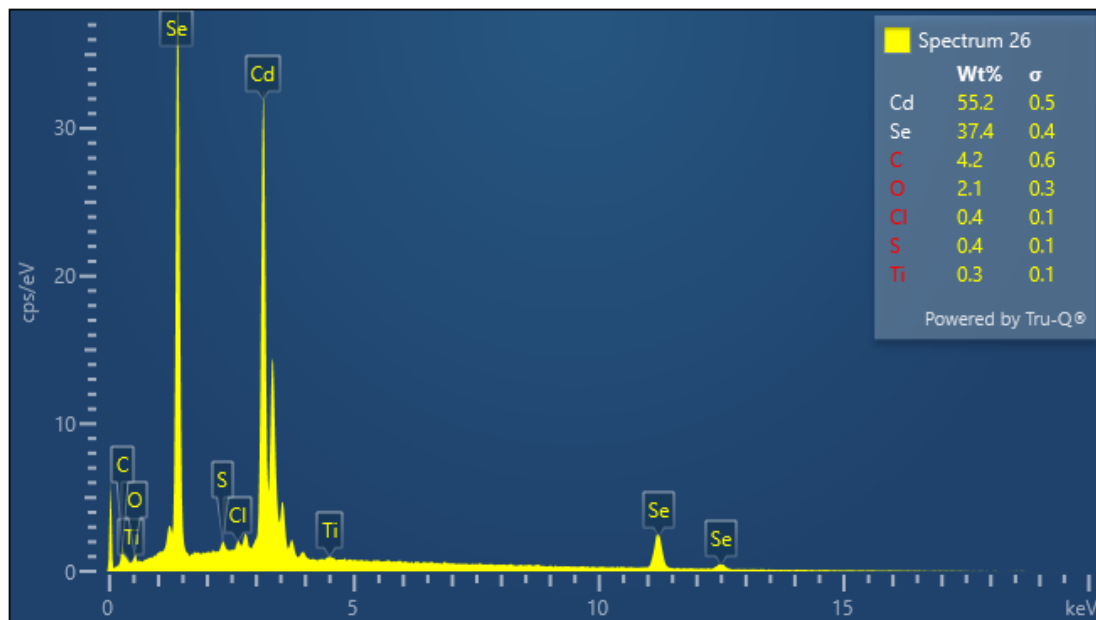
**Διάγραμμα 9.77:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες DC:  $V = -0.7 V$ .

Στο Διάγραμμα 9.80 δίνεται το γράφημα περίθλασης ακτίνων X για το προς εξέταση δοκίμιο. Όπως φαίνεται εδώ, εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο CdSe και δύο που οφείλονται στο υπόστρωμα τιτανίου. Η κορυφή ισχυρότερης έντασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.46^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του CdSe. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.13^\circ$  που αντιστοιχεί στη διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.77^\circ$  και αντιστοιχεί στη (311). Η παρουσία κορυφών που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα τιτανίου υποδηλώνει πως το απόθεμα χαρακτηρίζεται από πολύ λεπτό πάχος.



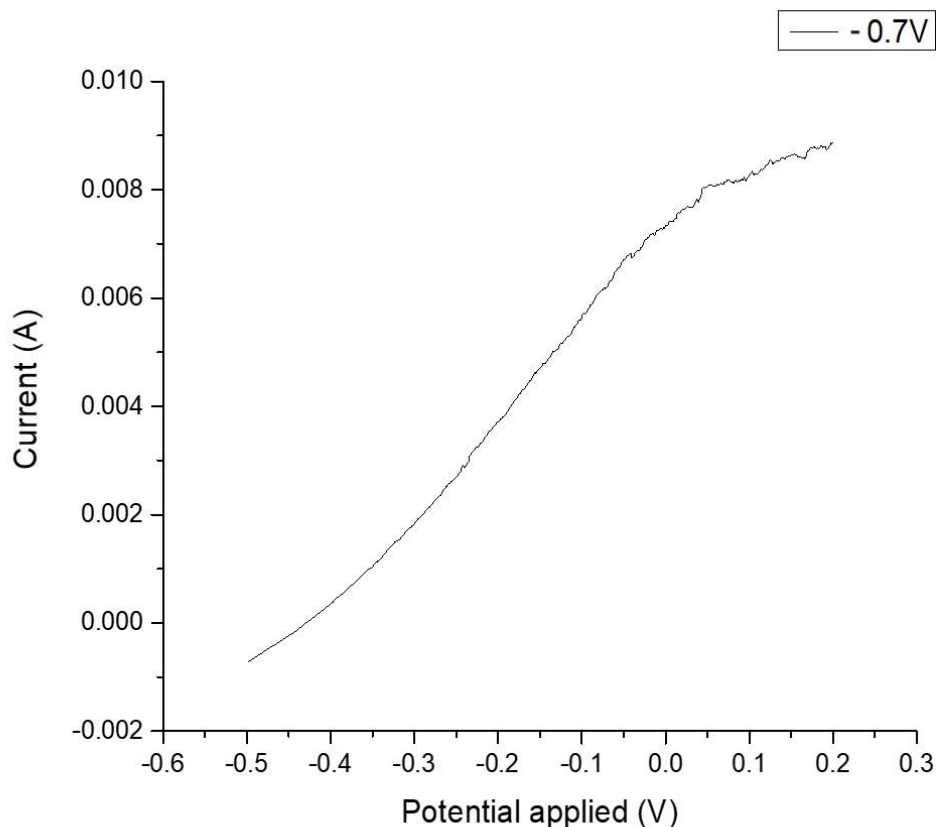
**Εικόνα 9.26:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Όπως φαίνεται στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.26, η μορφολογία της επιφάνειας του υβριδικού δοκιμίου εμφανίζει ομοιότητες δομή τύπου *cauliflower*, η οποία είναι συνήθης στα λεπτά υμένα CdSe που αποτίθενται ηλεκτρολυτικά. Οι κρυσταλλικοί κόκκοι που την αποτελούν παρουσιάζονται πολύ μικρού μεγέθους και εκτείνονται από μισό έως μερικά  $\mu\text{m}$ .



**Διάγραμμα 9.78:** Φάσμα EDS ακτίνων X σε κόκκο του δείγματος. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα.

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία επτά στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, του καδμίου, του σεληνίου, του άνθρακα, του οξυγόνου, του χλωρίου, του θείου και του τιτανίου. Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από κάδμιο, η περιεκτικότητά *κ.β.* του οποίου είναι 55.2 %, και σεληνίο με περιεκτικότητά *κ.β.* 37.4 %. Επιπλέον, εντοπίζεται και ένα ποσοστό άνθρακα το οποίο ανέρχεται στο 4.2% και υποδεικνύει την ενσωμάτωση των τελειών άνθρακα στο μητρικό πλέγμα του CdSe. Ακόμη, εντοπίζεται και σχεδόν αμελητέο ποσοστό οξυγόνου, θείου και χλωρίου τα οποία μπορεί να οφείλονται στην ύπαρξη θειικού οξέος, θειικού καδμίου ή οξειδίου του σεληνίου στο λουτρό απόθεσης, ή από επιμόλυνση του λουτρού από εξωτερικούς παράγοντες. Τέλος, το μικρό ποσοστό του τιτανίου επιβεβαιώνει το συμπέρασμα που εξήχθη και από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, ότι το δοκίμιο δεν έχει αποτεθεί σε μεγάλο πάχος.



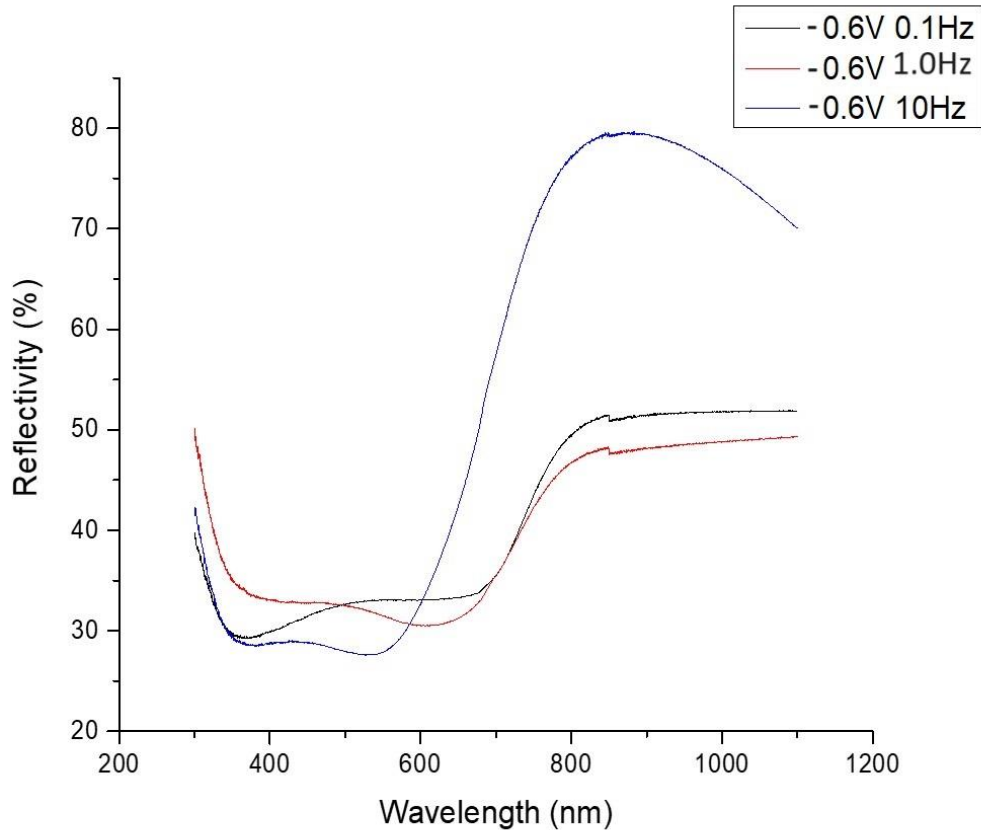
**Διάγραμμα 9.79:** Χαρακτηριστική I-V δείγματος σε φωτοηλεκτρολυτικό κελί, υπό φωτισμό.

Η φωτοηλεκτρική απόδοση του δοκιμίου προσδιορίστηκε με χρήση φωτοηλεκτροχημικού κελιού. Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν, βρέθηκε ότι το ρεύμα βραχυκύκλωσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι  $I_{sc} = 7.34 \text{ mA}$  και η τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι  $V_{oc} = -0.43 \text{ V}$ . Από την επεξεργασία των μετρήσεων, βρέθηκε ότι ο συντελεστής πλήρωσης του στοιχείου είναι  $FF = 0.24$  και η απόδοση του είναι  $0.71\%$ .

#### 9.4.2 Καθεστώς σταθερής παλμικής τάσης (PC)

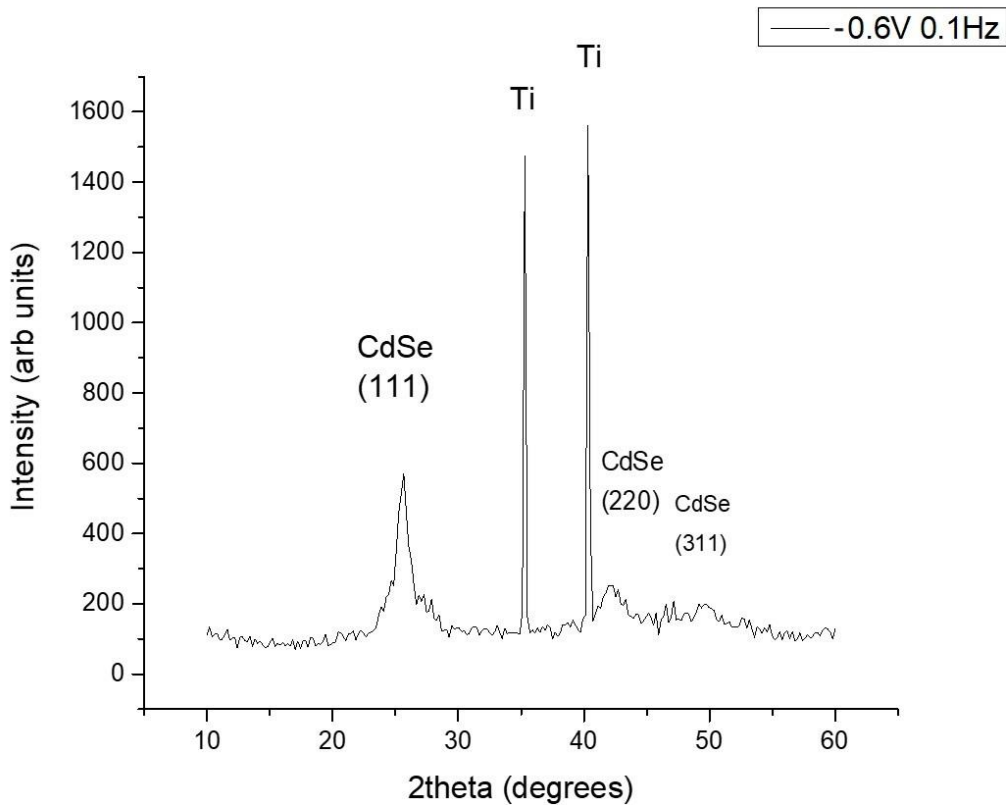
##### Συνθήκες PC: $V_{on} = -0.6 \text{ V}$ και $V_{off} = 0 \text{ V}$

Κατά την επιβολή PC με τάση απόθεσης  $V_{on} = -0.6 \text{ V}$  παράχθηκαν τρία λεπτά υμένα για διαφορετικές συχνότητες παλμού. Τα υμένα ομοίως με πριν έχουν παραχθεί από λουτρό με την προσθήκη 3.55 mL τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο. Ο κύκλος εργασίας παρέμεινε σταθερός στο  $d. c. = 70\%$  και η απόθεση διήρκεσε 50 min. Οι συχνότητες παλμού που εφαρμόστηκαν είναι  $\nu = 0.1 \text{ Hz}$ ,  $1.0 \text{ Hz}$  και  $10 \text{ Hz}$ . Ομοίως με πριν, στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



**Διάγραμμα 9.80:** Φάσμα ανακλαστικότητας υβριδικών δοκιμίων CdSe/NCDs που παρασκευάστηκαν με την επιβολή τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.6$  V και συχνότητες 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη), 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) και 10 Hz (μπλε καμπύλη).

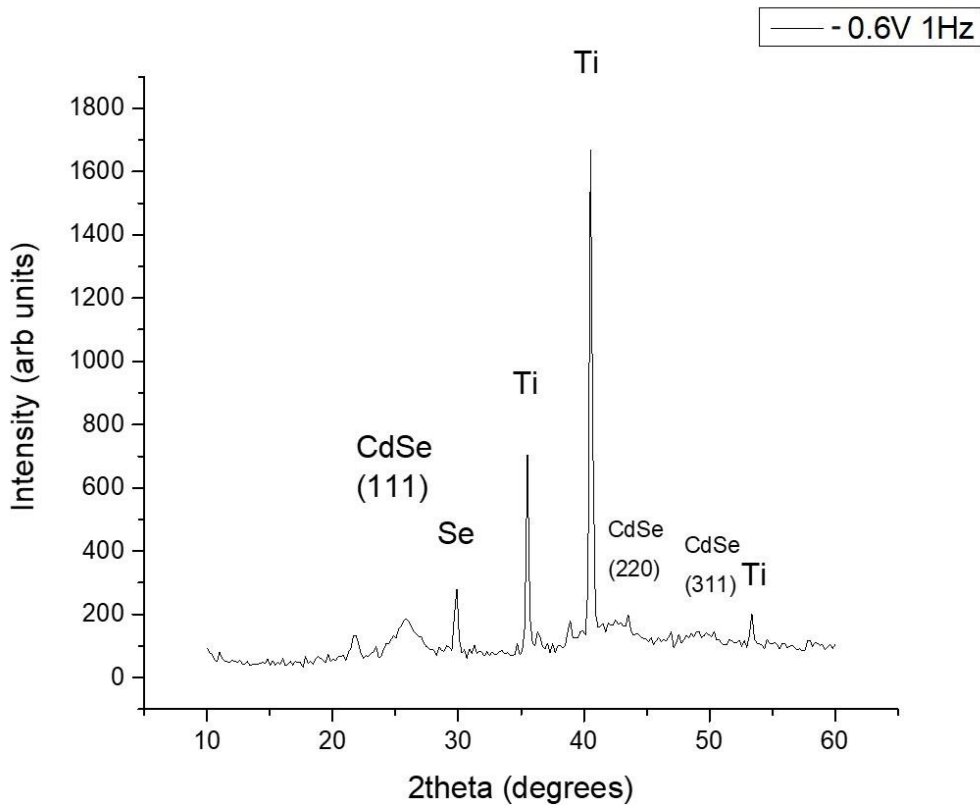
Στο Διάγραμμα 9.83 παρουσιάζονται τα φάσματα ανακλαστικότητας των υβριδικών ημιαγωγικών υμενίων σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αρχικά, για το φάσμα του υμενίου που αντιστοιχεί σε συχνότητα παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη) παρατηρείται απότομη μείωση της ανακλαστικότητας, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα 687.74 nm. Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.80$  eV. Ομοίως για τα φάσματα των δοκιμίων που αποτέθηκαν με την επιβολή τάσης  $V_{on} = -0.6$  V και συχνότητες παλμού 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) και 10 Hz (μπλε καμπύλη), παρουσιάζεται αύξηση της απορρόφησης τους στα 759.72 nm και τα 589.94 nm, αντίστοιχα. Τα ενεργειακά χάσματα που υπολογίστηκαν για τα δύο δοκίμια είναι  $E_g = 1.88$  eV και  $E_g = 2.10$  eV. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως το φάσμα ανακλαστικότητας του δείγματος που παρασκευάστηκε υπό παλμική τάση  $V_{on} = -0.6$  V και  $\nu = 10$  Hz εμφανίζει πολύ υψηλότερο ενεργειακό διάκενο από τα μέχρι τώρα δοκίμια. Η περιοχή απορρόφησης του παρουσιάζει πολύ μικρότερο εύρος και εκτείνεται μόλις από τα 350 nm έως τα 550 nm. Η περιοχή υψηλής απορρόφησης των δύο άλλων υμενίων εκτείνεται από τα 350 nm έως τα 750 nm περίπου.



