



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

**ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ  
ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ Cd(Zn)Se.  
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΦΩΤΟ-ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ TiO<sub>2</sub>/CdSe.**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΚΑΡΟΥΣΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ**

Διπλ. Χημικός Μηχανικός

**ΑΘΗΝΑ 2012**



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

**ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ**  
**ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ Cd(Zn)Se.**  
**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ**  
**ΦΩΤΟ-ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ TiO<sub>2</sub>/CdSe.**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΚΑΡΟΥΣΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ**

Διπλ. Χημικός Μηχανικός

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

**ΜΙΡΤΑΤ ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ,**  
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΜΕΛΗ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:

**ΝΙΚΗ ΚΟΥΛΟΥΜΠΗ,**  
ΟΜΟΤΙΜΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

**ΖΑΦΕΙΡΗΣ ΛΟΪΖΟΣ,**  
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

*«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5443/1932, Άρθρο 202).»*



*Φωτοηλεκτροχημικό κελίο...σε ελεύθερη απόδοση*

*Σταγόνα = Ηλεκτρόνιο*

*Φυσαλίδα = Οπή*

*Λίμνη = Ζώνη σθένους*

*Στέγη – υδροροχή = Πυθμένας ζώνης αγωγιμότητας*

*Βαρέλι = Βοηθητικό ηλεκτρόδιο*

*Ηλιαχτίδες = Φωτόνια*

*Η Διατριβή αφιερώνεται στους γονείς μου*

## Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή διεξήχθη στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τομέα Ι «Χημικών Επιστημών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., υπό την αρχική επίβλεψη του αείμνηστου καθηγητή Νικόλαου Σπυρέλλη. Τη θέση του Επιβλέποντος διαδέχθηκε ο Επίκουρος καθηγητής Ε.Μ.Π. Μιρτάτ Μπουρουσιάν, ενώ ως μέλη της Συμβουλευτικής Επιτροπής ορίστηκαν η Ομότιμη καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Νίκη Κουλουμπή και ο Αναπληρωτής καθηγητής Ε.Μ.Π. Ζαφείρης Λοΐζος. Το ερευνητικό έργο υποστηρίχθηκε με τη χορήγηση τριετούς υποτροφίας από το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών Ι.Κ.Υ..

Αναγνώριση προσφοράς και ευχαριστίες εκφράζονται, προς όλους όσους συνέβαλαν άμεσα ή έμμεσα στην πραγματοποίηση της εργασίας αυτής και ειδικότερα:

Στον Επίκουρο καθηγητή Μιρτάτ Μπουρουσιάν, ο οποίος στήριξε την ερευνητική πορεία της διατριβής, καθ' όλη τη διάρκειά της, τιμώντας με, με την ανάληψη της θέσης του Επιβλέποντα Καθηγητή. Ο κ. Μπουρουσιάν υπήρξε καθοδηγητής στο σχεδιασμό των πειραμάτων που έλαβαν χώρα και την ερμηνεία των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων. Η μακρόχρονη πείρα του στο αντικείμενο της μελέτης ημιαγώγιμων ενώσεων αποτέλεσε πολύτιμο στήριγμα για εμένα, ως προς την κατανόηση των εξεταζόμενων συστημάτων. Σημαντική ήταν, επίσης, η βοήθειά του στη συγγραφή και διόρθωση των δημοσιεύσεων, που προέκυψαν κατά την πορεία του διδακτορικού.

Προς τα μέλη της Συμβουλευτικής Επιτροπής: την Ομότιμη καθηγήτρια Νίκη Κουλουμπή και τον Αναπληρωτή καθηγητή Ζαφείρη Λοΐζο, για την άψογη συνεργασία τους και την καθοριστική συμβολή τους σε κρίσιμα στάδια της πορείας εξέλιξης του ερευνητικού έργου. Ευχαριστώ, επίσης, τους κάτωθι, που αποδέχθηκαν την πρόσκληση να συμμετέχουν ως μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής μου:

Τον καθηγητή Κωνσταντίνο Δέρβο, τον Επίκουρο καθηγητή Κωνσταντίνο Κορδάτο, τον Επίκουρο καθηγητή Χρήστο Αργυρούση και τον Λέκτορα Αντώνη Καραντώνη.

Είμαι, επίσης, υπόχρεος στον εξωτερικό συνεργάτη κ. Αθανάσιο Ιωαννίδη, Χημικό Μηχανικό, τόσο για τον σχεδιασμό και την κατασκευή ειδικού εξοπλισμού, που ήταν απαραίτητος για τη διεξαγωγή σημαντικών πειραμάτων της διατριβής μου, όσο και για την καλή του διάθεση στην ανταλλαγή επιστημονικών απόψεων, στοιχείο που αποτέλεσε για μένα πηγή γόνιμου προβληματισμού.

Επίσης, ευχαριστώ:

Τον καθηγητή Dr. Fritz Scholz *του University of Greifswald (Chair of Analytical and Environmental Chemistry Institute of Biochemistry)*, για το συμβουλευτικό του ρόλο στην ερμηνεία πειραματικών αποτελεσμάτων, αλλά και για την ευγενική του φιλοξενία και ξενάγηση στην πόλη και το Πανεπιστήμιο του Greifswald της Γερμανίας.

Τη Δρ. Χημικό Τατιάνα Κοσάνοβιτς, για τη σημαντική επιστημονική της καθοδήγηση στις τεχνικές της προκατεργασίας υποστρωμάτων, ηλεκτραπόθεσης και περίθλασης ακτίνων X, αλλά και γενικότερα για την άγνογη συνεργασία μας κατά την εκπόνηση σημαντικού μέρους των πειραμάτων.

Τον Χημικό Μηχανικό κ. Δημήτριο Βασιλακόπουλο για τη συνεργασία του καθόλη τη διάρκεια της διατριβής, καθώς και τους τεχνικούς υπεύθυνους του Οριζοντίου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. για τη βοήθεια στον χαρακτηρισμό παρασκευασθέντων δειγμάτων.

Την Υ.Δ. Ρεβέκκα Κούτσικου για τη σημαντική της βοήθεια στη διενέργεια πειραμάτων και τους μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές, με τους οποίους συνεργάστηκα στο πλαίσιο των διπλωματικών τους εργασιών. Μεταξύ αυτών ιδιαίτερη ήταν η συνεισφορά του απόφοιτου της Σχολής Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. κου. Ευάγγελου Θουλιώτη.

Τον Υ.Δ. Νικόλαο Γαλάνη για την βοήθειά του στο χαρακτηρισμό δειγμάτων με τη μέθοδο της ατομικής μικροσκοπίας AFM στη Σχολή Μηχανολόγων – Ναυπηγών του Ε.Μ.Π..

Η διατριβή αυτή αφιερώνεται στους γονείς μου, ως ελάχιστη αναγνώριση της ηθικής και υλικής συμπαράστασής τους.

Διονύσης Καρούσος

Αθήνα, Απρίλιος 2012

## Περίληψη

Σκοπός της διατριβής είναι η μελέτη των φυσικοχημικών διεργασιών και φαινομένων που λαμβάνουν χώρα επί ημιαγωγικών στρωμάτων ποικίλων μικροδομών, όταν αυτά χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια σε φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία. Επιχειρείται η συσχέτιση των παρατηρούμενων φαινομένων, όπως η φωτοδιάβρωση, με τη δομή στερεάς κατάστασης των ημιαγωγικών στρωμάτων και η εκτίμηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, με βάση τις χρησιμοποιούμενες, (φωτο)ηλεκτροχημικές και μη, μεθόδους χαρακτηρισμού. Πιό συγκεκριμένα, στο πλαίσιο της παρούσης ερευνητικής εργασίας, πολυκρυσταλλικά λεπτά φιλμ ημιαγωγικών χαλκογενιδίων των στοιχείων της ομάδας IIB του περιοδικού πίνακα, παρασκευάσθηκαν ηλεκτροχημικά και χαρακτηρίστηκαν με μια σειρά (φωτο)ηλεκτροχημικών μεθόδων. Για το σκοπό αυτό, καταλλήλως προετοιμασμένα ηλεκτρόδια τέθηκαν σε επαφή με οξειδοαναγωγικά και μη διαλύματα, προς σχηματισμό ανορθωτικών διεπαφών ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Οι διεπαφές που σχηματίσθηκαν είχαν την ιδιότητα της φωτομετατροπής, δηλαδή της ικανότητας μετατροπής της ενέργειας του φωτός σε ηλεκτρική, εντός κατάλληλης φωτοβολταϊκής διάταξης.

Αναλυτικότερα, πολυκρυσταλλικής δομής επιστρώματα ενώσεων (IIB–VIB, 12–16 κατά IUPAC) των στοιχείων Cd, Zn και Se (σεληνίδια του Cd και του Zn), αποτέθηκαν με τη μέθοδο της καθοδικής, ηλεκτροχημικής απόθεσης, επί μεταλλικών υποστρωμάτων νικελίου (Ni) ή τιτανίου (Ti), αλλά και υποστρωμάτων τιτανίας (TiO<sub>2</sub>). Τα παραχθέντα δείγματα χαρακτηρίστηκαν από την άποψη της μικροδομής και της χημικής σύστασής τους με τις μεθόδους (στερεάς κατάστασης): περίθλασης ακτίνων X (XRD γεωμετρίας *Bragg - Brentano* και χαμηλής γωνίας πρόσπτωσης LIXD – *Low Incidence Angle X-Ray Diffraction*) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης – ανάλυσης διασποράς ακτίνων X (*Scanning Electron Microscopy / SEM; Energy-Dispersive Analysis of X-Rays / EDAX*). Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν ως οπτικώς ενεργά ηλεκτρόδια εργασίας εντός φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων (*Photoelectrochemical Cell / PEC*) με σκοπό τη μελέτη των οπτικών/φωτοηλεκτροχημικών τους ιδιοτήτων. Η συμπεριφορά τους εξετάστηκε : α) σχηματίζοντας αναγεννητικά φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία (*regenerative PEC*), σε επαφή με οξειδοαναγωγικά διαλύματα *πολυθειοανιόντων* (SPS: *Sulfide-Poly-Sulfide S<sup>2-</sup>/S<sub>x</sub><sup>-2</sup>*), *πολυσεληνοανιόντων* (Se<sup>-2</sup>/Se<sub>x</sub><sup>-2</sup>), *σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχων* ιόντων (FFC: *Ferro-Ferri-Cyanide [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>-4</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>-3</sup>*) και *φερροκενίου/φερρικενίου* (Fc<sup>0/+</sup> *Ferrocene(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)/Ferricenium*, σε υδατικό ή οργανικό διάλυμα) και β) σε επαφή με μη οξειδοαναγωγικά διαλύματα άλατος (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), οξέος (HClO<sub>4</sub>) ή βάσης (NaOH). Ο οπτικός - φωτοηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός περιελάμβανε τις ακόλουθες μεθόδους:

- Βολταμετρία φωτορεύματος (καταγραφή χαρακτηριστικών τάσης – έντασης με διακοπτόμενο φωτισμό).

- Φασματοσκοπία φωτορεύματος (καταγραφή έντασης φωτορεύματος συναρτήσει της ενέργειας ακτινοβολίας).
- Χρονοαμπερομετρία (καταγραφή έντασης φωτορεύματος συναρτήσει του χρόνου).
- Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy).
- Μετρήσεις φθίνοντος δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος OCVD (Open Circuit Voltage Decay – μέτρηση δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου, μετά από απότομη διακοπή του φωτισμού).

Η ερευνητική εργασία διαχωρίζεται στις ακόλουθες τέσσερις ενότητες:

Γενική θεωρία φωτοηλεκτροχημείας: Βασικά στοιχεία ηλεκτροχημείας ημιαγωγίων ηλεκτροδίων, περιγραφή των πιθανών διαμορφώσεων της στοιβάδας φορτίου χώρου και της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας σε διεπαφές ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Αναφορά των ενεργειακών και ηλεκτρικών χαρακτηριστικών τους (ενεργειακές ζώνες, στάθμη Fermi, στάθμες επιφανείας, χαρακτηριστικές ρεύματος – τάσης ανορθωτικών διεπαφών κλπ...), των βασικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε αυτές (μεταφορά φορτίου, χημικά φαινόμενα, κ.ά.), καθώς και των μεθόδων χαρακτηρισμού τους με έμφαση στη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Επίσης, γίνεται αναφορά στην φωτοευαισθητοποίηση ημιαγωγίων ηλεκτροδίων  $\text{TiO}_2$ .

Πειραματικό Μέρος Α: Μελέτη της φωτοηλεκτροχημείας ηλεκτροδίων σεληνιδίων του Cd και του Zn, που έχουν παρασκευαστεί με ηλεκτροαπόθεση επί μεταλλικών υποστρωμάτων (Ni ή Ti). Το μέρος αυτό διαχωρίζεται σε μια πρώτη ενότητα εξειδικευμένης θεωρίας, βάσει σχετικών βιβλιογραφικών ερευνητικών αναφορών και μια δεύτερη ενότητα, που αφορά τις πειραματικές μετρήσεις, τα αποτελέσματα και την ερμηνεία αυτών.

Πειραματικό Μέρος Β: Μελέτη της φωτοηλεκτροχημείας ηλεκτροδίων CdSe που έχουν παρασκευαστεί με ηλεκτροαπόθεση επί υποστρωμάτων τιτανίας ( $\text{TiO}_2$ ). Το μέρος αυτό διαχωρίζεται σε μια πρώτη ενότητα εξειδικευμένης θεωρίας, βάσει σχετικών βιβλιογραφικών, ερευνητικών αναφορών και μια δεύτερη ενότητα, που αφορά της πειραματικές μετρήσεις, τα αποτελέσματα και την ερμηνεία αυτών.

Ευρετήρια: Παρατίθενται τα ευρετήρια συμβόλων, συντμήσεων και ορολογίας, που σχετίζονται με το αντικείμενο της φωτοηλεκτροχημείας.



Αναλυτικά, το πειραματικό Μέρος Α αφορά κυρίως στο απλό αναγεννητικό φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο με ενεργό ηλεκτρόδιο CdSe. Το σύστημα αυτό διερευνήθηκε εκτενώς στις δεκαετίες του 1970 και του '80, λόγω της βελτιωμένης σταθερότητάς του σε επαφή με οξειδοαναγωγικά διαλύματα, που επιτεύχθηκε συγκεκριμένα με τον ηλεκτρολύτη πολυθειοανιόντων (SPS). Η σταθεροποίηση, ωστόσο, δεν αποδείχθηκε επαρκής για τον αποτελεσματικό περιορισμό του φαινομένου της φωτοδιάβρωσης του CdSe, ώστε να τύχει εμπορικής εκμετάλλευσης στο χώρο της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας των PEC. Η ποικιλόμορφη επιφανειακή τροποποίηση του CdSe υπό τη διαβρωτική επίδραση υγρού ηλεκτρολύτη, εντούτοις, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον από πλευράς επιστημονικής εξέτασης των σύνθετων φυσικοχημικών φαινομένων, που λαμβάνουν χώρα. Εξετάζοντας το εν λόγω σύστημα από αυτή τη σκοπιά, το Μέρος Α επικεντρώθηκε στη μελέτη του τρόπου που επηρεάζονται οι επιφανειακές, ηλεκτρονικές ιδιότητες των ηλεκτροδίων μετάλλου/CdSe από το φαινόμενο της (φωτο)διάβρωσης σε διάφορα ηλεκτρολυτικά περιβάλλοντα. Επίσης, λόγω της θεωρητικά προβλεπόμενης, υψηλότερης σταθερότητας του ZnSe σε σχέση με το CdSe, επιχειρήθηκε η βελτίωση της σταθερότητας των μελετώμενων φωτοηλεκτροδίων μονού ημιαγωγικού στρώματος με την ηλεκτραπόθεση παραθυρικού, προστατευτικού στρώματος ZnSe. Η μελέτη των συστημάτων μετάλλου/CdSe και μετάλλου/CdSe/ZnSe έγινε με κατάλληλη εφαρμογή φωτοηλεκτροχημικών μεθόδων χαρακτηρισμού, όπως η (φωτο)βολταμμετρία (εκτίμηση ορίων ζωνών και δυναμικών ισορροπίας διαλυμάτων), η χρονοαμπερομετρία φωτορεύματος και η φασματοσκοπία φωτορεύματος (μετρήσεις ενεργειακού διακένου). Εξετάσθηκε, τέλος, επίσης η δυνατότητα τροποποίησης του ενεργειακού διακένου των φωτοηλεκτροδίων με την παρασκευή τριμερών κραμάτων  $Zn_xCd_{1-x}Se$ .

Σε αντίθεση με το ασταθές σύστημα μετάλλου/CdSe//ηλεκτρολύτη, αυξημένο τεχνολογικό και ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η συνδυασμένη χρήση CdSe (ανόργανος φωτοευαίσθητοποιητής) με την, ανθεκτική απέναντι στο φαινόμενο της φωτοδιάβρωσης, τιτανία (φωτοευαίσθητοποιημένα PEC με νανοσωλήνες  $TiO_2$  και κβαντικές τελείες CdSe). Σε μια προσπάθεια εξέτασης της δυνατότητας φωτοευαίσθητοποίησης υποστρωμάτων τιτανίας με ηλεκτροαπόθεση CdSe επί αυτών, στο πειραματικό Μέρος Β εξετάζεται επισταμένως το σύστημα «ανοδιωμένης τιτανίας»/CdSe. Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στη μελέτη των φωτοηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών του, συναρτήσει της μορφολογίας του ανοδικού  $TiO_2$  (συμπαγούς ή πορώδους), όπως καθορίστηκε από τις συνθήκες ανοδίωσης των ηλεκτροδίων Ti. Για τον χαρακτηρισμό των φωτοηλεκτροδίων «πορώδους  $TiO_2$ »/CdSe, εκτός από τη μέθοδο της φωτοβολταμμετρίας, χρησιμοποιήθηκαν και οι μέθοδοι της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) και του φθίνοντος φωτοδυναμικού (Open Circuit Voltage Decay; OCVD).

Η έρευνα των υπόψη συστημάτων στο πλαίσιο της παρούσης διατριβής οδήγησε στα αποτελέσματα/συμπεράσματα, τα οποία απαριθμούνται ακολούθως σε συνοπτική μορφή, και μέρος των οποίων έχει ήδη δημοσιευθεί σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά:

1. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο της βολταμετρίας υπολογίσθηκαν τα δυναμικά οξειδοαναγωγής  $V_{R/O}$  των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό διεπαφών. Με βάση τις μετρήσεις βολταμετρίας σε αδρανές ηλεκτρόδιο εργασίας εκτιμήθηκε, επίσης, ότι τα διαλύματα, κατά αύξουσα σειρά: FFC και  $Fe^{0/+}$  σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (AcCN), είχαν κινητική συμπεριφορά πλησιέστερη στη θερμοδυναμικά αντιστρεπτή.
2. Με την εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου σε ηλεκτρόδια εργασίας CdSe υπό φωτισμό, σε επαφή με διαφορετικούς ηλεκτρολύτες, προσδιορίστηκε η ενεργειακή θέση των ορίων των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους ( $E_{CB}$ ,  $E_{VB}$ ) στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Για κάθε διεπαφή (διαφορετικού ηλεκτρολύτη) εκτιμήθηκε η μέγιστη δυνατή κάμψη ζωνών (μέγιστη διαφορά 1.0 V για διάλυμα FFC), όπως καθορίζεται από τη διαφορά του δυναμικού επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  του ημιαγωγού από το  $V_{R/O}$  του ηλεκτρολύτη. Κατά την παραμονή των ηλεκτροδίων στο διάλυμα και υπό φωτισμό, παρατηρήθηκε χρονική μετατόπιση των ορίων των ζωνών προς χαμηλότερες ενέργειες (θετικότερα δυναμικά), γεγονός που αποδόθηκε στη φόρτιση επιφανειακών σταθμών λόγω παγίδευσης οπών.
3. Οι διεπαφές CdSe//SPS και CdSe//FFC συγκρίθηκαν στο πλαίσιο του προτύπου της ιδανικής διόδου για φωτισμό έντασης έως  $400 \text{ mW/cm}^2$ . Στην πρώτη περίπτωση μετρήθηκαν συντελεστές (μη) ιδανικότητας 2.6 έως 3.0 και η σχέση του ρεύματος βραχυκύκλωσης  $I_{SC}$  με την ένταση του φωτισμού ήταν γραμμική. Στη δεύτερη περίπτωση οι συντελεστές (μη) ιδανικότητας ήταν μεγαλύτεροι (5.0 έως 5.3) και παρατηρήθηκε έντονος κορεσμός του  $I_{SC}$  σε υψηλές εντάσεις φωτός (πάνω από  $100 \text{ mW/cm}^2$ ). Το αποτέλεσμα αυτό καταδεικνύει την πιο ασταθή φύση του συστήματος CdSe//FFC.
4. Μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος επιβεβαίωσαν τη θεωρητική εκτίμηση ότι η προσθήκη επιταξιακού, παραθυρικού ηλεκτροαποθέματος ZnSe επί των ηλεκτροδίων CdSe έχει σταθεροποιητική δράση. Από τα συστήματα CdSe//SPS, CdSe//FFC, CdSe/ZnSe//SPS, CdSe/ZnSe//FFC, που εξετάστηκαν, το σύστημα πολυθειοανιόντων CdSe/ZnSe//SPS επέδειξε τη μεγαλύτερη σταθερότητα, χωρίς να καταστεί δυνατόν, ωστόσο, να αποφευχθεί πλήρως το φαινόμενο της φωτοδιάβρωσης. Επιπρόσθετα, στοιχειακές αναλύσεις EDAX στο διπλόστρωτο αυτό σύστημα, μετά από την φωτοδιάβρωσή του στο διάλυμα SPS, κατέδειξαν την παρουσία θείου στην επιφάνειά του, λόγω του σχηματισμού CdS.
5. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η πολύπλοκη χημική αλλοίωση των ηλεκτροδίων CdSe(ZnSe) σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη σιδηρο-σιδηρικούανιούχων ιόντων, FFC, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος. Διαπιστώθηκε ότι το

φαινόμενο της φωτοδιάβρωσης εξελίσσεται σε τρεις φάσεις, την παθητικοποίηση της επιφάνειας, την ηλεκτροδιάλυση του παθητικού στρώματος με παράλληλο σχηματισμό παραπροϊόντων φωτοδιάβρωσης και την πλήρη καταστροφή του στρώματος του ημιαγωγού. Η μελέτη των συνθηκών διεξαγωγής του πειράματος κατέδειξε, ότι η φωτοδιάβρωση είναι ηπιότερη όταν τα διαλύματα FFC είναι πιο αλκαλικά, όταν διαβιβάζεται ρεύμα αδρανούς αερίου (Ar), καθώς και όταν η μεταφορά μάζας στο ημιστοιχείο ρυθμίζεται κατάλληλα με χρήση περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου εργασίας. [1].

6. Κατάλληλη εφαρμογή της μεθόδου της φασματοσκοπίας φωτορεύματος, με τις απαραίτητες διορθώσεις για τη διακύμανση της έντασης της φωτεινής πηγής με το μήκος κύματος και τη χρονική τροποποίηση της επιφάνειας των ημιαγωγίμων ηλεκτροδίων, επέτρεψε τη μέτρηση του ενεργειακού διακένου τριμερών χαλκογενιδίων  $Zn_xCd_{1-x}Se$  συναρτήσει της σύστασης  $x$ . Διαπιστώθηκε ότι η σχέση είναι μη γραμμική, σε συμφωνία με βιβλιογραφικά ημιεμπειρικά μοντέλα [2].

7. Η ποτενσιοστατική ανοδίωση ηλεκτροδίων Ti σε διάλυμα *θεικού οξέος* οδήγησε στη παρασκευή συμπαγών στρωμάτων οξειδίου του τιτανίου (παθητικοποίηση της επιφάνειας). Με ηλεκτραπόθεση CdSe επί αυτών προέκυψαν δείγματα Ti/TiO<sub>x</sub>/CdSe. Με εφαρμογή μικρών χρόνων ανοδίωσης, τα στρώματα μη στοιχειομετρικών οξειδίων TiO<sub>x</sub> ήταν επαρκώς λεπτά, ώστε να μην παρεμβάλλουν, περιοριστική για την παραγωγή φωτορεύματος, σειριακή αντίσταση. Το ελεγχόμενο από το δυναμικό ανοδίωσης, πάχος του λεπτού οξειδίου TiO<sub>x</sub>, αποδείχθηκε, επίσης, ρυθμιστική παράμετρος για το μέγεθος των κρυσταλλιτών του CdSe. Όταν χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοηλεκτρόδια εντός PEC, τα δοκίμια Ti/TiO<sub>x</sub>/CdSe επέδειξαν φωτοαπορροφητική ικανότητα αντίστοιχη των ηλεκτροδίων Ti/CdSe και όριο οπτικής απορρόφησης μετατοπισμένο κατά 0.1 eV προς τις χαμηλότερες ενέργειες [3].

8. Η ποτενσιοστατική ανοδίωση ηλεκτροδίων Ti σε διάλυμα φωσφορικού – υδροφθορικού *οξέος*, οδήγησε στη παρασκευή στρωμάτων οξειδίου του τιτανίου με οργανωμένη πορώδη δομή (Por-TiO<sub>2</sub>), με διάμετρο πόρων 100 nm, μικρής διασποράς. Η ηλεκτροχημική απόθεση CdSe επί αυτών, υπό σταθερό δυναμικό απόθεσης, οδήγησε στην παρασκευή λεπτού, επιταξιακού στρώματος προσανατολισμένης εξαγωνικής δομής, για μικρά φορτία απόθεσης, και στρώματα προσανατολισμένης κυβικής δομής, για μεγαλύτερα φορτία απόθεσης. Παρόμοια αποτελέσματα, όσον αφορά τη δομή του επιστρώματος, ελήφθησαν με τη χρήση παλμικού δυναμικού απόθεσης. Ανεξάρτητα από την τεχνική απόθεσης, ο φωτοηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe, εντός PEC, σε επαφή με ηλεκτρολύτη SPS, έδειξε ότι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$  είναι μεγαλύτερο κατά 100 mV σε σχέση με τα ηλεκτροαποθέματα CdSe επί μεταλλικού Ti. Επιπλέον, η χρήση παλμικού δυναμικού ηλεκτραπόθεσης για το επίστρωμα CdSe είχε σαν αποτέλεσμα τη λήψη υψηλότερων ρευμάτων βραχυκύκλωσης, πιθανώς λόγω της καλύτερης πλήρωσης των πόρων [3].

9. Ο χαρακτηρισμός των ηλεκροαποθεμάτων CdSe με τη μέθοδο φθίνοντος φωτοδυναμικού (OCVD) και ο υπολογισμός του χρόνου ζωής  $\tau$  των φωτοεπαγόμενων φορέων, έδειξαν ότι ο τελευταίος είναι μεγαλύτερος για πορώδη υποστρώματα Por-TiO<sub>2</sub>, από ότι σε υποστρώματα μεταλλικού Ti. Η αύξηση του χρόνου ζωής των φωτοεπαγόμενων φορέων στα δείγματα πορώδους δομής, ερμηνεύθηκε ως συνεπακόλουθο της αύξησης της διεπιφάνειας μεταξύ TiO<sub>2</sub> και CdSe και του συνεπαγόμενου αποτελεσματικότερου διαχωρισμού ηλεκτρονίων και οπών. Η διαφοροποίηση των χρόνων ζωής ήταν εντονότερη στην περίπτωση των στρωμάτων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe που παρασκευάστηκαν με παλμική απόθεση CdSe. Το φαινόμενο ήταν ιδιαίτερα εμφανές για χαμηλές εντάσεις φωτισμού (χαμηλά δυναμικά V<sub>OC</sub>), πιθανώς λόγω της καθοριστικής επίδρασης της υψηλής συγκέντρωσης επιφανειακών σταθμών πλησίον του ορίου της ζώνης αγωγιμότητας στα δείγματα Ti/CdSe.

10. Η μελέτη των φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), μέσω των διαγραμμάτων  $1/C^2$  ως προς V, ανέδειξε τη σημαντική απόκλιση των τελευταίων από την ιδανική γραμμική μορφή, που προβλέπει το θεωρητικό πρότυπο *Mott-Schottky*. Η τυπική μορφή της καμπύλης  $1/C^2$  ως προς V, και οι μετασχηματισμοί της με αλλαγή των συνθηκών του πειράματος (θερμική ανόπτηση ηλεκτροδίων, διαφορετικοί ηλεκτρολύτες, επιβολή φωτισμού) και των παραμέτρων καταγραφής, ερμηνεύθηκε με βάση τις μικροδομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των στρωμάτων CdSe. Ο σχηματισμός χαρακτηριστικού μεγίστου σε γραφήματα που ελήφθησαν σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες, φάνηκε να συνδέεται με τη δημιουργία επιφανειακού διηλεκτρικού στρώματος στοιχειακού σεληνίου. Με την εφαρμογή υπολογιστικής μεθόδου, που λαμβάνει υπόψη το φαινόμενο της διηλεκτρικής χαλάρωσης κατέστη δυνατή η εκτίμηση της συγκέντρωσης δότη στα ηλεκτρολυτικά φιλμ CdSe.

Ακολούθως παρατίθεται περίληψη της διατριβής στα αγγλικά.

## Dionysios Karoussos – Thesis

### Photoelectrochemistry of Cd(Zn)Se electrodeposits. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/CdSe photoelectrodes

#### Abstract

The dissertation was completed under the guidance of Assistant Professor Dr. Mirtat Bouroushian and the advisory committee of Emeritus Professor Dr. Niki Kouloumbi, and Associate Professor Dr. Zafiris Loizos, at the School of Chemical Engineering in the National Technical University of Athens. The major part of the experimental research was conducted in the Laboratory of General Chemistry of the Chemical Sciences Section.

The subject-matter of this Thesis is a close examination of various aspects of the structural and photoelectrochemical properties of IIB–VIB metal selenide compound semiconductors. Specifically, the present work aimed to:

(A) analyze the complexity of the unstable semiconductor/electrolyte liquid junction, and provide experimental data about the evolution of electrode photocorrosion phenomena (Chapters II-1 to II-4).

(B) examine the possibility of titanium oxide photosensitization by CdSe (Chapters II-5 to II-7).

The above two points correspond to self-consistent parts of the experimental section (Parts A & B). In brief, thin films or nanocrystalline aggregate layers of cadmium and zinc selenide binary and ternary phases (CdSe, ZnSe, Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se) were prepared by electrodeposition on metal (Ni, Ti), or oxide (TiO<sub>2</sub>) substrates and studied by solid state characterization techniques, such as *X-Ray Diffraction* (Bragg–Brentano geometry/XRD, Low Incidence Angle/LIXD) and *Scanning Electron Microscopy* (SEM) with *Energy Dispersive Analysis of X-Rays* (EDAX). Further, they were used as photo-absorbing electrodes in *photoelectrochemical cells* (PEC), in contact with redox and indifferent electrolytes, and characterized by a number of (photo)electrochemical techniques.

The Thesis is divided into three sections: Section I emphasizing on theoretical aspects of photoelectrochemistry (Chapters I-1 to I-5), Section II, which is the experimental part, with subdivisions A for Cd(Zn)Se electrodeposits on metal substrates (Chapters II-1 to II-4) and B for CdSe electrodeposits on titanium oxide substrates (Chapters II-5 to II-7); Section III, including appendices for symbols, abbreviations and terms, followed by the list of cited bibliography. The contents of each chapter are summarized below:

#### Chapter I-1:

Theoretical description of the semiconductor and the redox-electrolyte phases. Energy band diagram for each separate phase.

#### Chapter I-2:

Theoretical description of the semiconductor/electrolyte junction. Energy band diagrams and band-bending.

Chapter I-3:

The Photoelectrochemical Cell (PEC). Current–Potential characteristics and photocorrosion.

Chapter I-4:

Photosensitization of TiO<sub>2</sub> electrodes.

Chapter I-5:

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) on semiconductor electrodes. The *Mott-Schottky* diagram.

Chapter II-1:

CdSe photoelectrodes – bibliographical data. Energy band edges, surface states and photocorrosion.

Chapter II-2:

CdSe photoelectrodes in contact with various electrolytes. Experimental data from (photo)voltammetry – estimation of redox potentials and CdSe energy band edges.

Chapter II-3:

Photocurrent spectroscopy on Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se photoelectrodes. Estimation of energy bandgap width and its dependence on the content variable  $x$ .

Chapter II-4:

Photocurrent chronoamperometry on single-layer CdSe and double-layer CdSe/ZnSe photoelectrodes in contact with sulfide/polysulfide (SPS) and ferro-ferri-cyanide (FFC) redox electrolytes. A photocorrosion study.

Chapter II-5:

Titanium anodization (nanotube formation) and TiO<sub>2</sub> – CdSe energy band edge comparison (photosensitization is possible). Bibliographical data.

Chapter II-6:

CdSe electrodeposits on porous and non-porous anodized TiO<sub>2</sub>. Characterization of TiO<sub>2</sub>/CdSe photoelectrodes with solid state techniques, (photo)voltammetry and photocurrent spectroscopy.

Chapter II-7:

Characterization of porous-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS photoelectrodes with the methods of *Open Circuit Voltage Decay* (OCVD) and *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS – *Mott-Schottky*).

The experimental work of Part A includes a photovoltammetric study of the influence of various electrolytes on the CdSe surface properties (energy band edges), as well as a photocorrosion study, implemented by photocurrent chronoamperometry and solid state characterization methods, emphasizing on the impact of adding a ZnSe “window layer”

on CdSe. Furthermore, electrodeposits of the ternary  $Zn_xCd_{1-x}Se$  compound were examined with the methods of photocurrent spectroscopy and XRD, to relate its energy bandgap with the Zn concentration  $x$  and the electrodeposition potential.