**Διάγραμμα 9.81:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/ NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 0.1 Hz$ .

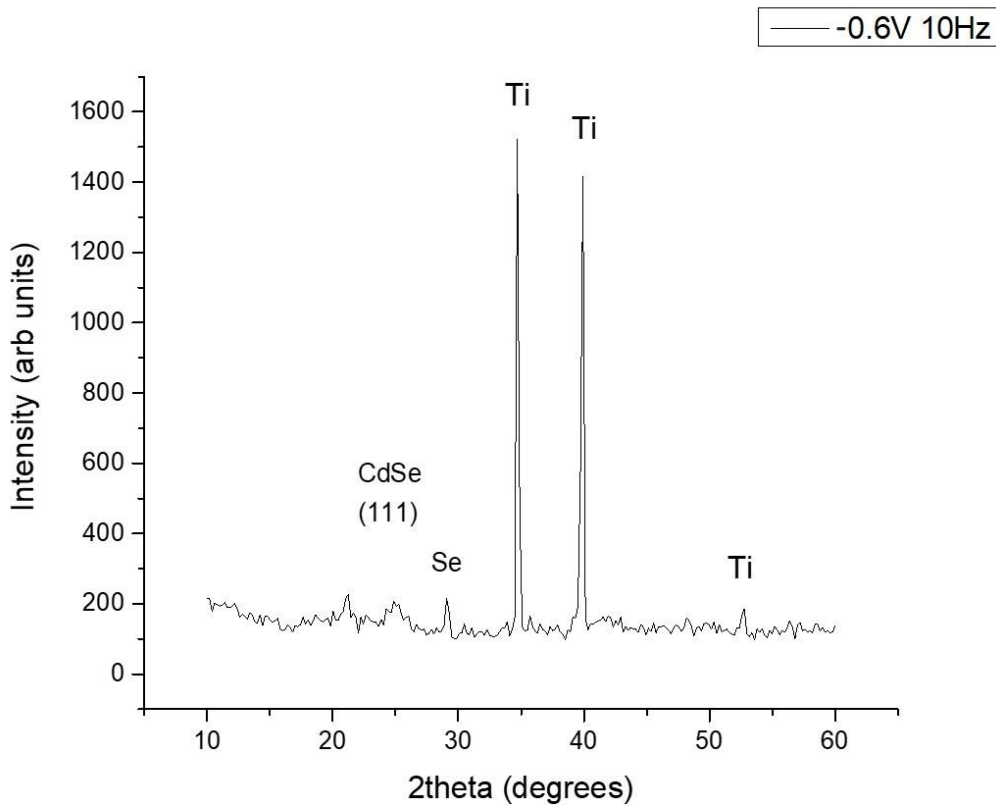
Στο Διάγραμμα 9.84 δίνεται το γράφημα περίθλασης του υβριδικού δοκιμίου *CdSe/ NCDs* που αποτέθηκε υπό συνθήκες PC με  $V_{on} = -0.6 V$  και συχνότητα παλμού  $0.1 Hz$ . Σε αυτό εμφανίζονται δύο κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα τιτανίου και τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο κυβικό πλέγμα *CdSe*. Η πρώτη κορυφή *CdSe* εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 25.67^\circ$  και αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη). Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του *CdSe*. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.13^\circ$  που αντιστοιχεί στη διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.77^\circ$  και αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (311). Η μικρή ένταση των κορυφών σε συνδυασμό με το μεγάλο εύρος τους υποδεικνύει ότι το δοκίμιο αποτελείται από ιδιαίτερα μικροκρυσταλλική δομή. Η έντονη παρουσία κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο, σε συνδυασμό με τη μικρή ένταση των κορυφών του *CdSe* υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο δεν έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.





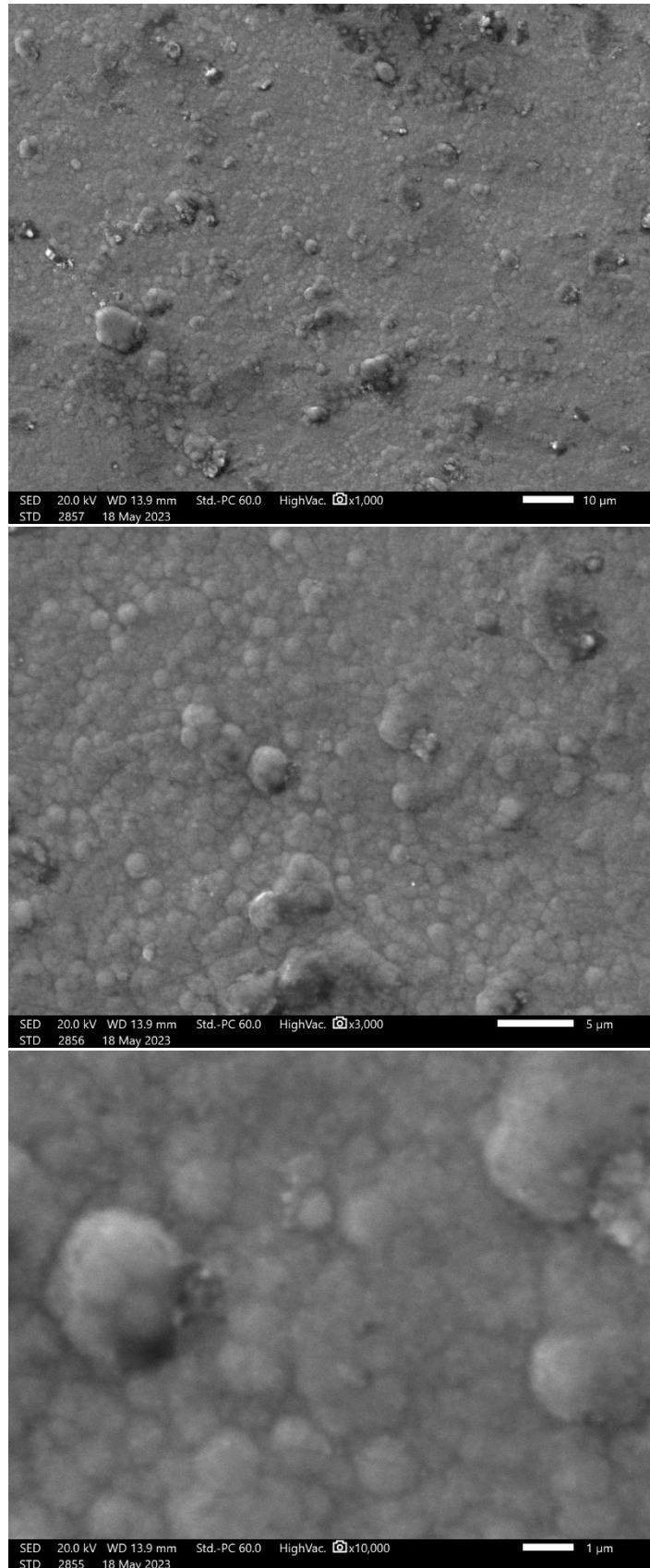
**Διάγραμμα 9.82:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 1.0 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.85 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 1.0 Hz$ . Στο διάγραμμα εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο CdSe. Η πρώτη βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.87^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης και μεγαλύτερου εύρους που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του CdSe. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 41.93^\circ$  που αντιστοιχεί στη διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.77^\circ$  και αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (311). Επιπρόσθετα, παρατηρείται μία κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο σελήνιο, υποδεικνύοντας την ύπαρξη του στο απόθεμα σε ελεύθερη μορφή. Η παρουσία ισχυρών κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν πως το λεπτό υμένιο δεν έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



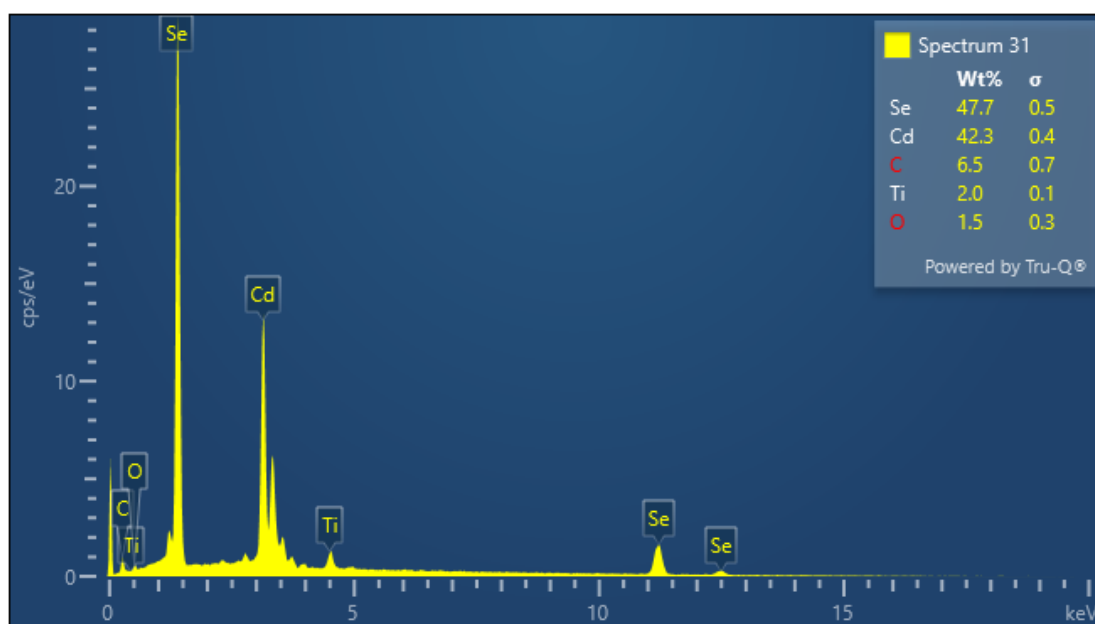
**Διάγραμμα 9.83:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 10 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.86 δίνεται το γράφημα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που αποτέθηκε σε συνθήκες PC με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 10 Hz$ . Στο διάγραμμα εμφανίζεται μία κορυφή που αντιστοιχεί στο *CdSe*. Η κορυφή αυτή βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.26^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του *CdSe*. Επιπλέον παρατηρείται μία κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο σελήνιο, υποδεικνύοντας την ύπαρξη του στο απόθεμα σε ελεύθερη μορφή. Η παρουσία έντονων κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν πως το υμένιο δεν έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



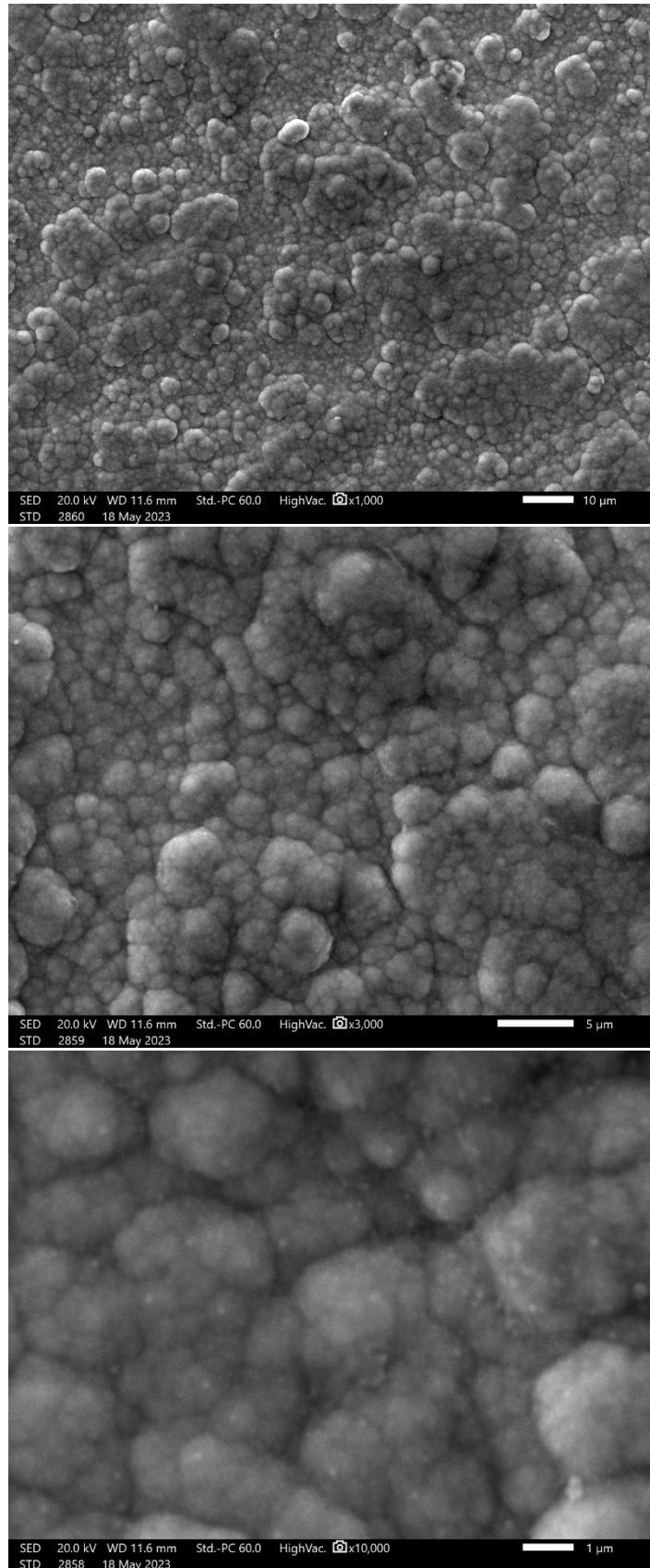
**Εικόνα 13:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $V_{on} = -0.6 V$  με συχνότητα παλμού  $0.1 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.27 παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας του υβριδικού ημιαγώγιμου δοκιμίου που αποτέθηκε με  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 0.1 Hz$ . Εκ πρώτης όψεως, η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου εμφανίζεται να αποτελείται από ένα ομοιογενές, επίπεδο υπόβαθρο, επάνω στο οποίο έχουν αναπτυχθεί λίγοι κόκκοι με δομή τύπου *cauliflower*. Η περαιτέρω μεγέθυνση αποκαλύπτει πως το υπόβαθρο αυτό συνίσταται από κόκκους πολύ μικρού μεγέθους που παρουσιάζουν αυτή τη δομή. Τα όρια των κόκκων δεν είναι καλά καθορισμένα και η επιφάνεια του υλικού παρουσιάζεται εξαιρετικά λεπτόκοκκη. Το μέγεθος των συσσωματωμάτων δεν φαίνεται να ξεπερνά τα  $2 \mu m$ .



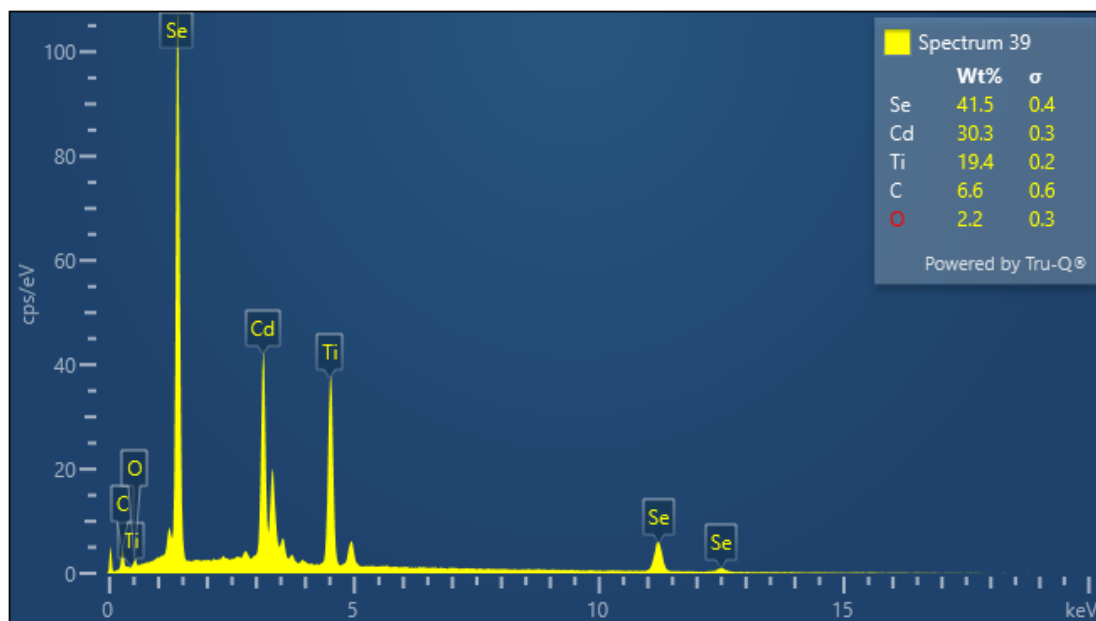
**Διάγραμμα 9.84:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.6 V$  και συχνότητα παλμού  $0.1 Hz$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία πέντε στοιχείων στην επιφάνεια του υβριδικού ημιαγώγιμου δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 0.1 Hz$ . Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο, η περιεκτικότητά *κ.β.* του οποίου είναι  $47.7 \%$ , και κάδμιο με περιεκτικότητα *κ.β.*  $42.3 \%$ . Επιπλέον ανιχνεύεται και ποσοστό άνθρακα το οποίο ανέρχεται στο  $6.5\%$  και υποδεικνύει την ενσωμάτωση των τελειών άνθρακα στο μητρικό πλέγμα του CdSe. Η αναλογία του καδμίου προς το σελήνιο υποδεικνύει την απόθεση της δυαδικής ένωσης του σεληνιούχου καδμίου, με την ύπαρξη ενός πολύ μικρού ποσοστού ελεύθερου σεληνίου. Ακόμη, εντοπίζεται και σχεδόν αμελητέο ποσοστό οξυγόνου που μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος, θειικού καδμίου ή οξειδίου του σεληνίου στο λουτρό απόθεσης, ή από επιμόλυνση του λουτρού από εξωτερικούς παράγοντες. Τέλος η ανίχνευση ενός μικρού ποσοστού τιτανίου επιβεβαιώνει το συμπέρασμα που εξήχθη και από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, ότι το δοκίμιο δεν έχει αποτεθεί σε μεγάλο πάχος.



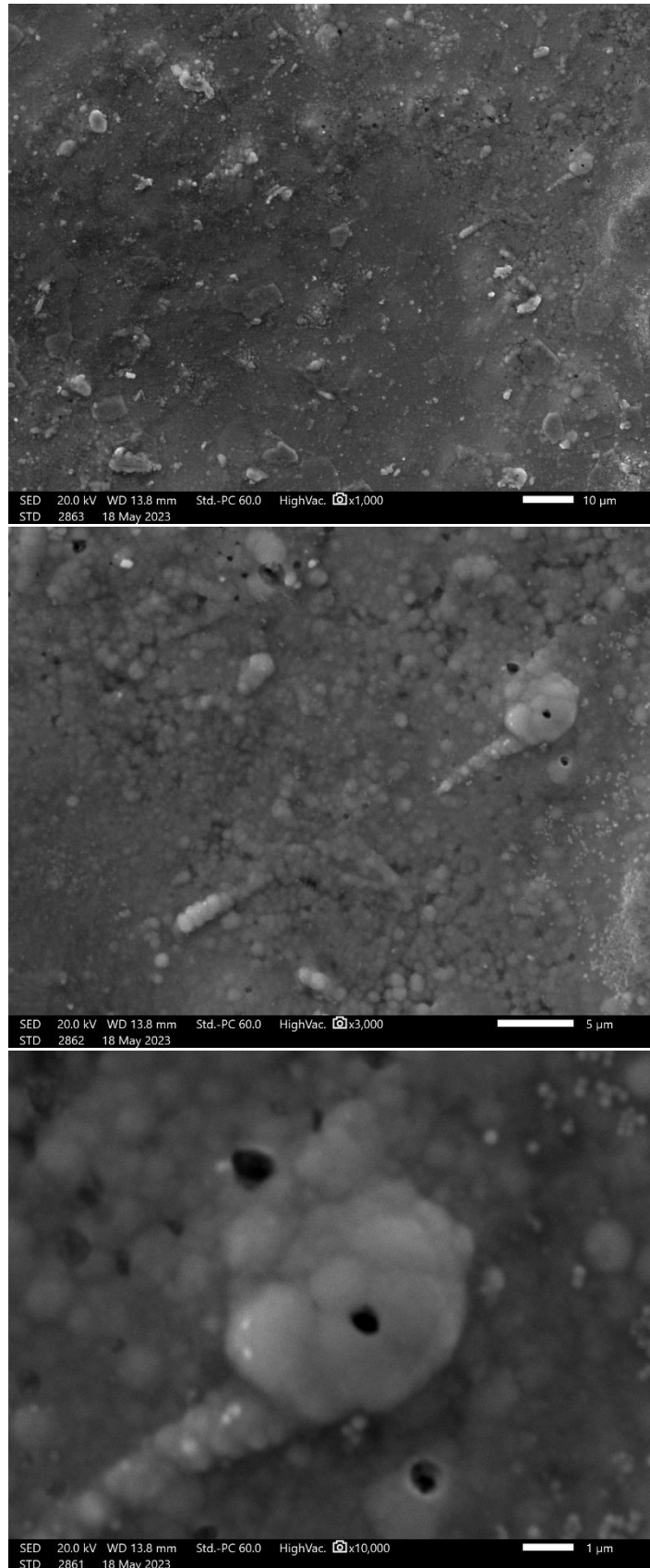
**Εικόνα 14:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $V_{on} = -0.6 V$  με συχνότητα παλμού  $1.0 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.29 δίνεται η μορφολογία της επιφάνειας του υβριδικού ημιαγώγιμου υμενίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $V_{on} = -0.6 V$  και συχνότητα παλμού  $1.0 Hz$ . Η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου είναι δομής τύπου *cauliflower*, η οποία συναντάται συχνά στα λεπτά υμένια *CdSe* που αποτίθενται ηλεκτρολυτικά. Η περαιτέρω μεγέθυνση αποκαλύπτει πως το υπόβαθρο αυτό συνίσταται από κόκκους πολύ μικρού μεγέθους που παρουσιάζουν και αυτοί την ίδια μορφολογία. Τα όρια των κόκκων είναι καλά καθορισμένα και η δομή του υλικού δείχνει εξαιρετικά μικροκρυσταλλική.



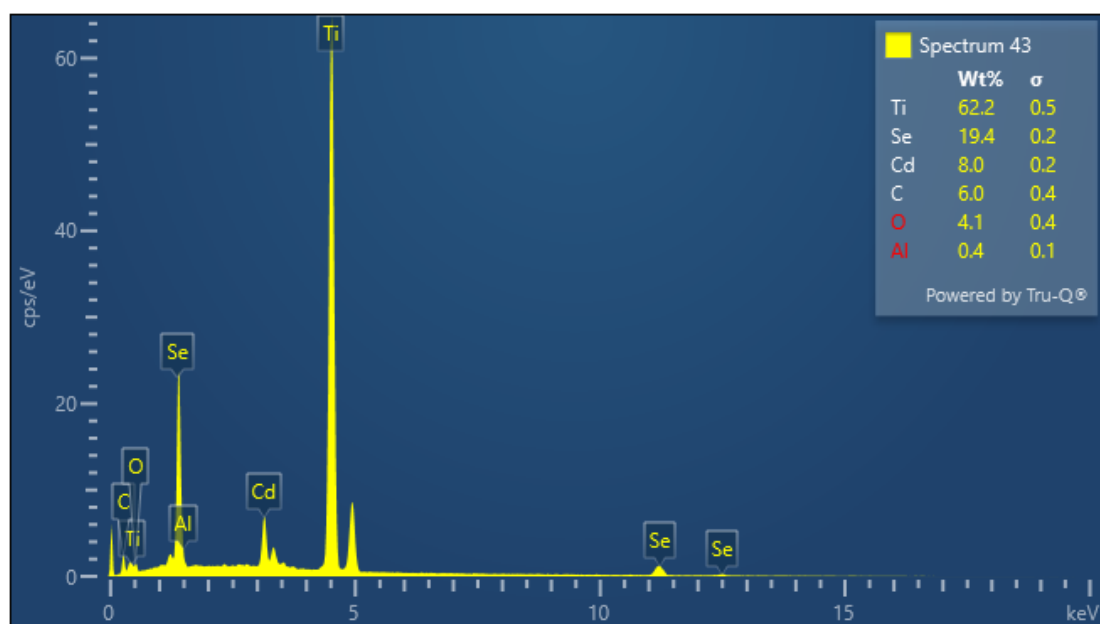
**Διάγραμμα 9.85:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.6 V$  και συχνότητα παλμού  $1.0 Hz$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία πέντε στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες PC :  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 1.0 Hz$ . Η παρουσία του υποστρώματος είναι έντονη καθώς η περιεκτικότητα κ.β. του τιτανίου ανέρχεται στο 19.4%, κάτι το οποίο ήταν εμφανές και από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X. Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο, η περιεκτικότητά κ.β. του οποίου είναι 41.5 % και κάδμιο, η περιεκτικότητά κ.β. του οποίου είναι 30.3 %. Επιπλέον ανιχνεύεται και άνθρακας και η περιεκτικότητά του κ.β. φτάνει στο 6.6%. Οι αναλογίες των περιεκτικότητων του καδμίου και του σεληνίου οδηγούν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει ένα ποσοστό ελεύθερου σεληνίου στο αποτιθέμενο υμένιο. Τέλος, εντοπίζεται και σχεδόν αμελητέο ποσοστό οξυγόνου που μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη θειικού οξέος, θειικού καδμίου ή οξειδίου του σεληνίου στο λουτρό απόθεσης.



**Εικόνα 9.30:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.6 V$  με συχνότητα παλμού  $10 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

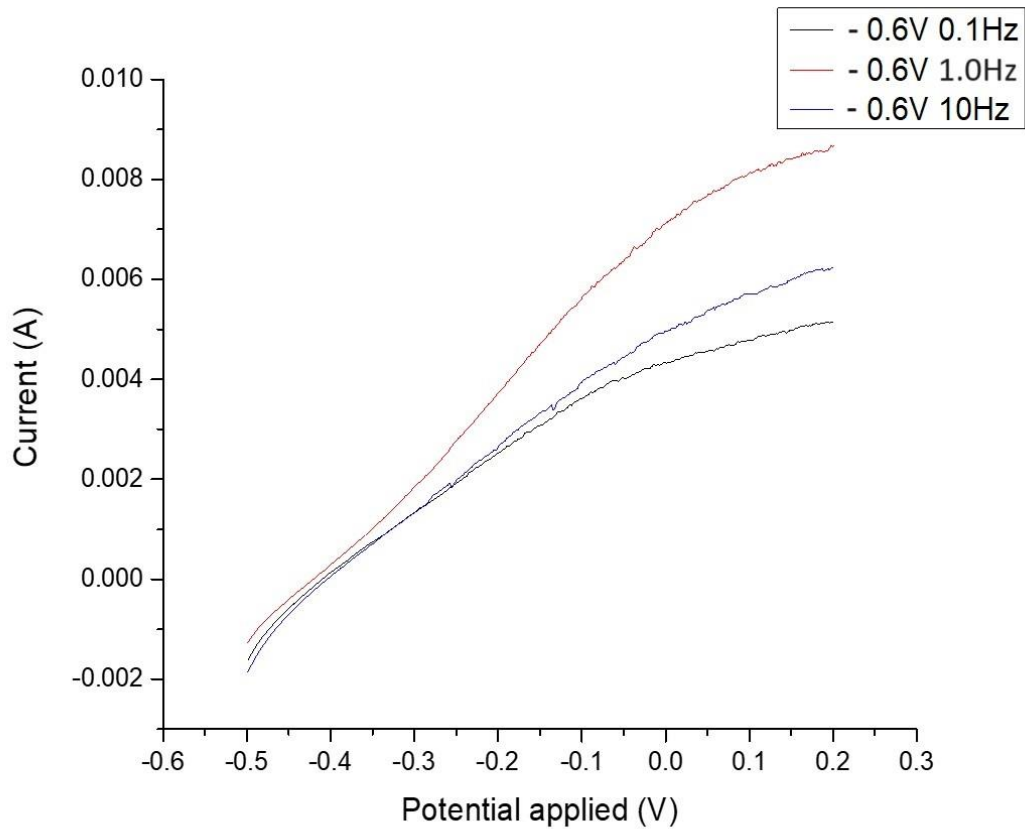
Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.30 παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας του υβριδικού ημιαγωγίου δοκιμίου που αποτέθηκε με  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 10 Hz$ . Η επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζει μία ιδιόμορφη μορφολογία. Αυτή συνίσταται από ένα σκουρόχρωμο, ομοιογενές και λείο υπόβαθρο στο οποίο αναπτύσσονται συσσωματώματα έντονου κοντράστ με αυτό. Η περαιτέρω μεγέθυνση αποκαλύπτει ότι οι περιοχές έντονου κοντράστ αποτελούνται από πολύ λεπτόκοκκα συσσωματώματα που έχουν δομή τύπου *cauliflower*. Στην επιφάνεια του δοκιμίου εντοπίζεται πορώδες με οπές που εκτείνονται σε μέση διάμετρο  $0.5 \mu m$ . Το πορώδες αυτό αιτιολογεί και την παρουσία έντονων κορυφών τιτανίου στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του δοκιμίου.



**Διάγραμμα 9.86:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.6 V$  και συχνότητα παλμού  $10 Hz$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία τριών στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες PC  $V_{on} = -0.6 V$  και  $\nu = 10 Hz$ . Η παρουσία του υποστρώματος είναι πολύ έντονη καθώς η περιεκτικότητα κ.β. του τιτανίου ανέρχεται στο 62.2%, κάτι το οποίο ήταν εμφανές και από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, αλλά και από τις μικρογραφίες SEM. Το υβριδικό ημιαγώγιμο υμένιο έχει πολύ μικρό πάχος και εμφανίζει έντονο πορώδες, γεγονός που υποδεικνύει την μη επιτυχή του απόθεση. Η περιεκτικότητα κ.β. του σεληνίου ανέρχεται μόλις στο 19.4% και αντίστοιχα στο καδμίου στο 8.0%. Η αναλογία μεταξύ των περιεκτικότητων των δύο αυτών στοιχείων οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει ένα μεγάλο ποσοστό ελεύθερου σεληνίου στο δείγμα. Εντούτοις, ανιχνεύεται άνθρακας με περιεκτικότητα κ.β. που φτάνει στο 6.0%. Τέλος, εντοπίζεται και σχεδόν αμελητέο ποσοστό οξυγόνου και αλουμινίου, τα οποία μπορεί να οφείλονται στην ύπαρξη εξωτερικών ακαθαρσιών στο λουτρό.





**Διάγραμμα 9.87:** Χαρακτηριστική I-V δειγμάτων που αποτέθηκαν υπό παλμικό καθεστώς για τάση απόθεσης  $V_{on} = -0.6$  V και συχνότητες παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη), 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) & 10 Hz (μπλε καμπύλη) σε φωτοηλεκτρολυτικό κελί, υπό φωτισμό.