The experimental work of Part B regards CdSe electrodeposits on two different structures of anodized titanium (titanium oxide) substrates: Porous (nanotube-like) and non-porous. The preparation of photoactive  $TiO_2/CdSe$  electrodes was shown to be feasible in both cases, but with a strong influence of the substrate morphology and microstructure on the photoelectrochemical properties of CdSe. Best photovoltaic results were obtained for  $TiO_2$  templates having a homogenous, well-oriented porous structure. CdSe electrodeposits on these substrates were studied with the methods of *Open Circuit Voltage Decay* (OCVD) and *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS – *Mott-Schottky* analysis).

The most important results and conclusions of the Thesis can be summarized within the following 10 points:

1. All solutions used in liquid junctions with CdSe were characterized by linear sweep voltammetry (working electrode: Pt). The redox potential  $V_{R/O}$  was calculated and the thermodynamic reversibility was tested in each case. The solutions FFC and ferrocene-ferricenium ( $Fe^{0/+}$ ) in an organic solvent (acetonitrile), were shown to have the highest reversibility.
2. CdSe electrodeposits on Ni or Ti were used as photoactive electrodes in a PEC and characterized with the method of (photo)voltammetry. Liquid junctions with redox and non-redox electrolytes were formed and the superficial CdSe band edges ( $E_{CB}$ ,  $E_{VB}$ ) were determined in each case, based on the “photocurrent onset” technique. At the same time this technique gives a good estimation of the flat band potential  $V_{FB}$  and thus the maximum possible theoretical band bending i.e. the difference between  $V_{FB}$  and  $V_{R/O}$ . The largest theoretical band bending was found to be 1.0 V for the ferro-ferri-cyanide redox electrolyte (FFC). Apart from the above calculations, it was observed that the superficial band edges of CdSe move to more negative energy values (more positive potentials), as the electrode surface is kept in contact with any solution. This phenomenon was attributed to surface states that act as hole – traps, leading to the gradual positive charging of the surface.
3. The liquid junctions of CdSe in contact with the sulfide-polysulfide (CdSe//SPS) and the ferro-ferri-cyanide (CdSe//FFC) redox electrolytes were tested with photovoltaic measurements, at different illumination intensities. From the derived  $V_{OC}$  vs.  $\ln I_{SC}$  linear diagrams, the “ideality factor” parameter was calculated, in respect with the “non-ideal junction” model. The lower ideality factors (between 2.6 and 3.0) and the linear dependence between  $I_{SC}$  and light intensity ( $E_e$ ), for the CdSe//SPS junction, compared with the high ideality factor values (between 5.0 and 5.3) and the sub-linear  $I_{SC} - E_e$  diagrams (for  $E_e > 100 \text{ mW/cm}^2$ ), for the CdSe//FFC junctions, show that the

CdSe//SPS system is much closer to the ideal behavior. Though, both junctions are highly non-ideal, since the ideal case corresponds to an ideality factor of 1.

4. The electrodeposition of a ZnSe “window-layer” on CdSe has a stabilizing effect against photocorrosion, as shown by photocurrent chronoamperometry. From the systems CdSe//SPS, CdSe//FFC, CdSe/ZnSe//SPS and CdSe/ZnSe//FFC, the bilayer in contact with the sulfide-polysulfide redox solution CdSe/ZnSe//SPS was found to be the most stable photoelectrode i.e. with the smallest photocurrent decrease. Though, even in this case the phenomenon of photocorrosion cannot be fully stopped. SEM – EDAX analysis on the corroded CdSe/ZnSe//SPS samples, showed photocorrosion byproducts (CdS) and pore formation.

5. Of special interest was the complex superficial microchemical alteration, caused by photocorrosion of single (CdSe) and bi-layer CdSe/ZnSe photoelectrodes, during photocurrent chronoamperometry experiments, in contact with a ferro-ferri-cyanide redox electrolyte (FFC). It was found that the electrode modification is completed in three phases: Surface passivation, electrochemical dissolution of the passive layer, with parallel byproduct formation and complete distraction of the CdSe layer. The study on the experimental conditions has shown that photocorrosion evolves in a milder way for more alkaline FFC solutions, inert argon atmosphere over the solution and electrode rotation [1].

6. Proper application of photocurrent spectroscopy was attempted on CdSe//SPS samples, with all necessary corrections made for spectral intensity variation with photon energy and the photocurrent change with time, due to photocorrosion. The method was then applied on ternary  $Zn_xCd_{1-x}Se$  electrodeposits in contact with the SPS electrolyte. The energy bandgap of the samples was measured for various Zn concentrations  $x$  ( $x$  calculation from XRD peak shift), which were regulated by the applied electrodeposition potential. It was found that the relation between bandgap energy and composition  $x$ , is nonlinear, in agreement with certain semiempirical models [2].

7. Potentiostatic anodization of Ti samples in a 1M sulfuric acid solution, led to the formation of a non-stoichiometric, non-porous titanium oxide ( $TiO_x$ ) barrier layer on their surface (passivation). CdSe was electrodeposited on the anodized samples to form Ti/ $TiO_x$ /CdSe photoelectrodes in a PEC. The photocurrent of the PEC was enhanced when the substrate’s oxide layer thickness (and thus the series ohmic resistance) was reduced, by shortening the anodization time to approx. 15 min. By controlling the anodization potential the thin oxide layer thickness could be controlled even more precisely, which was found to have a regulatory impact on the CdSe crystal size (measured by XRD). Ti/ $TiO_x$ /CdSe//SPS photoelectrodes had comparable photoconversion efficiencies with CdSe electrodeposits on metallic Ti, but a shorter energy bandgap, as the photon absorption edge (measured by photocurrent spectroscopy), was shifted to lower energies by 0.1 eV [3].



8. Potentiostatic anodization of Ti samples in a mixed-oxide solution of phosphoric and hydrofluoric acid, led to the formation of a superficial oxide layer with a highly organized, uniform porous structure (Por-TiO<sub>2</sub>). The pore diameter was mono-dispersed with a magnitude of 100 nm. Potentiostatic CdSe electrodeposition on the anodized samples led to a very thin, epitaxial electrodeposit of an oriented, hexagonal structure, when using very short deposition times (1 s or less), or an oriented cubic, sphalerite type, deposit for longer times (the hexagonal phase was still observed). The same results were obtained by applying pulsed potential electrodeposition. The photoelectrochemical characterization of the Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe samples, in contact with a SPS electrolyte, showed that TiO<sub>2</sub> was photosensitized by CdSe. Specifically, the open circuit potential  $V_{OC}$  was found to be enhanced by 100 mV, compared with CdSe deposits on metallic Ti, while the photocurrent increased when the samples were prepared by pulsed deposition, probably due to a better pore filling [3].

9. The lifetime  $\tau$  of photo-induced current carriers in the prepared photoelectrodes, was determined by *Open Circuit Voltage Decay* (OCVD) measurements (i.e. lifetime  $\tau$  is calculated from the  $V_{OC}$  decay with time, when illumination is interrupted). It was found that free carriers have slightly higher lifetimes in CdSe deposits on Por-TiO<sub>2</sub> substrates, than on Ti. This finding was explained as a result of a higher interface area between the substrate and the CdSe layer in the first samples, thus allowing a faster electron transition to the back-contact (better electron – hole separation). In agreement with the latter explanation, the lifetime raised even more for pulsed potential CdSe deposits, which have a better pore-filling. Though, lifetime enhancement due to the porous substrate and pulsed CdSe deposition, can only be observed for low illumination intensities (i.e. low  $V_{OC}$  values). For higher illumination intensities, the role of surface states close to the conduction band edge, seem to be playing a major role in electron – hole recombination (i.e. the CdSe//solution interface becomes more important, than the substrate/CdSe interface).

10. Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//electrolyte photoelectrodes were examined with the method of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). A declination of the obtained  $1/C^2$  vs.  $V$  diagrams from the ideal linear *Mott–Schottky* behavior was observed. The phenomenon was found to be dependent on experimental conditions, like the semiconductor microstructure (sample annealing), the electrolyte (redox and non-redox electrolytes), illumination and the impedance measurement parameters (frequency and voltage step). A characteristic hump formation, for the diagrams obtained under intense photocorrosion conditions (non-redox electrolyte and illumination), was found to be caused by the dielectric Se layer formation on the electrode surface. With the application of a special calculation method, that takes into account the phenomenon of dielectric relaxation (i.e. dielectric constant variation with frequency), the donor concentration of the CdSe electrodeposits was also estimated.



## ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	i
Περίληψη.....	iii
Αγγλική περίληψη.....	ix
Γενικά Περιεχόμενα.....	xv
Εισαγωγή.....	xvii
<b>I. ΓΕΝΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ.....</b>	<b>1</b>
I-1: Φάσεις ηλεκτρολύτη και ημιαγωγού .....	3
I-2: Διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη.....	25
I-3: Φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο.....	53
I-4: Φωτοευαισθητοποίηση.....	93
I-5: Μέθοδος Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS) σε ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια.....	103
<b>II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>125</b>
<u>ΜΕΡΟΣ Α:</u>	
Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία ενεργών ηλεκτροδίων ηλεκτροαποθεμάτων σεληνιδίων του Cd και του Zn επί μεταλλικών υποστρωμάτων (Ni ή Ti)....	125
II-1: Εισαγωγή – Βιβλιογραφικά δεδομένα.....	127
II-2: (Φωτο)βολταμμετρία.....	155
II-3: Φωτοηλεκτροχημικός προσδιορισμός ενεργειακού διακένου με φασματοσκοπία φωτορεύματος – Ηλεκτρόδια $Zn_xCd_{1-x}Se$ .....	199
II-4: Σύγκριση PEC CdSe//SPS και CdSe//FFC – Επίδραση επικαλυπτικού, «παραθυρικού» επιστρώματος ZnSe.....	219
<u>ΜΕΡΟΣ Β:</u>	
PEC ενεργών ηλεκτροδίων ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί υποστρωμάτων τιτανίας ( $TiO_2$ ).....	267
II-5: Εισαγωγή – Βιβλιογραφικά δεδομένα.....	269
II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας.....	291
II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por- $TiO_2/CdSe//SPS$ με τις μεθόδους OCVD και EIS.....	333

Σύνοψη αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα .....	373
<b>III. ΕΥΡΕΤΗΡΙΑ.....</b>	<b>381</b>
Ευρετήριο συμβόλων.....	382
Ευρετήριο συντημήσεων.....	386
Ορολογία φωτοηλεκτροχημείας.....	387
<b>BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>395</b>

## Εισαγωγή

Το ερευνητικό αντικείμενο της διατριβής αφορά στη μελέτη της ηλεκτροχημείας διεπιφανειών ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Η λειτουργία κατάλληλων διεπαφών αυτού του τύπου εντός ηλεκτρικού κυκλώματος, είναι αντίστοιχη μιας ανορθωτικής διόδου, ενώ η χρήση ημιαγωγικών ηλεκτροδίων με ικανότητα απορρόφησης φωτονίων του ορατού φωτός, προσδίδει στις διεπαφές αυτές την πρόσθετη ιδιότητα της ικανότητας μετατροπής του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια. Η ιδιότητα αυτή της φωτομετατροπής βρίσκεται εφαρμογή, τόσο στην παραγωγή ενέργειας, σε φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία (PEC) αναγεννητικού χαρακτήρα (χρήση οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη), όσο και σε εφαρμογές, όπως η φωτοκατάλυση (πχ. άνοδος κυψελίδων καυσίμου με φωτοκαταλύτη «TiO<sub>2</sub> + μέταλλο»), η φωτοηλεκτροσύνθεση χημικών ενώσεων που δεν μπορούν να παρασκευασθούν ηλεκτροχημικά απουσία φωτός, καθώς και η απλή ανίχνευση φωτονίων (φωτοανιχνευτής). Επιπλέον, μια διεπαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί απλά ως μέσο για τον χαρακτηρισμό ενός ημιαγωγού. Μέθοδοι ανάλυσης, όπως οι φασματοσκοπίες φωτορεύματος και φωτοχρωμικότητας (βλ. παρακάτω), αξιοποιούν το φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο για να μετρήσουν το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού και την ενεργειακή θέση επιφανειακών σταθμών του, ενώ με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης μπορεί να υπολογισθεί η συγκέντρωση δότη ή δέκτη. Ακολουθώντας, γίνεται μια σύντομη ιστορική αναδρομή στα σημαντικότερα στάδια της εξέλιξης του επιστημονικού πεδίου της φωτοηλεκτροχημείας ημιαγωγών.

Το πρώτο φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο ανακαλύφθηκε από τον Becquerel το 1839, όταν παρατήρησε την ιδιότητα της φωτομετατροπής διεπαφών AgX/ηλεκτρολύτη (X : Cl, F, I). Ωστόσο, η πρώτη θεωρητική περιγραφή του φαινομένου έγινε περισσότερο από έναν αιώνα αργότερα από τους W. Brattain, G. C. B. Garrett [4], ως φυσικό επακόλουθο της ανακάλυψης της κρυσταλλοδιόδου p-n και της κρυσταλλοτριόδου (transistor) την δεκαετία του 1950 και θεμελιώθηκε αργότερα από τον Memming τη δεκαετία του 1980 [5]. Σε πρακτικό επίπεδο, εντούτοις, το πρώτο βήμα προς την αξιοποίηση των διεπαφών αυτού του τύπου στην παραγωγή ενέργειας, πραγματοποιήθηκε μόνο όταν οι Ellis et al το 1976 παρασκεύασαν το πρώτο αναγεννητικό φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο, αποτελούμενο από ημιαγωγό ηλεκτρόδιο CdSe ή CdS σε επαφή με υδατικό οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη πολυθειοανιόντων (Na<sub>2</sub>S, S, NaOH) και αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt [6]. Παρά το γεγονός ότι η απόδοση μετατροπής του στοιχείου αυτού ήταν χαμηλή (κάτω του 1%), η σημασία της ανακάλυψης ήταν μεγάλη, καθώς το σύστημα είχε βελτιωμένη σταθερότητα, σε σχέση με άλλες διεπαφές ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, τόσο λόγω της διαρκούς ανανέωσης της συγκέντρωσης των συστατικών του διαλύματος, όσο και λόγω του σημαντικού περιορισμού του φαινομένου της ανοδικής φωτο-ενισχυόμενης διάβρωσης του ημιαγωγού.

Με πρότυπο το αναγεννητικό φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο των Ellis et al, πολλοί ερευνητές στράφηκαν στην βελτίωση της απόδοσης υγρών διεπαφών των χαλκογενιδίων του Cd (ενώσεις του Cd με S, Se ή Te), με μέγιστη αναφερθείσα τιμή 16.4% από τους Licht et al [7] για το σύστημα CdSe σε επαφή με τροποποιημένο (προσθήκη KCN) αλκαλικό ηλεκτρολύτη σιδηρο-σιδηρί-κυανιούχου καλίου ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ ). Ωστόσο, η αποκάλυψη της αδυναμίας του συστήματος αυτού να λειτουργεί με αναγεννητικό τρόπο [8] ήρθε σύντομα να αναιρέσει τη σημασία της υψηλής του απόδοσης, δίνοντας τη θέση του αποδοτικότερου PEC, με πραγματικά αναγεννητική λειτουργία, στο σύστημα  $CdSe_{0.65}Te_{0.35} // (1.8M Cs_2S, 3M S, 0.5 mM CuSO_4)$ , απόδοσης 12.7% [9].

Παράλληλα με την εξέλιξη των συνηθισμένων αναγεννητικών φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων με ηλεκτρόδια ημιαγωγών μικρού ενεργειακού διακένου, τα τελευταία 50 χρόνια αναπτύχθηκαν τα *φωτοευαισθητοποιημένα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία*. Τα στοιχεία αυτά αξιοποιούν φωτοηλεκτρόδια ημιαγωγών ευρέος διακένου, μέσω της επικάλυψής τους με φωτοευαισθητοποιητές (κυρίως οργανικά σύμπλοκα-βαφές), δηλαδή ενώσεις, που επεκτείνουν το όριο απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φωτός. Τα PEC αυτού του τύπου υπάρχουν από το 1960, αλλά είχαν περιορισμένη φωτομετατροπή, λόγω του μεγάλου ρυθμού επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων φορέων στα, αυξημένου πάχους, στρώματα του ημιαγωγού και του φωτοευαισθητοποιητή. Η χρήση φωτοηλεκτροδίων μικροπορώδους ημιαγωγίου υποστρώματος τιτανίας με μονομοριακό επίστρωμα φωτοευαισθητοποιητή από τον Grätzel το 1991 [10], οδήγησε στην καταγραφή αυξημένης απόδοσης μετατροπής 7.1% (στοιχείο Grätzel), στρέφοντας το παγκόσμιο ερευνητικό ενδιαφέρον από τα συμβατικά στα φωτοευαισθητοποιημένα PEC. Η μη τοξική φύση της τιτανίας, το χαμηλό κόστος παρασκευής, η υψηλή σταθερότητα, και η ραγδαία τεχνολογική βελτιστοποίηση των στοιχείων αυτών τα τελευταία 20 χρόνια, οδήγησαν στην εισαγωγή τους στο εμπόριο ως φωτοβολταϊκά συστήματα DSSC (*Dye Sensitized Solar Cells*), απόδοσης ~ 11%. Η πιο πρόσφατη έρευνα σχετικά με τις διεπαφές φωτοευαισθητοποιημένης τιτανίας εστιάζεται στην αντικατάσταση των πορωδών μικροκρυσταλλικών φιλμ  $TiO_2$  από στρώματα προσανατολισμένων νανοσωλήνων  $TiO_2$ . Επίσης, σημαντική ερευνητική προσπάθεια αφορά την αντικατάσταση των χρησιμοποιούμενων οργανικών βαφών από ανόργανους φωτοευαισθητοποιητές, όπως οι κβαντικές τελείες CdSe.

Η δυνατότητα αντικατάστασης των, υψηλού κόστους, μονοκρυσταλλικών ημιαγωγών ηλεκτροδίων από τα, ατελούς δομής, λεπτά, πολυκρυσταλλικά – άμορφα φιλμ ημιαγωγών, έδωσε νέα ώθηση στην έρευνα των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων. Το έτος 2003 η τεχνολογία παρασκευής λεπτών φιλμ (*thin film technologies*) είχε ήδη ωριμάσει επαρκώς, ώστε το κόστος παρασκευής των εμπορικών φωτοβολταϊκών στοιχείων άμορφου Si να γίνει χαμηλότερο από τα, ίσης απόδοσης, φωτοβολταϊκά κρυσταλλικού Si. Στην περίπτωση των χαλκογενιδίων του Cd ( $CdX$ , X: S, Se, Te), που έδωσαν τις υψηλότερες αποδόσεις φωτομετατροπής εντός PEC, οι Gruszecki και

Holmstroem, σε μια επισκόπηση όλων των μεθόδων παρασκευής λεπτών πολυκρυσταλλικών – άμορφων φιλμ για φωτοβολταϊκή χρήση το 1993 [11], ξεχωρίζουν την μέθοδο της καθοδικής ηλεκτροχημικής απόθεσης ως την πιο κατάλληλη, λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων της ευκολίας εφαρμογής, της δυνατότητας ελέγχου των παραμέτρων της διεργασίας και του χαμηλού λειτουργικού κόστους. Πιο συγκεκριμένα, η ηλεκτροχημική απόθεση του CdSe πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1968 από τους Patsauskas et al [12, 13] και βελτιστοποιήθηκε από τους Hodes, Manassen και Cahen [14] επί υποστρώματος Ti. Ακολούθησαν μια σειρά από ερευνητικές εργασίες, που πέτυχαν την ηλεκτροχημική απόθεση CdSe επί ποικίλων υποστρωμάτων, ενώ παράλληλα διερευνήθηκε ο μηχανισμός υποτασικής αναγωγής της ηλεκτροαπόθεσης αυτού, με ιδιαίτερη συνεισφορά των επιστημονικών ομάδων Skyllas – Kazakos και Loizos – Spyrellis [15, 16].

Γενικότερα, οι ημιαγώγιμες ενώσεις II-VI (συνδυασμός στοιχείων των ομάδων II και VI του περιοδικού πίνακα), στις οποίες ανήκει και η οικογένεια των χαλκογενιδίων του καδμίου (CdS, CdSe, CdTe), θεωρούνται πολύ σημαντικά υλικά για ένα ευρύ φάσμα οπτοηλεκτρονικών εφαρμογών, κυρίως λόγω του σχετικά μεγάλου εύρους των ενεργειακών τους διακένων. Το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe) και το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) παρουσιάζουν στις συνήθεις θερμοκρασίες άμεσα, μέσου εύρους ενεργειακά διάκενα (1.75 eV και 1.45 eV αντίστοιχα) και ως εκ τούτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φωτοβολταϊκές ή φωτοηλεκτροχημικές διατάξεις. Επίσης, τα υψηλά σημεία τήξης των χαλκογενιδίων του καδμίου καθιστούν την παραγωγή υψηλής ποιότητας κρυστάλλων του ημιαγωγού, με τις συνήθεις τεχνικές παρασκευής από τήγματα πρόδρομων ενώσεων, ενεργοβόρα. Έτσι, η ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξης κρίθηκε ως ιδιαίτερα σημαντική. Επίσης, χαλκογενίδια του ψευδαργύρου, όπως ο σεληνιούχος ψευδάργυρος (ZnSe) και ο τελλουριούχος ψευδάργυρος (ZnTe), λόγω των σχετικά μεγάλων ενεργειακών διακένων τους (2.7 και 2.2 eV, αντίστοιχα), μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως «παραθυρικά» επιστρώματα επί ημιαγωγών μικρού ενεργειακού διακένου. Συγκεκριμένα, στις διατάξεις διπλών ζεύξεων, όπως οι ZnSe/CdSe/Ni και ZnTe/CdTe/Ni, το επίστρωμα (ZnSe ή ZnTe) απορροφά φωτόνια μεγαλύτερης ενέργειας (λόγω ευρύτερου διακένου), ενώ είναι διαφανές σε φωτόνια μικρότερης ενέργειας, που μπορούν να απορροφηθούν από το κατώτερο στρώμα, το οποίο μεταφέρει φορτίο μέσω της ωμικής επαφής (CdSe/Ni, CdTe/Ni) σε εξωτερικό κύκλωμα. Η συνολική φωτομετατροπή σε αυτά τα συστήματα μπορεί να είναι αυξημένη, σε σχέση με τα μονά στρώματα. Γενικότερα, στις δεκαετίες του 1980 και '90 αναγνωρίστηκαν τα σημαντικά πλεονεκτήματα της φωτοηλεκτροχημείας πολλαπλών ενεργειακών διακένων [17]. Πολύστρωτα φιλμ διαφορετικών ημιαγωγών αποδείχτηκε ότι παρέχουν περισσότερο αποτελεσματική χρήση του ηλιακού φάσματος σε σύγκριση με συστήματα ενός διακένου (μονού στρώματος), στα οποία οι ενεργειακοί περιορισμοί ανάγουν τις αποδόσεις μετατροπής σε 12-16%. Οι θεωρητικά δυνατές αποδόσεις μετατροπής σε συστήματα δύο διακένων υπολογίζεται ότι

φθάνουν το 40% (υπό έναν ήλιο), ενώ περισσότερα στρώματα αυξάνουν θεαματικά την απόδοση αυτή (72% για στοιχείο 36 διακένων).

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι παράλληλα με την πρόοδο που σημειώθηκε στην τεχνολογία των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων και τη σύνθεση ημιαγωγικών ενώσεων, σημαντική ήταν και η παράλληλη ανάπτυξη των μεθόδων χαρακτηρισμού αυτών. Οι σημαντικότερες από τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν τα τελευταία 50 χρόνια και χρησιμοποιούνται ευρέως μέχρι σήμερα, περιγράφονται εν συντομία ακολούθως:

#### (ΚΥΚΛΙΚΗ) ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ ΦΩΤΟΡΕΥΜΑΤΟΣ

Καταγραφή του ρεύματος, που διαρρέει φωτιζόμενο ημιαγωγικό ηλεκτρόδιο, καθώς πραγματοποιείται γραμμική σάρωση του δυναμικού. Συνήθως, η δέσμη φωτός είναι διακοπτόμενη, ώστε ταυτόχρονα να λαμβάνονται σημεία των διαγραμμάτων  $I - V$  (καμπύλες πόλωσης) υπό φωτισμό και στο σκοτάδι. Με τη μέθοδο αυτή μετρώνται τα μεγέθη:  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$ ,  $V_{FB}$ ,  $V_{MPP}$ ,  $I_{MPP}$ , από τα οποία μπορούν να υπολογισθούν η απόδοση μετατροπής (IPCE) και ο συντελεστής πλήρωσης (FF).

#### ΧΡΟΝΟΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΑ ΦΩΤΟΡΕΥΜΑΤΟΣ

Καταγραφή του ρεύματος, που διαρρέει φωτιζόμενο ημιαγωγικό ηλεκτρόδιο, συναρτήσει του χρόνου, καθώς επιβάλλεται σε αυτό σταθερό δυναμικό. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της σταθερότητας των διεπαφών ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη.

#### ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟΡΕΥΜΑΤΟΣ

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, καταγράφεται το ρεύμα που διαρρέει ημιαγωγικό ηλεκτρόδιο, φωτιζόμενο με μονοχρωματικό φως, του οποίου το μήκος κύματος σαρώνεται γραμμικά. Μετά από υπολογισμούς, προκύπτουν διαγράμματα του τετραγώνου της κβαντικής απόδοσης συναρτήσει της ενέργειας του φωτονίου (φάσματα δράσης), από τα οποία εξάγεται το ενεργειακό διάκενο  $E_g$  του ημιαγωγού.

#### ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΘΙΝΟΝΤΟΣ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΑΝΟΙΧΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ (OCVD)

Μέτρηση της χρονικής μεταβολής του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$  μετά από απότομη διακοπή του φωτισμού της διεπαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Από τον ρυθμό μεταβολής του  $V_{OC}$ , προκύπτει ο χρόνος ζωής  $\tau$  των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου του ημιαγωγού.



## ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ (*Mott-Schottky* EIS)

Μετρήσεις της ηλεκτροχημικής εμπέδησης  $Z$  ενός PEC, μέσω της εφαρμογής σύνθετου δυναμικού, αποτελούμενου από μια φέρουσα συνεχή συνιστώσα  $V_{DC}$  και μια υπερτιθέμενη εναλλασσόμενη  $V_{AC}$ . Από το φανταστικό μέρος  $Z_{Im}$  της μιγαδικής συνάρτησης της εμπέδησης και με την εφαρμογή κατάλληλου ισοδύναμου κυκλώματος, είναι δυνατόν να υπολογισθεί η χωρητικότητα της στοιβάδας φορτίου χώρου  $C_{SC}$  του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου. Πραγματοποιώντας περισσότερες μετρήσεις εμπέδησης σε διαφορετικά δυναμικά  $V_{DC}$ , προκύπτει στην ιδανική περίπτωση το γραμμικό διάγραμμα Mott-Schottky του  $1/C_{SC}^2$  ως προς  $V_{DC}$ , από το οποίο μπορούν να υπολογισθούν τα μεγέθη  $V_{FB}$  και  $N_D$  ή  $N_A$  (πληθυσμός ιόντων δότη ή δέκτη).

## DLTS (*Deep-Level Transient Spectroscopy*).

Μέθοδος για τον υπολογισμό του πλήθους και της ενεργειακής θέσης σταθμών-παγίδων εντός του ενεργειακού διακένου, μέσω μέτρησης της χρονικής μεταβολής της χωρητικότητας της στοιβάδας φορτίου χώρου, μετά από επιβαλλόμενη παλμική διαταραχή δυναμικού σε διάφορες θερμοκρασίες.

## PITS (*Photoinduced Transient Spectroscopy*).

Αποτελεί παραλλαγή της παραπάνω μεθόδου με τη διαφορά ότι η χρονική απόκριση της χωρητικότητας, μετά τον εφαρμοζόμενο παλμό δυναμικού, καταγράφεται σε διάφορα μήκη κύματος μονοχρωματικού, επιβαλλόμενου φωτισμού. Η μέθοδος αυτή αναφέρεται στη βιβλιογραφία και ως φασματοσκοπία χωρητικότητας (*photocapacitance spectroscopy*) [18].

## ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ $\sigma$ .

Μέθοδος υπολογισμού της ενέργειας στάθμης δότη (ή δέκτη) με βάση τις σχέσεις:

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h) \text{ και } n = n_i \exp((E_F - E_i) / kT), \text{ όπου } n_i = N_V N_C \exp(-E_g/kT) \text{ [19].}$$

## ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕΤΑΒΑΛΛΟΜΕΝΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΦΩΤΙΣΜΟΥ (*Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy* IMVS)

## ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟΡΕΥΜΑΤΟΣ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕΤΑΒΑΛΛΟΜΕΝΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΦΩΤΙΣΜΟΥ (*Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy* IMPS)

PHOTOCURRENT TRANSIENT (PCT) (υπολογισμός συντελεστή διάχυσης ηλεκτρονίων  $D_e$  στο  $TiO_2$ ) [20]

PHOTOACOUSTIC ABSORPTION SPECTROSCOPY (PA) (υπολογισμός βάθους οπτικής απορρόφησης) [21]

SURFACE CHARGE SPECTROSCOPY (SCS) (εύρεση επιφανειακού δυναμικού και κάμψης ζωνών για ημιαγωγό που έχει επικαλυφθεί από επιφανειακό διηλεκτρικό στρώμα) [22]

PHOTOLUMINESCENCE (υπολογισμός μεγέθους κβαντικών τελειών / QDs)

**ΜΕΡΟΣ Ι**  
**ΓΕΝΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ**



## I-1:

# Φάσεις ηλεκτρολύτη και ημιαγωγού

### Φάση ηλεκτρολύτη

- 1.1 Ενεργειακές κατανομές και ενέργεια Fermi ( $E_{R/O}$ ) οξειδοαναγωγικού ζεύγους (Red/Ox) σε διάλυμα..... 3
- 1.2 Επίδραση της συγκέντρωσης των Red και Ox στην ενεργειακή κατανομή..... 8
- 1.3 Επίδραση της συμπλοκοποίησης των Red και Ox στην ενεργειακή κατανομή..... 9
- 1.4 Επίδραση προσρόφησης των Red και Ox σε ηλεκτροδιακή επιφάνεια... 11

### Φάση ημιαγωγού

- 1.5 Ενεργειακές ζώνες ημιαγωγού..... 12
- 1.6 Επιφανειακές και μη στάθμες εντός του ενεργειακού διακένου..... 19
- 1.7 Ημιαγωγός σε επαφή με το κενό ή τον αέρα– Κάμψη ζωνών..... 22

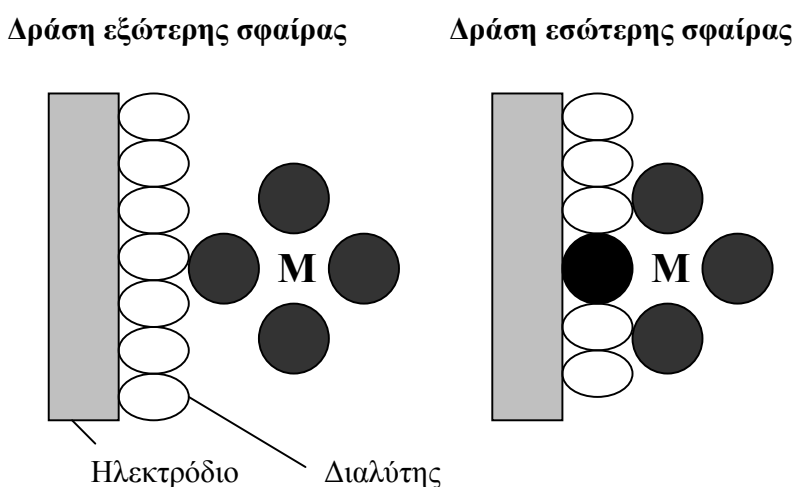
### Φάση ηλεκτρολύτη

- 1.1 Ενεργειακές κατανομές και ενέργεια Fermi ( $E_{R/O}$ ) οξειδοαναγωγικού ζεύγους (Red/Ox) σε διάλυμα

Ένα από τα σπουδαιότερα μικροσκοπικά μοντέλα μεταφοράς φορτίου σε ηλεκτροχημικές διεπιφάνειες, που έχουν προταθεί, είναι αυτό του Marcus [23 – 28], ο οποίος βραβεύθηκε με το βραβείο Nobel στη χημεία για αυτό. Το μοντέλο αυτό περιγράφεται ακολούθως.

Στις ομογενείς αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου μεταξύ συμπλόκων γίνεται μια διάκριση σε δράσεις «εξώτερης» και «εσώτερης» σφαίρας (“*inner-sphere*” και “*outer-sphere*” reactions). Ως «σφαίρα» χαρακτηρίζεται η στοιβάδα των περιφερειακών υποκαταστατών του συμπλόκου, δηλαδή αυτών που βρίσκονται γύρω από το κεντρικό ιόν αυτού. Η διάκριση γίνεται ανάλογα με το κατά πόσο στον σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου οι σφαίρες των αντιδρώντων διατηρούν την αρχική μορφή τους (δράσεις «εξώτερης σφαίρας») ή όχι (δράσεις «εσώτερης σφαίρας»). Στην τελευταία περίπτωση κατά τον σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου τα δύο αντιδρώντα μοιράζονται ένα κοινό περιφερειακό υποκαταστάτη.