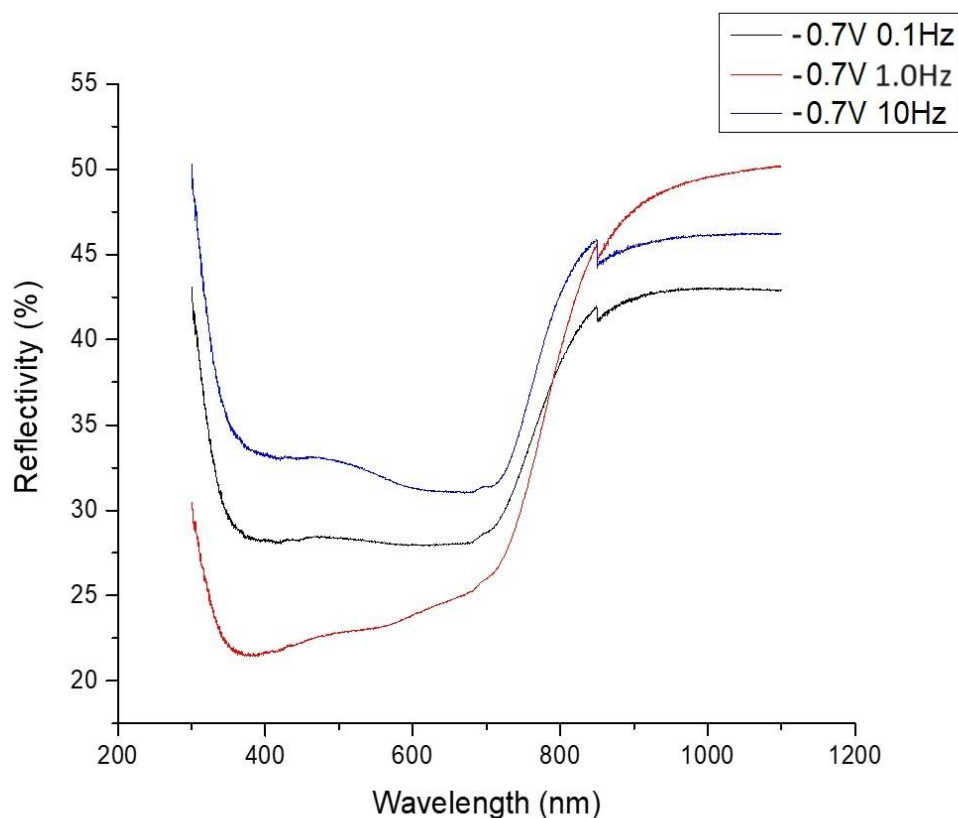
Τα χαρακτηριστικά μεγέθη του φωτοβολταϊκού στοιχείου για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.7.

**Πίνακας 9.7:** Βασικά μεγέθη φωτοβολταϊκού στοιχείου για τα υβριδικά λεπτά υμένα  $CdSe/NCDs$  που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες PC με τάση απόθεσης  $V_{on} = -0.6$  V.

	Παλμική τάση $-0.6$ V		
	0.1 Hz	1.0 Hz	10 Hz
$J_{sc}$ [mA]	4.32	7.14	4.97
$V_{oc}$ [V]	-0.41	-0.42	-0.40
$FF$	0.29	0.25	0.27
$\eta$ %	0.47	0.71	0.51

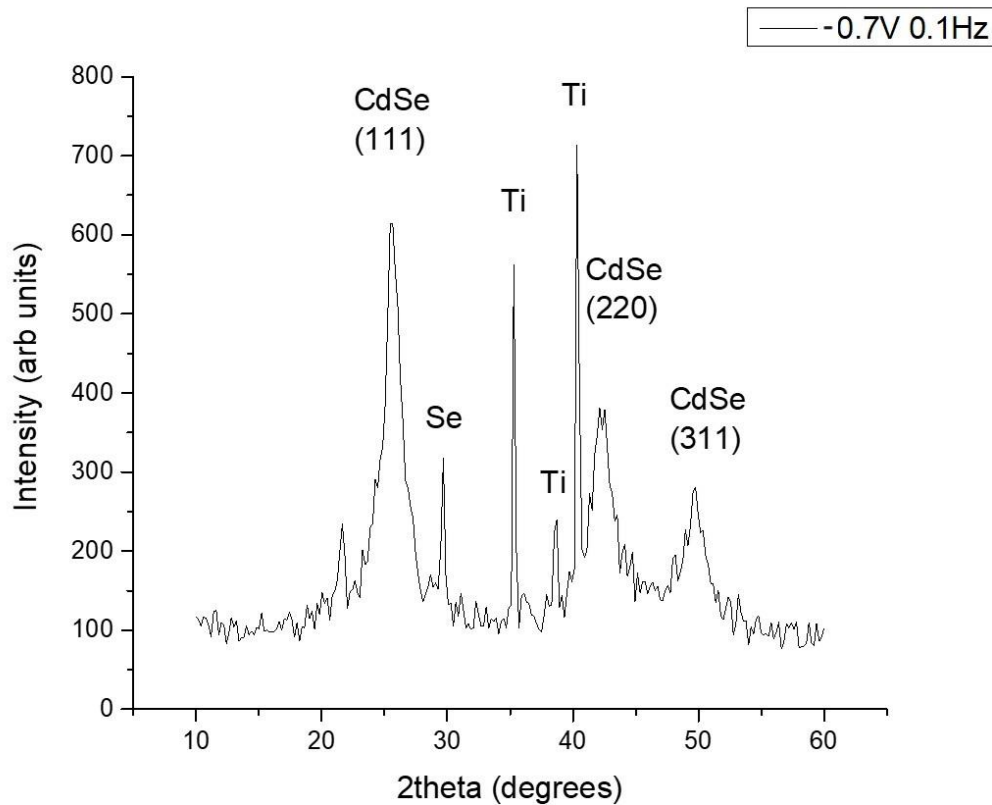
**Συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.7\text{ V}$  και  $V_{off} = 0\text{ V}$**

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, κατά την επιβολή παλμικής τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.7\text{ V}$  παράχθηκαν τρία λεπτά υμενία για διαφορετικές συχνότητες παλμού. Τα δοκίμια έχουν αποτεθεί από ηλεκτρολυτικό λουτρό με την προσθήκη σε αυτό 3.55 mL διαλύματος τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο. Ο κύκλος εργασίας παρέμεινε σταθερός στο  $d.c. = 70\%$  και η απόθεση διήρκεσε 45 min. Οι συχνότητες που εφαρμόστηκαν είναι  $\nu = 0.1\text{ Hz}$ ,  $1.0\text{ Hz}$  και  $10\text{ Hz}$ . Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.



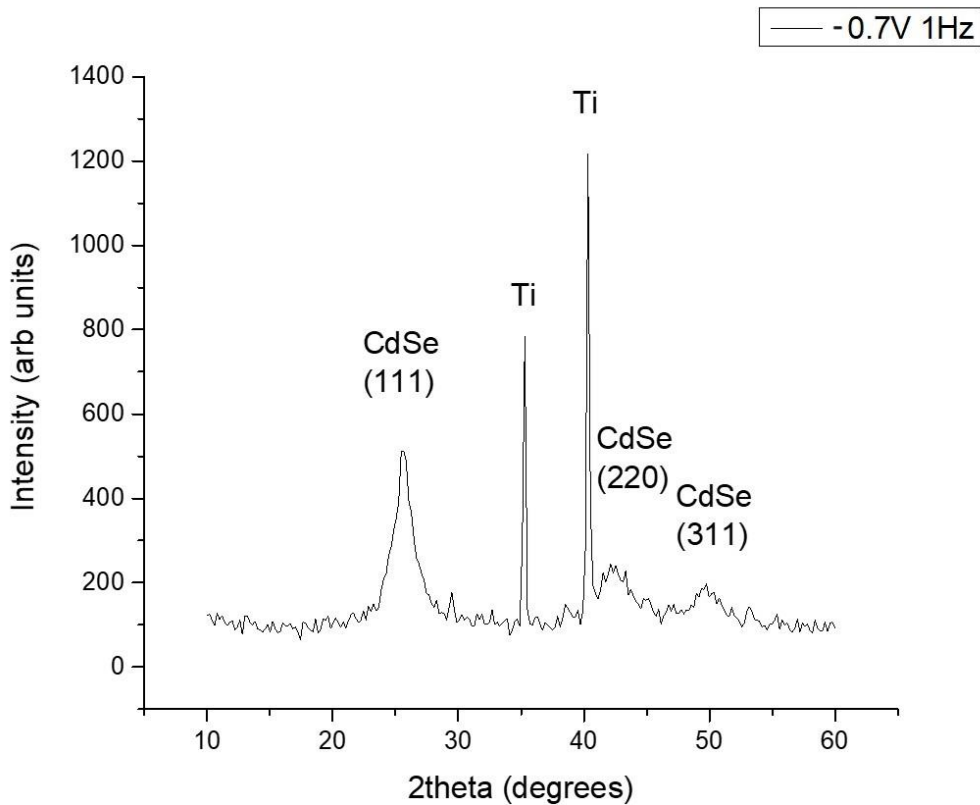
**Διάγραμμα 9.88:** Φάσμα ανακλαστικότητας σύνθετων δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή τάσης απόθεσης  $V_{on} = -0.7\text{ V}$  και συχνότητες παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη), 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) και 10 Hz (μπλε καμπύλη).

Στο Διάγραμμα 9.91 παρουσιάζονται τα φάσματα ανακλαστικότητας των υβριδικών ημιαγωγικών υμενίων σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αρχικά, για το φάσμα του υμενίου που αντιστοιχεί σε συχνότητα παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη) παρατηρείται μία απότομη μείωση της ανακλαστικότητας, που συνεπάγεται την αύξηση της απορροφητικότητας του, στα 705.41 nm. Αυτή αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο υπολογίζεται από τη Σχέση 1.12 ότι είναι  $E_g = 1.76\text{ eV}$ . Ομοίως για τα φάσματα των δοκιμίων που αποτέθηκαν με την επιβολή τάσης  $-0.7\text{ V}$  και συχνότητες παλμού 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) και 10 Hz (μπλε καμπύλη), παρουσιάζεται αύξηση της απορρόφησης τους στα 720.22 nm και τα 716.90 nm, αντίστοιχα. Ομοίως τα ενεργειακά χάσματα που υπολογίστηκαν για τα δύο δοκίμια είναι  $E_g = 1.72\text{ eV}$  και  $E_g = 1.73\text{ eV}$ . Η περιοχή υψηλής απορρόφησης των τριών υμενίων εκτείνεται από τα 350 nm έως τα 750 nm περίπου.



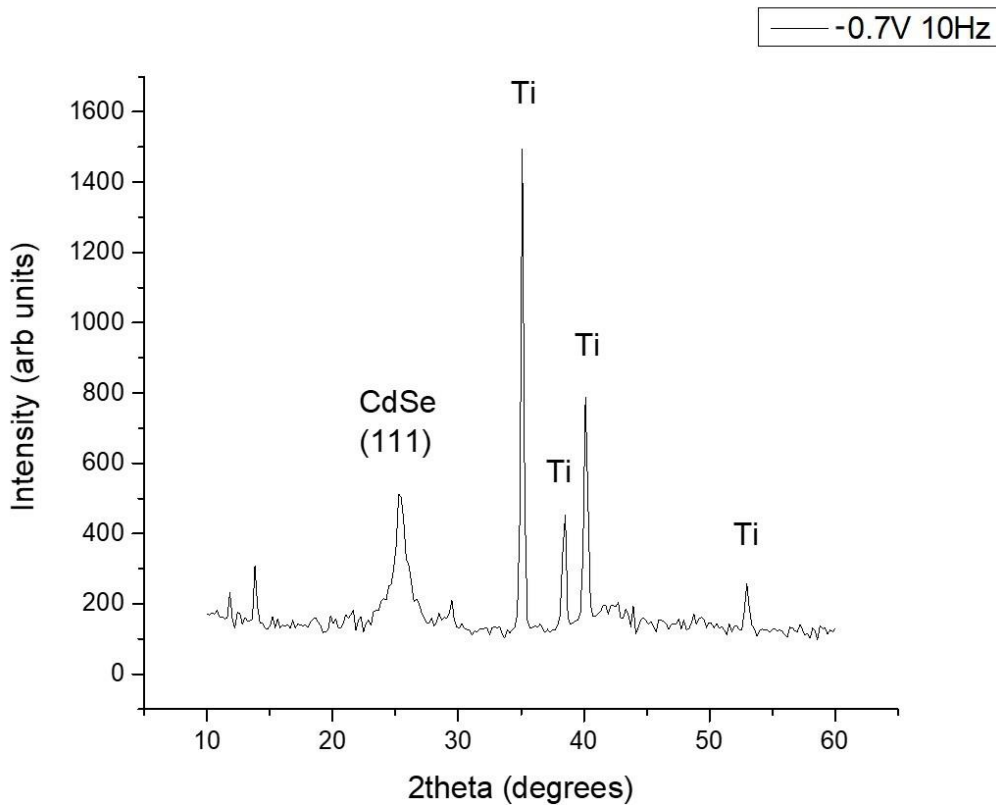
**Διάγραμμα 9.89:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.7 V$  και  $\nu = 0.1 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.92 παρουσιάζεται η εικόνα περίθλασης ακτίνων X για το ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.7 V$  και  $\nu = 0.1 Hz$ . Εδώ εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο CdSe. Η πρώτη κορυφή του CdSe βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.67^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του CdSe. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.73^\circ$  που αντιστοιχεί στη διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.77^\circ$  και αντιστοιχεί στη (311). Η σχετικά μικρή ένταση των κορυφών σε συνδυασμό με το μεγάλο εύρος που αυτές εμφανίζουν υποδεικνύει το μικρό μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων του ημιαγώγιμου υλικού. Επιπροσθέτως, παρατηρούνται τρεις κορυφές υψηλής σχετικά έντασης που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα τιτανίου και υποδεικνύουν πως το υμένιο δεν έχει αποτεθεί σε ικανοποιητικό πάχος. Τέλος, η εμφάνιση μίας κορυφής που αντιστοιχεί στο σεληνίο, υποδηλώνει την ύπαρξη του σε ελεύθερη μορφή στο δοκίμιο.



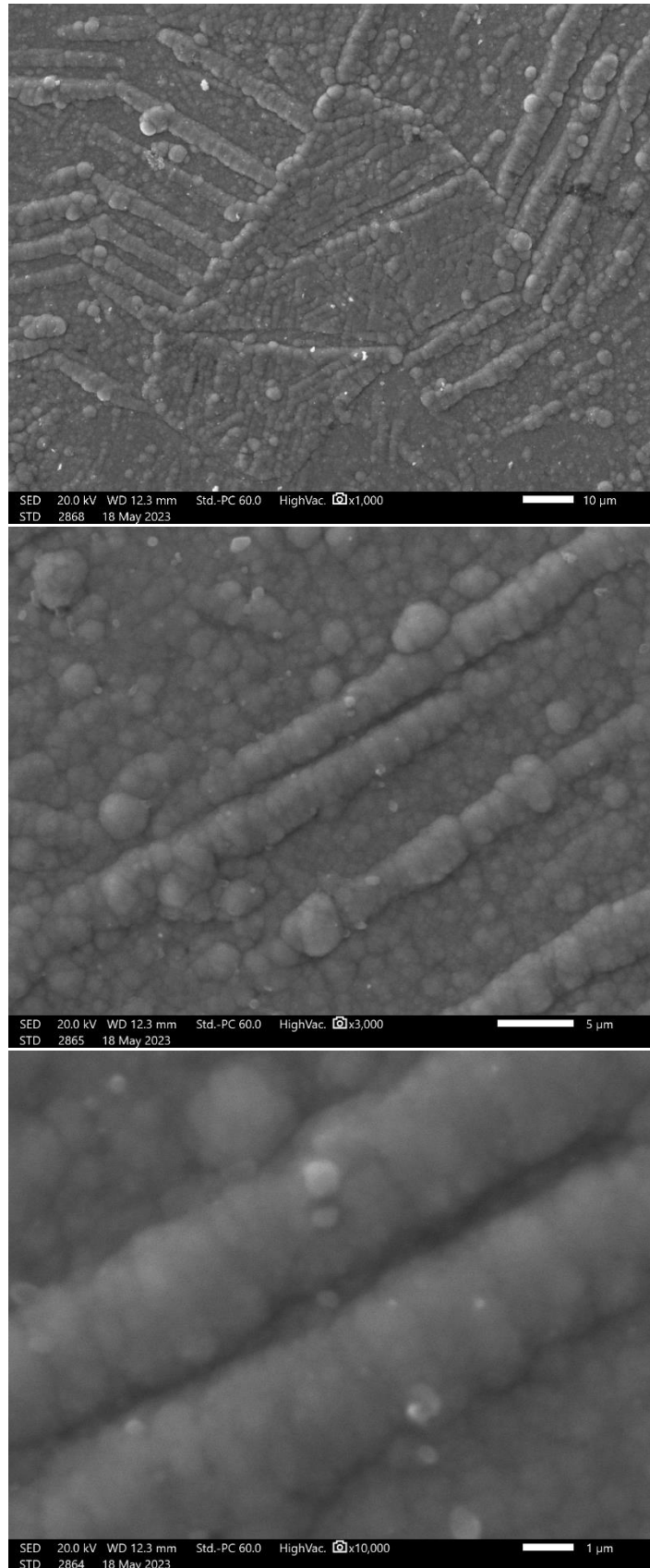
**Διάγραμμα 9.90:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/ NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.7 V$  και  $\nu = 1.0 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.93 δίνεται το γράφημα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.7 V$  και  $\nu = 1.0 Hz$ . Και εδώ εμφανίζονται τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο CdSe και δύο κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα τιτανίου. Η πρώτη κορυφή βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.67^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Επιπλέον, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές μικρότερης έντασης που οφείλονται σε περιθλάσεις από διευθύνσεις του κυβικού πλέγματος του CdSe. Η πρώτη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 42.13^\circ$  που αντιστοιχεί στη διεύθυνση (220), ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta = 49.77^\circ$  και αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (311). Θα ήταν σκόπιμο να αναφερθεί πως οι κορυφές του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X εμφανίζονται με μικρή ένταση και μεγάλο εύρος, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό με μικρό μέγεθος κόκκων. Η παρουσία έντονων κορυφών που αντιστοιχούν στο τιτάνιο υποδεικνύουν πως το υμένιο δεν έχει αποθεθεί σε ικανοποιητικό πάχος.