Η παραπάνω διάκριση για τις ομογενείς αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου μεταξύ συμπλόκων, υιοθετήθηκε για τις ετερογενείς αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου μεταξύ συμπλόκου – ηλεκτροδίου και τελικά εφαρμόζεται ακόμη και στην γενικότερη περίπτωση, όπου αντί για σύμπλοκα τα αντιδρώντα είναι ιόντα με στοιβάδες διαλύτωσης. Όπως φαίνεται και από το παρακάτω Σχήμα I-1, στις δράσεις «εξώτερης σφαίρας» η μεταφορά φορτίου γίνεται από απόσταση τουλάχιστον ενός μονομοριακού στρώματος διαλύτη, χωρίς να μεταβάλλεται η αρχική μορφή του συμπλόκου. Αντιθέτως, οι δράσεις «εσώτερης σφαίρας» περιλαμβάνουν ένα ειδικά προσροφημένο ιόν, το οποίο παίζει τον ρόλο περιφερειακού υποκαταστάτη – γέφυρας μεταφοράς φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου και ιόντος.



**Σχήμα I-1:** Ετερογενής αντίδραση μεταφοράς φορτίου μεταξύ συμπλόκου και ηλεκτροδίου. Περιπτώσεις δράσης εξώτερης (αριστερά) και εσώτερης σφαίρας (δεξιά).

Είναι φανερό ότι στη δεύτερη περίπτωση υπάρχει ισχυρότερη αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντος και ηλεκτροδίου και συνεπώς η επιλογή του υλικού του ηλεκτροδίου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Παράδειγμα ετερογενούς αντίδρασης «εσώτερης σφαίρας» αποτελεί η δράση οξείδωσης του υδρογόνου επί ηλεκτροδίου λευκοχρύσου, γεγονός που καθιστά την θεωρία των δράσεων αυτών σημαντική σε εφαρμογές όπως οι κυψελίδες καυσίμων και οι συσσωρευτές.

Η θεωρία των δράσεων «εξώτερης σφαίρας», επειδή δεν απαιτεί την επιπλέον θεώρηση των φαινομένων ειδικής προσρόφησης και των παραμέτρων των αντιδράσεων ετερογενούς κατάλυσης, είναι πολύ πιο ανεπτυγμένη από αυτή των δράσεων «εσώτερης σφαίρας» και είναι αυτή στην οποία θα βασιστεί όλη η ακόλουθη ανάλυση.

Ας θεωρηθεί η ετερογενής αντίδραση μεταφοράς φορτίου εξώτερης σφαίρας της αναγωγής του αντιδρώντος  $O^{+3}$  προς το προϊόν  $R^{+2}$  με μεταφορά ενός ηλεκτρονίου. Όπως συμβαίνει σε όλες τις δράσεις μεταφοράς φορτίου, έτσι και σε αυτή την περίπτωση συμβαίνει μια ηλεκτρονιακή αναδιοργάνωση των αντιδρώντων, χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (*radiationless reaction*), δηλαδή αδιαβατικά. Συνεπώς, κατά την διάρκεια

της μεταφοράς φορτίου το μεταφερόμενο ηλεκτρόνιο πρέπει να μετακινείται από μια αρχική κατάσταση επί του ηλεκτροδίου (ενέργεια *Fermi* για μεταλλικό ηλεκτρόδιο) προς μια τελική κατάσταση ίδιας ενέργειας στο διάλυμα (ενεργό σύμπλοκο). Σημαντική βάση για όλα τα μικροσκοπικά μοντέλα μεταφοράς φορτίου είναι η θεώρηση ότι αντιδρώντα και προϊόντα μοιράζονται μια κοινή μοριακή διαμόρφωση κατά την στιγμή της μεταφοράς φορτίου (*Franck-Condon principle*). Αυτή η διαμόρφωση αποτελεί την ενεργό κατάσταση ή το ενεργό σύμπλοκο και η ενέργεια αυτής εξαρτάται τόσο από την επιβαλλόμενη υπέρταση  $\Delta G^\circ = F(E - E^\circ)$ , δηλαδή την κινητήριο δύναμη για την μεταφορά φορτίου, όσο και από την συνολική ενέργεια αναδιοργάνωσης  $\lambda$  που απαιτείται για την αναδιάταξη των μορίων διαλύτη γύρω από τα ιόντα της αντίδρασης ( $\lambda_o$ ) και την αναδιάταξη των υποκαταστατών στην περίπτωση συμπλόκων ( $\lambda_i$ ). Η ενέργεια αναδιοργάνωσης περιγράφεται ακολούθως με ένα παράδειγμα.

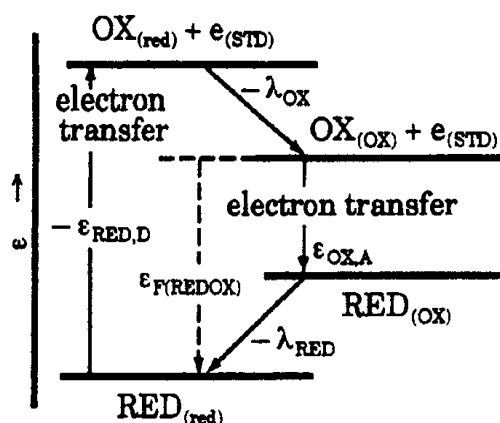
Στην περίπτωση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ , οι ηλεκτρονιακές δομές των δυο ιόντων είναι οι ακόλουθες:  $Fe^{+2} / 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6$  και  $Fe^{+3} / 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5$ . Οι στάθμες δότη ηλεκτρονίου της ανηγμένης μορφής  $E_{Fe^{+2}}$  και δέκτη ηλεκτρονίου της οξειδωμένης μορφής  $E_{Fe^{+3}}$  δεν είναι παρά οι δύο καταστάσεις τροχιακού 3d, δηλαδή καταστάσεις ίσης ενέργειας. Στην περίπτωση, επομένως, που τα δυο ιόντα βρίσκονται απομονωμένα σε μια ιδανική αέρια κατάσταση είναι  $E_{Fe^{+2}} = E_{Fe^{+3}}$ , δηλαδή η ενέργεια ιοντισμού ενός 3d ηλεκτρονίου του  $Fe^{+2}$  είναι ίση και αντίθετη με την ηλεκτρονιακή συγγένεια της στάθμης 3d του  $Fe^{+3}$ .

Στην περίπτωση που τα δύο ιόντα βρίσκονται σε περιβάλλον διαλύματος, η μετάβαση από την οξειδωμένη στην ανηγμένη μορφή γίνεται πιο σύνθετη. Αυτό οφείλεται στην αναδιάταξη των μορίων διαλύτη της στοιβάδας διαλύτωσης του ιόντος. Πιο συγκεκριμένα, η στάθμη 3d είναι ενεργειακά αναβαθμισμένη για το οξειδωμένο ιόν, που έχει το πιο θετικό φορτίο, λόγω της ισχυρότερης έλξης των αρνητικών πόλων των διπόλων του νερού από αυτό. Συνεπώς,  $E_{Fe^{+3}} > E_{Fe^{+2}}$  και γενικότερα για διαλυτωμένα ιόντα/σύμπλοκα ιόντων ισχύει:  $E_{Ox} > E_{Red}$ . Η διαφορά ενέργειας μεταξύ διαλυτωμένων (ή συμπλοκοποιημένων) και μη διαλυτωμένων (ή συμπλοκοποιημένων) καταστάσεων της στάθμης 3d, οφείλεται αποκλειστικά στην αναδιάταξη – αναδιοργάνωση των μορίων διαλύτη ή των υποκαταστατών και ονομάζεται ενέργεια αναδιοργάνωσης  $\lambda$ .

Έστω μία, θεωρητική, ομογενής δράση της οξειδοαναγωγής σε περιβάλλον διαλύματος, η οποία πραγματοποιείται σε τέσσερα βήματα: Αρχικά, ένα ηλεκτρόνιο αποσπάται αδιαβατικά (*radiationless*) από την 3d στάθμη δότη  $E_{RED, D}$  της σταθερής κατάστασης  $Red_{(Red)}$  (δηλ. το Red με στοιβάδα διαλύτωσης του Red, όπου  $Red = Fe^{+2}$ ) προς την πρότυπη στάθμη μηδενικής ενέργειας  $E_{STD} = 0$ , που αντιστοιχεί σε ηλεκτρόνιο πλήρως αποδεσμευμένο από την επίδραση του ιόντος, σε «άπειρη» απόσταση από αυτό (η δυναμική ενέργεια του συστήματος δεν μηδενίζεται, αλλά γίνεται  $E_{Fe^{+3}(Red)}$ , από  $E_{Fe^{+2}(Red)}$ , που ήταν αρχικά). Το στάδιο αυτό της μεταφοράς του ηλεκτρονίου για την

οξειδωση της ανηγμένης μορφής  $Red_{(Red)}$  προς το  $Ox_{(Red)}$  (δηλ. το Ox με στοιβάδα διαλύτωσης του Red), είναι μια ταχεία δράση με ταχύτητα της τάξης των  $10^{-15}$  s και αντιστοιχεί σε απορρόφηση ποσού ενέργειας  $E_{RED, D} = (E_{Fe^{+3}(Red)} - E_{Fe^{+2}(Red)})$

από το σύστημα (Σχήμα I-2). Ακολούθως, η στοιβάδα διαλύτωσης γύρω από την οξειδωμένη μορφή  $Ox_{(Red)}$ , η οποία βρίσκεται ακόμη στην διαμόρφωση που είχε γύρω από το Red, αναδιοργανώνεται αυθόρμητα (αργό στάδιο μοριακής ταλάντωσης της τάξης των  $10^{-11}$  s), εκλύοντας ποσό ενέργειας  $\lambda_{Ox}$ , ώστε η δυναμική ενέργεια του συστήματος να μειωθεί από  $E_{Fe^{+3}(Red)}$  σε  $E_{Fe^{+3}(Ox)}$ . Εν



συνεχεία, συμβαίνει αδιαβατική πρόσληψη ηλεκτρονίου, προερχόμενου από την ενεργειακή κατάσταση του κενού  $E_{STD} = 0$ , προς τη στάθμη δέκτη  $E_{OX, A}$  της μορφής  $Ox_{(Ox)}$ . Η δράση συνοδεύεται από έκλυση ενέργειας  $E_{OX, A} = (E_{Fe^{+3}(Ox)} - E_{Fe^{+2}(Ox)})$ , καθώς ελαττώνεται η δυναμική ενέργεια του συστήματος. Τελικά, συμβαίνει και πάλι έκλυση ενέργειας  $\lambda_{Red}$  για την αυθόρμητη αναδιοργάνωση της στοιβάδας διαλύτωσης του Red και την επαναφορά στην αρχική κατάσταση  $Red_{(Red)}$ . Σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας και θεωρώντας ότι όλες οι δράσεις είναι αδιαβατικές, το συνολικό απορροφώμενο ποσό ενέργειας, για το σύστημα «μόριο + ηλεκτρόνιο» ισούται με το συνολικό εκλυόμενο, δηλαδή:

**Σχήμα I-2:** Ενέργεια συστήματος κατά έναν θεωρητικό κύκλο οξειδωσης του Red προς Ox με μεταφορά του ηλεκτρονίου στο άπειρο με απορρόφηση ενέργειας από το σύστημα και ακόλουθης επανέκλυσης ενέργειας σε τρία στάδια: Αναδιοργάνωση στοιβάδας διαλύτωσης του Ox, αναγωγή Ox προς Red και αναδιοργάνωση στοιβάδας διαλύτωσης του Red [31].

$$E_{RED,D} - E_{OX,A} = \lambda_{Ox} + \lambda_{Red} \quad (I-1)$$



\* Οι ενέργειες των σταθμών δότη  $E_{RED, D}$  και δέκτη  $E_{OX, A}$ , απλοποιημένα γράφονται με τα σύμβολα  $E_{Red}$  και  $E_{Ox}$ , αντίστοιχα και δεν θα πρέπει να συγχέονται με τη δυναμική ενέργεια του συστήματος ολόκληρου του μορίου ή ιόντος των μορφών Ox ή Red.

Η σχέση I-1 δείχνει ότι στο ενεργειακό διάγραμμα ζωνών, οι στάθμες των Red και Ox απέχουν κατά  $\lambda_{Ox} + \lambda_{Red}$ . Η ίδια ακριβώς σχέση, επίσης, ισχύει εάν αντί για μόρια διαλύτη της στοιβάδας διαλύτωσης ενός ιόντος χρησιμοποιηθούν οι υποκαταστάτες γύρω από το κεντρικό ιόν ενός συμπλόκου.

Η παραπάνω θεώρηση διαφοροποιείται ελαφρά εάν ληφθεί υπόψη η θερμική κίνηση των μορίων διαλύτη, η οποία προκαλεί την συνεχή αναδιαμόρφωση της στοιβάδας διαλύτωσης κάθε ιόντος. Επειδή, κάθε πιθανή διαμόρφωση της στοιβάδας διαλύτωσης αντιστοιχεί σε διαφορετική ενεργειακή στάθμη  $E_{Ox}$  ή  $E_{Red}$ , είναι φανερό ότι υπάρχει μια στατιστική κατανομή σταθμών. Η κατανομή αυτή υπακούει στην στατιστική *Maxwell – Boltzmann* και επομένως η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας  $W(E)$  δίνεται από την κανονική κατανομή *Gauss*:

$$W(E) = W_0 \cdot \exp\left[-\frac{(E - E_{Ox})^2}{4\lambda kT}\right] \quad (I-2)$$

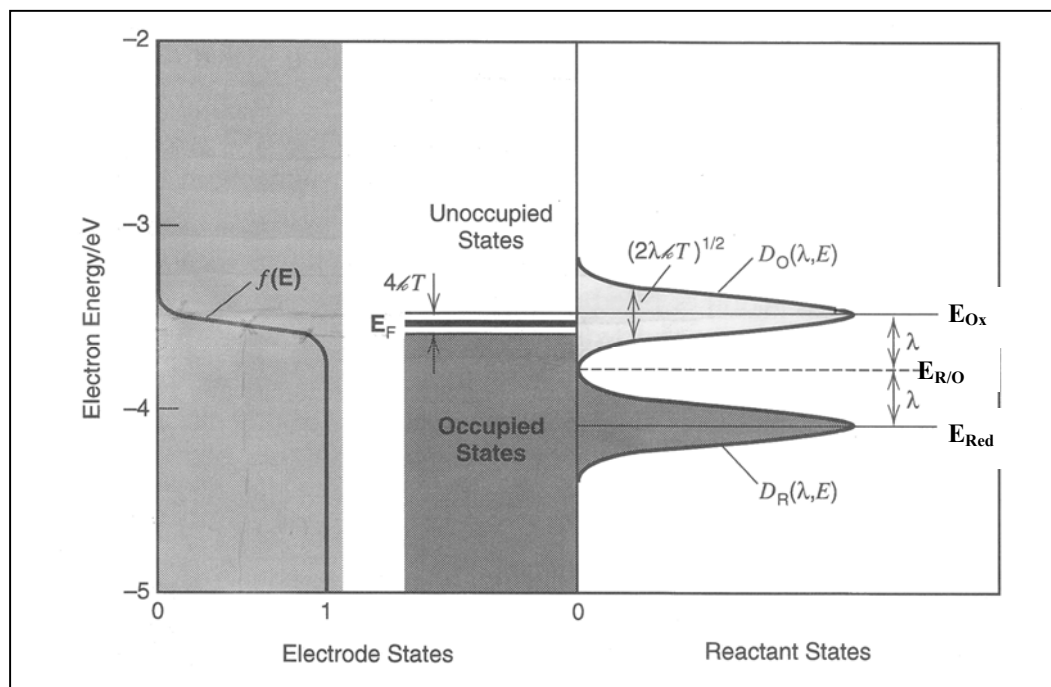
Η πιθανότερη διαμόρφωση που συναντάται, αντιστοιχεί στην ενέργεια  $E_{Ox}$  (ή  $E_{Red}$ ) και είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε σε όλη την προηγούμενη θεώρηση. Από την σχέση I-1 φαίνεται, επομένως, ότι η ενεργειακή απόσταση μεταξύ των δυο πιθανότερων διαμορφώσεων, δηλαδή των κορυφών των δυο κατανομών  $E_{Ox}$  και  $E_{Red}$ , ισούται με το άθροισμα των ενεργειών αναδιοργάνωσης  $\lambda_{Ox} + \lambda_{Red}$  ή  $2\lambda$ , εφόσον θεωρηθεί, απλουστευμένα, ότι οι δύο ενέργειες  $\lambda_{Ox}$  και  $\lambda_{Red}$  είναι μεταξύ τους ίσες.

Πολλαπλασιάζοντας την πιθανότητα  $W_{Ox}(E)$  ή  $W_{Red}(E)$  με την συγκέντρωση του κάθε ιόντος στο διάλυμα ( $C_{Red}$  και  $C_{Ox}$ ), προκύπτουν οι πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων  $D_{Ox}(E)$  και  $D_{Red}(E)$  στο διάλυμα. Είναι φανερό ότι επειδή οι κατανομές *Gauss* εκτείνονται ασυμπτωτικά προς  $+\infty$  και  $-\infty$  στον άξονα των ενεργειών, υπάρχει πάντα ένα σημείο τομής μεταξύ τους. Η ενέργεια στο σημείο τομής των δύο κατανομών είναι η ενέργεια *Fermi*  $E_{F/Redox}$  ή ισοδύναμα  $E_{R/O}$  του διαλύματος (Σχήμα I-3). Εξισώνοντας τις  $D_{Ox}(E)$  και  $D_{Red}(E)$  προκύπτει ότι:

$$E_{R/O} = \frac{(E_{Ox} + E_{Red})}{2} + kT \cdot \ln\left(\frac{C_{Red}}{C_{Ox}}\right) \quad (I-3)$$

Η τελευταία σχέση (*Nernst*) εξάγεται και θερμοδυναμικά, παρατηρώντας ότι η ενέργεια *Fermi* ισούται εξ' ορισμού με το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ηλεκτρονίου  $\mu_e$  στο

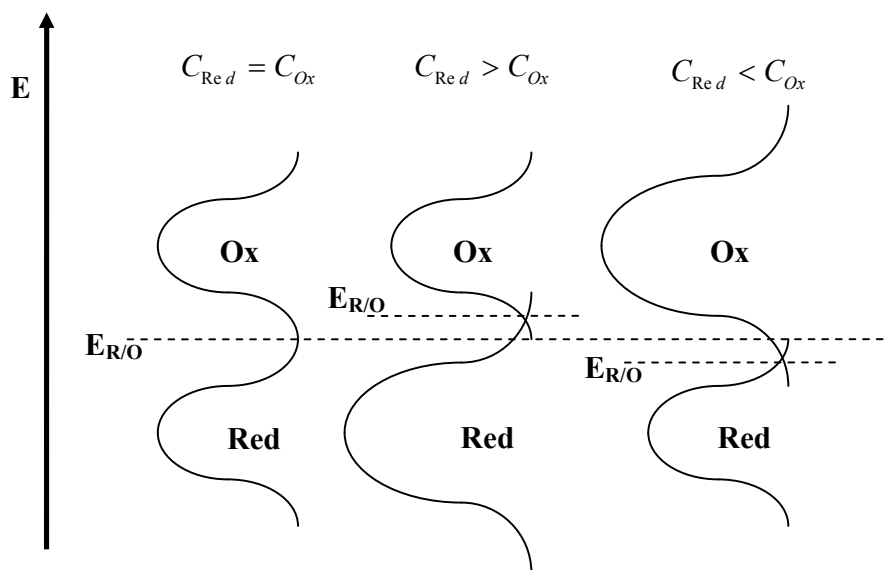
διάλυμα και εφαρμόζοντας την σχέση  $\mu_{\text{Red}} = \mu_{\text{Ox}} + \mu_e$ , όπως προκύπτει από την στοιχειομετρία της αντίδρασης  $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + e$ .



**Σχήμα I-3:** Κατανομές Gauss των στοιχείων Ox και Red οξειδοαναγωγικού διαλύματος σε επαφή με μεταλλικό ηλεκτρόδιο υπό αρνητική πόλωση, σε σχέση με το  $E_{\text{R/O}}$  [29].

## 1.2 Επίδραση της συγκέντρωσης των Red και Ox στην ενεργειακή κατανομή

Επειδή, το εμβαδόν κάτω από τις κατανομές  $D_{\text{Ox}}(E)$  και  $D_{\text{Red}}(E)$  ισούται με τις συγκεντρώσεις  $C_{\text{Red}}$  και  $C_{\text{Ox}}$  των Red και Ox στον κύριο όγκο του διαλύματος, προκύπτει ότι ελαττώνοντας την συγκέντρωση ενός εκ των Red ή Ox, πρέπει να συρρικνώνεται και η κατανομή που αντιστοιχεί σε αυτό. Το αποτέλεσμα είναι το σημείο τομής των δύο κατανομών, άρα και η ενέργεια Fermi του διαλύματος, να μετατοπίζεται προς το μέρος του συστατικού με την χαμηλότερη συγκέντρωση.



**Σχήμα I-4:** Κατανομές Gauss των στοιχείων Ox και Red οξειδοαναγωγικού διαλύματος και μετατόπιση του  $E_{R/O}$  με μεταβολή των συγκεντρώσεων.

### 1.3 Επίδραση της συμπλοκοποίησης των Red και Ox στην ενεργειακή κατανομή

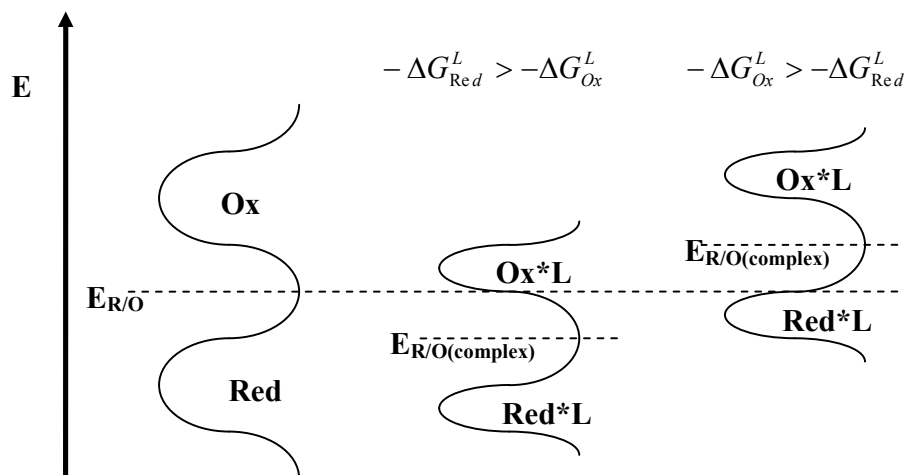
Εάν  $\Delta G_{Ox}^L$  και  $\Delta G_{Red}^L$  οι ελεύθερες ενθαλπίες συμπλοκοποίησης της οξειδωμένης και της ανηγμένης μορφής του διαλύματος, αντίστοιχα, τότε:

<b>Πίνακας I-1: Μετατόπιση ενέργειας <math>E_{R/O}</math> μετά την συμπλοκοποίηση των Red &amp; Ox</b>	
$Red \leftrightarrow Ox + e^-$	$-E_{R/O}$
$Ox * L + e^- \leftrightarrow Red * L$	$E_{R/O(Complex)}$
$Red * L \leftrightarrow Red + L$	$-\Delta G_{Red}^L$
$Ox + L \leftrightarrow Ox * L$	$\Delta G_{Ox}^L$
	$\stackrel{(+)}{\Rightarrow} E_{R/O(Complex)} = E_{R/O} + \Delta G_{Ox}^L - \Delta G_{Red}^L \quad (I-4)$

Πρέπει να σημειωθεί ότι για να είναι δυνατή θερμοδυναμικά η συμπλοκοποίηση των Ox και Red με το L, οι ποσότητες  $\Delta G_{Ox}^L$  και  $\Delta G_{Red}^L$  θα πρέπει να είναι αρνητικές.

Το ηλεκτροχημικό δυναμικό  $E_{R/O}$  του οξειδοαναγωγικού ζεύγους μετατοπίζεται, λόγω της συμπλοκοποίησης των Red και Ox με τον υποκαταστάτη L, προς μεγαλύτερες ενέργειες, αν σταθερότερο σύμπλοκο είναι το Ox\*L (μεγαλύτερη ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού) και προς χαμηλότερες ενέργειες, αν σταθερότερο σύμπλοκο είναι το Red\*L. Η ενέργεια αναδιοργάνωσης κατά τη συμπλοκοποίηση συνήθως αυξάνεται

ανεπαίσθητα, αυξάνοντας την απόσταση των μεγίστων των κατανομών και επίσης το εύρος αυτών (το εύρος εξαρτάται από το  $\lambda$  και τη συγκέντρωση C).



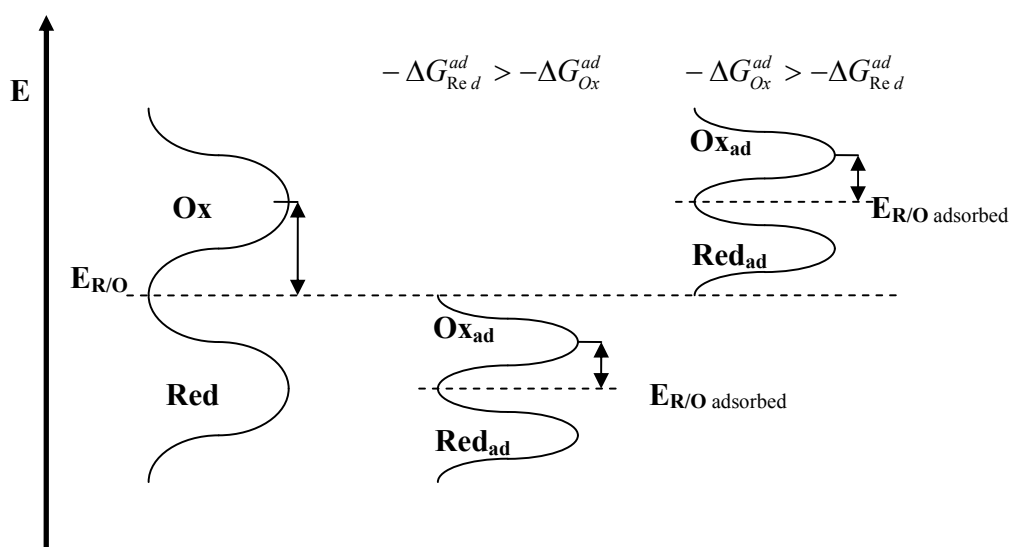
**Σχήμα I-5:** Κατανομές Gauss των στοιχείων Ox και Red οξειδοαναγωγικού διαλύματος και μετατόπιση του  $E_{R/O}$  με συμπλοκοποίησή τους. Η μετατόπιση γίνεται προς το συστατικό που σταθεροποιείται περισσότερο με τη συμπλοκοποίηση.

Για παράδειγμα, η συμπλοκοποίηση των ιόντων Fe(II) και Fe(III) σταθεροποιεί περισσότερο την οξειδωμένη μορφή Fe(III), με αποτέλεσμα την μετατόπιση του δυναμικού  $V_{R/O(\text{complex})}$  αρνητικότερα (της ενέργειας  $E_{R/O(\text{complex})}$  θετικότερα), ως προς το  $V_{R/O}$  του ζεύγους  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ . Η χρήση ογκωδέστερων υποκαταστατών κατά σειρά  $CN^-$ , EDTA, DTPA, Citrate, οδηγεί σε αρνητικότερα  $V_{R/O}$ . Στην περίπτωση οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών σε επαφή με (φωτο)διαλυόμενα ημιαγωγικά ηλεκτρόδια, το τελευταίο φαινόμενο είναι άκρως σημαντικό, καθότι όσο αρνητικότερο το δυναμικό  $V_{R/O(\text{complex})}$ , τόσο ευκολότερα οξειδώνεται η ανηγμένη μορφή Red του διαλύματος ή ισοδύναμα, τόσο ισχυρότερο αναγωγικό περιβάλλον, για την αποδοτικότερη δέσμευση οπών, αποτελεί το διάλυμα. Στον ακόλουθο Πίνακα I-2 δίνονται τιμές της ενέργειας αναδιοργάνωσης  $\lambda$  διαφόρων διαλυμάτων συμπλόκων του σιδήρου [30].

Πίνακας I-2: Ενέργεια αναδιοργάνωσης συμπλόκων του Fe(II)	
Red διαλύματος	$\lambda$ (eV)
$[Fe(CN)_6]^{-4}$	0.72
$[Fe(II)EDTA]^{-2}$	0.72
$[Fe(II)CyEDTA]^{-2}$	0.81
$[Fe(II)DTPA]^{-2}$	0.69
$[Fe(H_2O_6)]^{+2}$	1.18

### 1.4 Επίδραση προσρόφησης των Red και Ox σε ηλεκτροδιακή επιφάνεια

Όπως και στην περίπτωση της συμπλοκοποίησης, έτσι και κατά τη ρόφηση των χημικών ειδών Ox και Red στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου οι ενεργειακές κατανομές αυτών μετατοπίζονται προς την κατεύθυνση του σταθερότερου ροφημένου είδους, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο Σχήμα I-6. Ωστόσο, αντίθετα με τη συμπλοκοποίηση, κατά τη ρόφηση η ενέργεια αναδιοργάνωσης  $\lambda$  ελαττώνεται, καθώς λιγότερα μόρια νερού περιστοιχίζουν τα Ox και Red. Η ελάττωση του  $\lambda$  ισοδυναμεί με μείωση της απόστασης των κορυφών των κατανομών και ταυτόχρονη μείωση του εύρους τους ( $\sqrt{4\lambda kT}$ ) [31].

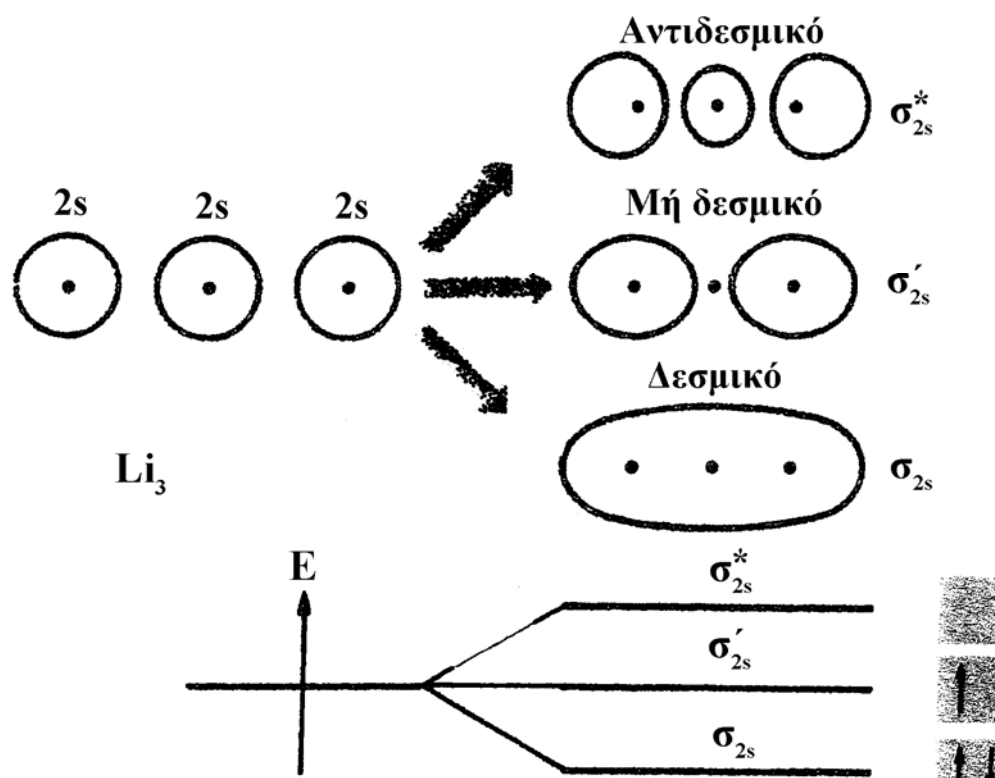


**Σχήμα I-6:** Κατανομές Gauss των στοιχείων Ox και Red οξειδοαναγωγικού διαλύματος και μετατόπιση του  $E_{R/O}$  με ειδική προσρόφηση τους στο ηλεκτρόδιο. Η μετατόπιση γίνεται προς το συστατικό που σταθεροποιείται περισσότερο, ενώ η ενέργεια αναδιοργάνωσης ελαττώνεται (στενότερες κατανομές).

## Φάση ημιαγωγού

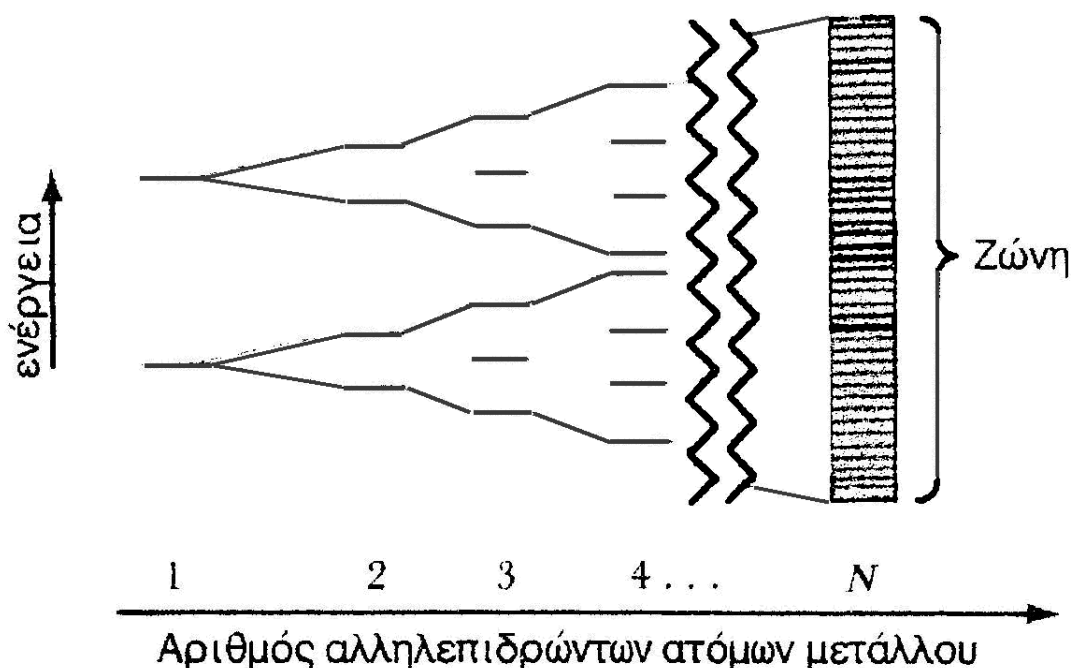
### 1.5 Ενεργειακές ζώνες ημιαγωγού

Σύμφωνα με την θεωρία των τροχιακών, όταν ένα στοιχείο βρίσκεται υπό την μορφή ατόμων, χωρίς καμία αλληλεπίδραση, τότε κάθε ηλεκτρόνιο του ατόμου έχει μία μοναδική στάθμη ενέργειας (ενεργειακή κατάσταση). Όταν περισσότερα άτομα ενός στοιχείου βρεθούν σε κοντινή απόσταση, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των κρυστάλλων, τότε υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων και τα ηλεκτρόνιά τους μπορούν να καταλάβουν μία από τις  $N$  ενεργειακές καταστάσεις που δημιουργούνται, όπου  $N$  ο αριθμός των ατόμων του κρυστάλλου. Όπως φαίνεται στην απλή, θεωρητική περίπτωση κρυστάλλου τριών ατόμων λιθίου (Σχήμα I-7), η μοναδική ενεργειακή στάθμη του ατομικού τροχιακού  $2s$ , μετατρέπεται σε τρεις ενεργειακές καταστάσεις: ενός δεσμικού, ενός αντιδεσμικού και ενός μη δεσμικού μοριακού τροχιακού, που αντιστοιχούν στις τρεις πιθανές διαμορφώσεις που μπορεί να λάβει το «νέφος» των τριών ηλεκτρονίων των  $2s$  τροχιακών. Κάθε ενεργειακή κατάσταση μπορεί να καταληφθεί το πολύ από δύο ηλεκτρόνια αντιθέτου *spin* (απαγορευτική αρχή του Pauli).



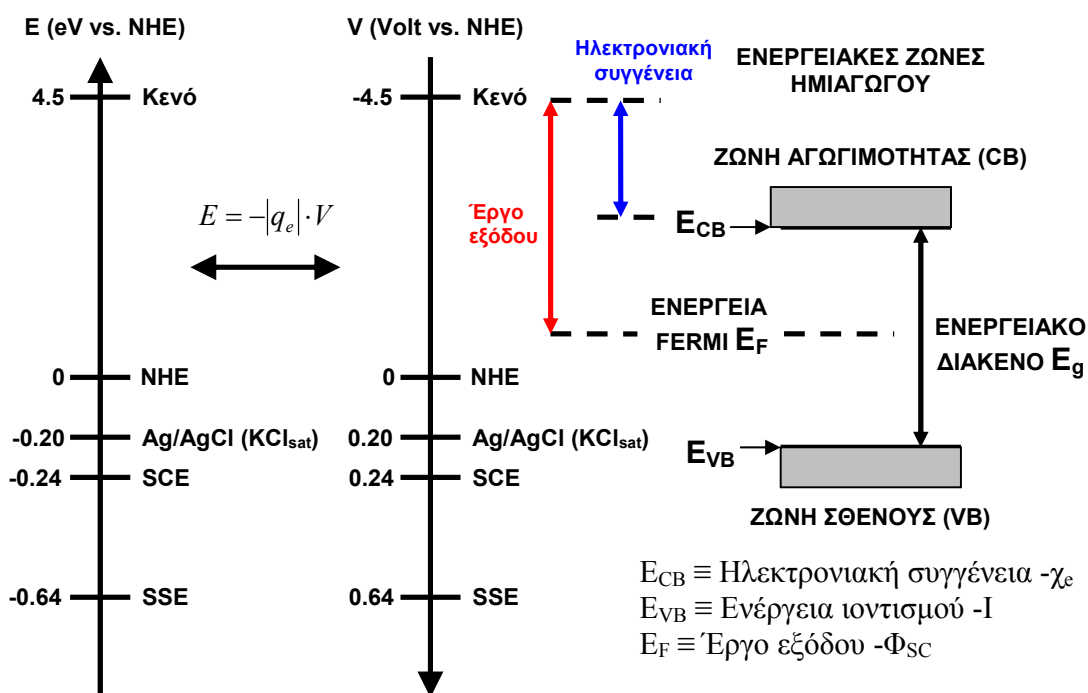
**Σχήμα I-7:** Σχηματισμός δεσμικού ( $\sigma$ ), αντιδεσμικού ( $\sigma^*$ ) και μη δεσμικού τροχιακού από τρία άτομα λιθίου.

Γενικεύοντας για κρύσταλλο  $N$  ατόμων, προκύπτουν οι  $N$  ενεργειακές καταστάσεις του Σχήματος I-8, οι οποίες έρχονται όλο και πιο κοντά μεταξύ τους, όσο μεγαλύτερος ο αριθμός των ατόμων  $N$ . Όταν η απόσταση μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων γίνει πολύ μικρή ( $10^{-22}$  eV για 1 mol ατόμων), η θερμική ενέργεια  $kT$  επαρκεί για την ελεύθερη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από την μία κατάσταση στην άλλη και το σύνολο των ενεργειακών καταστάσεων ονομάζεται ενεργειακή ζώνη. Κάθε ατομικό τροχιακό του αρχικού στοιχείου διευρύνεται σε μία ενεργειακή ζώνη στον κρύσταλλο.



**Σχήμα I-8:** Μοριακά τροχιακά πλέγματος  $N$  ατόμων – σχηματισμός ενεργειακών ζωνών.

Στην περίπτωση των αγωγών οι δυο ενεργειακά υψηλότερες, πληρούμενες από ηλεκτρόνια, ζώνες αλληλεπικαλύπτονται, για τους μονωτές έχουν μεγάλη ενεργειακή απόσταση μεταξύ τους, ενώ για τους ημιαγωγούς απέχουν, αλλά όχι επαρκώς για να αποκλειστεί η μετάβαση ηλεκτρονίων από τη μία ζώνη στην άλλη. Η μικρότερη ενεργειακή απόσταση μεταξύ των ζωνών ενός ημιαγωγού (σε διαγράμματα ενέργειας – ορμής ηλεκτρονίου) ονομάζεται ενεργειακό διάκενο και συνήθως απεικονίζεται σε απλοποιημένα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών, όπως αυτό του Σχήματος I-9.



**Σχήμα I-9:** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών ημιαγωγού και κλίμακες ενέργειας και δυναμικού, ως προς το δυναμικό του πρότυπου ηλεκτροδίου αναφοράς του υδρογόνου (NHE: Normal Hydrogen Electrode ή SHE: Standard Hydrogen Electrode). Παρατίθενται, επίσης, οι στάθμες αναφοράς του κενού και των δυναμικών των ηλεκτροδίων αναφοράς του καλομέλανα (SCE), των κορεσμένων θεικών (SSE, δηλ. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> κορ.)) και αργύρου/χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl(KCl<sub>sat</sub>)), ως προς τα οποία μετράται το δυναμικό σε πειράματα ηλεκτροχημείας.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα I-9, το ενεργειακό διάκενο είναι η ενεργειακή απόσταση μεταξύ μιας κενής ζώνης υψηλής ενέργειας, που ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας και μιας πλήρως κατειλημμένης ζώνης χαμηλής ενέργειας, που ονομάζεται ζώνη σθένους ( $E_{CB}$  και  $E_{VB}$  είναι τα αντίστοιχα όρια των ζωνών). Η κλίμακα ενέργειας αφορά το ηλεκτρόνιο και συνεπώς η ενέργεια είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο πιο απομακρυσμένο είναι αυτό από τον πυρήνα του ατόμου, ενώ ο αντίστοιχος άξονας δυναμικού προκύπτει από το γινόμενο της ενέργειας με το αρνητικό φορτίο του ηλεκτρονίου και συνεπώς έχει αντίθετη φορά με αυτόν της ενέργειας.

Απορροφώντας θερμική ενέργεια ή ενέργεια ενός φωτονίου, ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Το ενεργειακά αναβαθμισμένο ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας ονομάζεται ελεύθερο ηλεκτρόνιο, επειδή κινείται ανεμπόδιστα, κάνοντας το υλικό ηλεκτρικά αγωγίμο, ενώ το κενό θετικού φορτίου, που αφήνει στην ζώνη σθένους, ονομάζεται οπή και επίσης συνεισφέρει στην αγωγιμότητα. Κάθε ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής ονομάζεται εξιτόνιο και έχει χρόνο ζωής



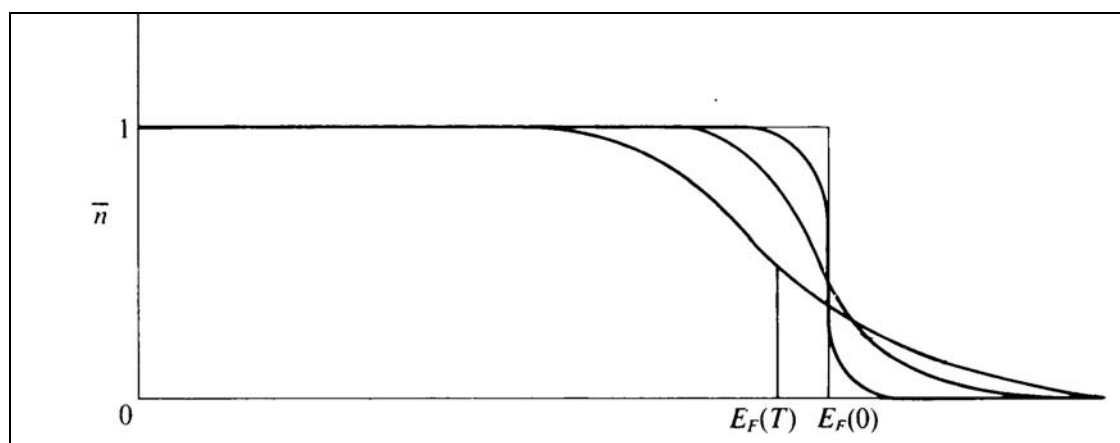
$\tau$  (βλ. Κεφ. I-5 & II-7), μέχρι να συμβεί επανασύνδεση ελεύθερου ηλεκτρονίου και οπής (εξώθερμο φαινόμενο).

Η πιθανότητα να είναι κατειλημμένη μια ενεργειακή κατάσταση από κάποιο ηλεκτρόνιο δίνεται από την κατανομή *Fermi – Dirac*, δηλαδή τον ακόλουθο τύπο :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]} \quad (I-5)$$

Όπου:  $k$  η σταθερά *Boltzmann*,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $E_F$  η ενέργεια *Fermi*, δηλαδή η ενέργεια της ανώτερης κατειλημμένης ενεργειακής κατάστασης σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός.

Σύμφωνα με τη σχέση I-5, για  $T = 0 \text{ }^\circ\text{K}$  :  $f(E) = 1$ , όταν  $E < E_F$  και  $f(E) = 0$ , όταν  $E > E_F$ , ενώ για οποιαδήποτε θερμοκρασία :  $f(E) = 1/2$  όταν  $E = E_F$ . Το τελευταίο σημαίνει ότι η ενέργεια *Fermi* είναι η ενεργειακή στάθμη στην οποία η πιθανότητα να βρίσκεται κάποιο ηλεκτρόνιο είναι 50%. Πρέπει να σημειωθεί, ότι η ενέργεια *Fermi* είναι μία φθίνουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας (και του δυναμικού στην περίπτωση της ηλεκτροχημείας), όπως φαίνεται και από το επόμενο Σχήμα I-10:



**Σχήμα I-10:** Μεταβολή της κατανομής και της ενέργειας *Fermi* με την θερμοκρασία.

Η ενέργεια *Fermi*  $E_F$  δεν είναι παρά το ηλεκτροχημικό δυναμικό  $\bar{\mu}$  ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου στην φάση του μετάλλου, μέγεθος που περιέχει το χημικό δυναμικό  $\mu$  (για την ακρίβεια  $\bar{\mu}$  είναι η ενέργεια  $E_F$  ενός mol ηλεκτρονίων). Ο αυστηρός ορισμός του χημικού δυναμικού  $\mu$  είναι η αύξηση της ενέργειας του συστήματος ενός πλέγματος μετάλλου, που προκαλείται από την προσθήκη ενός επιπλέον ηλεκτρονίου, αμελώντας την επίδραση του φορτίου των ηλεκτρονίων και γενικεύεται σε ηλεκτροχημικό δυναμικό  $\bar{\mu}$  με την προσθήκη ενός όρου  $zF\phi$ , που συμπεριλαμβάνει την επίδραση της φόρτισης (σχέση I-6). Η προσθήκη αυτού του όρου, ωστόσο, δεν αντιστοιχεί στη μετακίνηση

ηλεκτρονίων από μία ενεργειακή κατάσταση σε μία άλλη, αλλά σε μετακίνηση των ενεργειακών ζωνών, λόγω της φόρτισης. Οι γενικές σχέσεις που δίνουν το ηλεκτροχημικό (I-6) και το χημικό (I-7) δυναμικό είναι:

$$\bar{\mu} = \mu + zF\phi \quad (\text{I-6})$$

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \alpha \quad (\text{I-7})$$

Όπου  $z$  το φορτίο ενός κινούμενου σωματιδίου,  $F$  η σταθερά *Faraday*,  $\phi$  το δυναμικό,  $\mu^\circ$  το πρότυπο χημικό δυναμικό,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων και  $\alpha$  η ενεργότητα.

Στην περίπτωση των ηλεκτρονίων  $z = -1$  και συνεπώς αρνητικότερα  $\phi$  οδηγούν σε θετικότερη ενέργεια  $E_F$  (αντίθετη φορά αξόνων δυναμικού και ενέργειας, βλ. Σχήμα I-9). Η έννοια της ενεργότητας  $\alpha$  για τα ηλεκτρόνια ενός μετάλλου δεν έχει ουσιαστική σημασία, λόγω της ελάχιστης, έως αμελητέας μεταβολής της συγκέντρωσής τους [29]. Συνεπώς, ο όρος της ενεργότητας παραλείπεται και η παραπάνω σχέση για ηλεκτρόνια γίνεται:

$$E_F = \bar{\mu} = \mu^\circ - F\phi \quad (\text{I-8})$$

Εντός μίας ενεργειακής ζώνης, τέλος, οι ενεργειακές καταστάσεις δεν ισαπέχουν, αλλά είναι αραιότερες στα όρια αυτής και πυκνότερες στο κέντρο αυτής. Σύμφωνα με το μοντέλο του *Sommerfeld* (απλουστευμένο πρότυπο για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ενός μετάλλου), η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων  $g(E)$  αυξάνει με την ενέργεια, ξεκινώντας από το όριο μιας ζώνης, σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση παραβολικής μορφής:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (\text{I-9})$$

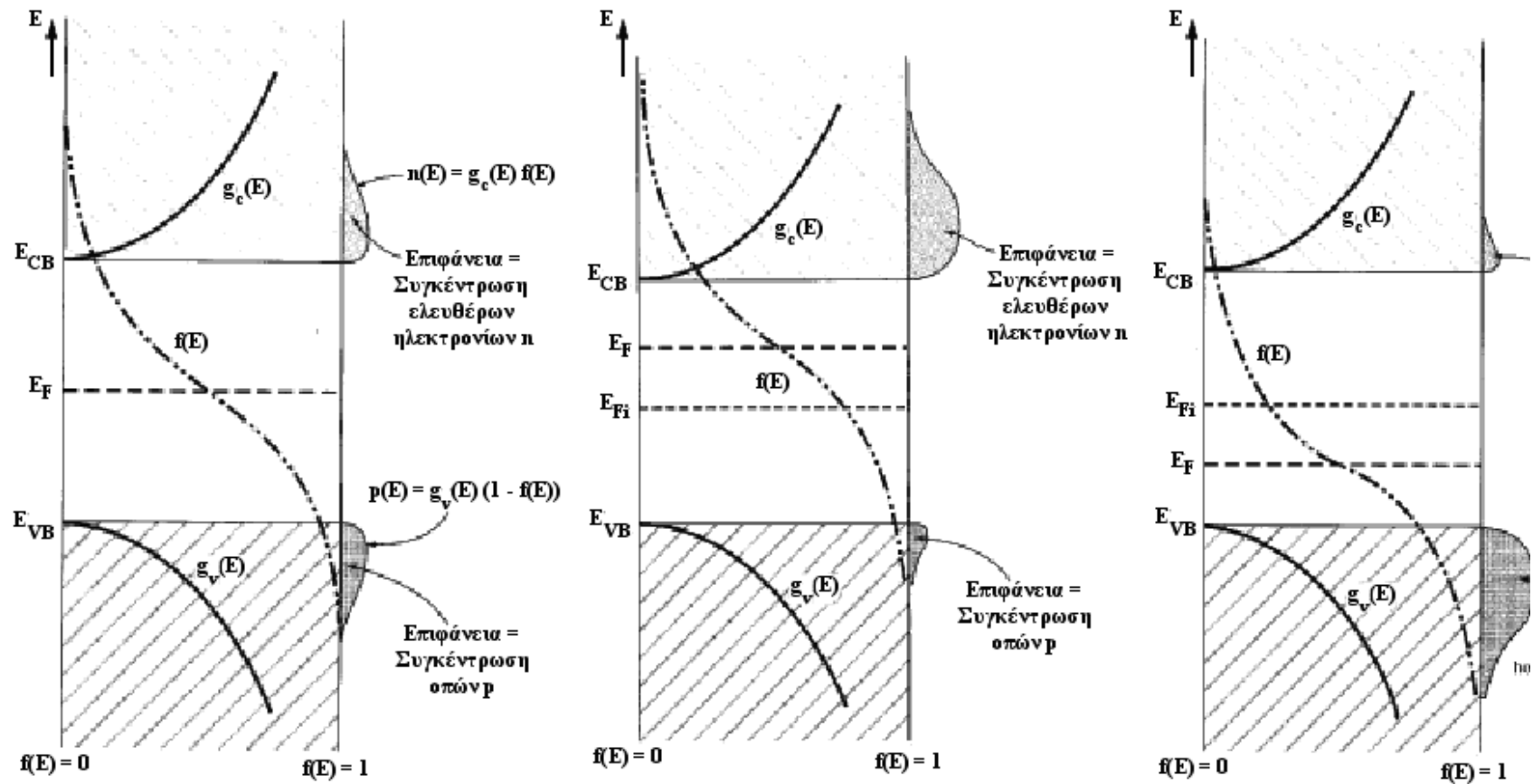
Όπου  $m$  η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου και  $\hbar$  η ανηγμένη σταθερά του *Planck*.

Η πυκνότητα των, κατειλημμένων από ηλεκτρόνια, ενεργειακών καταστάσεων δεν είναι παρά το γινόμενο της  $g(E)$  με την πιθανότητα *Fermi – Dirac*  $f(E)$ , ενώ των κατειλημμένων από οπές, το γινόμενο  $g(E) \times (1 - f(E))$ :

$$n(E) = g(E)f(E) \quad (\text{I-10})$$

$$p(E) = g(E)[1 - f(E)] \quad (\text{I-11})$$

Όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στο Σχήμα I-11, όπου παρουσιάζονται επιπλέον τα διαγράμματα ζωνών ντοπαρισμένων ημιαγωγών τύπου n και p. Η ενέργεια  $E_F$  σε αυτές τις περιπτώσεις βρίσκεται μεταξύ του ορίου της ζώνης αγωγιμότητας και της στάθμης δότη (ιοντιζόμενα άτομα δότη ηλεκτρονίων προς τη ζώνη αγωγιμότητας) στην πρώτη περίπτωση και μεταξύ του ορίου της ζώνης σθένους και της στάθμης δέκτη (κατιόντα που προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους), στη δεύτερη περίπτωση.

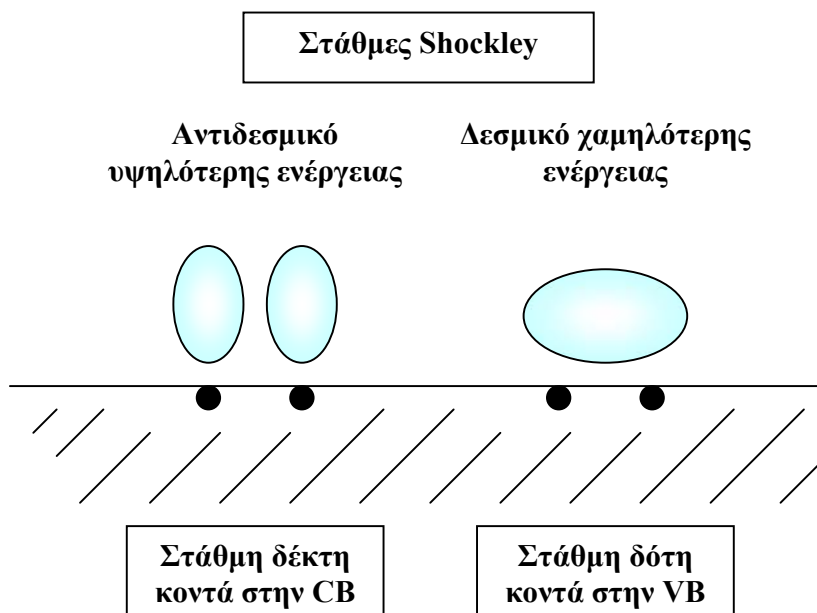


**Σχήμα I-11:** Πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων  $g(E)$  (υπερβολές στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους), πιθανότητα  $f(E)$  κατάληψης μιας ενεργειακής κατάστασης από ένα ηλεκτρόνιο (κατανομή Fermi - Dirac) και πυκνότητες κατειλημμένων ενεργειακών καταστάσεων από ηλεκτρόνια  $n(E)$  ή οπές  $p(E)$  (μοντέλο Sommerfeld). Οι συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών αντιστοιχούν στο εμβαδόν κάτω από τις  $n(E)$  και  $p(E)$ . Αριστερά: Ενδογενής ημιαγωγός, κέντρο: Ημιαγωγός τύπου n και δεξιά: Ημιαγωγός τύπου p [49].

## 1.6 Επιφανειακές και μη στάθμες εντός του ενεργειακού διακένου

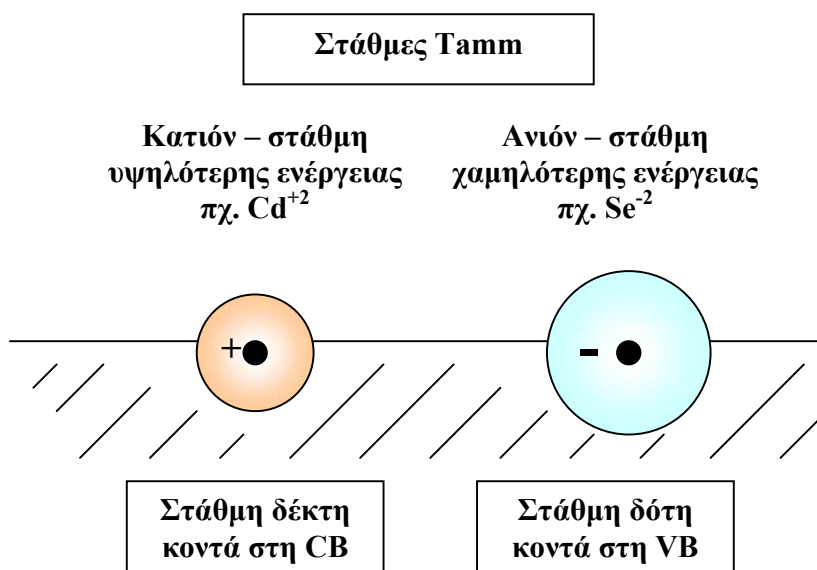
Η επιφάνεια ενός ημιαγωγού, όπως και τα περατωτικά όρια των κρυστάλλων του, είναι εκ φύσεως διαταραχές στην συνέχεια και τη συμμετρία της δομής του κρυσταλλικού του πλέγματος. Οι δομικές αυτές ατέλειες μεταφράζονται σε μεμονωμένες στάθμες σε κλίμακα ενέργειας, οι οποίες ενδέχεται να βρίσκονται εντός του ενεργειακού διακένου. Ειδικότερα, οι επιφανειακές στάθμες χωρίζονται σε ενδογενείς (μικροί χρόνοι χαλάρωσης  $\tau \sim 10^{-3}$  με  $10^{-6}$  s) και εξωγενείς (μεγάλοι χρόνοι χαλάρωσης  $\tau \sim 1$ s), ανάλογα με το αν οφείλονται σε ατέλειες της δομής του ίδιου του υλικού ή στην ρόφιση, ξένων προς αυτό, μορίων στην επιφάνειά του (βλ. Κεφ. I-5.2, Κεφ. I-2.6.2 και Κεφ. II-1.4). Η δεύτερη κατηγορία επιφανειακών σταθμών είναι κυρίαρχη στην περίπτωση ημιαγώγιμων ηλεκτροδίων και περιγράφεται στο Κεφ. I-2.6.2, ενώ η περίπτωση των ενδογενών επιφανειακών σταθμών αναλύεται ακολούθως.

Για στοιχειακούς ημιαγωγούς, δηλαδή ημιαγωγούς με καθαρά ομοιοπολικό χαρακτήρα οι στάθμες αυτές σχετίζονται με τους ατελείς ομοιοπολικούς δεσμούς της επιφάνειας (στάθμες *Shockley*). Δυο γειτονικοί ατελείς δεσμοί μπορούν να σχηματίσουν μια στάθμη δότη κοντά στην ζώνη σθένους όταν ενώνονται μεταξύ τους (δεσμικό τροχιακό) ή μια στάθμη δέκτη κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας όταν δεν ενώνονται (αντιδεσμικό τροχιακό).



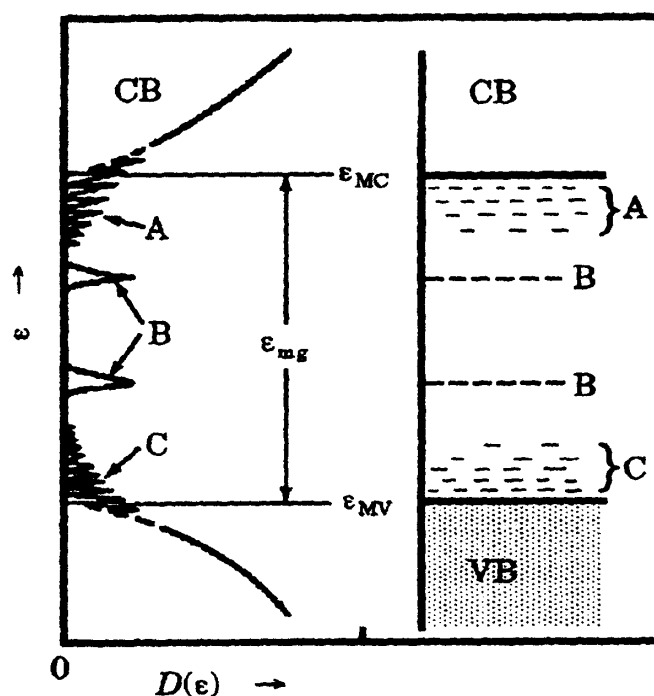
**Σχήμα I-12:** Επιφανειακές στάθμες *Shockley* (ατελείς δεσμοί – *dangling bonds*).

Αντίστοιχα, για ημιαγώγιμες ενώσεις, δηλαδή ημιαγωγούς με ανάμικτο ομοιοπολικό – ετεροπολικό χαρακτήρα, εκτός από τους ατελείς δεσμούς, εμφανίζονται επιπλέον στάθμες επειδή τα ιόντα της επιφάνειας έχουν διαφορετική ενέργεια από τα ιόντα στο εσωτερικό του πλέγματος. Συνεπώς τα επιφανειακά ιόντα εισάγουν επιφανειακές στάθμες δότη κοντά στη ζώνη σθένους (ανιόν) και δέκτη κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας (κατιόν). Οι στάθμες αυτές ονομάζονται στάθμες *Tamm*. Οι στάθμες *Tamm* αποτελούν σημεία ρόφησης ιόντων από το διάλυμα.



**Σχήμα I-13:** Επιφανειακές στάθμες *Tamm* (ιοντικές στάθμες επιφάνειας).

Στην περίπτωση άμορφων ή πολυκρυσταλλικών ημιαγωγών (άμορφες περιοχές στις διακρυσταλλικές περιοχές) εκτός από τις παραπάνω στάθμες, λόγω των πολλών διαφορετικών πλεγματικών διαμορφώσεων στην δομή τους, παρουσιάζονται επιπλέον επιφανειακές στάθμες στα όρια των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους, κάνοντάς τα ασαφή. Οι πλεγματικές αυτές διαμορφώσεις δεν είναι παρά μεταβολές στις αποστάσεις των γειτονικών ατόμων και κατ' επέκταση μεταβολές στην ενέργεια των δεσμών. Στο ακόλουθο Σχήμα I-14 [32], με A και C συμβολίζονται στάθμες στα όρια των ζωνών, ενώ με B στάθμες εντός του ενεργειακού διακένου (στάθμες που οφείλονται σε ατελείς δεσμούς ή προσμίξεις). Σε διαγράμματα φασματοσκοπίας φωτορεύματος τα ασαφή όρια του ενεργειακού διακένου φαίνονται από την «ουρά» (*band tailing*) της καμπύλης φωτορεύματος (ή κβαντικής απόδοσης), η οποία εκτείνεται στην περιοχή φωτονίων ενέργειας μικρότερης από το όριο απορρόφησης ( $E_g$ ). Από την ασυμπτωτική μορφή της καμπύλης στην ουρά απορρόφησης γίνεται αντιληπτό ότι η πυκνότητα των σταθμών είναι μεγαλύτερη κοντά στα όρια των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και φθίνει κατά προσέγγιση εκθετικά προς το εσωτερικό του ενεργειακού διακένου.



**Σχήμα I-14:** Ασαφή όρια ζωνών (mobility edges  $\epsilon_{MC}$ ,  $\epsilon_{MV}$ ), λόγω πλεγματικών, διακρυσταλλικών ατελειών στους νανοκρυσταλλικούς (άμορφους) ημιαγωγούς. Στάθμες στα όρια (A, C) και εντός του ενεργειακού διακένου (B) [31].

Τα ηλεκτρόνια και οι οπές που παγιδεύονται σε αυτού του είδους τις αταξίες μπορούν να μετακινούνται από στάθμη σε στάθμη με έναν μηχανισμό μεταπήδησης (*trap hopping*) όταν οι στάθμες είναι αρκετά πυκνές. Τα όρια των ζωνών είναι οι ενέργειες  $E_{MC}$  και  $E_{MV}$  (όρια ευκινησίας / *mobility band edges*) πάνω και κάτω από τις οποίες, αντίστοιχα, οι στάθμες είναι αρκετά πυκνές ώστε οι φορείς να μετακινούνται ελεύθερα. Πρέπει να σημειωθεί, επίσης, ότι αυτές οι στάθμες δεν συναντώνται μόνο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, αλλά και στο εσωτερικό του, όπου υπάρχουν όρια κρυστάλλων, δίνοντας την δυνατότητα στα ηλεκτρόνια να άγονται ανοδικά ή καθοδικά με μηχανισμό μεταπήδησης (*trap hopping*). Ο τελευταίος μηχανισμός αποτελεί τον κύριο τρόπο μετακίνησης των ελεύθερων φορέων πλειοψηφίας (ηλεκτρόνια) στα φωτοευαίσθητοποιημένα ηλεκτρόδια κοκκώδους, πολυκρυσταλλικού  $TiO_2$  και έχει βρεθεί πειραματικά ότι οι φορείς μεταπηδούν λόγω βαθμίδας συγκέντρωσης, δηλαδή λόγω διάχυσης [33].

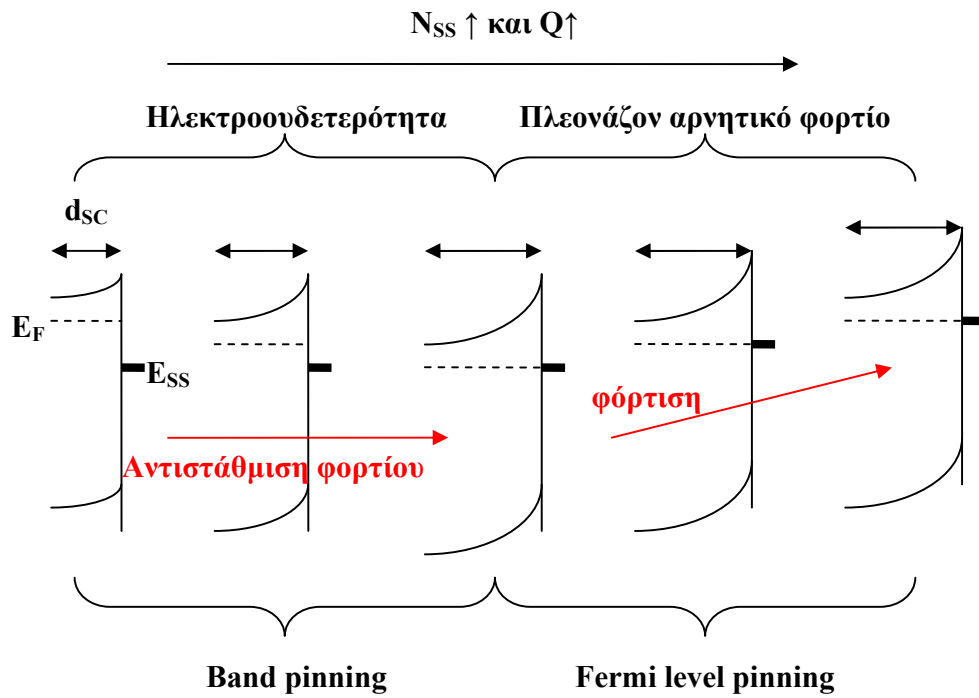
Τέλος, θα πρέπει να διευκρινισθεί ότι, γενικότερα, οι στάθμες εντός του ενεργειακού διακένου δεν είναι απαραίτητα και κέντρα επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών. Σύμφωνα με τον Bube, αλλά και πολλούς άλλους ερευνητές [34, 35, 36], έχει παρατηρηθεί ότι στάθμες εντός της στοιβάδας φορτίου χώρου μπορούν να δράσουν ως κέντρα ευαισθητοποίησης, παγιδεύοντας επιλεκτικά μόνο οπές και όχι ηλεκτρόνια (βλ. Κεφ. II-4.2.2 [75]).