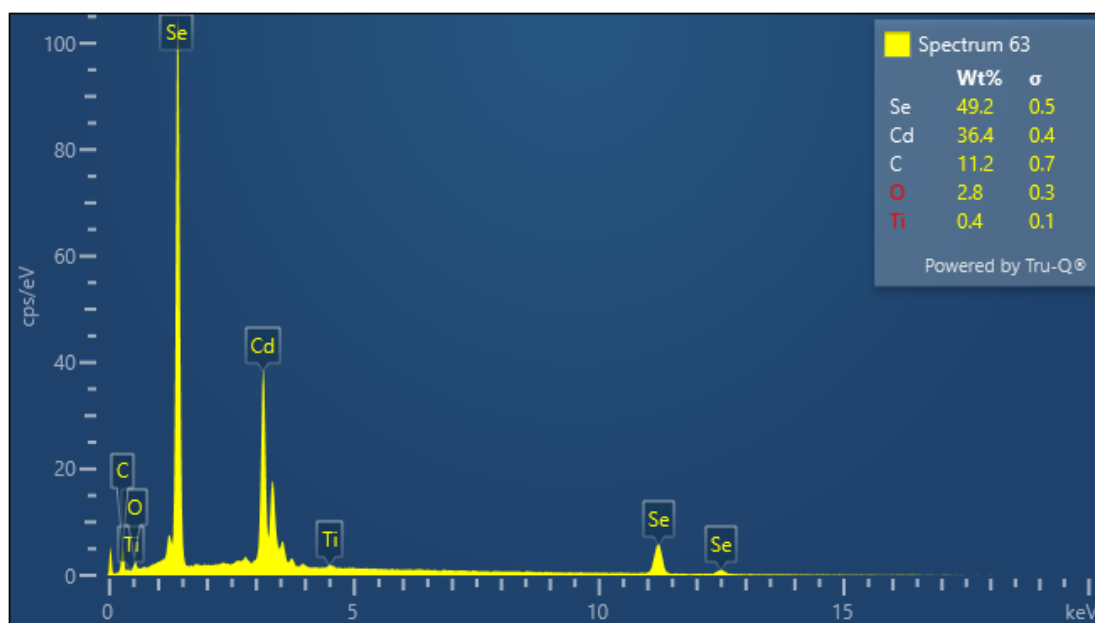
**Διάγραμμα 9.91:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό υμένιο *CdSe/ NCDs* που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.7 V$  και  $\nu = 10 Hz$ .

Στο Διάγραμμα 9.94 δίνεται το γράφημα περίθλασης ακτίνων X για το υβριδικό ημιαγώγιμο υμένιο που αποτέθηκε με την επιβολή παλμικής τάσης  $V_{on} = -0.7 V$  και  $\nu = 10 Hz$ . Εδώ εμφανίζονται τέσσερις ισχυρές κορυφές που αντιστοιχούν στο Ti και μία ασθενής κορυφή που αφορά στο CdSe. Η τελευταία βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 25.26^\circ$ , που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) του κυβικού πλέγματος (δομή σφαλερίτη) του CdSe. Η πολύ μεγάλη ένταση των κορυφών του τιτανίου υποδεικνύουν πως το υμένιο δεν έχει ικανοποιητικό πάχος.



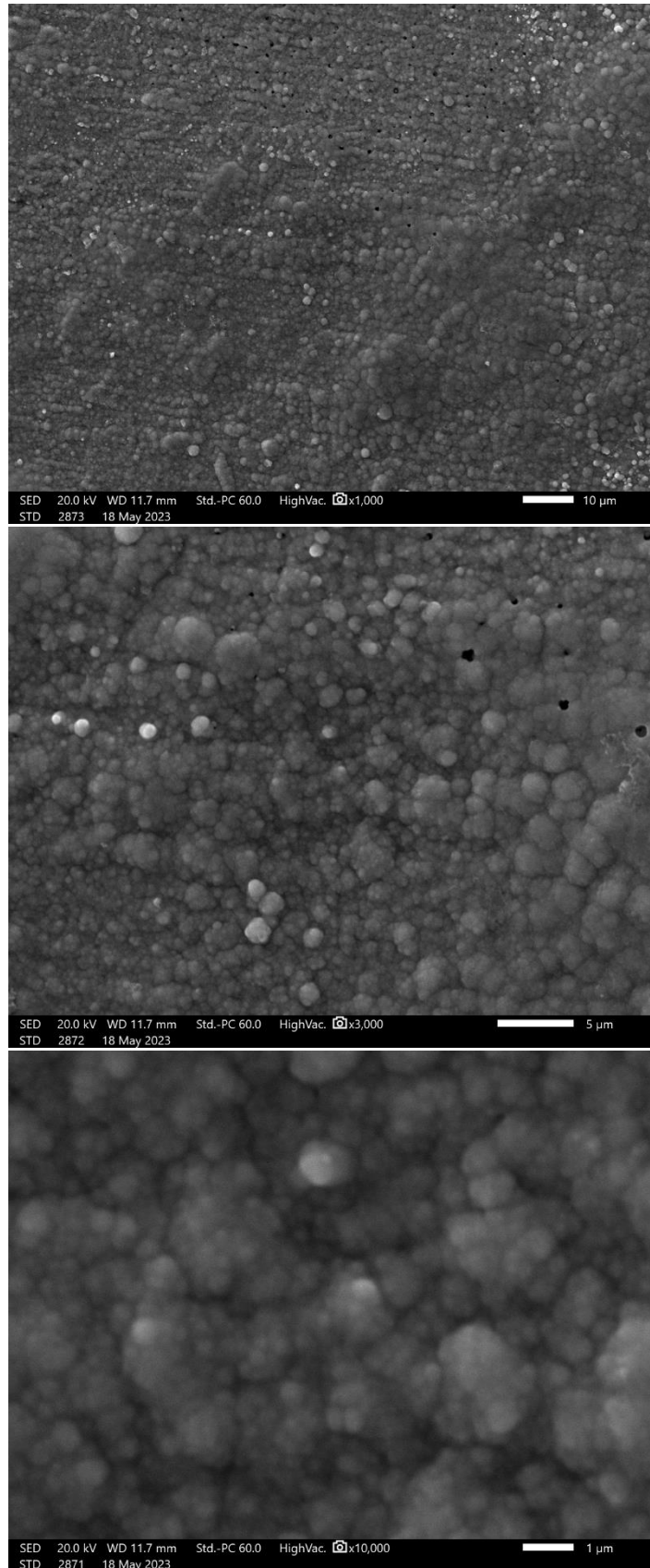
**Εικόνα 9.31:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.7 V$  με συχνότητα παλμού  $0.1 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.31 παρουσιάζεται η επιφανειακή μορφολογία του υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από το ηλεκτρολυτικό λουτρό με την προσθήκη 3.55 mL διαλύματος τελειών άνθρακα με παλμική τάση  $-0.7\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $0.1\text{ Hz}$ . Η δομή εμφανίζει μία ιδιαίτερη μορφολογία η οποία συνίσταται από την ανάπτυξη συσσωματωμάτων με τη μορφή *cauliflower* κατά μήκος συγκεκριμένων διευθύνσεων. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζονται περιοχές του υλικού που παρουσιάζουν ισχυρά προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια σκωληκοειδής εικόνα των αναπτυσσόμενων κόκκων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη μορφολογία παρατηρείται για πρώτη φορά τόσο έντονα.



**Διάγραμμα 9.92:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.7\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $10\text{ Hz}$ .

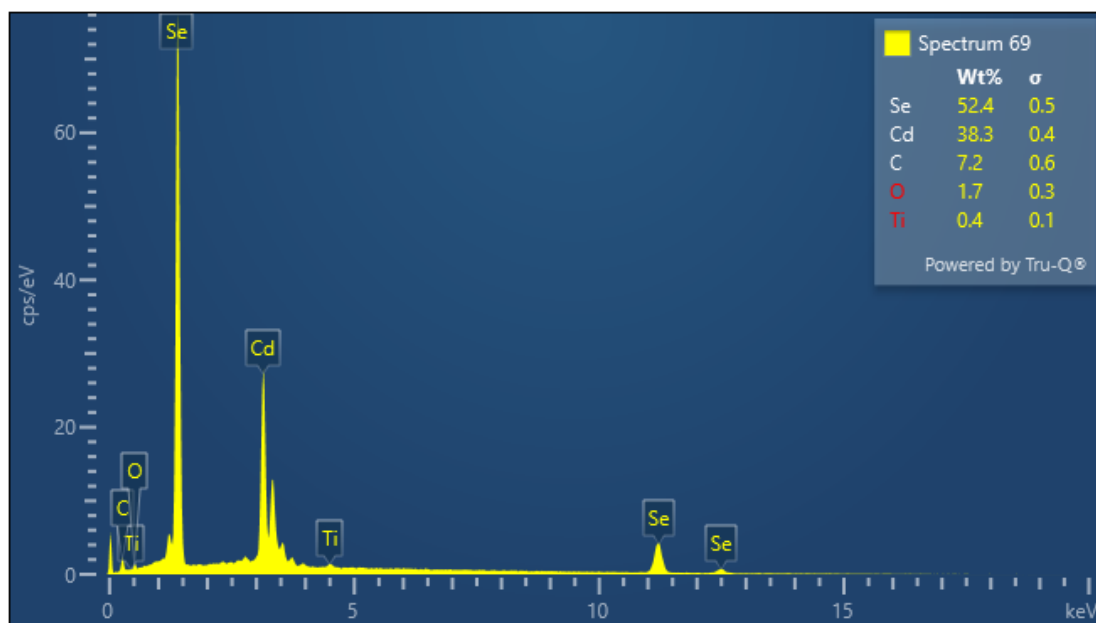
Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία πέντε στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες παλμικού καθεστώτος  $-0.7\text{ V}$  και  $0.1\text{ Hz}$ . Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο, η περιεκτικότητά *κ.β.* του οποίου είναι  $49.2\%$ , και κάδμιο, η περιεκτικότητά *κ.β.* του οποίου είναι  $36.4\%$ . Οι περιεκτικότητες του καδμίου και του σεληνίου υποδεικνύουν το σχηματισμό της δυαδικής ένωσης  $\text{CdSe}$  και την ύπαρξη ενός ποσοστού ελεύθερου σεληνίου. Επιπλέον ανιχνεύεται ιδιαίτερα υψηλό ποσοστό άνθρακα στην επιφάνεια, του οποίου η περιεκτικότητά *κ.β.* ανέρχεται στο  $11.2\%$ . Τέλος στην επιφάνεια του δείγματος ανιχνεύονται και αμελητέες ποσότητες άλλων στοιχείων όπως οξυγόνου και τιτανίου. Το πρώτο οφείλεται στην ύπαρξη εξωτερικών ακαθαρσιών στο λουτρό. Η παρουσία του τιτανίου στο φάσμα EDS επαληθεύει την υπόθεση που έγινε κατά την ανάλυση του διαγράμματος XRD, ότι το δοκίμιο χαρακτηρίζεται από πολύ μικρό πάχος.



**Εικόνα 9.32:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.7 V$  με συχνότητα παλμού  $1.0 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

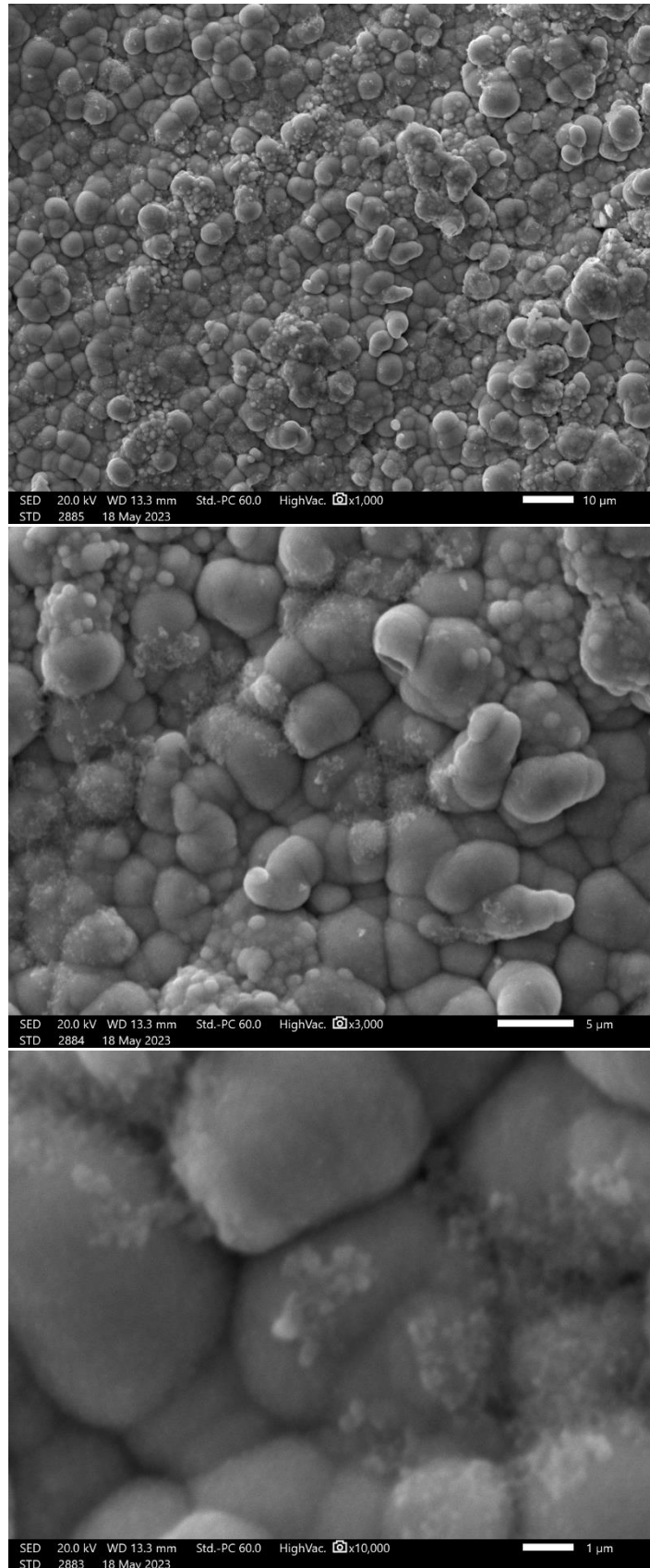


Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.32 παρουσιάζεται η επιφανειακή μορφολογία του υβριδικού ημιαγώγιμου υμενίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.7\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $1.0\text{ Hz}$ . Εδώ γίνεται εμφανές ότι η επιφάνεια αποτελείται από πολύ μικρά συσσωματώματα που εμφανίζουν δομή *cauliflower*. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι αυτά δεν φαίνεται να είναι ατάκτως ειρημμένα στην επιφάνεια αλλά αναπτύσσονται σε παράλληλες διευθύνσεις. Επιπλέον, η επιφάνεια εμφανίζει πορώδες στο οποίο μπορεί να οφείλεται η ισχυρή ένταση των κορυφών τιτανίου που παρατηρήθηκε στο διάγραμμα XRD του δοκιμίου.