## 1.7 Ημιαγωγός σε επαφή με το κενό ή τον αέρα– Κάμψη ζωνών

Ακόμη και στην περίπτωση όπου ένας ημιαγωγός δεν βρίσκεται σε επαφή με κάποιο υγρό ή στερεό μέσο, κοντά στην επιφάνεια αυτού υπάρχουν επιφανειακές στάθμες, τόσο λόγω ατελειών δομής, όσο και λόγω ροφημένων μορίων (πχ. μόρια του αέρα, όπως το οξυγόνο [37]). Λόγω της αρχής της ηλεκτροουδετερότητας, προς αντιστάθμιση του φορτίου  $Q$  των τελευταίων, δημιουργείται μία περιοχή κοντά στην επιφάνεια, προς το εσωτερικό του υλικού, που περιέχει ίσο και αντίθετο φορτίο  $-Q$ . Η ζώνη αυτή ονομάζεται στοιβάδα φορτίου χώρου και το αποτέλεσμα της δημιουργίας της είναι η κάμψη των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού, όπως φαίνεται στο Σχήμα I-15.

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση ημιαγωγίων ενώσεων n-τύπου, όπως το CdSe, τα πλεγματικά κενά  $Se^{-2}$  της επιφάνειας (είναι περισσότερα από τα κενά  $Cd^{+2}$ , λόγω του n-χαρακτήρα) έχουν χαρακτήρα δέκτη και παγιδεύουν εύκολα ελεύθερα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, συγκεντρώνοντας αρνητικό φορτίο  $Q$ . Όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση  $N_{SS}$  (ή  $D_{SS}$ ) της επιφανειακής αυτής στάθμης, τόσο μεγαλύτερο το αρνητικό φορτίο  $Q$  και τόσο μεγαλύτερο εύρος της αναπτυσσόμενης στοιβάδας απογύμνωσης  $d_{SC}$  που απαιτείται, για να γίνει ισοστάθμιση από ίσο θετικό φορτίο κατιόντων δότη συγκέντρωσης  $N_D^+$ . Όπως φαίνεται και στο ακόλουθο Σχήμα I-15, μεγαλύτερη συγκέντρωση της επιφανειακής στάθμης  $N_{SS}$ , διευρύνει το  $d_{SC}$  και ταυτόχρονα αυξάνει την κάμψη ζωνών, χαμηλώνοντας την στάθμη *Fermi* (βλ. Κεφ. I-2.5: Κατάσταση *Band Edge Pinning (BP)*). Στην οριακή περίπτωση, που απαιτείται τόσο μεγάλο εύρος  $d_{SC}$ , ώστε η στάθμη *Fermi* να εξισώνεται – ισορροπεί με την ενέργεια  $E_{SS}$  της επιφανειακής στάθμης, κάθε επιπλέον αύξηση του παγιδευμένου επιφανειακού φορτίου  $Q$  με αύξηση του  $N_{SS}$  οδηγεί σε μετατόπιση των ορίων ζωνών προς αρνητικότερα δυναμικά, καθώς δεν ισχύει πια η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας και ο ημιαγωγός έχει πλεονάζον αρνητικό φορτίο (Κεφ. I-2.5: κατάσταση *Fermi Level Pinning (FP)*).





**Σχήμα I-15:** Αύξηση συγκέντρωσης αρνητικά φορτισμένων επιφανειακών σταθμών σε ημιαγωγό στο κενό. Αρχικά, το φορτίο τους μπορεί να αντισταθμιστεί επάγοντας κάμψη ζωνών (**BP**), ενώ όταν φθάσει η στάθμη Fermi το επίπεδο της επιφανειακής στάθμης  $E_{SS}$ , ο ημιαγωγός φορτίζεται επιφανειακά και τα όρια ζωνών μετατοπίζονται (**FP**).



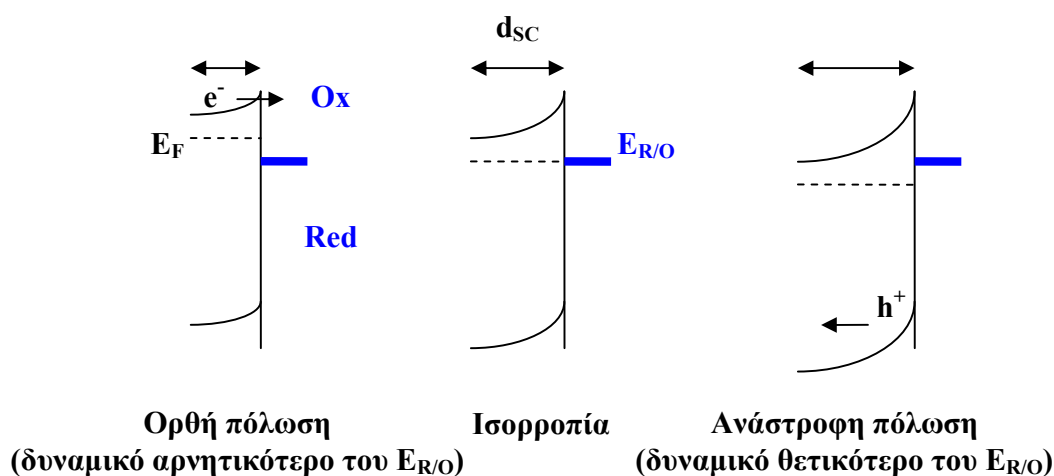
## I-2:

### Διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη

2.1	Γενικά.....	25
2.2	Αποθήκευση φορτίου σε ηλεκτρικές διπλοστοιβάδες.....	26
2.3	Διαφορική χωρητικότητα του διαλύματος $C_D$ – Εξάρτηση από την τάση.....	31
2.4	Προφίλ δυναμικού στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη.....	32
2.5	Καταστάσεις Band Edge Pinning και Fermi Level Pinning.....	34
2.6	Επιφάνεια ημιαγωγίμων ηλεκτροδίων – Επιφανειακές στάθμες... 39	
2.6.1	Ενδογενείς επιφανειακές στάθμες.....	39
2.6.2	Εξωγενείς επιφανειακές στάθμες.....	39
2.7	Πιθανές διαμορφώσεις της στοιβάδας φορτίου χώρου – Χωρητικότητα $C_{SC}$ και εύρος $d_{SC}$ της στοιβάδας φορτίου χώρου... 43	

#### 2.1 Γενικά

Όταν η φάση ενός οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη, όπως περιγράφηκε στο Κεφ. I-1, τεθεί σε επαφή με έναν ημιαγωγό, τότε αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ των σταθμών  $E_F$  του ημιαγωγού και  $E_{R/O}$  του διαλύματος, κατά αναλογία με την εξίσωση των σταθμών *Fermi* στις διόδους pn (ημιαγωγού/ημιαγωγού) ή *Schottky* (ημιαγωγού/μετάλλου). Όταν, πριν το σχηματισμό της διεπαφής, η στάθμη  $E_{R/O}$  είναι χαμηλότερη της  $E_F$ , για ημιαγωγό τύπου n, ή υψηλότερη της  $E_F$ , για ημιαγωγό τύπου p, η διεργασία που λαμβάνει χώρα είναι η φόρτιση του ημιαγωγού από τα ακίνητα ιόντα δότη, λόγω της διάχυσης φορέων πλειονότητας προς τη φάση του διαλύματος ή ισοδύναμα ο σχηματισμός στοιβάδας φορτίου χώρου και κάμψης ζωνών (βλ. παρακάτω). Σε αυτές τις περιπτώσεις η σχηματιζόμενη διεπαφή είναι ανορθωτική και όχι ωμική, δηλαδή επιτρέπει τη διέλευση ρεύματος μόνο προς τη μία διεύθυνση, με επιβολή ορθής πόλωσης (βλ. Σχήμα I-16).



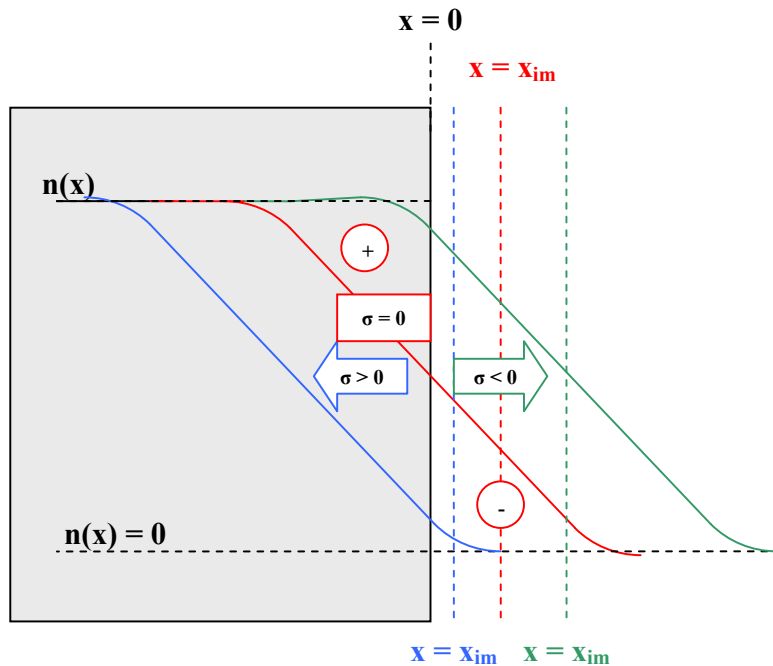
**Σχήμα I-16:** Σχηματισμός ανορθωτικής διεπαφής μεταξύ ημιαγωγού τύπου  $n$  και οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη. Διάγραμμα ζωνών. Η ορθή πόλωση ευνοεί τη μετακίνηση των φορέων πλειονότητας ( $e^-$ ) και η ανάστροφη των φορέων μειονότητας ( $h^+$ ), με αποτέλεσμα το ρεύμα ορθής πόλωσης να είναι πολύ μεγαλύτερο του ρεύματος ανάστροφης πόλωσης (ανορθωτική λειτουργία).

## 2.2 Αποθήκευση φορτίου σε ηλεκτρικές διπλοστοιβάδες

Στην γενικότερη περίπτωση της φόρτισης μιας διεπιφάνειας στερεού/ηλεκτρολύτη το σύστημα διαχωρίζεται σε τρεις περιοχές:

### 1. Η φάση του στερεού – Στοιβάδα φορτίου χώρου

Όταν το στερεό είναι μέταλλο όλη η περίσσεια φορτίου  $\sigma_M$  εντός αυτού συσσωρεύεται σε μια πολύ λεπτή στοιβάδα κοντά στην επιφάνειά του. Για την ακρίβεια, όταν  $\sigma_M = 0$  τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ενός μετάλλου διαχέονται έξω από τα όρια του κρυστάλλου, αφήνοντας ίσο και αντίθετο θετικό φορτίο μέσα στα όρια αυτού. Δημιουργείται έτσι ένα δίπολο-πυκνωτής χωρητικότητας  $C'_M$  με οπλισμούς τα επίπεδα  $x_{im}$  και  $x = 0$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα I-17 ( $x_{im}$ : επίπεδο του επαγόμενου αντίθετου φορτίου / induced counter charge plane και κέντρο βάρους του διαχεόμενου φορτίου, σύμφωνα με το “jellium model of metals” [38]). Όταν  $\sigma_M \neq 0$ , αυτό το επιπλέον φορτίο ωθεί το επίπεδο  $x_{im}$  πιο έξω όταν είναι αρνητικό και πιο κοντά στην επιφάνεια (χωρίς να την φθάνει ποτέ) όταν είναι θετικό [39, 40]. Το  $x_{im}$  είναι μεγαλύτερο, όσο αραιότερη είναι η διάταξη των κατιόντων μετάλλου στην επιφάνεια του κρυστάλλου (πχ. το  $x_{im}$  αυξάνει κατά σειρά με τους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(1\ 1\ 0)$ ) και όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του μετάλλου (δηλ. μεγαλύτερο κατά σειρά Ca, Zn, Cd, Hg) [41]. Όσο μεγαλύτερο το  $x_{im}$ , τόσο αυξάνει, επίσης, η χωρητικότητα  $C_H$ , όπως θα εξηγηθεί παρακάτω.



**Σχήμα I-17:** Επιφανειακό δίπολο μετάλλου. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια διαχέονται μέχρι απόστασης  $x_{im}$  έξω από τα όρια του κρυσταλλικού πλέγματος, αφήνοντας περίσσεια θετικού, κατιοντικού φορτίου πίσω τους. Περιπτώσεις: μη φορτισμένου μετάλλου (κόκκινη γραμμή συγκέντρωσης ηλεκτρονίων), θετικά φορτισμένου μετάλλου (μπλε γραμμή) και αρνητικά φορτισμένου μετάλλου (πράσινη γραμμή).

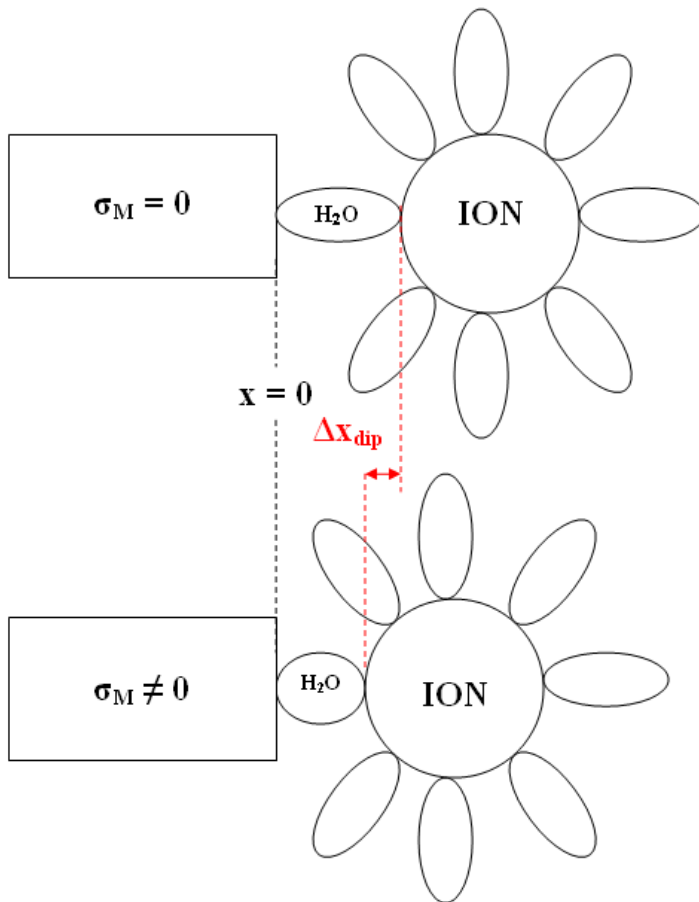
Όταν το στερεό είναι ημιαγωγός το φορτίο του  $\sigma_{sc}$  απλώνεται σε μια ευρύτερη περιοχή κοντά στην επιφάνεια, προς το εσωτερικό του στερεού, η οποία ονομάζεται στοιβάδα φορτίου χώρου. Η πυκνότητα του φορτίου που συσσωρεύεται στην στοιβάδα φορτίου χώρου είναι μεγαλύτερη κοντά στην επιφάνεια και φθίνει εκθετικά προς το εσωτερικό του ημιαγωγού. Η στοιβάδα φορτίου χώρου λειτουργεί σαν πυκνωτής χωρητικότητας  $C_{sc}$ , που μεταβάλλεται όταν το εύρος της  $d_{sc}$ , δηλαδή η απόσταση μεταξύ των «οπλισμών» του πυκνωτή, εξαρτάται από το επιβαλλόμενο δυναμικό. Επιβάλλοντας κατάλληλη πόλωση στο ηλεκτρόδιο, το φορτίο  $\sigma_M$  ή  $\sigma_{sc}$  είναι δυνατόν να μηδενιστεί. Το δυναμικό στο οποίο συμβαίνει αυτό ονομάζεται δυναμικό μηδενικού φορτίου  $V_{PZC}$  για μεταλλικό ηλεκτρόδιο και δυναμικό επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  για ημιαγωγό ηλεκτρόδιο αντίστοιχα (το *Potential of Zero Charge*  $V_{PZC}$  δεν πρέπει να συγχέεται με το δυναμικό *Zeta Potential*  $V_z$  που ορίζεται ως το δυναμικό στο επίπεδο  $x = \zeta$ , όπου τα διαλυτωμένα ιόντα αρχίζουν να κινούνται. Το επίπεδο  $\zeta$ , όπως συμβατικά θεωρείται συνήθως, θα υποθεθεί ότι ταυτίζεται με το επίπεδο **OHP**).

## 2. Η στοιβάδα *Helmholtz* του ηλεκτρολύτη (*compact layer*)

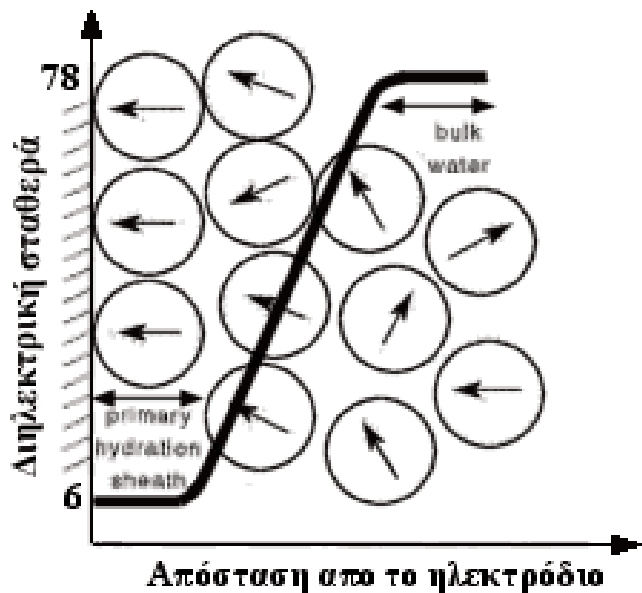
Πρόκειται για την ζώνη ανάμεσα στο επίπεδο του εικονικού φορτίου  $x_{im}$  και το εξωτερικό επίπεδο *Helmholtz* (**OHP**). Το τελευταίο είναι το παράλληλο προς την διεπιφάνεια επίπεδο που διέρχεται διαμέσου του κέντρου του πλησιέστερου σε αυτήν διαλυτωμένου ιόντος. Είναι φανερό ότι η ζώνη αυτή είναι δυνατόν να περιέχει μόνο μόρια νερού (διαλύτη) και ειδικά προσροφημένα στην διεπιφάνεια ιόντα, τα οποία έχουν χάσει μερικώς την στοιβάδα διαλύτωσης τους από την πλευρά που ακουμπάνε την στερεή φάση. Το επίπεδο που ορίζει το κέντρο του πλησιέστερου στην διεπιφάνεια ειδικά προσροφημένου ιόντος ονομάζεται εσωτερικό επίπεδο *Helmholtz* (**IHP**). Απουσία ειδικά προσροφημένων ιόντων είναι φανερό ότι η στοιβάδα *Helmholtz* δεν περιέχει κανένα φορτίο.

Η στοιβάδα *Helmholtz* του ηλεκτρολύτη λειτουργεί σαν πυκνωτής  $C_H$ , του οποίου το εύρος  $d_H$  ( $= x_{OHP} - x_{im}$ ) δεν μεταβάλλεται με το επιβαλλόμενο δυναμικό παρά μόνο για μεγάλα επίπεδα πόλωσης, όπου η ηλεκτροστατική πίεση που ασκείται στα μόρια νερού της στοιβάδας διαλύτωσης των ιόντων του **OHP** (*electrostriction pressure*) τα συμπιέζει, ελαττώνει το  $d_H$  κατά  $\Delta x_{dip}$  και αυξάνει το  $C_H$  αφού η χωρητικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της απόστασης των οπλισμών του πυκνωτή (Σχήμα I-18).

Ωστόσο, σε μικρές πολώσεις γύρω από το δυναμικό  $V_{PZC}$  η χωρητικότητα  $C_H$  δεν επηρεάζεται από μεταβολή του εύρους  $d_H$ , αλλά από την επίδραση της πόλωσης των μορίων του νερού στο διηλεκτρικό  $\epsilon$ . Πιο συγκεκριμένα, όταν τα δίπολα μόρια του νερού είναι τυχαία προσανατολισμένα, όπως στο εσωτερικό του διαλύματος, η διηλεκτρική σταθερά έχει την τιμή  $\epsilon = 78$ , ενώ όσο μικραίνει η απόσταση από την επιφάνεια του στερεού και η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου προσανατολίζει – πολώνει εντονότερα τα δίπολα, η διηλεκτρική σταθερά ελαττώνεται μέχρι της τιμής  $\epsilon = 6$  στο πρώτο στρώμα μορίων νερού, που εφάπτεται στην επιφάνεια [40, 42]. Όταν το φορτίο  $\sigma_M$  γίνεται μεγαλύτερο (θετικότερο, ή αρνητικότερο), τότε τα μόρια του νερού πολώνονται πιο έντονα, η μέση διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon$  εντός της στοιβάδας *Helmholtz* ελαττώνεται και επομένως και η χωρητικότητα  $C_H$ .



**Σχήμα I-18:** Συμπίεση στοιβάδας Helmholtz για επιβολή μεγάλων πολώσεων / συγκέντρωση μεγάλου φορτίου στο ηλεκτρόδιο. Τα μόρια νερού της στοιβάδας διαλύτωσης των μη ειδικά προσροφημένων ιόντων συμπιέζονται υπό την δύναμη της έντονης ηλεκτροστατικής έλξης του ιόντος προς το ηλεκτρόδιο. Η μείωση του εύρους  $d_H$  επιφέρει αύξηση της  $C_H$ .



**Σχήμα I-19:** Προσανατολισμός διπόλων νερού κοντά στο ηλεκτρόδιο, κατά την φόρτιση αυτού και επερχόμενη μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς, άρα και της χωρητικότητας  $C_H$ . Το φαινόμενο εμποδίζεται σε διαλύματα ιόντων με ισχυρή στοιβάδα διαλύτωσης (πρακτικά μόνο για  $F^-$ ) [29, 40, 42].

### 3. Η διάχυτη στοιβάδα του ηλεκτρολύτη (*Gouy-Chapman diffuse layer*)

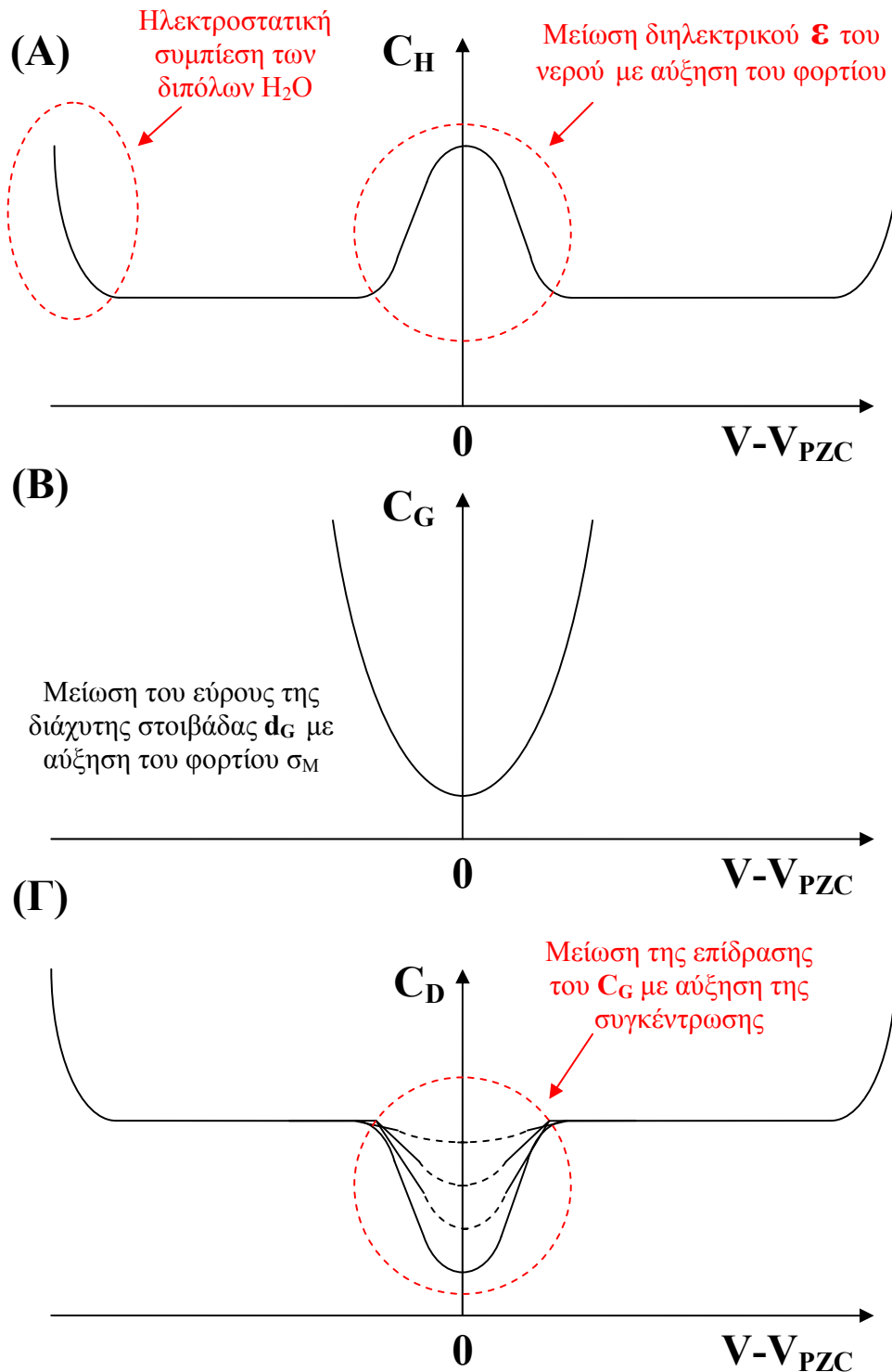
Η στοιβάδα αυτή ξεκινάει από το εξωτερικό επίπεδο *Helmholtz (OHP)* και η πυκνότητα ιοντικού φορτίου  $\sigma_s$  που συγκεντρώνεται σε αυτή αντισταθμίζει το φορτίο του στερεού (απουσία ειδικής προσρόφησης ιόντων). Η πυκνότητα φορτίου είναι μέγιστη στο επίπεδο **OHP** και φθίνει εκθετικά προς το εσωτερικό του διαλύματος. Η στοιβάδα διάχυσης του ηλεκτρολύτη λειτουργεί σαν πυκνωτής χωρητικότητας  $C_G$ , η οποία μεταβάλλεται παρουσιάζοντας ελάχιστο στο  $V_{PZC}$  καθώς το εύρος της  $d_G$  εξαρτάται έντονα από το φορτίο  $\sigma_M$ , άρα και από το επιβαλλόμενο δυναμικό. Η εξάρτηση αυτή γίνεται λιγότερο έντονη όσο υψηλότερη γίνεται η συγκέντρωση του διαλύματος.

Η τάξη μεγέθους των τριών χωρητικοτήτων που αναφέρθηκαν παραπάνω στην περίπτωση ημιαγωγίου ηλεκτροδίου Ge είναι:  $C_{SC} = 0.01 \mu Fcm^{-2}$ ,  $C_H = 10 \mu Fcm^{-2}$  και  $C_G = 0.1 mFcm^{-2}$  [31] και τα συνήθη εύρη των αντίστοιχων στοιβάδων:  $d_{SC} = 10$  με  $1000nm$ ,  $d_H = 0.4$  με  $0.6nm$  και  $d_G = 1$  με  $10nm$ . Είναι φανερό ότι επειδή οι τρεις πυκνωτές είναι συνδεδεμένοι σε σειρά, η συνολική χωρητικότητα του συστήματος είναι προσεγγιστικά ίση με τη μικρότερη από αυτές, δηλαδή την  $C_{SC}$ . Επίσης, οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς στις τρεις φάσεις είναι:  $\epsilon_{SC}/\epsilon_0 = 10$  με  $20$ ,  $\epsilon_H/\epsilon_0 = 5$  με  $10$  και  $\epsilon_G/\epsilon_0 = 80$ .

### 2.3 Διαφορική χωρητικότητα του διαλύματος $C_D$ – Εξάρτηση από την τάση

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, οι σχέσεις μεταβολής της συνολικής διαφορικής χωρητικότητας  $C_D$  του διαλύματος ( $1/C_D = 1/C_H + 1/C_G$ ) και των συνιστωσών της  $C_H$  και  $C_G$  με το δυναμικό, παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα I-20 (χωρίς ειδική προσρόφηση ιόντος). Πρέπει να σημειωθεί ότι η συνήθης παρατηρούμενη συμπεριφορά στην πράξη μοιάζει με την περίπτωση (Α), η οποία καθορίζεται από την πόλωση των μορίων του νερού, ενώ η περίπτωση (Γ) παρατηρείται μόνο για αραιά διαλύματα ιόντων με ισχυρές στοιβάδες διαλύτωσης (όπως τα  $Na^+$  και  $F^-$ ), ώστε να αποφεύγεται η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στο προσανατολισμό των μορίων νερού. Σε αυτή την σπάνια περίπτωση η επιβολή εντονότερης πόλωσης, γύρω από το δυναμικό μηδενικού φορτίου  $V_{PZC}$ , ελαττώνει το εύρος της στοιβάδας *Gouy – Chapman*  $d_G$  και επομένως αυξάνει την  $C_G$ , άρα και την  $C_D$ .

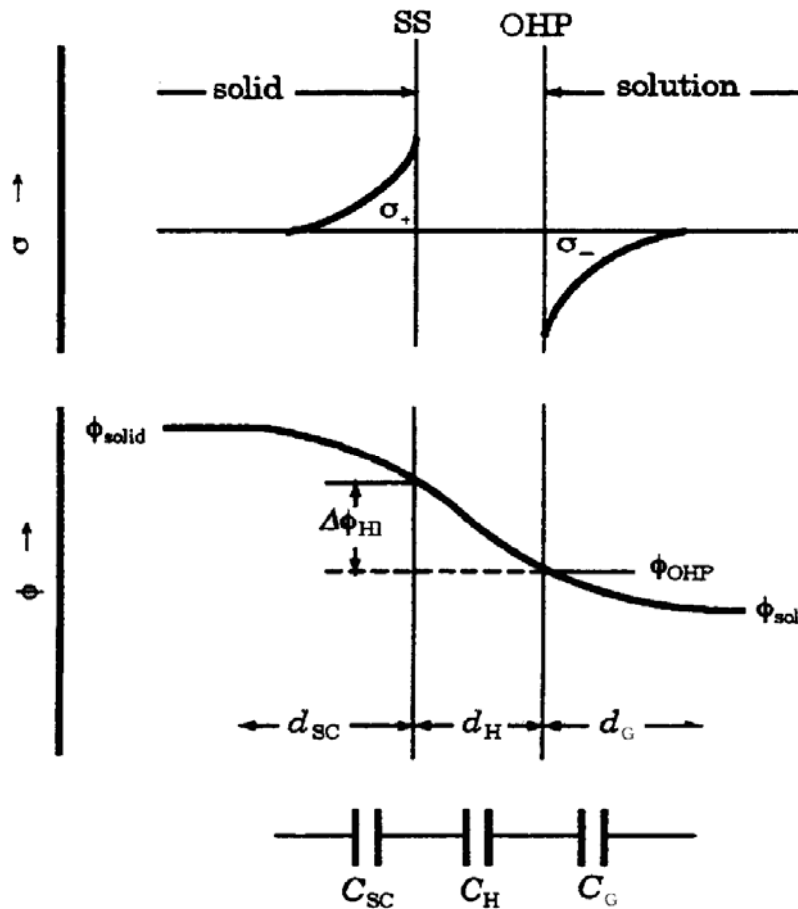




**Σχήμα I-20:** Εξάρτηση χωρητικότητας Helmholtz  $C_H$ , Gouy – Charman  $C_G$  και της ολικής χωρητικότητας του διαλύματος  $C_D$  από την επιβαλλόμενη πόλωση, ως προς το δυναμικό μηδενικού φορτίου  $V_{PZC}$ .

## 2.4 Προφίλ δυναμικού στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη

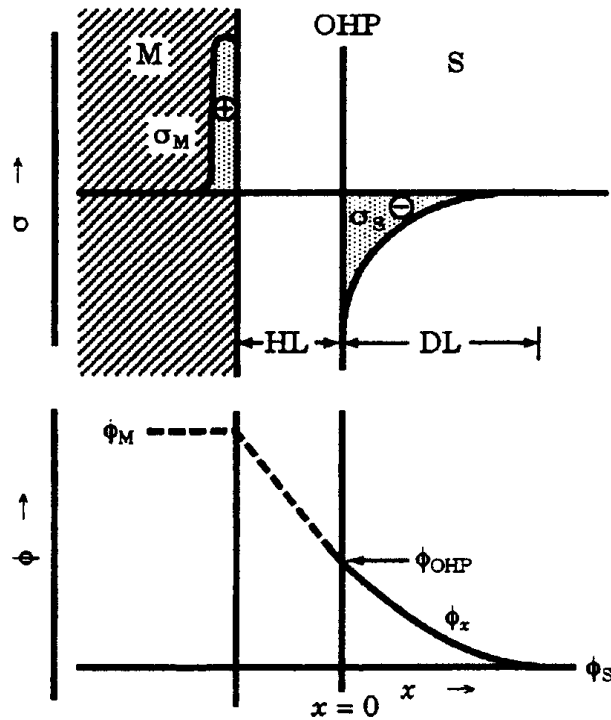
Η μεταβολή του εσωτερικού δυναμικού  $\phi$  κατά μήκος των τριών φάσεων που περιγράφηκαν καθορίζεται με βάση την κατανομή της πυκνότητας φορτίου  $\sigma$  σε αυτές. Έτσι, αν υποθεθεί ότι στην φάση του ημιαγωγού υπάρχει θετικό φορτίο  $\sigma_+$  και αυτό αντισταθμίζεται με ίσο και αντίθετο φορτίο  $\sigma_-$  στην στοιβάδα διάχυσης του ηλεκτρολύτη, ενώ η στοιβάδα *Helmholtz* δεν περιέχει φορτίο, προκύπτει η καμπύλη εσωτερικού δυναμικού του Σχήματος I-21.



**Σχήμα I-21:** Κατανομή επιφανειακού φορτίου  $\sigma$  και εσωτερικού δυναμικού  $\phi$  κατά μήκος των στοιβάδων φορτίου χώρου, *Helmholtz* και διάχυσης μιας διεπαφής ημιαγωγού / ηλεκτρολύτη [31].

Παρατηρεί κανείς ότι η φάση με το θετικό φορτίο έχει θετικότερο δυναμικό σε σχέση με την φάση με το αρνητικό φορτίο, ενώ το δυναμικό εντός της στοιβάδας *Helmholtz* μεταβάλλεται γραμμικά με την απόσταση, όπως ακριβώς θα συνέβαινε μεταξύ των δύο

παράλληλων οπλισμών ενός πυκνωτή. Στις περιοχές συσσώρευσης φορτίου το  $\phi$  μεταβάλλεται ομαλά από τις σταθερές τιμές  $\phi_{\text{solid}}$  και  $\phi_{\text{sol}}$  μέχρι να φθάσει την κλίση του γραμμικού τμήματος στην στοιβάδα *Helmholtz*. Η μετάβαση αυτή δεν είναι ομαλή (κάνει γωνία), στην περίπτωση μεταλλικού ηλεκτροδίου, όπου το φορτίο είναι συσσωρευμένο σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια.

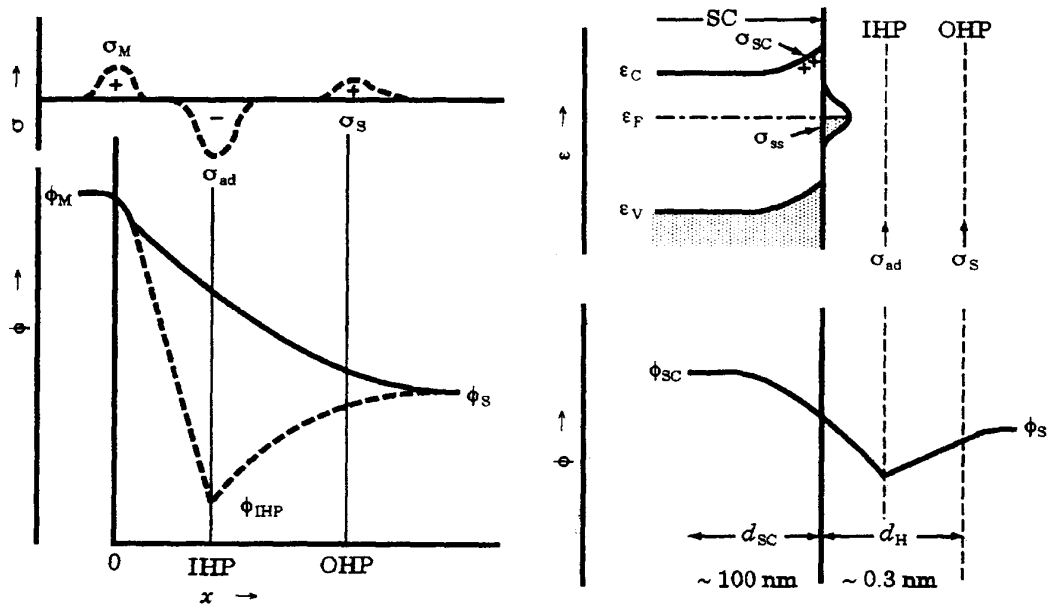


**Σχήμα I-22:** Κατανομή επιφανειακού φορτίου  $\sigma$  και εσωτερικού δυναμικού  $\phi$  κατά μήκος του μετάλλου και των στοιβάδων *Helmholtz* και *Gouy – Chapman*μιας διεπαφής μετάλλου/ηλεκτρολύτη [31].

Όταν υπάρχουν ειδικά προσροφημένα ιόντα στην επιφάνεια, δηλαδή η στοιβάδα *Helmholtz* περιέχει φορτίο, το προφίλ δυναμικού εξαρτάται από το πρόσημο του ροφημένου φορτίου  $\sigma_{\text{ad}}$ . Εάν αυτό είναι ίδιο με το πρόσημο του φορτίου του διαλύματος  $\sigma_s$ , τότε δεν παρατηρείται καμία τροποποίηση. Αντιθέτως, όταν έχει αντίθετο πρόσημο σε σχέση με το  $\sigma_s$ , παρατηρείται ένα ελάχιστο (για αρνητικό ροφημένο φορτίο) δυναμικού στο εσωτερικό επίπεδο *Helmholtz*, όπως φαίνεται στο Σχήμα I-23 για τις περιπτώσεις μεταλλικού και ημιαγωγικού ηλεκτροδίου.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η ρόφηση ιόντων είναι μόνο δυνατή για μικρά φορτία στη φάση του στερεού ( $\sigma_M$  για μέταλλο ή  $\sigma_{\text{SC}}$  για ημιαγωγό), δηλαδή χαμηλές ηλεκτροδιακές πολώσεις σε σχέση με το δυναμικό μηδενικού φορτίου  $V_{\text{FZC}}$  ή  $V_{\text{FB}}$ , όπου η προσρόφηση των πολικών μορίων νερού (διαλύτης) στην επιφάνεια του στερεού είναι ασθενείς και συνεπώς εκτοπίζονται εύκολα από ιόντα τα οποία ροφώνται.

Σε ηλεκτροδιακές πολώσεις μακριά από το  $V_{PZC}$  ή  $V_{FB}$  η ρόφηση των μορίων νερού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι τόσο ισχυρή ώστε δεν είναι δυνατόν να εκτοπισθούν από ιόντα και συνεπώς δεν υπάρχει φορτίο  $\sigma_{ad}$ . Τα παραπάνω φυσικά ισχύουν κυρίως για μέταλλα και σε πολύ μικρότερο βαθμό για ημιαγωγία ηλεκτρόδια, όπου το φορτίο του στερεού είναι αρκετά μικρότερο.

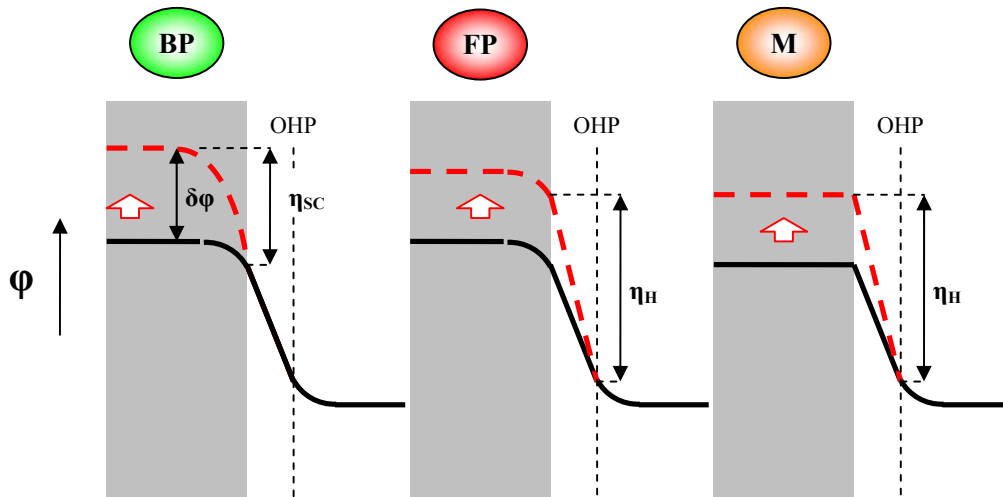


**Σχήμα I-23:** Κατανομή επιφανειακού φορτίου  $\sigma$  και εσωτερικού δυναμικού  $\phi$  κατά μήκος μιας διεπαφής (αριστερά) μετάλλου / ηλεκτρολύτη και (δεξιά) ημιαγωγού / ηλεκτρολύτη. Περίπτωση που υπάρχει αρνητικό επιφανειακό φορτίο  $\sigma_{ss}$  ροφημένων ιόντων, εντός της στοιβάδας Helmholtz. Πάνω δεξιά παρατίθεται το αντίστοιχο διάγραμμα ζωνών και η ενεργειακή κατανομή Boltzmann της επιφανειακής στάθμης [31].

## 2.5 Καταστάσεις Band Edge Pinning και Fermi Level Pinning

Ας υποθεθεί ότι ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο βρίσκεται υπό πόλωση  $V_{PZC}$ , δηλαδή έχει μηδενικό φορτίο  $\sigma_M$ . Εάν ροφηθεί στην επιφάνεια αυτού αρνητικό ιοντικό φορτίο  $\sigma_{ad}$  τότε λόγω της αρχής της ηλεκτροουδετερότητας αυτό επάγει ίσο και αντίθετο θετικό φορτίο που μοιράζεται στις φάσεις του μετάλλου και της στοιβάδας διάχυσης (κυρίως στο μέταλλο παρά στο διάλυμα). Είναι φανερό ότι το θετικά πλέον φορτισμένο ηλεκτρόδιο βρίσκεται ακόμη υπό πόλωση  $V_{PZC}$ , αλλά το δυναμικό μηδενικού φορτίου έχει αλλάξει, αφού τώρα  $\sigma_M > 0$ . Για να ξαναμηδενιστεί το φορτίο  $\sigma_M$  το ηλεκτρόδιο πρέπει να πολωθεί σε ένα πιο αρνητικό δυναμικό  $V_{PZC}'$  που αποτελεί το νέο δυναμικό μηδενικού φορτίου. Συνεπώς, το δυναμικό  $V_{PZC}$  μετατοπίζεται αρνητικά όταν συμβαίνει ρόφηση ανιόντων και αντίστοιχα θετικά για ρόφηση κατιόντων.

Η αντίστοιχη συμπεριφορά των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων διαφοροποιείται σε σχέση με τα μέταλλα. Ένα ημιαγωγικό ηλεκτρόδιο είναι γενικά δυνατόν να βρίσκεται σε κατάσταση “Band edge pinning” (**BP**) ή “Fermi level pinning” (**FP**) ανάλογα με το εάν η μεταβολή του επιβαλλόμενου δυναμικού  $\phi_{SC}$  οδηγεί σε συσσώρευση της επιπλέον πυκνότητας φορτίου  $\delta\sigma$  στο εσωτερικό της στοιβάδας φορτίου χώρου ως  $\sigma_{SC}$  ή σε επιφανειακές στάθμες ως  $\sigma_{ss}$  αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση (**BP**) μεταβάλλεται η κάμψη των ζωνών του ημιαγωγού διατηρώντας σταθερά τα όρια των ζωνών  $E_{VB}$  και  $E_{CB}$ , ενώ στην δεύτερη περίπτωση (**FP**) διατηρείται σταθερή η κάμψη των ζωνών και μετατοπίζονται τα όριά τους. Η απόσταση της στάθμης Fermi  $E_F$  από τις ζώνες παραμένει και στις δύο περιπτώσεις σταθερή. Η μεταβολή στο προφίλ του εσωτερικού δυναμικού λόγω συσσώρευσης επιπλέον πυκνότητας φορτίου  $\delta\sigma$  φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα I-24, όπου συγκρίνονται οι καταστάσεις **BP** και **FP** με την περίπτωση της φόρτισης ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου με το ίδιο επιπλέον φορτίο.



**Σχήμα I-24:** Προφίλ εσωτερικού δυναμικού  $\phi$  κατά μήκος μιας διεπιφάνειας (αριστερά) ημιαγωγού / ηλεκτρολύτη σε καταστάσεις Band Edge Pinning (**BP**), Fermi Level Pinning (**FP**) και (δεξιά) μετάλλου / ηλεκτρολύτη. Η επιβαλλόμενη πόλωση γίνεται υπέρταση  $\eta_{SC}$ , (δηλ. φόρτιση) της στοιβάδας φορτίου χώρου, στην περίπτωση **BP** και της στοιβάδας Helmholtz ( $\eta_H$ ) στις άλλες δύο περιπτώσεις.

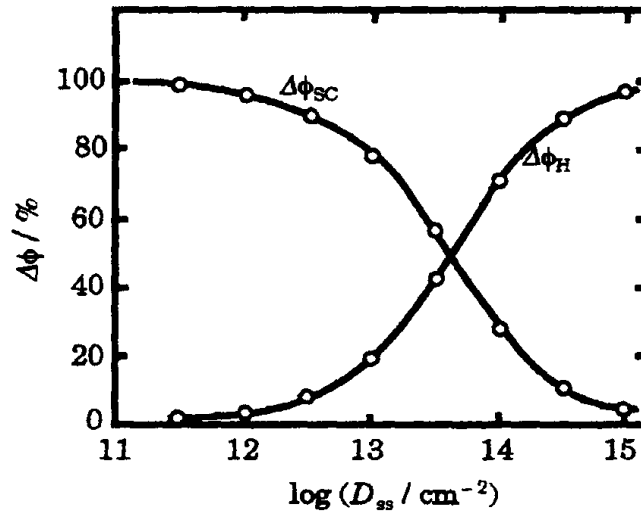
Για τις περιπτώσεις του ημιαγωγού σε κατάσταση **FP** και του μεταλλικού ηλεκτροδίου **M**, στις οποίες η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων που αποθηκεύουν το επιπλέον φορτίο  $\delta\sigma$  είναι μεγάλη, απαιτείται μικρότερη μεταβολή στο εσωτερικό δυναμικό  $\phi$  του ηλεκτροδίου σε σχέση με τον ημιαγωγό σε κατάσταση **BP** για την συσσώρευση της ίδιας ποσότητας φορτίου. Επίσης φαίνεται ότι στην περίπτωση **BP** όλη η μεταβολή του εσωτερικού δυναμικού γίνεται μεταβολή στην υπέρταση της στοιβάδας φορτίου χώρου  $\eta_{SC}$ , διατηρώντας αμετάβλητη την  $\eta_H$ , ενώ στις περιπτώσεις **FP** και **M** συμβαίνει το αντίθετο, δηλαδή κάθε μεταβολή του δυναμικού  $\phi$  μεταφέρεται στην στοιβάδα

*Helmholtz* ως μεταβολή στην υπέρταση  $\eta_H$ . Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να γίνει η υπενθύμιση ότι ίσο και αντίθετο φορτίο με το  $\delta\sigma$  αποθηκεύεται ταυτόχρονα στην στοιβάδα διάχυσης, ενώ στην στοιβάδα *Helmholtz* δεν αποθηκεύεται φορτίο.

Σύμφωνα με τους Myamlin-Pleskov [43] και Sato [44], η αναλογία μεταξύ των μεταβολών των πτώσεων τάσης στη στοιβάδα *Helmholtz* και της στοιβάδας φορτίου χώρου κατά την φόρτιση του ηλεκτροδίου (επιβολή εξωτερικής πόλωσης) δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

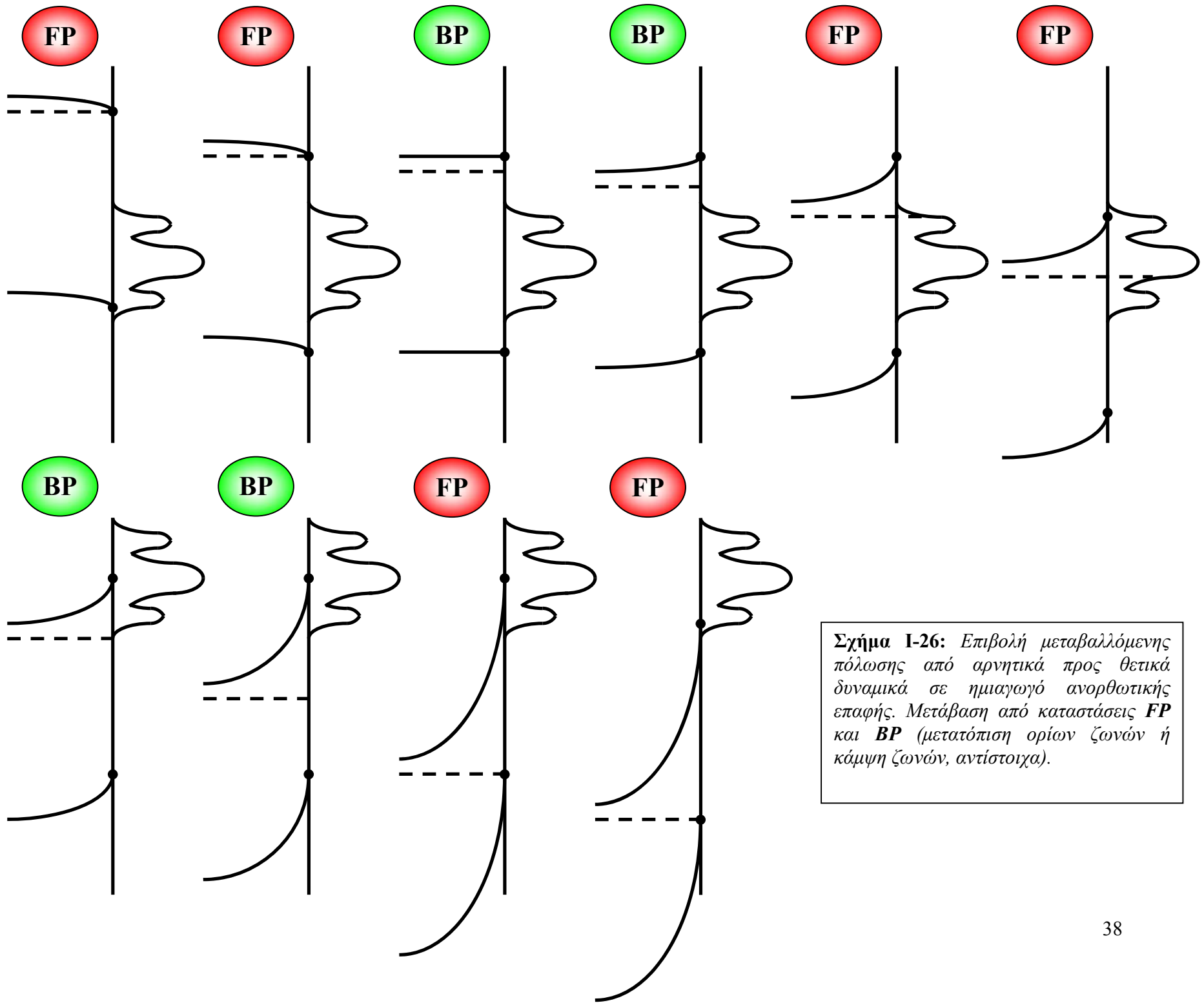
$$\delta\Delta\phi_H = \delta\Delta\phi_{SC} \times \left( \frac{e \cdot d_H \cdot \sigma_{SS}}{kT \cdot \varepsilon_H} \right) \quad (I-12)$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι απουσία επιφανειακών σταθμών ( $\sigma_{SS} = 0$ ) η μεταβολή στην πτώση τάσης της στοιβάδας *Helmholtz* είναι μηδενική και επομένως όλη η μεταβολή συμβαίνει στη  $\Delta\phi_{SC}$ . Αντιθέτως, για μεγάλες συγκεντρώσεις επιφανειακών σταθμών  $D_{SS}$  όλη η μεταβολή του δυναμικού συμβαίνει λόγω συγκέντρωσης του επιπλέον φορτίου ( $\sigma_{SS} = D_{SS} \cdot f(\mathbf{E})$ ) σε αυτές και επομένως μεταβάλλεται αποκλειστικά η  $\Delta\phi_H$ . Η οριακή συγκέντρωση επιφανειακών σταθμών πάνω από την οποία ο ημιαγωγός μεταβαίνει σε κατάσταση **FP**, δηλαδή η μεταβολή του δυναμικού συμβαίνει κυρίως στη στοιβάδα *Helmholtz* έχει υπολογιστεί ίση με  $D_{SS} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Η μετάβαση από **BP** σε **FP** καθώς αλλάζει η συγκέντρωση των επιφανειακών σταθμών φαίνεται στο επόμενο Σχήμα I-25 [45].



**Σχήμα I-25:** Ποσοστό της επιβαλλόμενης πόλωσης που μεταφέρεται στη στοιβάδα φορτίου χώρου  $\Delta\phi_{SC}$  και στη στοιβάδα *Helmholtz*  $\Delta\phi_H$ , συναρτήσει της συγκέντρωσης επιφανειακών σταθμών  $D_{SS}$ . Για  $D_{SS} > 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  το ηλεκτρόδιο βρίσκεται σε κατάσταση **FP** και πρακτικά όλη η πόλωση μεταφέρεται στη στοιβάδα *Helmholtz*, όπως στα μέταλλα [45].

Οι επιφανειακές ενεργειακές στάθμες υψηλής πυκνότητας γενικά υπάρχουν τόσο σε στάθμες εντός του ενεργειακού διακένου λόγω ατελειών δομής, όσο και εντός των ζωνών αγωγιμότητας/σθένους, όταν  $E_F > E_{CB}$  ή  $E_F < E_{VB}$ . Στο Σχήμα I-26 φαίνονται διαδοχικά διαγράμματα ζωνών, καθώς ένα ημιαγωγό ηλεκτρόδιο n-τύπου μεταβαίνει από μια κατάσταση έντονα καθοδικής πόλωσης σε μια έντονα ανοδική. Στην αρχική κατάσταση η πόλωση είναι τόσο έντονα καθοδική, ώστε η στάθμη *Fermi* να υπερβαίνει ελάχιστα το κατώτερο όριο της ζώνης αγωγιμότητας  $E_{CB}$  και συνεπώς οι υψηλής πυκνότητας ενεργειακές στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας να μετατρέπονται σε επιφανειακές στάθμες. Επειδή, το φορτίο συγκεντρώνεται σε αυτές τις επιφανειακές στάθμες το ηλεκτρόδιο βρίσκεται σε κατάσταση **FP**. Όσο το ηλεκτρόδιο παραμένει σε κατάσταση **FP**, η επιβολή θετικότερου δυναμικού μετατοπίζει τα όρια των ζωνών θετικότερα, διατηρώντας σταθερή κάμψη ζωνών, μέχρι η στάθμη *Fermi* να βρεθεί εντός του ενεργειακού διακένου, οπότε το ηλεκτρόδιο μεταβαίνει σε κατάσταση **BP**. Καθώς το δυναμικό γίνεται θετικότερο τώρα τα όρια  $E_{VB}$  και  $E_{CB}$  παραμένουν σταθερά ενώ αυξάνει η κάμψη ζωνών. Μόλις η στάθμη *Fermi* φθάσει, όμως, τις πρώτες επιφανειακές στάθμες και μέχρι να αφήσει πίσω της και την τελευταία από αυτές, το ηλεκτρόδιο βρίσκεται και πάλι σε κατάσταση **FP** διατηρώντας σταθερή την νέα κάμψη ζωνών και εκφορτίζοντας (φορτίζοντας θετικά) τις επιφανειακές στάθμες. Είναι φανερό ότι τα όρια των ζωνών τώρα είναι μετατοπισμένα χαμηλότερα, ενώ το ηλεκτρόδιο θα βρίσκεται σε κατάσταση **BP** μέχρι η στάθμη *Fermi* να γίνει χαμηλότερη από το άνω όριο της ζώνης σθένους.



**Σχήμα I-26:** Επιβολή μεταβαλλόμενης πόλωσης από αρνητικά προς θετικά δυναμικά σε ημιαγωγό ανορθωτικής επαφής. Μετάβαση από καταστάσεις **FP** και **BP** (μετατόπιση ορίων ζωνών ή κάμψη ζωνών, αντίστοιχα).



## 2.6 Επιφάνεια ημιαγωγίων ηλεκτροδίων – Επιφανειακές στάθμες

Ανάλογα με το εάν οι ενεργειακές στάθμες της επιφάνειας ενός ημιαγωγού οφείλονται στην ίδια τη δομή του, δηλαδή ατέλειες αυτής ή στην επίδραση προσροφημένων ατόμων, γίνεται διαχωρισμός σε στάθμες ενδογενούς και εξωγενούς προέλευσης, αντίστοιχα. Ακολουθώς, οι δύο περιπτώσεις περιγράφονται ξεχωριστά.

### 2.6.1 Ενδογενείς επιφανειακές στάθμες

Πρόκειται κυρίως για τις περιπτώσεις ατελών δεσμών της επιφάνειας, δηλαδή τις δομικές αταξίες τύπου *Schockley* και *Tamm*, που περιγράφηκαν στο Κεφ. I-1.6 και δευτερευόντως για κενές πλεγματικές θέσεις, στην περίπτωση ημιαγωγίων ενώσεων, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφ. II-1.4.

### 2.6.2 Εξωγενείς επιφανειακές στάθμες

Οι επιφανειακές στάθμες αυτού του τύπου δεν οφείλονται σε ατελείς δεσμούς της επιφάνειας του ημιαγωγού (βλ. Κεφ. I-1.6), αλλά σε χημικά ή φυσικά ροφημένα μόρια. Τα μόρια αυτά συχνά μετατρέπονται σε επιφανειακές δραστικές ομάδες. Οι κύριες περιπτώσεις εξωγενών σταθμών που συναντώνται περιγράφονται ακολούθως:

- Χημειορόφηση υδροξυλίου – προϋπάρχουσες ομάδες  $\text{-OH}$  της επιφάνειας

Όπως αναφέρθηκε ήδη, οι στάθμες *Tamm*, δηλαδή τα ιόντα της επιφάνειας ενός ιοντικού κρυστάλλου αποτελούν κέντρα ρόφησης ιόντων από το διάλυμα. Στην περίπτωση της ημιαγωγικής ιοντικής ένωσης  $\text{MX}$  υπάρχουν οι στάθμες τύπου δέκτη  $\text{M}_S^{+2}$  και οι στάθμες τύπου δότη  $\text{X}_S^{-2}$ . Όταν ένα ανιόν  $\text{OH}^-$  ροφηθεί σε αυτές τις στάθμες – κέντρα ρόφησης με χημορόφηση (δηλαδή τόσο ισχυρά, ώστε να δημιουργείται ομοιοπολικός δεσμός), αρχικά μετατρέπεται σε επιφανειακή ομάδα  $\text{-OH}$  και στη συνέχεια χάνει ή κερδίζει ένα  $\text{H}^+$ , ανάλογα με το εάν είναι συνδεδεμένο με  $\text{M}_S^{+2}$  ή  $\text{X}_S^{-2}$ , αντίστοιχα. Συνεπώς, στις στάθμες τύπου δέκτη  $\text{M}_S^{+2}$  το  $\text{-OH}$  συμπεριφέρεται σαν οξύ και σχηματίζονται ομάδες  $\text{-O}^-$ , ενώ στις στάθμες τύπου δότη  $\text{X}_S^{-2}$  σαν βάση και μετατρέπεται σε ομάδες  $\text{-OH}_2^+$ .

Για έναν ημιαγωγό χωρίς φορτίο ενδογενών επιφανειακών σταθμών  $\sigma_{SS}$  και φορτίο φυσικά ροφημένων ιόντων, το δυναμικό της στοιβάδας *Helmholtz*  $\Delta\Phi_H = \Phi_0 - \Phi_{OHP}$  καθορίζεται από το φορτίο των επιφανειακών ομάδων  $\text{-OH}$ , που αποτελούν και το συνολικό φορτίο της στοιβάδας  $\sigma_H$  και επομένως εξαρτάται από το pH. Για ημιαγωγό με  $\Phi_0 > \Phi_{OHP}$  (θετικότερο φορτίο στον ημιαγωγό, αρνητικότερο στο διάλυμα) χαμηλότερα pH φορτίζουν την επιφάνειά του πιο θετικά με αποτέλεσμα το  $\Phi_0$  να γίνεται πιο θετικό και το  $\Delta\Phi_H$  μεγαλύτερο. Αυτή η αλλαγή του δυναμικού  $\Phi_0$  της επιφάνειας αντιστοιχεί σε

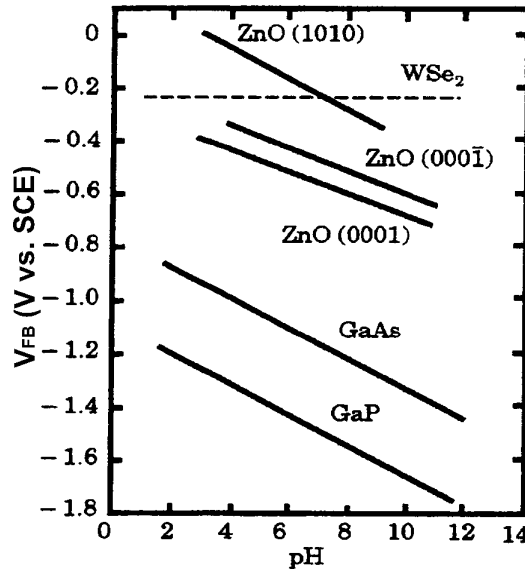
μετατόπιση των ορίων των ζωνών προς τα κάτω, καθώς φορτίζονται οι στάθμες (από  $\text{-OH}$  γίνονται  $\text{-OH}_2^+$ ).

Ωστόσο, το δυναμικό  $\Delta\Phi_H$  αποτελεί άθροισμα των δυναμικών  $\Delta\Phi_\sigma$  λόγω του φορτίου  $\sigma_H$  και του δυναμικού  $\Delta\Phi_{dip}$  λόγω του επιφανειακού διπόλου. Το επιφανειακό δίπολο είναι το δίπολο που σχηματίζεται σε κάθε επιφάνεια μετάλλου ή ημιαγωγού, καθώς το «νέφος» των ελευθέρων ηλεκτρονίων διαχέεται σε κάποια απόσταση έξω από τα «όρια» του κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι ελάχιστα εκτός της επιφάνειας υπάρχει περίσσεια αρνητικού φορτίου  $\delta^-$ , ενώ ελάχιστα εντός περίσσεια θετικού φορτίου  $\delta^+$  από τα κατιόντα του πλέγματος.

Όταν, επομένως, το pH του διαλύματος γίνει ίσο με το ισοηλεκτρικό σημείο  $pH_{iep}$ , το φορτίο  $\sigma_H$  και το δυναμικό  $\Delta\Phi_\sigma$  μηδενίζονται, αλλά το όχι το  $\Delta\Phi_H$  που γίνεται ίσο με  $\Delta\Phi_{dip}$ . Μεταξύ του  $\Delta\Phi_H$  και του pH υπάρχει η ακόλουθη γραμμική σχέση:

$$\Delta\phi_H = \Delta\phi_{dip} - 2.3 \frac{kT}{e} (pH - pH_{iep}) \quad (I-13)$$

Επειδή, στο δυναμικό επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  όλη η ηλεκτροδιακή πόλωση επιβάλλεται στη στοιβάδα Helmholtz ( $\Delta\Phi_{SC}, \Delta\Phi_S = 0$ ), τα  $\Delta\Phi_H$  και  $\Delta\Phi_{dip}$  της παραπάνω σχέσης μπορούν να αντικατασταθούν από τα  $V_{FB}$  και  $V_{FB,iep}$ . Συνεπώς, αλκαλικότερα pH μετατοπίζουν το δυναμικό  $V_{FB}$  προς αρνητικότερες τιμές και μάλιστα με ρυθμό 59 mV/pH. Σχετικά πειραματικά δεδομένα συγκεντρώθηκαν από τον Gerischer και συνοψίζονται στο ακόλουθο Σχήμα I-27.



**Σχήμα I-27:** Εξάρτηση δυναμικού επίπεδης ζώνης διαφόρων ημιαγωγικών ενώσεων από το pH του διαλύματος. Το pH δεν επηρεάζει τα χαλκογενίδια μετάλλων, όπως το  $WSe_2$  [46].

Η χημορρόφηση του υδροξυλίου δεν συναντάται σε όλους τους ημιαγωγούς. Έτσι, ενώ πχ. στα ημιαγώγιμα οξείδια, το GaAs και το GaP υπάρχουν χημοροφημένες ομάδες υδροξυλίου, των οποίων η μορφή ( $-\text{O}^-$  ή  $-\text{OH}_2^+$ ) καθορίζεται από το pH του διαλύματος, σε άλλους ημιαγωγούς όπως οι CdSe, WSe<sub>2</sub> και CdS δεν υπάρχουν χημοροφημένα υδροξυλία και επομένως το ροφημένο φορτίο της επιφάνειας δεν εξαρτάται από το pH. Οι τελευταίοι ημιαγωγοί, ωστόσο, έχουν χημοροφημένες ομάδες όπως οι  $-\text{SeH}$  και  $-\text{SH}$ , των οποίων η μορφή εξαρτάται από την συγκέντρωση των  $\text{Se}^{-2}$  και  $\text{S}^{-2}$  στο διάλυμα.