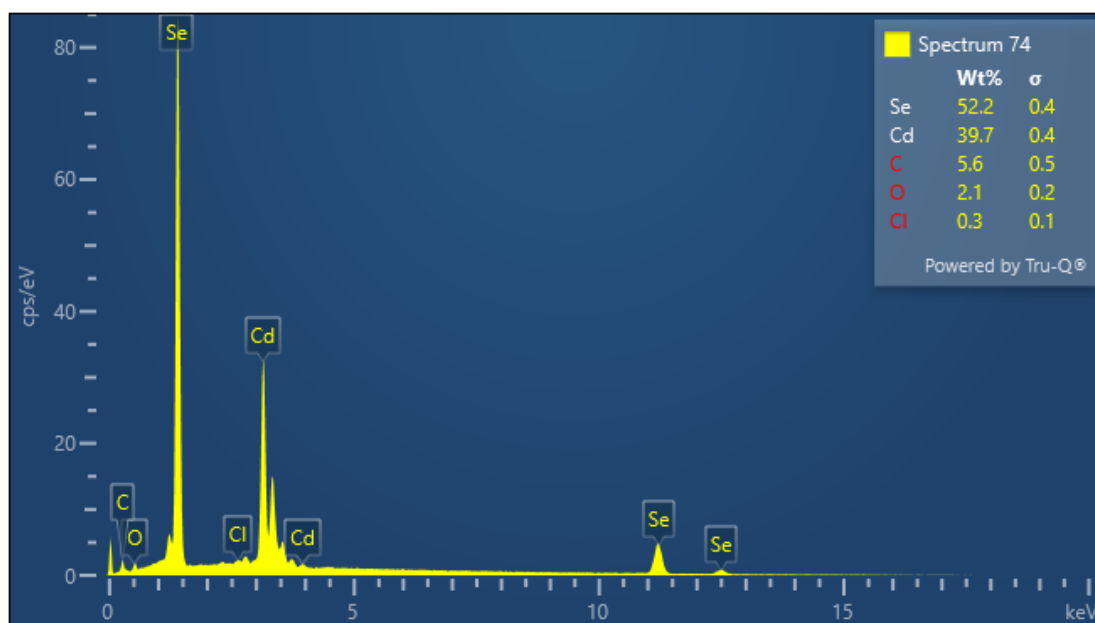
**Διάγραμμα 9.93:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιό μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρος περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.7\text{ V}$  και συχνότητα παλμού  $1.0\text{ Hz}$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία πέντε στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες PC:  $-0.7\text{ V}$  και  $1.0\text{ Hz}$ . Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο με περιεκτικότητα κ.β.  $52.4\%$ , και κάδμιο σε περιεκτικότητα κ.β.  $38.3\%$ . Η αναλογία κ.β. του καδμίου προς το σελήνιο είναι  $\approx 1:1.3$  γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη ενός μικρού ποσοστού ελεύθερου σεληνίου, κάτι που δεν ανιχνεύεται στο διάγραμμα XRD ή στις μικρογραφίες SEM του δείγματος. Η ποσοστιαία περιεκτικότητα κ.β. του άνθρακα ανέρχεται στο  $7.2\%$ . Ακόμη εντοπίζεται και ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό οξυγόνου το οποίο μπορεί να οφείλεται στα στοιχεία σύστασης του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Θα πρέπει να σημειωθεί πως αν και στο διάγραμμα XRD του δοκιμίου η παρουσία των κορυφών του υποστρώματος ήταν πολύ έντονη, κατά την ανάλυση EDS το τιτάνιο εμφανίζεται σε πολύ μικρό ποσοστό στο φάσμα ( $0.4\%$ ).



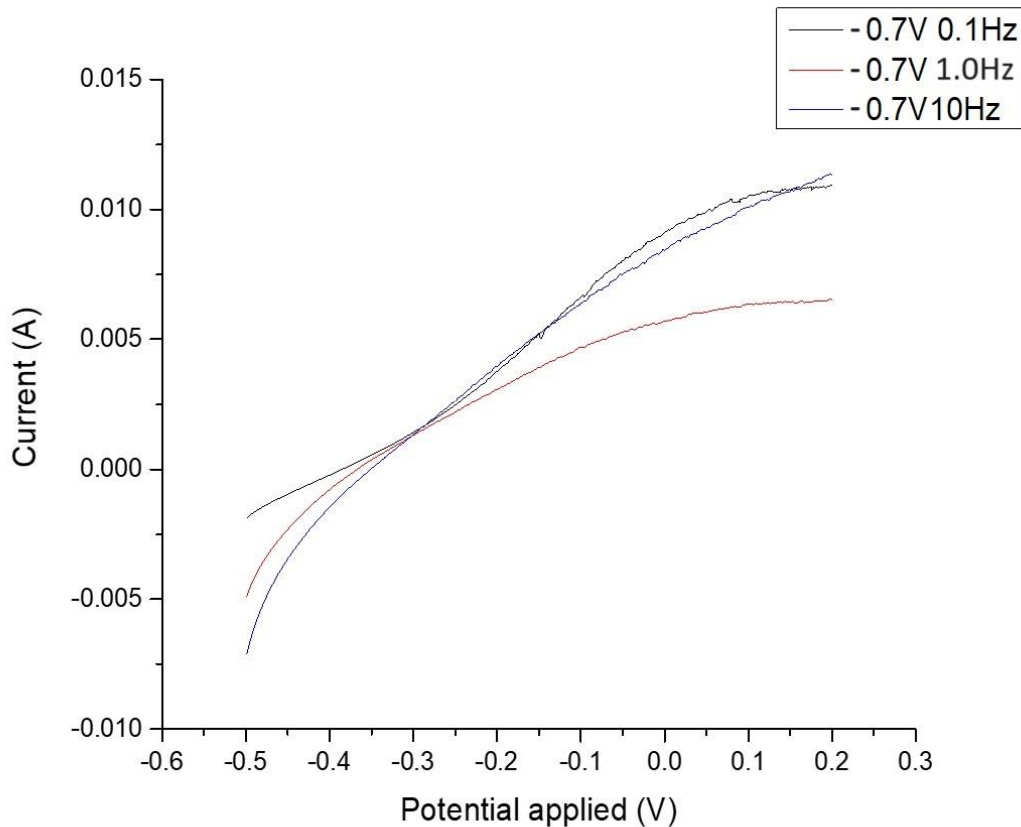
**Εικόνα 9.33:** Μικρογραφίες SEM επιφάνειας υβριδικού δοκιμίου που αποτέθηκε από παλμική τάση  $-0.7 V$  με συχνότητα παλμού  $10 Hz$  για μεγέθυνση  $\times 1000$  (επάνω),  $\times 3000$  (μεσαία) και  $\times 10000$  (κάτω).

Στις μικρογραφίες της Εικόνας 9.33 παρουσιάζεται η μορφολογία επιφάνειας του υβριδικού ημιαγώγιμου υμενίου που αποτέθηκε με παλμική τάση  $-0.7 V$  και  $\nu = 10 Hz$ . Η επιφάνεια συνίσταται από συσσωματώματα ακανόνιστης στρογγυλοποιημένης μορφής. Οι κόκκοι εμφανίζουν καλά καθορισμένα όρια και εκτείνονται σε μερικά  $\mu m$ . Σε εικόνες μεγαλύτερης μεγέθυνσης γίνεται εμφανής η ανάπτυξη συσσωματωμάτων διαφορετικού κόντραστ τα οποία ενδεχομένως να αποτελούνται από σελήνιο.



**Διάγραμμα 9.94:** Φάσμα EDS ακτίνων X. Στο επάνω δεξιά μέρος του φάσματος παρουσιάζεται και η κατά βάρους περιεκτικότητα Cd, Se και C στο δείγμα που αποτέθηκε από δυναμικό  $-0.7 V$  και συχνότητα παλμού  $10 Hz$ .

Από το φάσμα EDS προκύπτει η παρουσία πέντε στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες PC:  $-0.7V$  και  $10 Hz$ . Το δείγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από σελήνιο με περιεκτικότητα κ.β.  $52.2 \%$ , και κάδμιο σε περιεκτικότητα κ.β.  $39.7 \%$ . Η κ.β. αναλογία του καδμίου προς το σελήνιο υποδηλώνει την ύπαρξη ενός μικρού ποσοστού ελεύθερου σεληνίου, κάτι που δεν ανιχνεύεται στο διάγραμμα XRD αλλά έγινε εμφανές στις μικρογραφίες SEM του δείγματος. Η ποσοστιαία περιεκτικότητα κ.β. του άνθρακα ανέρχεται στο  $5.6\%$ . Επιπλέον ανιχνεύεται και σχεδόν αμελητέο ποσοστό άλλων στοιχείων τα οποία οφείλονται σε υπολείμματα ουσιών που παραμένουν στο υπόστρωμα μετά την προκατεργασία του και εισέρχονται εντός του λουτρού. Τέλος, παρά την εμφάνιση έντονων κορυφών τιτανίου στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, το υπόστρωμα δεν ανιχνεύθηκε στο φάσμα EDS ή στις μικρογραφίες SEM του δοκιμίου.



**Διάγραμμα 9.95:** Χαρακτηριστική I-V δειγμάτων που αποτέθηκαν υπό συνθήκες PC για τάση απόθεσης  $V_{on} = -0.7V$  και συχνότητες παλμού 0.1 Hz (μαύρη καμπύλη), 1.0 Hz (κόκκινη καμπύλη) & 10 Hz (μπλε καμπύλη) σε φωτοηλεκτρολυτικό κελί, υπό φωτισμό.

Στο Διάγραμμα 9.98 δίνεται η χαρακτηριστική I-V των υβριδικών ημιαγώγιμων υμενίων που αποτέθηκαν από το ηλεκτρολυτικό λουτρό με την προσθήκη 3.55 mL διαλύματος τελειών άνθρακα, υπό συνθήκες PC με τάση απόθεσης  $-0.7 V$ . Τα χαρακτηριστικά μεγέθη της φωτοβολταϊκής διάταξης, όπως αυτά προέκυψαν από τις μετρήσεις που λήφθηκαν για το στοιχείο υγρής επαφής, για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.8.

**Πίνακας 3.8:** Βασικά μεγέθη φωτοβολταϊκού στοιχείου για το λεπτά υβριδικά υμένια που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες PC και τάση απόθεσης  $-0.7 V$ .

	Παλμική τάση $-0.7 V$		
	0.1 Hz	1.0 Hz	10 Hz
$J_{sc}$ [mA]	9.14	5.70	8.44
$V_{oc}$ [V]	-0.38	-0.37	-0.35
$FF$	0.23	0.30	0.27
$\eta$ %	0.75	0.59	0.77

Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά οι συνθήκες και οι χρόνοι απόθεσης των δοκιμών, όπως και τα βασικά μεγέθη του φωτοβολταϊκού στοιχείου για κάθε δείγμα.

0 ml NCQDs solution										2.13 ml NCQDs solution					3.55 ml NCQDs solution				
Τάση απόθεσης	Συχνότητα	Χρόνος απόθεσης	$I_{sc}$ [mA]	$V_{oc}$ [V]	FF	$\eta\%$	Χρόνος απόθεσης	$I_{sc}$ [mA]	$V_{oc}$ [V]	FF	$\eta\%$	Χρόνος απόθεσης	$I_{sc}$ [mA]	$V_{oc}$ [V]	FF	$\eta\%$			
-0.5V	-	18 min	2.56	-0.28	0.25	0.17	45 min	2.56	-0.39	0.33	1.23	-	-	-	-	-			
	0.1 Hz	50 min	0.01	-0.30	0.44	0.49	60 min	0.01	-0.35	0.32	1.38	-	-	-	-	-			
	1 Hz	50 min	0.03	-0.31	0.44	0.49	60 min	0.03	-0.37	0.34	0.61	-	-	-	-	-			
	10 Hz	50 min	0.03	-0.30	0.38	0.42	60 min	0.03	-0.35	0.31	0.16	-	-	-	-	-			
-0.6V	-	17 min	4.36	-0.33	0.29	0.39	22 min	4.36	-0.32	0.25	0.10	20 min	19.86	-0.46	0.21	1.77			
	0.1 Hz	35 min	4.69	-0.26	0.24	0.28	75 min	4.69	-0.38	0.24	0.82	50 min	4.32	-0.41	0.29	0.47			
	1 Hz	35 min	5.36	-0.25	0.29	0.37	75 min	5.36	-0.35	0.28	0.60	50 min	7.14	-0.42	0.25	0.71			
	10 Hz	35 min	4.72	-0.24	0.26	0.27	75 min	4.72	-0.36	0.28	0.98	50 min	4.97	-0.40	0.27	0.51			
-0.7V	-	15 min	2.35	-0.30	0.22	0.15	12 min	2.35	-0.33	0.25	0.13	14 min	7.34	-0.43	0.24	0.71			
	0.1 Hz	40 min	4.68	-0.27	0.24	0.28	40 min	4.68	-0.37	0.27	0.47	45 min	9.14	-0.38	0.23	0.75			
	1 Hz	40 min	7.89	-0.23	0.30	0.53	40 min	7.89	-0.37	0.23	0.68	45 min	5.70	-0.37	0.30	0.59			
	10 Hz	40 min	2.56	-0.26	0.26	0.16	40 min	2.56	-0.38	0.22	1.13	45 min	8.44	-0.35	0.27	0.77			

## 10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, στο σύνολο τους, παρουσιάζουν ανοδικά φωτορεύματα, γεγονός που είναι χαρακτηριστικό των ημιαγωγών τύπου  $n$ . Από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων  $X$  βρέθηκε ότι το CdSe που αποτέθηκε ηλεκτρολυτικά κρυσταλλώνεται σε κυβική δομή. Η πλειοψηφία των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη διαλύματος (κβαντικών) τελειών άνθρακα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, παρουσιάζουν βελτιωμένη φωτοηλεκτρική συμπεριφορά σε σχέση με τα απλά υμένια CdSe.

Για τα απλά υμένια σεληνιούχου καδμίου που αποτέθηκαν ηλεκτρολυτικά, η μέγιστη φωτοβολταϊκή απόδοση αντιστοιχεί στο υμένιο που αποτέθηκε υπό συνθήκες PC με τάση απόθεσης  $V_{on} = -0.7 V$  και συχνότητα παλμού  $\nu = 1.0 Hz$ . Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων  $X$  έδειξε ότι στο δοκίμιο αυτό το CdSe κρυσταλλώθηκε στο κυβικό πλέγμα σε μικροκρυσταλλική δομή, με επικρατούντες προσανατολισμούς (111), (220) και (311). Αντίστοιχα το απλό δοκίμιο που παρουσίασε τη χειρότερη φωτοβολταϊκή απόδοση αποτέθηκε υπό την ίδια τάση με το προηγούμενο, αλλά υπό συχνότητα παλμού 10 Hz. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων είναι δενδριτική και δεν παρατηρήθηκε δομή τύπου *cauliflower* από τις μικρογραφίες SEM που λήφθηκαν. Επιπλέον, το δοκίμιο εμφάνισε περίσσεια στοιχειακού Cd, όπως φάνηκε στο φάσμα EDS.

Τα υβριδικά υμένια που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη 2.13 mL διαλύματος τελειών άνθρακα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό παρουσιάζουν στην πλειοψηφία τους βελτιωμένες φωτοβολταϊκές αποδόσεις από τα αντίστοιχα απλά λεπτά υμένια σεληνιούχου καδμίου. Εξαιρετική αποτελούν τα υβριδικά ημιαγωγία υμένια που αποτέθηκαν υπό συνθήκες DC και σταθερή τάση  $V = -0.6 V$  &  $-0.7 V$ , ενώ υπό συνθήκες PC, σε τάση  $V_{on} = -0.5 V$  με συχνότητα παλμού 10 Hz. Η υψηλότερη φωτοβολταϊκή απόδοση για αυτήν την ομάδα δοκιμίων ανέρχεται στο  $\eta = 1.38\%$  και παρουσιάζεται για το υβριδικό λεπτό υμένιο που αποτέθηκε υπό συνθήκες PC:  $V_{on} = -0.5 V$ ,  $\nu = 0.1 Hz$ . Επιπλέον, εξαιρετική φωτοβολταϊκή απόδοση εμφανίζουν και τα δοκίμια που αποτέθηκαν υπό συνθήκες DC και σταθερή τάση  $V = -0.5 V$  καθώς και υπό συνθήκες PC για τάσεις απόθεσης  $-0.6 V$  &  $-0.7 V$  και συχνότητα παλμού 10 Hz, οι αποδόσεις των οποίων είναι 1.23%, 0.98% και 1.13%, αντίστοιχα. Σε όλα τα παραπάνω δοκίμια, το CdSe κρυσταλλώνεται στο κυβικό πλέγμα του σφαλερίτη και το πάχος των ημιαγωγίων υμενίων είναι σχετικά λεπτό, όπως προέκυψε από τα διαγράμματα XRD.

Τέλος, τα υβριδικά λεπτά υμένια που αποτέθηκαν από το ηλεκτρολυτικό λουτρό με την προσθήκη σε αυτό 3.55 mL διαλύματος τελειών άνθρακα παρουσιάζουν στο σύνολο τους βελτιωμένες φωτοβολταϊκές επιδόσεις οι οποίες κυμαίνονται από  $\eta = 1.77\%$  έως  $\eta = 0.47\%$  σε σχέση με τα απλά λεπτά υμένια σεληνιούχου καδμίου. Η υψηλότερη φωτοβολταϊκή απόδοση παρατηρείται για το δοκίμιο που αποτέθηκε υπό συνθήκες DC και σταθερή τάση  $V = -0.6 V$  και λαμβάνει την τιμή  $\eta = 1.77\%$ . Αυτή αποτελεί και την υψηλότερη απόδοση σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα ημιαγωγία υβριδικά υμένια που αναπτύχθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας. Η αμέσως επόμενη ανέρχεται στο 0.77% και αντιστοιχεί στο δοκίμιο που αναπτύχθηκε υπό συνθήκες PC με τάση απόθεσης  $V_{on} = -0.7 V$  και συχνότητα παλμού 10 Hz.

Θα ήταν σκόπιμο σε αυτό το σημείο να αναφερθεί πως η παρασκευή υβριδικών ημιαγωγίων λεπτών υμενίων CdSe/NCDs αποτελεί πρωτότυπη έρευνα καθώς δεν απαντάται αντίστοιχη έρευνα στη διεθνή βιβλιογραφία έως σήμερα. Στη συνέχεια παρατίθενται ορισμένες παρατηρήσεις που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό των υβριδικών λεπτών υμενίων που

αποτέθηκαν ηλεκτρολυτικά, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και σχετίζονται με την επίδραση της ενσωμάτωσης τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο στο πλέγμα του σεληνιούχου καδμίου.

Πρώτη εξ αυτών αποτελεί η μετακίνηση της περιοχής απορρόφησης των λεπτών υμενίων σε μικρότερα μήκη κύματος (blue shift). Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται στην απορρόφηση που εμφανίζουν οι τελείες άνθρακα στην περιοχή του κοντινού υπεριώδους φάσματος.

Επιπρόσθετα, τα υβριδικά λεπτά υμένια που αποτέθηκαν χαρακτηρίζονται από μικρότερα πάχη από τα αντίστοιχα απλά λεπτά υμένια CdSe, παρασκευασμένα στις ίδιες συνθήκες, σύμφωνα με τα όσα παρατηρήθηκαν από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X. Στην πλειοψηφία των διαγραμμάτων XRD των υβριδικών υμενίων, παρατηρείται έντονα η παρουσία του υποστρώματος τιτανίου. Τα υβριδικά υμένια εμφανίζονται πιο λεπτόκοκκα από τα αντίστοιχα απλά υμένια CdSe που αποτίθενται στις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες, χωρίς την προσθήκη NCDs. Ο κορυφή που αντιστοιχεί στον προσανατολισμό (111) του κυβικού πλέγματος του CdSe εμφανίζεται με μικρότερη ένταση στα υβριδικά ημιαγώγιμα υμένια.

Τέλος, στα φάσματα EDS των δοκιμών που αποτέθηκαν με την προσθήκη διαλύματος NCDs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό παρατηρείται αύξηση της ποσοστιαίας περιεκτικότητας κ.β. του σεληνίου, χωρίς να ανιχνεύεται πάντα η ύπαρξη του σε ελεύθερη στοιχειακή μορφή από τα διαγράμματα XRD και τις μικρογραφίες SEM των αντίστοιχων δοκιμών.

## ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Απαιτείται περαιτέρω έρευνα της επίδρασης των τελειών άνθρακα εμπλουτισμένες με άζωτο στις ιδιότητες των ημιαγώγιμων υμενίων CdSe που αποτίθεται ηλεκτρολυτικά. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την απόθεση υβριδικών λεπτών υμενίων σε διαφορετικές ηλεκτρολυτικές συνθήκες. Αναλυτικότερα θα μπορούσαν να αποτεθούν υμένια σε δυναμικά ενδιάμεσα των  $-0.5\text{ V}$ ,  $-0.6\text{ V}$  και  $-0.7\text{ V}$ , να μεταβληθεί ο κύκλος εργασίας σε τιμές μεγαλύτερες ή μικρότερες του 70% και να γίνει έρευνα για την απόθεση σε συχνότητες παλμού μεγαλύτερες των 10 Hz.

Επιπλέον, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη υβριδικών ημιαγώγιμων υμενίων CdSe/NCDs με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων διαλύματος τελειών άνθρακα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, ώστε να βρεθεί η βέλτιστη τιμή. Τέλος, θα είχε ενδιαφέρον να μελετηθεί η συναπόθεση των υβριδικών υμενίων με την προσθήκη κατάλληλων προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση των ημιαγώγιμων ιδιοτήτων τους.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

- (1) Streetman, B. G.; Banerjee, S. K. *Solid State Electronic Devices*, 7. ed., global ed.; Always learning; Pearson: Boston Munich, 2016.
- (2) Rivetti, A. *CMOS: Front-End Electronics for Radiation Sensors*; Devices, circuits, and systems; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2015.
- (3) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. Solar Cell Efficiency Tables (Version 48): Solar Cell Efficiency Tables (Version 48). *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2016**, *24* (7), 905–913. <https://doi.org/10.1002/pip.2788>.
- (4) Würfel, P. *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*, 1st ed.; Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/9783527618545>.
- (5) Liu, Q.; Zhang, H.; Jiang, H.; Yang, P.; Luo, L.; Niu, Q.; You, T. Photoactivities Regulating of Inorganic Semiconductors and Their Applications in Photoelectrochemical Sensors for Antibiotics Analysis: A Systematic Review. *Biosensors and Bioelectronics* **2022**, *216*, 114634. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114634>.
- (6) Jiang, D.; Zhang, Y.; Du, X.; Tan, Y.; Chen, W.; Yang, M. Wavelength-Regulated Switchable Photoelectrochemical System for Concurrent Detection of Dual Antibiotics. *Biosensors and Bioelectronics* **2022**, *202*, 113999. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.113999>.
- (7) Navet, N.; Simonot-Lion, F. *Automotive Embedded Systems Handbook*; CRC Press: Boca Raton, 2009.
- (8) Callister, W. D.; Rethwisch, D. G. *Materials Science and Engineering*, 9. ed., SI version.; Wiley: Hoboken, NJ, 2015.
- (9) Sze, S. M.; Ng, K. K. *Physics of Semiconductor Devices*, 1st ed.; Wiley, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470068329>.
- (10) Ibach, H.; Lüth, H. *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, 4th extensively updated and enlarged ed.; Advanced texts in physics; Springer: Berlin ; New York, 2009.
- (11) Βαρώτσος, Π. Α.; Αλεξόπουλος, Κ. Δ. *Φυσική Στερεάς Κατάστασης*; Σαββάλα: Αθήνα, 1995.
- (12) Καγκαράκης, Κ. *Ημιαγωγοί, Πρώτη.*; Συμμετρία: Αθήνα, 1995.
- (13) Mandl, F. *Statistical Physics*, 2nd ed.; The Manchester physics series; Wiley: Chichester [West Sussex] ; New York, 1988.
- (14) Βατάλης, Α. Σ. *Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*, 2η.; Ζήτη: Θεσσαλονίκη, 2009.
- (15) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2005.
- (16) Καρύμπακας, Κ. Α. *ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΚΥΚΛΩΜΑΤΑ: ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ*; Σύγχρονη Παιδεία: Θεσσαλονίκη, 2014.
- (17) Αργυρούσης, Χ. Σημειώσεις μαθήματος Δομή και Ιδιότητες Ημιαγωγών, 2022.
- (18) Δέρβος, Κ. Θ. *Εισαγωγή στα ημιαγώγιμα υλικά και φωτοβολταϊκές διατάξεις*, 1η.; Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο: Αθήνα, 2006.
- (19) Malvino, A. P. *Electronic Principles*, Internat. 5Rev. ed.; McGraw, 1993.
- (20) Κόλλια, Κ. Σημειώσεις μαθήματος Δομή και Ιδιότητες Ημιαγωγών, 2022.



- (21) *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices*; Ludwig, F., Ed.; Noyes Publications: Park Ridge, N.J., U.S.A, 1992.
- (22) Schmickler, W.; Santos, E. *Interfacial Electrochemistry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-04937-8>.
- (23) Gellings, P. J.; Bouwmeester, H. J. M. *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*; CRC press: Boca Raton (Fla.), 1997.
- (24) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; White, H. S. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Third edition.; Wiley: Hoboken, NJ, 2022.
- (25) Memming, R. *Semiconductor Electrochemistry*, 1st ed.; Wiley, 2000. <https://doi.org/10.1002/9783527613069>.
- (26) Klingshirn, C. F. *Semiconductor Optics*; Graduate Texts in Physics; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-28362-8>.
- (27) Fox, M. *Optical Properties of Solids*, 2 ed., (with corr.); Oxford master series in physics Condensed matter physics; Oxford Univ. Press: Oxford, 2012.
- (28) Wooten, F.; Stern, F. *Optical Properties of Solids. Physics Today* **1973**, *26* (6), 60–61. <https://doi.org/10.1063/1.3128099>.
- (29) Kois, J.; Bereznev, S.; Gurevits, J.; Volobujeva, O. Electrochemically Synthesised CdSe Nanofibers and Pearl-Chain Nanostructures for Photovoltaic Applications. *Materials Letters* **2013**, *95*, 110–113. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.11.122>.
- (30) Bang, J. H.; Kamat, P. V. CdSe Quantum Dot–Fullerene Hybrid Nanocomposite for Solar Energy Conversion: Electron Transfer and Photoelectrochemistry. *ACS Nano* **2011**, *5* (12), 9421–9427. <https://doi.org/10.1021/nn204350w>.
- (31) Marandi, M.; Nazari, M. Application of TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres and ZnS/SiO<sub>2</sub> Double-Passivating Layers in the Photoanode of the CdS/CdSe QDs Sensitized Solar Cells for the Efficiency Enhancement. *Solar Energy* **2021**, *216*, 48–60. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.11.057>.
- (32) Green, M. A. *Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications*; Prentice-Hall series in solid state physical electronics 4201 Literaturangaben; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1982.
- (33) Liu, G.; You, S.; Ma, M.; Huang, H.; Ren, N. Removal of Nitrate by Photocatalytic Denitrification Using Nonlinear Optical Material. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (20), 11218–11225. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03455>.
- (34) Zhang, Y.; Zhao, Y.; Xu, Z.; Su, H.; Bian, X.; Zhang, S.; Dong, X.; Zeng, L.; Zeng, T.; Feng, M.; Li, L.; Sharma, V. K. Carbon Quantum Dots Implanted CdS Nanosheets: Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Reduction of Cr(VI) under Saline Conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *262*, 118306. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118306>.
- (35) Fernando, K. A. S.; Sahu, S.; Liu, Y.; Lewis, W. K.; Gulians, E. A.; Jafariyan, A.; Wang, P.; Bunker, C. E.; Sun, Y.-P. Carbon Quantum Dots and Applications in Photocatalytic Energy Conversion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (16), 8363–8376. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00448>.
- (36) Dong, Y.; Han, Q.; Hu, Q.; Xu, C.; Dong, C.; Peng, Y.; Ding, Y.; Lan, Y. Carbon Quantum Dots Enriching Molecular Nickel Polyoxometalate over CdS Semiconductor for Photocatalytic Water Splitting. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *293*, 120214. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120214>.

- (37) Xu, Z.; Wang, Y.; Zhuang, J.; Li, Y.; Jia, L. High Temperature Hydrothermal Etching of G-C3N4 for Synthesis of N Doped Carbon Quantum Dots-Supported CdS Photocatalyst to Enhance Visible Light Driven Hydrogen Generation. *Molecular Catalysis* **2022**, *517*, 111900. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111900>.
- (38) Wei, P.; Chen, Y.; Zhou, T.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Wang, H.; Yu, H.; Jia, J.; Zhang, K.; Peng, C. Manipulation of Charge-Transfer Kinetics via  $Ti_3C_2Tx$  ( $T = -O$ ) Quantum Dot and N-Doped Carbon Dot Co-loading on CdS for Photocatalytic Hydrogen Production. *ACS Catal.* **2023**, *13* (1), 587–600. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04632>.
- (39) Meng, Z.-D.; Zhu, L.; Oh, W.-C. Preparation and High Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity of CdSe and CdSe-C60 Nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2012**, *18* (6), 2004–2009. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.05.019>.
- (40) Zhang, Z.; Zheng, T.; Li, X.; Xu, J.; Zeng, H. Progress of Carbon Quantum Dots in Photocatalysis Applications. *Part. Part. Syst. Charact.* **2016**, *33* (8), 457–472. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201500243>.
- (41) Βάρβογλης, Χ.; Σειραδάκης, Ι. Χ. *Εισαγωγή στη σύγχρονη Αστρονομία*, 3η.; Εκδόσεις Γαρταγάνη: Θεσσαλονίκη, 1994.
- (42) Ζερεφός, Χ. Σ. *Εισαγωγικά Μαθήματα στη Φυσική της Ατμόσφαιρας*; Εκδόσεις Παπασωτηρίου: Αθήνα, 2009.
- (43) Καγκαράκης, Κ. *Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία*; Συμμετρία: Αθήνα, 1992.
- (44) Hecht, E. *Optics*, 5 ed.; Pearson Education, Inc: Boston, 2017.
- (45) Young, H. D.; Freedman, R. A. *University Physics Volume 1 (Chapters 1-20), in SI Units*, 15th ed.; Pearson Education Canada: Harlow, United Kingdom, 2019.
- (46) Tiwari, G. N.; Dubey, S.; Hunt, J. C. R. *Fundamentals of Photovoltaic Modules and Their Applications*; RSC Energy series; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009.
- (47) Ojo, A. A.; Cranton, W. M.; Dharmadasa, I. M. Introduction to Photovoltaics. In *Next Generation Multilayer Graded Bandgap Solar Cells*; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp 1–15. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-96667-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-96667-0_1).
- (48) *Semiconductor Electrodes*; Finklea, H. O., Ed.; Studies in physical and theoretical chemistry; Elsevier: Amsterdam ; New York, 1988.
- (49) *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*; Licht, S., Ed.; Encyclopedia of electrochemistry; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- (50) Alkire, R. C. *Photoelectrochemical Materials and Energy Conversion Processes*; Advances in Electrochemical Sciences and Engineering; Wiley-VCH: Weinheim, 2010.
- (51) Milchev, A. *Electrocrystallization Fundamentals of Nucleation and Growth*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2005.
- (52) Κουτσιουμάρη, Α. Παρασκευή λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου με ηλεκτραπόθεση από παλμικά ρεύματα και μελέτη ημιαγωγικών ιδιοτήτων τους. Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2006.
- (53) Lade, S. J.; Lokhande, C. D. Electrodeposition of CdS from Non-Aqueous Bath. *Materials Chemistry and Physics* **1997**, *49* (2), 160–163. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)01881-6](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)01881-6).