- Φυσική ροφήση υδροξυλίου και οξονίου (πρωτονίου)

Τα φυσικά ροφημένα (όχι χημοροφημένα) στην επιφάνεια μόρια νερού  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ad}}$  δίστανται, συμπεριφερόμενα ως ασθενή οξέα, προς ροφημένα ιόντα υδροξυλίου  $[\text{OH}^-]_{\text{ad}}$  και πρωτόνια  $\text{H}^+$  που διαλύονται στο διάλυμα. Αντίστοιχα, τα ροφημένα κατιόντα οξονίου  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ad}}$  συμπεριφερόμενα ως λίγο ισχυρότερα ασθενή οξέα δίστανται σε ροφημένα μόρια νερού και πρωτόνια. Ανάλογα με το pH του διαλύματος είναι δυνατόν να μετατοπίζονται οι δύο αυτές ισορροπίες διάστασης, καθορίζοντας τις συγκεντρώσεις των  $[\text{OH}^-]_{\text{ad}}$  και  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ad}}$  και επομένως το φορτίο της επιφάνειας  $\text{IHP}$ . Το pH στο οποίο μηδενίζεται το συνολικό ροφημένο φορτίο, δηλαδή το φορτίο της στοιβάδας *Helmholtz*  $\sigma_{\text{H}}$ , ονομάζεται ισοηλεκτρικό σημείο  $\text{pH}_{\text{iep}}$ . Για πιο όξινα pH από το  $\text{pH}_{\text{iep}}$  η επιφάνεια φορτίζεται θετικά από την περίσσεια των  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ad}}$ , ενώ για αλκαλικότερα pH αρνητικά λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης των  $[\text{OH}^-]_{\text{ad}}$ .

Πρέπει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι στην περίπτωση που μια επιφάνεια έχει τόσο χημοροφημένες ομάδες υδροξυλίου, όσο και φυσικά ροφημένα ιόντα υδροξυλίου και οξονίου, το ισοηλεκτρικό σημείο είναι και πάλι το pH στο οποίο  $\sigma_{\text{H}} = 0$ , αλλά διαταράσσεται η σχέση γραμμικότητας μεταξύ  $\Delta\Phi_{\text{H}}$  και pH. Το γεγονός αυτό εξηγείται εάν σκεφτεί κανείς ότι μόνο οι χημοροφημένες ομάδες επηρεάζουν τα όρια των ζωνών και επομένως το  $\mathbf{V}_{\text{FB}}$ . Τα φυσικά ροφημένα ιόντα αλλάζουν το δυναμικό  $\Phi_{\text{IHP}}$  του εσωτερικού επιπέδου *Helmholtz* και συνεπώς μεταβάλλουν το φορτίο  $\sigma_{\text{H}}$  χωρίς να αλλάζει το  $\Delta\Phi_{\text{H}} = \Phi_0 - \Phi_{\text{OHP}}$  και τα όρια των ζωνών.

Η επίδραση των επιφανειακών σταθμών στο δυναμικό επίπεδης ζώνης δεν εκδηλώνεται μόνο στην περίπτωση της ύπαρξης χημοροφημένων ομάδων, των οποίων το φορτίο εξαρτάται από την σύσταση του διαλύματος, αλλά γενικότερα για οποιαδήποτε συσσώρευση φορτίου  $\sigma_{\text{SS}}$  στην επιφάνεια, αφού έτσι μεταβάλλεται το δυναμικό  $\Phi_0$  και επομένως και τα όρια των ζωνών. Έτσι, για παράδειγμα, σε αντίθεση με τις οπές της ζώνης σθένους, οι οποίες αντιδρούν γρήγορα με τα συστατικά του διαλύματος (λόγω υψηλής δραστηριότητας) και οι οποίες απλώνονται σε κάποιο βάθος από την επιφάνεια μέσα στον ημιαγωγό, οι οπές που βρίσκονται στις επιφανειακές στάθμες έχουν χαμηλότερη δραστηριότητα, δηλαδή μεγαλύτερη τάση για συσσώρευση και

συγκεντρώνονται όλες στο επίπεδο του δυναμικού  $\Phi_0$ . Συνεπώς, η συσσώρευση οπών ή ηλεκτρονίων σε επιφανειακές στάθμες μετατοπίζει το δυναμικό επίπεδης ζώνης θετικότερα ή αρνητικότερα, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω ένας ημιαγωγός n-τύπου με επιφανειακές στάθμες έχει θετικότερο δυναμικό επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  υπό φωτισμό απ' ότι όταν βρίσκεται στο σκοτάδι, λόγω της συγκέντρωσης του θετικού φορτίου των φωτοεπαγόμενων οπών στις επιφανειακές στάθμες. Αντίστοιχα, στην περίπτωση ημιαγωγού p-τύπου, που έχει αντίστροφη κάμψη ζωνών, το  $V_{FB}$  μετατοπίζεται αρνητικά με τον φωτισμό. Επίσης, ένας ημιαγωγός n-τύπου με επιφανειακές στάθμες, με ικανότητα παγίδευσης οπών, έχει θετικότερο  $V_{FB}$  απ' ότι ο ίδιος ημιαγωγός χωρίς επιφανειακές στάθμες και μάλιστα ακόμη και στο σκοτάδι, λόγω του καθοδικού ρεύματος έγχυσης οπών (*cathodic hole injection*).

Επίσης, καθοριστική είναι η επίδραση της ύπαρξης επιφανειακών σταθμών στο παραγόμενο φωτοδυναμικό  $V_{OC}$ . Πιο συγκεκριμένα, το φωτοδυναμικό μειώνεται λόγω της ύπαρξης επιφανειακών σταθμών, καθώς αυτές δρουν, συνήθως, ως κέντρα επανασύνδεσης ελευθέρων ηλεκτρονίων και οπών. Εάν υποθεθεί ότι χωρίς την ύπαρξη επιφανειακών σταθμών ο διαχωρισμός των φωτοεπαγόμενων φορέων οδηγεί σε μια αύξηση των ελευθέρων ηλεκτρονίων  $\Delta n$  στο εσωτερικό του ημιαγωγού και συνεπώς μια αύξηση της εξαρτώμενης από το πλήθος των φορέων  $n$  ενέργειας *Fermi*  $E_F$  (βλ. ηλεκτροχημικό δυναμικό, Κεφ. I-1.5, σχέση I-8), τότε με την παρουσία των επιφανειακών σταθμών, λόγω της επανασύνδεσης μέρους του  $\Delta n$ , η αύξηση της  $E_F$  θα είναι μικρότερη. Επειδή, είναι  $E_{OC} = E_F - E_{R/O}$  είναι φανερό ότι το φωτοδυναμικό θα ελαττωθεί με την εισαγωγή επιφανειακών καταστάσεων.

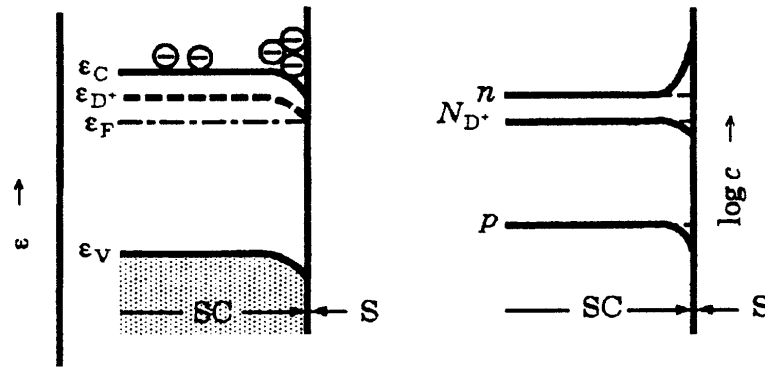
Στην προηγούμενη περίπτωση, ωστόσο, υπάρχουν και εξαιρέσεις. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις αποτελούν η εσκεμμένη εισαγωγή σταθμών εντός του ενεργειακού διακένου μέσω προσμίξεων Au ή Ag στο  $TiO_2$  ή ο σκόπιμος σχηματισμός ετεροεπαφής ανατάση – ρουτιλίου. Και στις δύο περιπτώσεις, όταν η ποσότητα της πρόσμιξης είναι μικρή και διεσπαρμένη σε όλη τη μάζα του ημιαγωγού, αυτό βοηθάει στον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό των φορέων, καθώς τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας παγιδεύονται εκεί και απομονώνονται από τις οπές. Όταν, ωστόσο, η συγκέντρωση της πρόσμιξης ξεπεράσει μια οριακή τιμή, τότε ευνοούνται οι επανασυνδέσεις και ελαττώνεται το παραγόμενο φωτοδυναμικό [47].

## 2.7 Πιθανές διαμορφώσεις της στοιβάδας φορτίου χώρου – Χωρητικότητα $C_{SC}$ και εύρος $d_{SC}$ της στοιβάδας φορτίου χώρου

Θεωρώντας ημιαγωγό n-τύπου υπάρχουν οι ακόλουθες τέσσερις πιθανές διαμορφώσεις της στοιβάδας φορτίου χώρου:

### 1. Στοιβάδα (ή ζώνη) συσσώρευσης (*accumulation layer AL*)

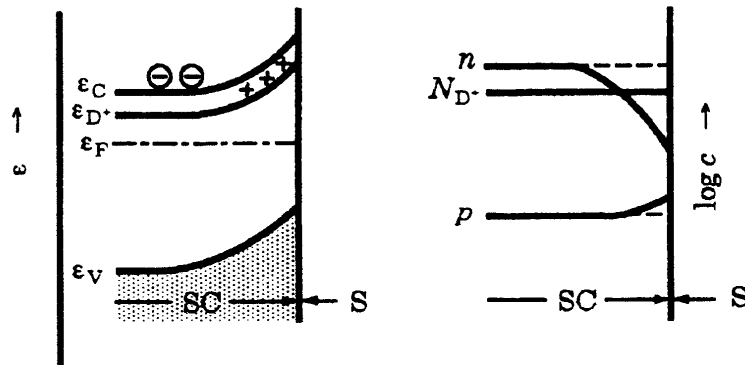
Οι ευκίνητοι φορείς πλειονότητας (ηλεκτρόνια) συσσωρεύονται στην επιφάνεια υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της επιβαλλόμενης κάμψης ζωνών. Εκεί επανασυνδέονται μερικώς με κατιόντα τύπου δότη ελαττώνοντας την συγκέντρωση  $N_D^+$  αυτών. Οι φορείς μειονότητας (οπές), υπό την επίδραση του ίδιου πεδίου, κινούνται προς το εσωτερικό του ημιαγωγού με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή τους  $p$  να μειώνεται τοπικά στην επιφάνεια. Η στοιβάδα συσσώρευσης έχει μικρό εύρος  $d_{SC}$  (5 με 10 nm), το οποίο ελαττώνεται όσο η πόλωση είναι καθοδικότερη. Συνεπώς, η χωρητικότητα  $C_{SC}$  της στοιβάδας φορτίου χώρου αυξάνεται με επιβολή δυναμικών καθοδικότερων του  $V_{FB}$ .



**Σχήμα I-28:** Στοιβάδα συσσώρευσης ημιαγωγού τύπου  $n$  σε επαφή με διάλυμα. Διάγραμμα ζωνών (αριστερά) και κατανομή συγκεντρώσεων ελευθέρων ηλεκτρονίων  $n$ , κατιόντων δότη  $N_{D^+}$  και οπών  $p$  (δεξιά) [31].

### 2. Στοιβάδα απογύμνωσης (*depletion layer DL*)

Οι ευκίνητοι φορείς πλειονότητας (ηλεκτρόνια) απομακρύνονται από την επιφάνεια υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της επιβαλλόμενης κάμψης ζωνών, αφήνοντας πίσω τους περίσσεια κατιόντων τύπου δότη  $N_D^+$ . Σε αντίθεση με τους φορείς πλειονότητας, των οποίων η συγκέντρωση  $n$  τοπικά ελαττώνεται στην επιφάνεια, η συγκέντρωση των φορέων μειονότητας (οπές) εκεί αυξάνεται, λόγω της επίδρασης του ηλεκτροστατικού πεδίου. Η στοιβάδα απογύμνωσης έχει σχετικά μεγάλο εύρος  $d_{SC}$  ( $\sim 100$  nm), το οποίο αυξάνεται όσο η πόλωση είναι ανοδικότερη. Συνεπώς, η χωρητικότητα  $C_{SC}$  ελαττώνεται με επιβολή δυναμικών ανοδικότερων του  $V_{FB}$ .

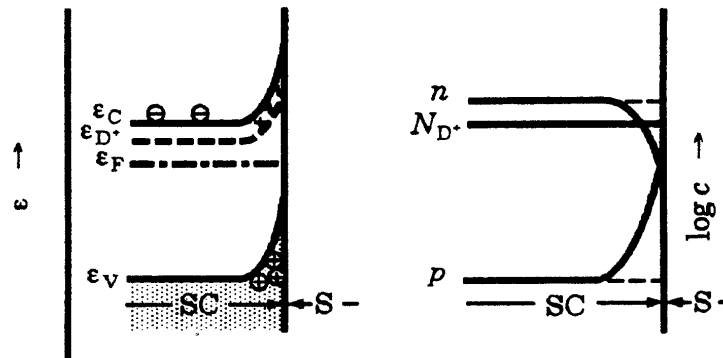


**Σχήμα I-29:** Στοιβάδα απογύμνωσης ημιαγωγού τύπου  $n$  σε επαφή με διάλυμα. Διάγραμμα ζωνών (αριστερά) και κατανομή συγκεντρώσεων ελευθέρων ηλεκτρονίων  $n$ , κατιόντων δότη  $N_{D^+}$  και οπών  $p$  (δεξιά) [31].

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονισθεί ότι στην περίπτωση ημιαγωγού  $p$ -τύπου το δυναμικό μετατροπής της στοιβάδας απογύμνωσης (οπών) σε στοιβάδα αναστροφής βρίσκεται αρνητικότερα από το  $V_{FB}$ . Για ενδογενή ημιαγωγό το σημείο μετάβασης από συμπεριφορά  $n$ -τύπου σε  $p$ -τύπου ταυτίζεται με το  $V_{FB}$  και συνεπώς, το εύρος  $d_{SC}$  ελαττώνεται, τόσο για ανοδικότερα, όσο και για καθοδικότερα από το  $V_{FB}$  δυναμικά, ενώ η χωρητικότητα  $C_{SC}$  παρουσιάζει ελάχιστο για  $V = V_{FB}$ . Πρέπει να σημειωθεί, επίσης, ότι στο δυναμικό επίπεδης ζώνης η χωρητικότητα δεν μηδενίζεται, παρόλο που  $\sigma_{SC} = 0$ .

### 3. Στοιβάδα αναστροφής (*inversion layer II*)

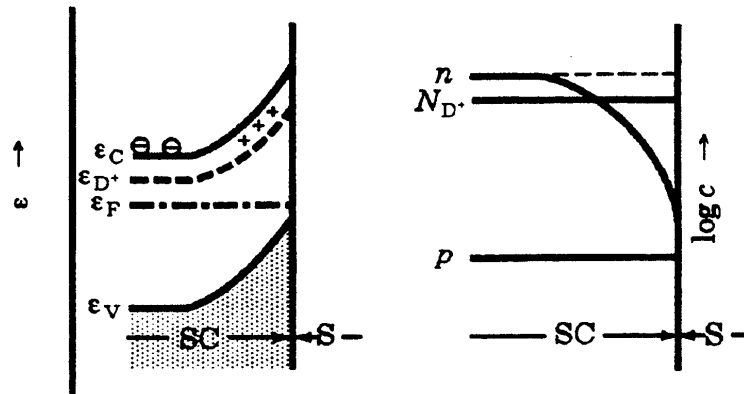
Είναι η πρώτη από τις δύο πιθανές διαμορφώσεις της ζώνης απογύμνωσης εάν γίνει εντονότερη κάμψη ζωνών. Σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιείται μεγάλη συσσώρευση οπών στην επιφάνεια και περιορίζεται το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου  $d_{SC}$  (5 με 10 nm) με επιβολή ανοδικότερου δυναμικού. Το φαινόμενο της αναστροφής που παρατηρείται είναι ότι τοπικά στην επιφάνεια  $p > n$ , δηλαδή ο ημιαγωγός μετατρέπεται σε  $p$  - τύπου. Η χωρητικότητα  $C_{SC}$  αυξάνεται με επιβολή ανοδικότερων δυναμικών, αφού το επιπλέον φορτίο συσσωρεύεται σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια.



**Σχήμα I-30:** Στοιβάδα αναστροφής ημιαγωγού τύπου  $n$  σε επαφή με διάλυμα. Διάγραμμα ζωνών (αριστερά) και κατανομή συγκεντρώσεων ελευθέρων ηλεκτρονίων  $n$ , κατιόντων δότη  $N_{D^+}$  και οπών  $p$  (δεξιά) [31].

#### 4. Στοιβάδα βαθιάς απογύμνωσης (*deep depletion layer DDL*)

Είναι η δεύτερη από τις δύο πιθανές διαμορφώσεις της ζώνης απογύμνωσης εάν γίνει εντονότερη κάμψη ζωνών. Σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση, τώρα δεν είναι δυνατή η συσσώρευση επιπλέον οπών στην επιφάνεια, είτε λόγω μεγάλου ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού (πιο δραστικές οπές), είτε λόγω ταχείας αντίδρασης που καταναλώνει τις οπές της επιφάνειας γρηγορότερα από ότι παράγονται. Επομένως το επιπλέον θετικό φορτίο λόγω της επιβολής θετικού δυναμικού οφείλεται στα επιπλέον ακίνητα, κατιόντα τύπου δότη που δεν αντισταθμίζονται από φορτίο ηλεκτρονίων, καθώς διευρύνεται η στοιβάδα φορτίου χώρου  $d_{SC}$  ( $\sim 100$  nm). Ωστόσο, η χωρητικότητα  $C_{SC}$  δεν ελαττώνεται σημαντικά αλλά παραμένει σχεδόν σταθερή, αφού για κάθε μεταβολή  $dV$  προς ανοδικότερα δυναμικά η μεταβολή του φορτίου  $dQ$  είναι πάντα η ίδια, καθώς η συγκέντρωση κατιόντων δότη  $N_{D^+}$  είναι η ίδια για κάθε απόσταση από την επιφάνεια. Η συγκέντρωση των οπών  $p$  στην επιφάνεια παραμένει η ίδια όπως στο εσωτερικό του ημιαγωγού (στην ουδέτερη ζώνη), ενώ η  $n$  μειώνεται.



**Σχήμα I-31:** Στοιβάδα βαθιάς απογύμνωσης ημιαγωγού τύπου  $n$  σε επαφή με διάλυμα. Διάγραμμα ζωνών (αριστερά) και κατανομή συγκεντρώσεων ελευθέρων ηλεκτρονίων  $n$ , κατιόντων δότη  $N_{D+}$  και οπών  $p$  (δεξιά) [31].

Ανακεφαλαιώνοντας, μπορεί να πει κανείς πως για ημιαγωγό  $n$ -τύπου η στοιβάδα συσσώρευσης οφείλεται σε συσσώρευση ηλεκτρονίων στην επιφάνεια ( $d_{SC}$  μικραίνει με πόλωση,  $C_{SC}$  μεγαλώνει), η ζώνη απογύμνωσης στην περίσσεια φορτίου ιόντων δότη ( $d_{SC}$  μεγαλώνει με πόλωση,  $C_{SC}$  μικραίνει), η στοιβάδα αναστροφής στη συσσώρευση οπών στην επιφάνεια ( $d_{SC}$  μικραίνει με πόλωση,  $C_{SC}$  μεγαλώνει) και η ζώνη βαθιάς απογύμνωσης στην περίσσεια φορτίου ιόντων δότη ( $d_{SC}$  μεγαλώνει με πόλωση,  $C_{SC}$  μικραίνει ελάχιστα).

Οι μαθηματικές σχέσεις που συνδέουν την χωρητικότητα με την πόλωση σε κάθε περίπτωση είναι οι ακόλουθες:

### Στοιβάδα συσσώρευσης

$$C_{SC} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2L_D} \exp\left(\frac{|E - E_{fb}|}{2kT}\right), \quad L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \cdot kT}{2e^2 N_D}} \quad (I-14)$$

### Στοιβάδα απογύμνωσης

$$C_{SC} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2L_D} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{E - E_{fb}}{kT}\right) - 1}}, \quad L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \cdot kT}{2e^2 N_D}} \quad (I-15)$$

ή ισοδύναμα



$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left( \frac{2L_D}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \right)^2 \cdot \left( \frac{E - E_{fb}}{kT} - 1 \right) \quad (\text{εξίσωση Mott-Schottky}) \quad (I-16)$$

ή ισοδύναμα

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e \cdot \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot N_D} \cdot \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{εξίσωση Mott-Schottky}) \quad (I-17)$$

### Στοιβάδα αναστροφής

$$C_{SC} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{2L_D} \exp\left( \frac{|E - E_{fb}|}{2kT} \right), \quad L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot kT}{2e^2 p}} \quad (I-18)$$

### Στοιβάδα βαθιάς απογύμνωσης

$$C_{SC} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{2L_D} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left( \frac{E - E_{fb}}{kT} \right) - 1}}, \quad L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot kT}{2e^2 N_D}} \quad (I-19)$$

ή ισοδύναμα

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left( \frac{2L_D}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \right)^2 \cdot \left( \frac{E - E_{fb}}{kT} - 1 \right) \quad (\text{εξίσωση Mott-Schottky}) \quad (I-20)$$

ή ισοδύναμα

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e \cdot \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot N_D} \cdot \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{εξίσωση Mott-Schottky}) \quad (I-21)$$

$L_D$  είναι το μήκος *Debye* των φορέων φορτίου σε κάθε περίπτωση ( $n = N_D$ ,  $N_D$  ή  $p$ ) (δηλαδή η απαιτούμενη απόσταση από μια επιφάνεια ώστε το συνολικό περικλειόμενο φορτίο να είναι μηδέν) και δεν πρέπει να συγχέεται με το μήκος διάχυσης. Λαμβάνοντας υπόψη την γενική σχέση ορισμού  $C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot (1/d)$  που δίνει τη διαφορική χωρητικότητα (χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας), προκύπτει το εύρος  $d_{SC}$  της στοιβάδας φορτίου χώρου για κάθε περίπτωση:

### Στοιβάδα συσσώρευσης

$$d_{SC} = 2L_D \exp\left(\frac{-|E - E_{fb}|}{2kT}\right), \quad L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot kT}{2e^2 N_D}} \quad (I-22)$$

### Στοιβάδα απογύμνωσης

$$d_{SC} = 2L_D \cdot \sqrt{\left(\frac{E - E_{fb}}{kT}\right) - 1}, \quad L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot kT}{2e^2 N_D}} \quad (I-23)$$

Για πολώσεις μακριά από το  $E_{fb}$  γίνεται η ακόλουθη απλοποίηση:

$$d_{SC} = 2L_D \cdot \sqrt{\left(\frac{E - E_{fb}}{kT}\right)} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot (E - E_{fb})}{N_D}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot \Delta\phi_{SC}}{N_D \cdot e}} \quad (I-24)$$

### Στοιβάδα αναστροφής

$$d_{SC} = 2L_D \exp\left(\frac{-|E - E_{fb}|}{2kT}\right), \quad L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot kT}{2e^2 p}} \quad (I-25)$$

### Στοιβάδα βαθιάς απογύμνωσης

$$d_{SC} = 2L_D \cdot \sqrt{\left(\frac{E - E_{fb}}{kT}\right) - 1}, \quad L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot kT}{2e^2 N_D}} \quad (I-26)$$

Για πολώσεις μακριά από το  $E_{fb}$  γίνεται η ακόλουθη απλοποίηση:

$$d_{SC} = 2L_D \cdot \sqrt{\left(\frac{E - E_{fb}}{kT}\right)} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot (E - E_{fb})}{N_D}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot \Delta\phi_{SC}}{N_D \cdot e}} \quad (I-27)$$

\* Η απόλυτη διηλεκτρική διαπερατότητα του υλικού  $\varepsilon$  (έχει μονάδες F/m) ισούται με το γινόμενο της διηλεκτρικής σταθεράς του κενού  $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$  επί την αδιάστατη σχετική διηλεκτρική διαπερατότητα  $\varepsilon_r$  του υλικού. Οι βιβλιογραφικές τιμές που συναντά κανείς συνήθως είναι αδιάστατες τιμές, που αναφέρονται ως «διηλεκτρική σταθερά» του υλικού και ουσιαστικά δεν είναι παρά η τιμή της σχετικής διηλεκτρικής διαπερατότητας  $\varepsilon_r$  του υλικού. Επειδή, ωστόσο, τα μεγέθη  $\varepsilon$  και  $\varepsilon_r$  (σε αντίθεση με τη σταθερά  $\varepsilon_0$ ) είναι

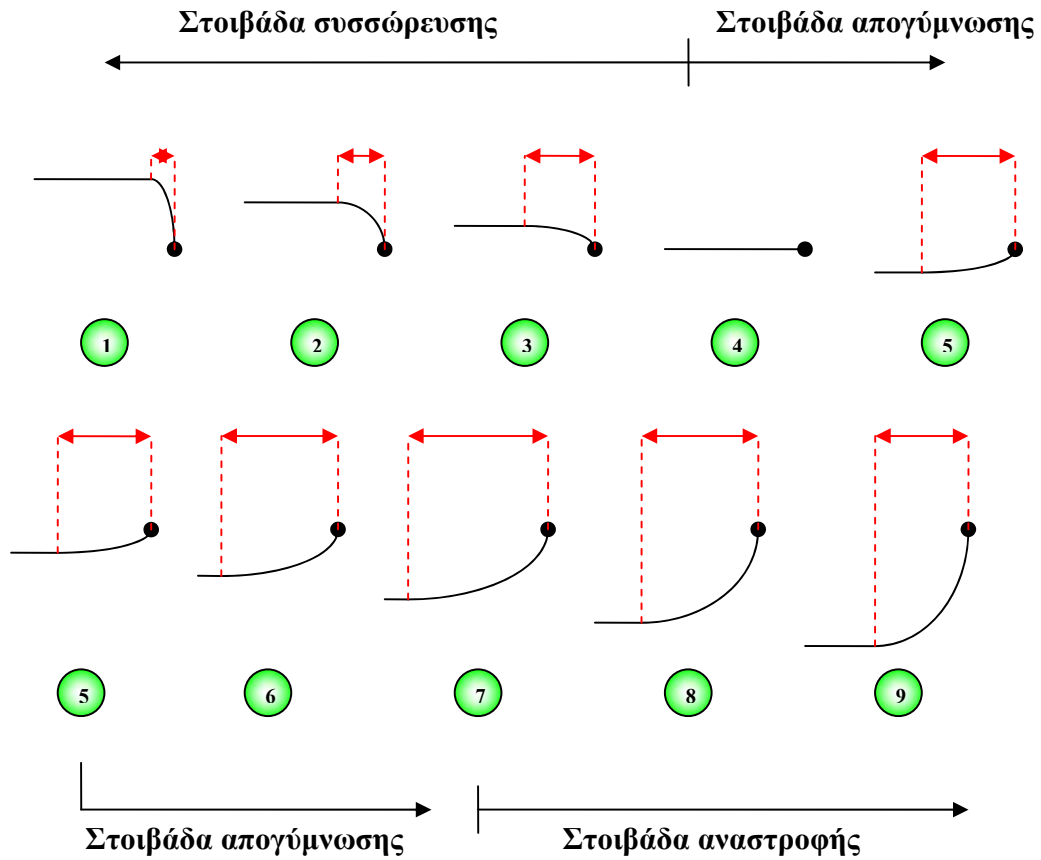
συναρτήσεις της συχνότητας του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου στο οποίο βρίσκεται το υλικό, οι βιβλιογραφικές τιμές που συναντώνται συνήθως αφορούν την σχετική διηλεκτρική διαπερατότητα του υλικού σε πολύ υψηλές συχνότητες  $\epsilon_\infty$  (αφορά την περιοχή συχνοτήτων μέχρι και τα μικροκύματα ( $f < 300$  GHz), όπου η σχετική διηλεκτρική διαπερατότητα των εξεταζόμενων ημιαγωγών φθίνει ασυμπτωτικά με τη συχνότητα μέχρι την τιμή  $\epsilon_\infty$ ). Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο η σχετική, όσο και η απόλυτη διηλεκτρική διαπερατότητα του υλικού ταυτίζονται με το πραγματικό μέρος της μιγαδικής σχετικής ή απόλυτης διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + \epsilon''(\omega) i$ .

Παρατηρεί κανείς ότι η ζώνη βαθιάς απογύμνωσης δεν είναι παρά η συνέχεια της ζώνης απογύμνωσης για μεγάλες πολώσεις και ως εκ τούτου ισχύει η ίδια σχέση  $C_{SC} = f(E)$  ή ισοδύναμα η σχέση *Mott-Schottky* (κόκκινα τμήματα της καμπύλης του Σχήματος I-33).

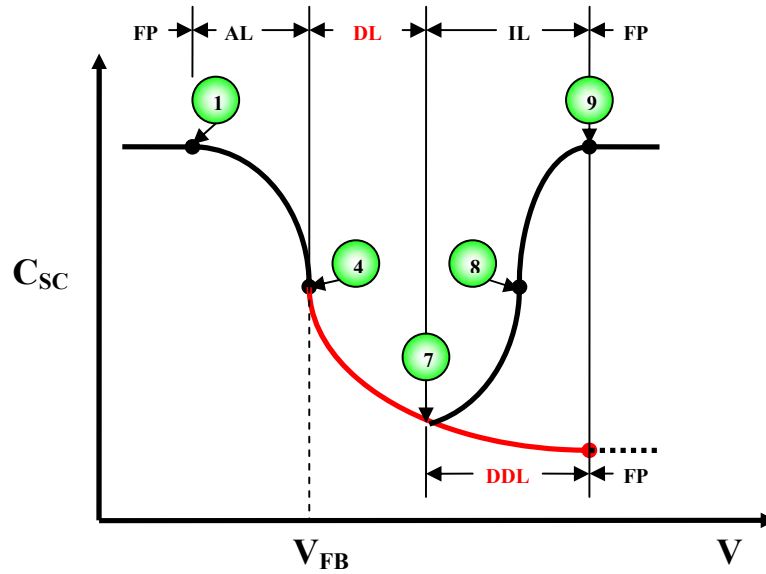
Για οριακές πολώσεις όπου η στάθμη *Fermi* φθάνει στο όριο της ζώνης αγωγιμότητας ή σθένους, λόγω *Fermi Level Pinning (FP)* η κάμψη ζωνών, άρα και το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου και η χωρητικότητα  $C_{SC}$  μένουν σταθερά, ανεξάρτητα της πόλωσης (σημεία 1 και 9 του Σχήματος I-33), ενώ το επιπλέον φορτίο φορτίζει την στοιβάδα *Helmholtz* (βλ. Κεφ. I-2.5, Σχήματα I-24 & 26). Υπάρχει επομένως μια ενδιάμεση καμπύλη μετάβασης από την αύξουσα εκθετική σχέση  $C_{SC} = f(E)$  της στοιβάδας συσσώρευσης στην οριζόντια ευθεία  $C_{SC} = \text{σταθερό}$ . Η συνολική χωρητικότητα του διαλύματος  $C_D$ , είναι συνήθως μεγαλύτερη από την  $C_{SC}$  και δεν επηρεάζει τη συνολική χωρητικότητα  $C_T$ .

Αντίστοιχη είναι και η περίπτωση **FP** λόγω επιφανειακών σταθμών. Το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου και η χωρητικότητα  $C_{SC}$  μένουν σταθερά, ανεξάρτητα της πόλωσης, όσο το επιπλέον φορτίο φορτίζει τις επιφανειακές στάθμες. Ωστόσο, στην πραγματικότητα συχνά δεν επιτυγχάνεται μια απόλυτη κατάσταση **FP**, αλλά μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ **FP** και **BP**, όπου το φορτίο μοιράζεται στις  $C_{SC}$  και  $C_{SS}$  και η επιβαλλόμενη πόλωση γίνεται, εν μέρει, διεύρυνση της στοιβάδας φορτίου χώρου (αποθήκευση φορτίου ως κατιόντα δότη  $D^+$ ) και εν μέρει φόρτιση της στοιβάδας *Helmholtz* (αποθήκευση φορτίου ως κατιόντα σταθμών  $SS^+$  ή εξουδετερώνοντας ανιόντα  $SS^-$ ) (βλ. Κεφ. I-2.5, Σχήμα I-25).

Η μεταβολή της κάμψης ζωνών και του εύρους της στοιβάδας φορτίου χώρου  $d_{SC}$  με την επιβαλλόμενη πόλωση, αντιστοιχίζονται με τη μεταβολή της χωρητικότητας  $C_{SC}$  με την πόλωση, στα επόμενα Σχήματα I-32 και I-33. Καθώς αυξάνει η πόλωση (θετικότερο δυναμικό σε ημιαγωγό τύπου n), το εύρος αρχικά αυξάνει συνεχώς και η χωρητικότητα ελαττώνεται σύμφωνα με τις σχέσεις που προαναφέρθηκαν. Ακολούθως, μπορεί να συνεχιστεί η ίδια συμπεριφορά εάν σχηματισθεί ζώνη βαθιάς απογύμνωσης ή να δημιουργηθεί στοιβάδα αναστροφής, οπότε το εύρος συρρικνώνεται, η χωρητικότητα σταδιακά αυξάνεται και παρατηρείται ελάχιστο αυτής στο σημείο μετάβασης (σημείο 7).



**Σχήμα I-32:** Μεταβολή κάμψης ζωνών ημιαγωγού ηλεκτροδίου, κατά την επιβολή σταδιακά θετικότερης πόλωσης (1 προς 9). Στις ζώνες συσσώρευσης και απογύμνωσης (1 με 7) το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου αυξάνει, ενώ στην στοιβάδα αναστροφής (7 με 9) ελαττώνεται.