- (54) Illeperuma, O. A.; Vithana, C.; Premaratne, K.; Akuranthilaka, S. N.; McGregor, S. M.; Dharmadasa, I. M. [No Title Found]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **1998**, *9* (5), 367–372. <https://doi.org/10.1023/A:1008988227005>.
- (55) Abu-Yaron, A.; Lévy-Clément, C.; Katty, A.; Bastide, S.; Tenne, R. Influence of the Electrochemical Deposition Parameters on the Microstructure of MoS<sub>2</sub> Thin Films. *Thin Solid Films* **2000**, *361–362*, 223–228. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00838-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00838-X).
- (56) Conway, B. E.; Bockris, J. O.; White, R. E. *Modern Aspects of Electrochemistry. No. 19*; Springer US: Boston, MA, 1989.
- (57) Μπουρουσιάν, Μ. Σ. Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Ημιαγωγών Καδμίου Σεληνίου Τελλουρίου. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1998.
- (58) Περγιάσης, Γ. Ηλεκτρολυτική Παρασκευή CdSe από λουτρά Αιθυλενογλυκόλης και Υδατικά Λουτρά. Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2001.
- (59) Τζεβελέκος, Π. Ηλεκτρολυτική Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Σεληνιούχου Καδμίου CdSe με Εφαρμογή Παλμικού Ρεύματος. Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2005.
- (60) Λιούτας, Χ. Β.; Φράγκης, Ν. *Σφάλματα Δομής & Τεχνικές Μικροσκοπίας*; Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής: Θεσσαλονίκη, 2009.
- (61) Rashwan, S. M.; Abd El-Wahab, S. M.; Mohamed, M. M. Electrodeposition and Characterization of CdSe Semiconductor Thin Films. *J Mater Sci: Mater Electron* **2007**, *18* (6), 575–585. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9141-8>.
- (62) Skyllas Kazacos, M.; Miller, B. Electrodeposition of CdSe Films from Selenosulfite Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127* (11), 2378–2381. <https://doi.org/10.1149/1.2129431>.
- (63) Shenouda, A. Y.; El Sayed, E. S. M. Electrodeposition, Characterization and Photo Electrochemical Properties of CdSe and CdTe. *Ain Shams Engineering Journal* **2015**, *6* (1), 341–346. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2014.07.010>.
- (64) Mitzithra, C.; Hamilakis, S.; Kollia, C.; Loizos, Z. CdSe Semiconducting Layers Produced by Pulse Electrolysis. *Semiconductors* **2012**, *46* (5), 615–618. <https://doi.org/10.1134/S1063782612050168>.
- (65) Hamilakis, S.; Balgis, D.; Milonakou-Koufoudaki, K.; Mitzithra, C.; Kollia, C.; Loizos, Z. Electrodeposition of CdSe Photoabsorber Thin Films in the Presence of Selected Organic Additives. *Materials Letters* **2015**, *145*, 11–14. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.052>.
- (66) Hamilakis, S.; Gallias, N.; Mitzithra, C.; Kordatos, K.; Kollia, C.; Loizos, Z. Hexagonal Electrodeposited CdSe in New Multi-Layer Hybrid Organic–Inorganic Semiconductive Systems with Remarkable High Photoconductivity. *Materials Letters* **2015**, *143*, 63–66. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.031>.
- (67) Cocivera, M.; Darkowski, A.; Love, B. Thin Film CdSe Electrodeposited from Selenosulfite Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131* (11), 2514–2517. <https://doi.org/10.1149/1.2115350>.
- (68) Gopakumar, N.; Anjana, P. S.; Vidyadharan Pillai, P. K. Chemical Bath Deposition and Characterization of CdSe Thin Films for Optoelectronic Applications. *J Mater Sci* **2010**, *45* (24), 6653–6656. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4756-1>.
- (69) Bouroushian, M.; Loizos, Z.; Spyrellis, N.; Maurin, G. Hexagonal Cadmium Chalcogenide Thin Films Prepared by Electrodeposition from Near-Boiling Aqueous Solutions. *Applied*

- Surface Science* **1997**, *115* (2), 103–110. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)80191-2](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)80191-2).
- (70) Bouroushian, M.; Loizos, Z.; Spyrellis, N.; Maurin, G. Influence of Heat Treatment on Structure and Properties of Electrodeposited CdSe of Cd(Te, Se) Semiconducting Coatings. *Thin Solid Films* **1993**, *229* (1), 101–106. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90415-L](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90415-L).
- (71) 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. *Electrochemistry Communications* **2000**, *2* (4), 281–285. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00017-5).
- (72) Bouroushian, M.; Charoud-Got, J.; Loizos, Z.; Spyrellis, N.; Maurin, G. Structure and Properties of CdSe and Cd<sub>Se</sub>Te<sub>1-x</sub> Electrolytic Deposits on Ni and Ti Cathodes: Influence of the Acidic Bath pH. *Thin Solid Films* **2001**, *381* (1), 39–47. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01687-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01687-4).
- (73) Bouroushian, M.; Kollia, C.; Loizos, Z.; Spyrellis, N.; Maurin, G. Substrate Effect on the Structure and Properties of Electrodeposited CdSe and Cd(Se, Te) Coatings. *Applied Surface Science* **1996**, *102*, 112–119. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00032-3](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00032-3).
- (74) Dale, P. J.; Samantilleke, A. P.; Shivagan, D. D.; Peter, L. M. Synthesis of Cadmium and Zinc Semiconductor Compounds from an Ionic Liquid Containing Choline Chloride and Urea. *Thin Solid Films* **2007**, *515* (15), 5751–5754. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.072>.
- (75) Gudage, Y. G.; Deshpande, N. G.; Sagade, A. A.; Sharma, R. P.; Pawar, S. M.; Bhosale, C. H. Photoelectrochemical (PEC) Studies on CdSe Thin Films Electrodeposited from Non-Aqueous Bath on Different Substrates. *Bull Mater Sci* **2007**, *30* (4), 321–327. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0053-2>.
- (76) Chowdhury, R.; Islam, M.; Sabeth, F.; Mustafa, G.; Farhad, S.; Saha, D.; Chowdhury, F.; Hussain, S.; Islam, A. Characterization of Electrodeposited Cadmium Selenide Thin Films. *Dhaka Univ. J. Sci.* **2012**, *60* (1), 137–140. <https://doi.org/10.3329/dujs.v60i1.10352>.
- (77) Paunovic, M.; Schlesinger, M. *Modern Electroplating*; The ECS series of texts and monographs.
- (78) Kanani, N. *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*; Elsevier: Burlington, 2005.
- (79) Djokić, S. S.; Djokic, S. S. *Electrodeposition: Theory and Practice*; Modern aspects of electrochemistry; Springer: New York London, 2010.
- (80) Παρρού, Σ.; Psarrou, S. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας, 2000. <https://doi.org/10.12681/eadd/9731>.
- (81) Chandrasekar, M. S.; Pushpavanam, M. Pulse and Pulse Reverse Plating—Conceptual, Advantages and Applications. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (8), 3313–3322. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.054>.
- (82) Larson, C.; Farr\*, J. P. G. Current Research and Potential Applications for Pulsed Current Electrodeposition – a Review. *Transactions of the IMF* **2012**, *90* (1), 20–29. <https://doi.org/10.1179/174591912X13238641755178>.
- (83) Shen, C. M.; Zhang, X. G.; Li, H. L. Influence of Different Deposition Potentials on Morphology and Structure of CdSe Films. *Applied Surface Science* **2005**, *240* (1–4), 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.298>.

- (84) Δαρδαβίλα, Μ.-Μ.; Dardavila, Μ.-Μ. Εφαρμογή παλμικού ρεύματος στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση μικροσωματιδίων ZrO<sub>2</sub> σε μήτρα Ni υπό συνθήκες ισχυρής ανάδευσης: μελέτη μικροδομής και ιδιοτήτων των επικαλύψεων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2019. <https://doi.org/10.12681/eadd/45168>.
- (85) Γύφτου, Π.; Gyftou, P. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου με νανοσωματίδια ανθρακοκυριτίου, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας, 2002. <https://doi.org/10.12681/eadd/16819>.
- (86) Μιτζήθρα, Χ. Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων Χαλκογενών Του Καδμίου Με Εφαρμογή Παλμικών Ρευμάτων. Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2010.
- (87) Ibl, N.; Puipe, J. Cl.; Angerer, H. Electrocrystallization in Pulse Electrolysis. *Surface Technology* **1978**, *6* (4), 287–300. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(78\)90044-4](https://doi.org/10.1016/0376-4583(78)90044-4).
- (88) Ibl, N. Some Theoretical Aspects of Pulse Electrolysis. *Surface Technology* **1980**, *10* (2), 81–104. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(80\)90056-4](https://doi.org/10.1016/0376-4583(80)90056-4).
- (89) Ibl, N.; Landolt, D. On the Mechanism of Anodic Chlorate Formation in Dilute NaCl Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115* (7), 713. <https://doi.org/10.1149/1.2411407>.
- (90) Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W. A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 12736–12737. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>.
- (91) Li, H.; He, X.; Kang, Z.; Huang, H.; Liu, Y.; Liu, J.; Lian, S.; Tsang, C. H. A.; Yang, X.; Lee, S.-T. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (26), 4430–4434. <https://doi.org/10.1002/anie.200906154>.
- (92) Bao, L.; Zhang, Z.-L.; Tian, Z.-Q.; Zhang, L.; Liu, C.; Lin, Y.; Qi, B.; Pang, D.-W. Electrochemical Tuning of Luminescent Carbon Nanodots: From Preparation to Luminescence Mechanism. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (48), 5801–5806. <https://doi.org/10.1002/adma.201102866>.
- (93) Li, M.; Hu, C.; Yu, C.; Wang, S.; Zhang, P.; Qiu, J. Organic Amine-Grafted Carbon Quantum Dots with Tailored Surface and Enhanced Photoluminescence Properties. *Carbon* **2015**, *91*, 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.083>.
- (94) Li, H.; He, X.; Liu, Y.; Huang, H.; Lian, S.; Lee, S.-T.; Kang, Z. One-Step Ultrasonic Synthesis of Water-Soluble Carbon Nanoparticles with Excellent Photoluminescent Properties. *Carbon* **2011**, *49* (2), 605–609. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.004>.
- (95) Liu, W.; Li, Y.; Liu, F.; Jiang, W.; Zhang, D.; Liang, J. Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Diclofenac by Carbon Quantum Dots Modified Porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Mechanisms, Degradation Pathway and DFT Calculation. *Water Research* **2019**, *151*, 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.084>.
- (96) Schneider, E. M.; Bärtsch, A.; Stark, W. J.; Grass, R. N. Safe One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Quantum Dots from Lemon Juice for a Hands-On Experience of Nanotechnology. *J. Chem. Educ.* **2019**, *96* (3), 540–545. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00114>.
- (97) Lai, X.; Liu, C.; He, H.; Li, J.; Wang, L.; Long, Q.; Zhang, P.; Huang, Y. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped Fluorescent Carbon Quantum Dots from Citric Acid and Urea. *Ferroelectrics* **2020**, *566* (1), 116–123. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1762435>.

- (98) Vercelli, B.; Donnini, R.; Ghezzi, F.; Sansonetti, A.; Giovanella, U.; La Ferla, B. Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots Obtained Hydrothermally from Citric Acid and Urea: The Role of the Specific Nitrogen Centers in Their Electrochemical and Optical Responses. *Electrochimica Acta* **2021**, *387*, 138557. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138557>.
- (99) Segkos, A.; Sakellis, I.; Boukos, N.; Drivas, C.; Kennou, S.; Kordatos, K.; Tsamis, C. Patterned Carbon Dot-Based Thin Films for Solid-State Devices. *Nanoscale* **2020**, *12* (18), 10254–10264. <https://doi.org/10.1039/C9NR08904G>.
- (100) Qin, J.; Zhang, L.; Yang, R. Solid Pyrolysis Synthesis of Excitation-Independent Emission Carbon Dots and Its Application to Isoniazid Detection. *J Nanopart Res* **2019**, *21* (3), 59. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4503-8>.
- (101) Kumar, D.; Singh, K.; Verma, V.; Bhatti, H. S. Synthesis and Characterization of Carbon Quantum Dots from Orange Juice. *J bionosci* **2014**, *8* (4), 274–279. <https://doi.org/10.1166/jbns.2014.1236>.
- (102) De, B.; Karak, N. A Green and Facile Approach for the Synthesis of Water Soluble Fluorescent Carbon Dots from Banana Juice. *RSC Adv.* **2013**, *3* (22), 8286. <https://doi.org/10.1039/c3ra00088e>.
- (103) Mehta, V. N.; Jha, S.; Basu, H.; Singhal, R. K.; Kailasa, S. K. One-Step Hydrothermal Approach to Fabricate Carbon Dots from Apple Juice for Imaging of Mycobacterium and Fungal Cells. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *213*, 434–443. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.104>.
- (104) Xu, Y.; Tang, C.-J.; Huang, H.; Sun, C.-Q.; Zhang, Y.-K.; Ye, Q.-F.; Wang, A.-J. Green Synthesis of Fluorescent Carbon Quantum Dots for Detection of Hg<sup>2+</sup>. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2014**, *42* (9), 1252–1258. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(14\)60765-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(14)60765-9).
- (105) Miao, H.; Wang, L.; Zhuo, Y.; Zhou, Z.; Yang, X. Label-Free Fluorimetric Detection of CEA Using Carbon Dots Derived from Tomato Juice. *Biosensors and Bioelectronics* **2016**, *86*, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.06.043>.
- (106) Kasibabu, B. S. B.; D'souza, S. L.; Jha, S.; Kailasa, S. K. Imaging of Bacterial and Fungal Cells Using Fluorescent Carbon Dots Prepared from Carica Papaya Juice. *J Fluoresc* **2015**, *25* (4), 803–810. <https://doi.org/10.1007/s10895-015-1595-0>.
- (107) Alam, A.-M.; Park, B.-Y.; Ghouri, Z. K.; Park, M.; Kim, H.-Y. Synthesis of Carbon Quantum Dots from Cabbage with Down- and up-Conversion Photoluminescence Properties: Excellent Imaging Agent for Biomedical Applications. *Green Chem.* **2015**, *17* (7), 3791–3797. <https://doi.org/10.1039/C5GC00686D>.
- (108) Rezaei, B.; Irannejad, N.; Ensafi, A. A.; Kazemifard, N. The Impressive Effect of Eco-Friendly Carbon Dots on Improving the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy* **2019**, *182*, 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.072>.
- (109) Wang, L.; Zhou, H. S. Green Synthesis of Luminescent Nitrogen-Doped Carbon Dots from Milk and Its Imaging Application. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (18), 8902–8905. <https://doi.org/10.1021/ac502646x>.
- (110) Yang, X.; Zhuo, Y.; Zhu, S.; Luo, Y.; Feng, Y.; Dou, Y. Novel and Green Synthesis of High-Fluorescent Carbon Dots Originated from Honey for Sensing and Imaging. *Biosensors and Bioelectronics* **2014**, *60*, 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.04.046>.

- (111) Hsu, P.-C.; Shih, Z.-Y.; Lee, C.-H.; Chang, H.-T. Synthesis and Analytical Applications of Photoluminescent Carbon Nanodots. *Green Chem.* **2012**, *14* (4), 917. <https://doi.org/10.1039/c2gc16451e>.
- (112) Yang, S.; Du, R.; Yu, Y.; Zhang, Z.; Wang, F. One-Step Electrodeposition of Carbon Quantum Dots and Transition Metal Ions for N-Doped Carbon Coupled with NiFe Oxide Clusters: A High-Performance Electrocatalyst for Oxygen Evolution. *Nano Energy* **2020**, *77*, 105057. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105057>.
- (113) Sharma, S.; Dutta, V.; Singh, P.; Raizada, P.; Rahmani-Sani, A.; Hosseini-Bandegharai, A.; Thakur, V. K. Carbon Quantum Dot Supported Semiconductor Photocatalysts for Efficient Degradation of Organic Pollutants in Water: A Review. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *228*, 755–769. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.292>.
- (114) Zhang, J.; Zhang, X.; Dong, S.; Zhou, X.; Dong, S. N-Doped Carbon Quantum Dots/TiO<sub>2</sub> Hybrid Composites with Enhanced Visible Light Driven Photocatalytic Activity toward Dye Wastewater Degradation and Mechanism Insight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2016**, *325*, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.04.012>.
- (115) Molaei, M. J. The Optical Properties and Solar Energy Conversion Applications of Carbon Quantum Dots: A Review. *Solar Energy* **2020**, *196*, 549–566. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.12.036>.
- (116) Si, Q.-S.; Guo, W.-Q.; Wang, H.-Z.; Liu, B.-H.; Ren, N.-Q. Carbon Quantum Dots-Based Semiconductor Preparation Methods, Applications and Mechanisms in Environmental Contamination. *Chinese Chemical Letters* **2020**, *31* (10), 2556–2566. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.08.036>.
- (117) Κοτορλός, Ε. Τροποποιημένες Κβαντικές Τελείες Άνθρακα Σύνθεση, Χαρακτηρισμός Και Εφαρμογή Σε Φωτοβολταϊκές Κυψελίδες. Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδικευσης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2019.
- (118) Pirsaeheb, M.; Asadi, A.; Sillanpää, M.; Farhadian, N. Application of Carbon Quantum Dots to Increase the Activity of Conventional Photocatalysts: A Systematic Review. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *271*, 857–871. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.064>.
- (119) Sengottuvelu, D.; Shaik, A. K.; Mishra, S.; Ahmad, H.; Abbaszadeh, M.; Hammer, N. I.; Kundu, S. Multicolor Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots for Environment-Dependent Emission Tuning. *ACS Omega* **2022**, *7* (31), 27742–27754. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03912>.
- (120) *Encyclopedia of Electrochemistry*, 1st ed.; Bard, A. J., Stratmann, M., Gileadi, E., Urbakh, M., Calvo, E. J., Unwin, P. R., Frankel, G. S., Macdonald, D., Licht, S., Schzfer, H. J., Wilson, G. S., Rubinstein, I., Fujihira, M., Schmuki, P., Scholz, F., Pickett, C. J., Rusling, J. F., Eds.; Wiley, 2010. <https://doi.org/10.1002/9783527610426>.
- (121) Νταραράς, Ε. Φωτοκαταλυτική Συμπεριφορά Των Στηριζόμενων Σε Οξειδικούς Φορείς Φουλερενίων, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2008. <https://doi.org/10.12681/eadd/18195>.
- (122) Bouroushian, M.; Kosanovic, T. Photoelectrochemical Measurements on Cathodically Electrodeposited Films of Cadmium and Zinc Chalcogenide Compounds. *MSF* **2005**, *480–481*, 1–12. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.480-481.1>.
- (123) Καβούνης, Κ.; Μποζόπουλος, Α.; Στεργίου, Ά.; Στεργιούδης, Γ. *Σημειώσεις Εργαστηρίου Δομής Των Υλικών*; Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής: Θεσσαλονίκη.