**Σχήμα I-33:** Μεταβολή της χωρητικότητας της στοιβάδας φορτίου χώρου με την επιβαλλόμενη πόλωση. Αντιστοίχιση φάσεων 1 έως 9 του Σχήματος I-32 με τα σημεία της καμπύλης. Η χωρητικότητα  $C_{sc}$  μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου. Κόκκινη καμπύλη : Τμήμα που αντιστοιχεί στις ζώνες απογύμνωσης και βαθείας απογύμνωσης.  $V_{FB}$ : Δυναμικό επίπεδης ζώνης.

I-2: Διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη

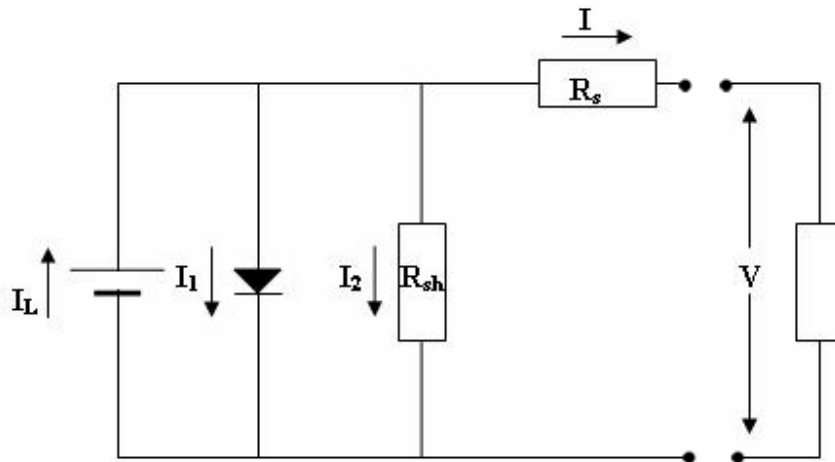
## I-3:

# Φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο

3.1 Γενικά.....	53
3.2 Εξίσωση ρεύματος ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου χωρίς φωτισμό.....	55
3.3 Ρεύμα ανταλλαγής ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου και μεταβολή συνιστωσών του ρεύματος με την τάση.....	61
3.4 Επίδραση φωτισμού στο ρεύμα που διαρρέει ένα οπτικά ενεργό ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο.....	71
3.5 Χαρακτηριστικές I – V (καμπύλες πόλωσης) .....	76
3.5.1 Φωτοδυναμικό.....	76
3.5.2 Φωτόρευμα.....	78
3.5.3 Δυναμικό έναρξης $V_{ON}$ και δυναμικό επίπεδης ζώνης $V_{FB}$ .....	79
3.6 Επίδραση του φωτισμού στη στάθμη Fermi – Οιονεί στάθμες Fermi..	79
3.7 Διαίρεση στάθμης Fermi σε ηλεκτρόδιο στο σκοτάδι.....	81
3.8 Επίδραση του φωτισμού στη διενέργεια ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.....	82
3.9 Επιφανειακή διάλυση – (Φωτο)διάβρωση ημιαγωγών.....	86

### 3.1 Γενικά

Όπως περιγράφηκε στο προηγούμενο Κεφ. I-2, με κατάλληλη επιλογή διαλύματος και ημιαγωγού, η σχηματιζόμενη διεπαφή μεταξύ τους μπορεί να έχει ανορθωτικό χαρακτήρα. Επιπλέον, όταν αυτή έχει και ικανότητα φωτομετατροπής (ημιαγωγός με οπτική απορρόφηση), μπορεί να αξιοποιηθεί προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή για ηλεκτροσυνθετικούς και ηλεκτροκαταλυτικούς σκοπούς, χρησιμοποιούμενη ως οπτικά ενεργό ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτροχημικού κελίου δύο ή τριών ηλεκτροδίων (φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα). Το σύστημα αυτό ονομάζεται φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο και το ηλεκτρικό του ανάλογο είναι αυτό που εικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα I-34.



**Σχήμα I-34:** Ηλεκτρικό ανάλογο φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου. Η σύνδεση εξωτερικού φορτίου επιφέρει πτώση τάσης  $V$  και συνολικό ρεύμα  $I$  υπό φωτισμό, το οποίο στην ιδανική περίπτωση άπειρης αντίστασης  $R_{sh}$ , ισούται με το παραγόμενο από το φως φωτόρρευμα  $I_L$ , μείον το ρεύμα διόδου  $I_1$  (βλ. Κεφ. I-3.4, σχέση (I-58)).

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα I-34, το φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο συμπεριφέρεται όπως μια πηγή ρεύματος σε παράλληλη σύνδεση με μία δίοδο, με την ιδιαιτερότητα ότι η πηγή παράγει ρεύμα μόνο υπό φωτισμό. Επειδή, η παραγόμενη ενέργεια της πηγής αναλώνεται μερικά σε ωμικές απώλειες ή παράπλευρες αντιδράσεις εντός του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου, στο ηλεκτρικό ανάλογο προστίθενται τα στοιχεία της σειριακής αντίστασης  $R_s$  (*series resistance*) και της παράλληλης αντίστασης  $R_{sh}$  (*shunt resistance*), αντίστοιχα (βλ. Κεφ. II-4.2.2, σχέσεις II-31 & 32).

Η ακόλουθη ανάλυση αποσκοπεί στον υπολογισμό της εξίσωσης του ρεύματος, που διαρρέει ένα φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο στο σκοτάδι και υπό φωτισμό. Θα θεωρηθεί ιδανική αναγεννητική λειτουργία του στοιχείου (βλ. Κεφ. I-4.2, Σχήμα I-58), δηλαδή με πλήρη αναγέννηση, των καταναλισκόμενων στο ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο, συστατικών  $Ox$  και  $Red$  του οξειδοαναγωγικού διαλύματος. Η αναγέννηση αυτών συμβαίνει με τις αντίστροφες δράσεις οξείδωσης ή αναγωγής, επί αντιθέτου ηλεκτροδίου, ώστε η συγκέντρωσή τους να διατηρείται σταθερή με το χρόνο.



### 3.2 Εξίσωση ρεύματος ημιαγωγίου ηλεκτροδίου χωρίς φωτισμό

Η μεταφορά φορτίου στην διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη πραγματοποιείται με τους ακόλουθους μηχανισμούς που αντιστοιχούν στις συνιστώσες του συνολικού ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο [31]. Τα παρακάτω αφορούν την περίπτωση ημιαγωγού n-τύπου:

1. Μεταφορά ελευθέρων ηλεκτρονίων (φορείς πλειοψηφίας) με διάχυση διαμέσου της στοιβάδας φορτίου χώρου προς το διάλυμα. Δημιουργεί το καθοδικό ρεύμα  $i_n^-$  που εξαρτάται από την επικάλυψη των ενεργειακών σταθμών  $D_{Ox}$  με την ζώνη αγωγιμότητας και την συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων  $n_s$  στην διεπιφάνεια. Επειδή, η  $n_s$  είναι φθίνουσα εκθετική συνάρτηση της υπέρτασης  $\eta$  το ίδιο θα πρέπει να συμβαίνει και για το  $i_n^-$  ( $n_s = n_s^0 \exp(-e\eta/kT)$ ,  $i_n^- = i_{n,0} \exp(-e\eta/kT)$ ).

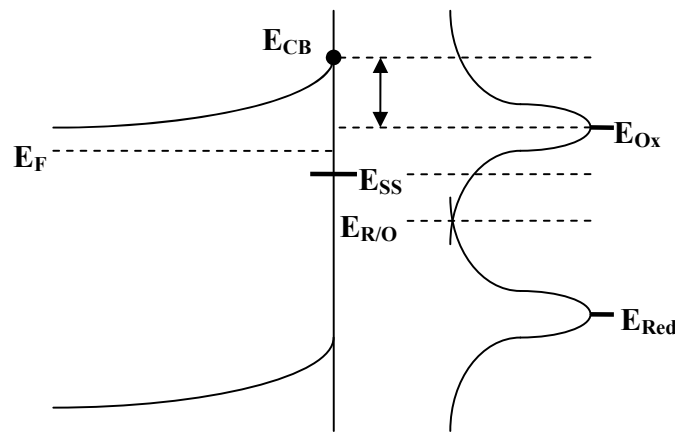
2. Μεταφορά οπών (φορείς μειοψηφίας) με ολίσθηση διαμέσου της στοιβάδας φορτίου χώρου προς το διάλυμα. Πρόκειται για το ανοδικό ρεύμα  $i_p^+$  που εξαρτάται από την επικάλυψη των ενεργειακών σταθμών  $D_{Red}$  με την ζώνη αγωγιμότητας και την συγκέντρωση των οπών  $p_s$  στην διεπιφάνεια. Επειδή, η  $p_s$  είναι αύξουσα εκθετική συνάρτηση της υπέρτασης  $\eta$ , το ίδιο θα πρέπει να συμβαίνει και για το  $i_p^+$  ( $p_s = p_s^0 \exp(e\eta/kT)$ ,  $i_p^+ = i_{p,0} \exp(e\eta/kT)$ ).

3. Έγχυση (*injection*) ελευθέρων ηλεκτρονίων από το διάλυμα στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Το αντίστοιχο ανοδικό ρεύμα  $i_n^+$  εξαρτάται από την επικάλυψη των ενεργειακών σταθμών  $D_{Red}$  με την ζώνη αγωγιμότητας και μόνο. Επειδή, η  $D_{Red}(E_{CB})$  δεν είναι συνάρτηση της υπέρτασης  $\eta$  για **BP** (*Band edge pinning*), το ίδιο θα πρέπει να συμβαίνει και για το  $i_n^+$  και συνεπώς η τιμή αυτού παραμένει σταθερή και ισούται με το ρεύμα ανταλλαγής  $i_{n,0}$ . Η συνιστώσα αυτή του ρεύματος εξαρτάται μόνο από την ενεργειακή απόσταση μεταξύ  $E_{CB}$  και  $E_{Red}$ . Όσο μικρότερη αυτή η απόσταση, τόσο μεγαλύτερο το  $i_n^+$ . Είναι φανερό ότι σε κατάσταση **FP** (*Fermi level pinning*) το  $i_n^+$  αλλάζει με το δυναμικό, αφού μεταβάλλεται η  $E_{CB}$ .

4. Έγχυση (*injection*) οπών από το διάλυμα στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Πρόκειται για το καθοδικό ρεύμα  $i_p^-$  που εξαρτάται από την επικάλυψη των ενεργειακών σταθμών  $D_{Ox}$  με την ζώνη σθένους και μόνο. Επειδή, η  $D_{Ox}(E_{VB})$  δεν είναι συνάρτηση της υπέρτασης  $\eta$  για **BP**, το ίδιο θα πρέπει να συμβαίνει και για το  $i_p^-$  και συνεπώς η τιμή αυτού παραμένει σταθερή και ισούται με το ρεύμα ανταλλαγής  $i_{p,0}$ . Η συνιστώσα αυτή του ρεύματος εξαρτάται μόνο από την ενεργειακή απόσταση μεταξύ  $E_{VB}$  και  $E_{Ox}$ . Όσο μικρότερη αυτή η απόσταση, τόσο μεγαλύτερο το  $i_p^-$ . Είναι φανερό ότι σε κατάσταση **FP** (*Fermi level pinning*) το  $i_p^-$  αλλάζει με το δυναμικό, αφού μεταβάλλεται η  $E_{VB}$ .

5. Μεταφορά ελευθέρων ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το διάλυμα μέσω επιφανειακών σταθμών. Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό το ελεύθερο ηλεκτρόνιο αρχικά μεταβαίνει, διαχεόμενο μέσα από την στοιβάδα φορτίου χώρου, εξώθερμα από την ζώνη αγωγιμότητας προς μια επιφανειακή στάθμη (σύλληψη / *capture*) και στη συνέχεια από εκεί αδιαβατικά στην οξειδωμένη μορφή του διαλύματος. Το αντίστοιχο καθοδικό ρεύμα  $i_{ss}^-$  είναι φθίνουσα εκθετική συνάρτηση της υπέρτασης  $\eta$ , καθώς εξαρτάται από την συγκέντρωση ηλεκτρονίων στις επιφανειακές στάθμες  $n_{ss}$  και η τελευταία φθίνει, όσο μεγαλύτερη είναι η κάμψη ζωνών ( $n_{ss} = N_{ss} \exp(-(E_{ss} - E_F)/kT)$ ), ξεκινώντας από τη μέγιστη τιμή  $N_{ss}$ . Η συνιστώσα αυτή του ρεύματος γίνεται σημαντικότερη σε σχέση με την αντίστοιχη της απευθείας μεταφοράς ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας  $i_n^-$ , όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των επιφανειακών καταστάσεων  $N_{ss}$  και όσο πιο απομακρυσμένη η  $E_{ss}$  από το όριο της ζώνης αγωγιμότητας  $E_{CB}$ . Το τελευταίο γίνεται πιο κατανοητό αν σκεφθεί κανείς ότι το  $i_{ss}^-$  μεγιστοποιείται μόλις η  $E_F$  υπερβεί την  $E_{ss}$ . Επιβάλλοντας αρνητικότερο δυναμικό, όσο χαμηλότερα βρίσκεται η  $E_{ss}$ , τόσο ταχύτερα μεγιστοποιείται το  $i_{ss}^-$ , πριν γίνει σημαντικότερος δρόμος μεταφοράς το  $i_n^-$ .

$E_F > E_{ss} \Rightarrow i_{ss}^-, i_{ss}^+ = \max = \text{σταθερά}$  και  $i_n^-$  μεγαλύτερο όσο θετικότερα η  $E_F$  (αρνητικότερο δυναμικό). Επίσης  $i_n^+, i_n^-$  μεγαλύτερα όσο μικρότερη η απόσταση « $E_{CB} - E_{Ox}$ »



**Σχήμα I-35:** Το ρεύμα μεταφοράς ηλεκτρονίων από και προς το διάλυμα μοιράζεται μεταξύ ενός δρόμου κανονικής μεταφοράς, μέσω της ζώνης αγωγιμότητας ( $i_n$ ) και ενός δρόμου μέσω των επιφανειακών σταθμών ( $i_{ss}$ ). Όσο βαθύτερα στο διάκενο η στάθμη  $E_{ss}$ , τόσο σημαντικότερη η επίδρασή της στο ρεύμα. Το ρεύμα  $i_{ss}$  παίρνει σταθερή, μέγιστη τιμή όταν γίνει  $E_F > E_{ss}$ , ενώ το  $i_n$  αυξάνει, όσο η  $E_F$  πλησιάζει την  $E_{CB}$ .

6. Μεταφορά οπών από τον ημιαγωγό προς το διάλυμα μέσω επιφανειακών σταθμών. Οι οπές αρχικά μεταβαίνουν εξώθερμα από την ζώνη σθένους προς μια επιφανειακή

στάθμη (σύλληψη / *capture*) και στη συνέχεια από εκεί αδιαβατικά στην ανηγμένη μορφή του διαλύματος. Το αντίστοιχο ανοδικό ρεύμα  $\mathbf{i}_{ss}^+$  είναι αύξουσα εκθετική συνάρτηση της υπέρτασης  $\eta$ , καθώς εξαρτάται από την συγκέντρωση οπών στις επιφανειακές στάθμες  $\mathbf{p}_{ss}$  και η τελευταία αυξάνει όσο μεγαλύτερη είναι η κάμψη ζωνών. Η συνιστώσα αυτή του ρεύματος γίνεται σημαντικότερη σε σχέση με την αντίστοιχη της απευθείας μεταφοράς οπών από την ζώνη σθένους  $\mathbf{i}_p^+$ , όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση των επιφανειακών καταστάσεων  $\mathbf{N}_{ss}$  και όσο πιο απομακρυσμένη η  $\mathbf{E}_{ss}$  από το όριο της ζώνης σθένους  $\mathbf{E}_{VB}$ .

Λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις πρώτες τέσσερις συνιστώσες του ρεύματος και ότι ο ημιαγωγός βρίσκεται σε κατάσταση **BP**, προκύπτει ότι σε μια τυχαία, παράλληλη στην διεπιφάνεια με το διάλυμα, διατομή του ημιαγωγού το συνολικό ρεύμα ελευθέρων ηλεκτρονίων  $\mathbf{i}_n$  είναι η διαφορά μεταξύ των  $\mathbf{i}_n^-$  και  $\mathbf{i}_n^+$ , δηλαδή:

$$i_n = i_n^+ - i_n^- = i_{n,0} \exp\left(\frac{-e\eta}{kT}\right) - i_{n,0} \left[ \exp\left(\frac{-e\eta}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{I-28})$$

Αντίστοιχα, το συνολικό ρεύμα που μεταφέρεται με οπές στη ζώνη σθένους είναι:

$$i_p = i_p^+ - i_p^- = i_{p,0} \exp\left(\frac{e\eta}{kT}\right) - i_{p,0} \left[ \exp\left(\frac{e\eta}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{I-29})$$

Το συνολικό ρεύμα που διαρρέει τον ημιαγωγό προκύπτει από το άθροισμα των παραπάνω ρευμάτων:

$$i = i_n + i_p = (i_{n,0} + i_{p,0}) \cdot \left[ \exp\left(\frac{e|\eta|}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{I-30})$$

$$i_s = i_{n,0} + i_{p,0} \text{ είναι το ρεύμα κορεσμού της διόδου.}$$

Η τελευταία σχέση είναι της ίδιας μορφής με τη σχέση που δίνει το συνολικό ρεύμα της διόδου pn ή της επαφής *Schottky*, όπως αναλύεται ακολούθως.

Στην διόδο pn επιλύοντας το ισοζύγιο μάζας των οπών εντός της ουδέτερης ζώνης και παραγωγίζοντας την συγκέντρωση  $\mathbf{p}(\mathbf{x})$  ως προς την απόσταση  $\mathbf{x}$ , εξάγεται το ρεύμα  $\mathbf{i}_p(\mathbf{x})$ , που δεν είναι άλλο παρά το κυρίαρχο ρεύμα διάχυσης των οπών στην ουδέτερη ζώνη του n-τιμήματος. Αντίστοιχα, οι ίδιοι υπολογισμοί γίνονται για τα ηλεκτρόνια του p-τιμήματος, ώστε να εξαχθεί το ρεύμα διάχυσης  $\mathbf{i}_n(\mathbf{x})$ . Ωστόσο, το συνολικό ρεύμα που διαρρέει την διόδο ισούται με το άθροισμα των μέγιστων τιμών  $\mathbf{i}_p(\mathbf{x}_n) + \mathbf{i}_n(\mathbf{x}_p)$  των δύο ρευμάτων διάχυσης, δηλαδή τις τιμές των ρευμάτων στα όρια μεταξύ ουδέτερης ζώνης

και στοιβάδας φορτίου χώρου. Οι τιμές  $i_p(x_n)$  και  $i_n(x_p)$  θεωρείται ότι παραμένουν σταθερές σε όλο το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου (γραμμική μεταβολή των  $p(x)$ ,  $n(x)$ , άρα σταθερά ρεύματα διάχυσης). Οι σχέσεις  $p(x_n) = p_{0n} \exp(q\eta/kT)$  και  $p(x = \infty) = p_{0n}$  (αντίστοιχα  $n(x_p) = n_{0p} \exp(q\eta/kT)$  και  $n(x = \infty) = n_{0p}$ ) αποτελούν τις οριακές συνθήκες για την επίλυση του ισοζυγίου μάζας. Ακολούθως παρατίθενται όλες οι εξισώσεις.

Ισοζύγιο μάζας οπών στο n-τιμήμα:

$$\frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{p - p_{0n}}{D_p \tau_p} = 0 \quad (\text{I-31})$$

Λύση της διαφορικής εξίσωσης:

$$p - p_{0n} = p_{0n} [\exp(q\eta/kT) - 1] \exp[-(x - x_n)/L_p] \quad (\text{I-32})$$

Ρεύμα διάχυσης οπών:

$$i_p(x) = qD_p \frac{p - p_{0n}}{L_p} = \frac{qD_p p_{0n}}{L_p} [\exp(q\eta/kT) - 1] \exp[(x_n - x)/L_p] \quad (\text{I-33})$$

Μέγιστο ρεύμα διάχυσης οπών:

$$i_p(x_n) = -qD_p \left. \frac{dp}{dx} \right|_{x=x_n} = \frac{qD_p p_{0n}}{L_p} [\exp(q\eta/kT) - 1] \quad (\text{I-34})$$

Συνολικό ρεύμα:

$$i = i_p(x_n) + i_n(x_p) = \left( \frac{qD_p p_{0n}}{L_p} + \frac{qD_n n_{0p}}{L_n} \right) [\exp(q\eta/kT) - 1] \quad (\text{I-35})$$

$$i_s = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \text{ είναι το ρεύμα κορεσμού.}$$

Σύμφωνα με το πρότυπό της επαφής *Schottky* (μετάλλου – ημιαγωγού), ωστόσο, η σχέση του ρεύματος έχει ελαφρώς διαφορετική μορφή ανάλογα με την θεωρία σύμφωνα με την οποία γίνεται η εξαγωγή της [48]. Η θεωρία που εφαρμόζεται διαφοροποιείται, ως ακολούθως, καθώς είναι δυνατόν να υπερισχύει ένας εκ τριών μηχανισμών μεταφοράς

φορτίου: α) Μηχανισμός διάχυσης ηλεκτρονίων διαμέσου της στοιβάδας φορτίου χώρου προς το μέταλλο (διάλυμα) β) Μηχανισμός θερμιοτικής εκπομπής ηλεκτρονίων σε ενέργειες τουλάχιστον ίσες με την  $E_{CB}$  ώστε να μπορούν να περάσουν το φράγμα δυναμικού γ) Μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων με διαχοάνωση (φαινόμενο σήραγγας / *tunneling*) λόγω του μικρού εύρους της στοιβάδας φορτίου χώρου. Ακολουθώς παρατίθενται οι σχετικές εξισώσεις του ρεύματος:

α) Με βάση τη θεωρία της διάχυσης προκύπτει η σχέση:

$$i = \left[ \left( \frac{q^2 D_n n_0}{kT} \right) \cdot \left( \frac{2qN_D \cdot (V - V_{fb})}{\varepsilon} \right)^{1/2} \cdot \exp\left( \frac{-q\phi_{Bi}}{kT} \right) \right] \cdot \left[ \exp\left( \frac{q\eta}{kT} \right) - 1 \right] \quad (I-36)$$

Εισάγοντας τον όρο της ευκινησίας των ηλεκτρονίων  $\mu_n$  και το ηλεκτρικό πεδίο  $\bar{\varepsilon} = \left( \frac{2qN_D \cdot (V - V_{fb})}{\varepsilon} \right)^{1/2}$  η ίδια σχέση γράφεται:

$$i = \left[ q\mu_n n_0 \cdot \bar{\varepsilon} \cdot \exp\left( \frac{-q\phi_{Bi}}{kT} \right) \right] \cdot \left[ \exp\left( \frac{q\eta}{kT} \right) - 1 \right] \quad (I-37)$$

$$\text{με ρεύμα κορεσμού } i_s = q\mu_n n_0 \cdot \bar{\varepsilon} \cdot \exp\left( \frac{-q\phi_{Bi}}{kT} \right)$$

Το φράγμα δυναμικού  $\Phi_{Bi}$  είναι η απόσταση της στάθμης *Fermi* των ελεύθερων ηλεκτρονίων στο μέταλλο από το όριο της ζώνης αγωγιμότητας  $E_{CB}$  του ημιαγωγού ( $\Phi_{Bi} = V_{OC} - (E_{CB}/q)$ ). Η απόσταση αυτή κανονικά θα έπρεπε να μένει σταθερή, ανεξάρτητα της πόλωσης, αφού η τελευταία απλά αυξάνει ή ελαττώνει την κάμψη ζωνών του ημιαγωγού. Ωστόσο, λόγω του φαινομένου Schottky (*image force lowering effect* [49]) το φράγμα δυναμικού  $\Phi_{Bi}$  ελαττώνεται με αύξηση της ανάστροφης πόλωσης, με αποτέλεσμα το ρεύμα κορεσμού  $i_s$  να αυξάνεται αργά με το δυναμικό αντί να μένει σταθερό.

β) Με βάση τη θεωρία της θερμιοτικής εκπομπής προκύπτει η σχέση:

$$i = \left[ A \cdot T^2 \cdot \exp\left( \frac{-q\phi_{Bi}}{kT} \right) \right] \cdot \left[ \exp\left( \frac{q\eta}{kT} \right) - 1 \right] \quad (I-38)$$

$$\text{όπου: } A = \frac{4\pi \cdot q \cdot m_n^* \cdot k^2}{h^3} \text{ η σταθερά Richardson και } i_s = A \cdot T^2 \cdot \exp\left( \frac{-q\phi_{Bi}}{kT} \right)$$

Ισοδύναμα, από την θεωρία θερμοϊονικής εκπομπής μπορεί να προκύψει και η σχέση:

$$i = \left[ q v_R \cdot n_0 \cdot \exp\left(\frac{-q\phi_{Bi}}{kT}\right) \right] \cdot \left[ \exp\left(\frac{q\eta}{kT}\right) - 1 \right] \quad (I-39)$$

$$i_s = q v_R \cdot n_0 \cdot \exp\left(\frac{-q\phi_{Bi}}{kT}\right) \quad (I-40)$$

όπου  $v_R$  η ταχύτητα Richardson, δηλαδή η μέση ταχύτητα με την οποία προσεγγίζουν τα ηλεκτρόνια την διεπιφάνεια:

$$v_R = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (I-41)$$

γ) Τέλος, με βάση τη θεωρία της μεταφοράς ηλεκτρονίων με διαχοάνωση / tunneling:

$$i = q v_R \cdot n_0 \cdot \Theta \quad (I-42)$$

όπου η πιθανότητα διείσδυσης σήραγγας (*tunneling*) είναι  $\Theta = \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2qm^*}}{\hbar} \frac{\phi_{Bi}^{3/2}}{\bar{\varepsilon}}\right)$ ,

με  $\bar{\varepsilon} = \phi_{Bi}/w$

Παρατηρεί κανείς σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, με εξαίρεση την επαφή *Schottky* με κυρίαρχο μηχανισμό μεταφοράς φορτίου την μετακίνηση των ηλεκτρονίων από το μέταλλο στον ημιαγωγό και αντίστροφα με διαχοάνωση / *tunneling* (συμβαίνει για μικρό εύρος στοιβάδας φορτίου χώρου), ότι η γενική μορφή της σχέσης που συνδέει το ρεύμα με την τάση είναι η ίδια με αυτήν της διεπαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη (I-30).

### 3.3 Ρεύμα ανταλλαγής ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου και μεταβολή συνιστωσών του ρεύματος με την τάση

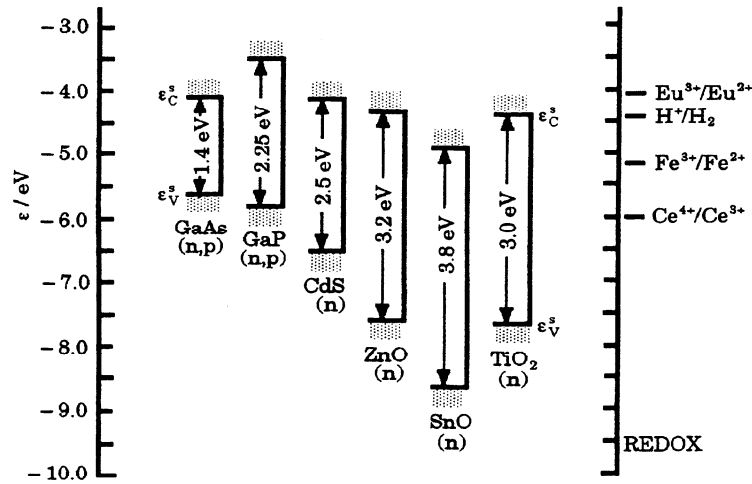
Στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος στα μεταλλικά ηλεκτρόδια τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται σε μικρή απόσταση γύρω από τη στάθμη *Fermi* από και προς το ηλεκτρόδιο σε ίσους ρυθμούς, που αντιστοιχούν στο ρεύμα ανταλλαγής  $i_0$ . Αντιθέτως, στα ημιαγωγίμα ηλεκτρόδια, λόγω του γεγονότος ότι η στάθμη *Fermi* βρίσκεται εντός του ενεργειακού διακένου, όπου δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές στάθμες, η μεταφορά φορτίου γίνεται μακριά από την  $E_F$  και μάλιστα τόσο μέσω της ζώνης αγωγιμότητας με μεταφορά ελευθέρων ηλεκτρονίων, όσο και μέσω της ζώνης σθένους με μεταφορά οπών. Συνεπώς, υπάρχουν δύο ρεύματα ανταλλαγής  $i_{n0}$  ( $i_{n0}^- = i_{n0}^+$ ) και  $i_{p0}$  ( $i_{p0}^- = i_{p0}^+$ ) για τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και τις οπές της ζώνης σθένους, αντίστοιχα. Ανάλογα με το αν το δυναμικό ισορροπίας  $E_{R/O}$  του οξειδοαναγωγικού ζεύγους είναι πλησιέστερα στο κάτω όριο της ζώνης αγωγιμότητας  $E_{CB}$  ή στο άνω όριο της ζώνης σθένους  $E_{VB}$ , κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς στην ισορροπία είναι αυτός της μεταφοράς ελευθέρων ηλεκτρονίων (ρεύμα  $i_{n0}$ ) ή οπών (ρεύμα  $i_{p0}$ ) αντίστοιχα. Ακολουθώς παρατίθενται διάγραμμα και πίνακας με τον κυρίαρχο μηχανισμό μεταφοράς ισορροπίας για διάφορους συνδυασμούς ημιαγωγών – οξειδοαναγωγικών ζευγών (Σχήμα I-36).

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων δεν πραγματοποιείται αυστηρά σε μία ενέργεια, αλλά σε ένα εύρος ενεργειών λίγο πάνω από την  $E_{CB}$  και λίγο κάτω από την  $E_{VB}$ . Στις περιοχές αυτές υπάρχει επικάλυψη των ζωνών του ημιαγωγού και των σταθμών των στοιχείων του διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, οι ενεργειακές κατανομές των δύο ρευμάτων ανταλλαγής  $i_{n0}$  και  $i_{p0}$  έχουν σε γενικές γραμμές εύρος  $4kT$  και μέγιστα σε απόσταση  $kT$  από τα όρια των ζωνών. Όταν επιβάλλεται πόλωση – υπέρταση  $\eta$  σε ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο, τότε οι συνιστώσες του ρεύματος μεταβάλλονται με τρόπο που αναλύεται ακολούθως.

Στην περιοχή δυναμικών όπου ο ημιαγωγός βρίσκεται σε κατάσταση **BP**, δηλαδή όταν η στάθμη *Fermi* δεν έχει φθάσει τα όρια  $E_{CB}$  και  $E_{VB}$  των ζωνών, οι συνιστώσες του ρεύματος  $i_n^+$  και  $i_p^-$  είναι σταθερές ( $i_n^+ > i_p^-$  αν  $E_{R/O}$  πλησιέστερα στο  $E_{CB}$  και αντίστροφα), αφού τα όρια των ζωνών παραμένουν σταθερά, ενώ οι συνιστώσες  $i_n^-$  και  $i_p^+$  φθίνουν και αυξάνουν εκθετικά με την τάση αντίστοιχα. Σε διάγραμμα όπου ο άξονας του ρεύματος είναι λογαριθμικός τα ρεύματα  $i_n^-$  και  $i_p^+$  είναι ευθείες με κλίσεις ανάλογες προς τις σταθερές *Tafel*  $\alpha_n^-$  και  $\alpha_p^+$ , οι οποίες παίρνουν την τιμή 1.

$$\frac{kT}{e} \cdot \frac{\partial \ln(i_n^-(\eta))}{\partial \eta} = \alpha_n^- \rightarrow 1 \quad (I-43)$$

$$\frac{kT}{e} \cdot \frac{\partial \ln(i_p^+(\eta))}{\partial \eta} = \alpha_p^+ \rightarrow 1 \quad (I-44)$$



SC	Redox ( $E_o/V_{NHE}$ ) $\epsilon_g/eV$	Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup> (1.6 V)	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> (0.77 V)	V <sup>3+</sup> /V <sup>2+</sup> (-0.26 V)	Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>2+</sup> (-0.37 V)
Ge	0.88	VB	VB	CB	CB
Si	1.1	VB	VB	?	?
GaAs	1.4	VB	VB	?	?
GaP	2.25	VB	VB	?	?
CdS	2.5	VB	VB	CB	CB
ZnO	3.25	CB	CB	CB	CB
SnO	3.8	CB	CB	CB	CB

**Σχήμα I-36:** Το υπερισχύον ρεύμα ανταλλαγής για κάθε συνδυασμό ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Όταν το  $E_{R/O}$  πλησιάζει την  $E_{CB}$  υπερισχύει το  $i_{n0}$  (CB) και όταν πλησιάζει την  $E_{VB}$  το  $i_{p0}$  (VB) [31, 50, 51].

Οι αντίστοιχες σταθερές  $\alpha_n^+$  και  $\alpha_p^-$ , για τα ρεύματα  $i_n^+$  και  $i_p^-$  έχουν προφανώς τιμή 0, αφού είναι οριζόντιες ευθείες.

$$\frac{kT}{e} \cdot \frac{\partial \ln(i_n^+(\eta))}{\partial \eta} = \alpha_n^+ \rightarrow 0 \quad (I-45)$$

$$\frac{kT}{e} \cdot \frac{\partial \ln(i_p^-(\eta))}{\partial \eta} = \alpha_p^- \rightarrow 0 \quad (I-46)$$

Σε κατάσταση **FP** το ηλεκτρόδιο συμπεριφέρεται σαν μέταλλο και συνεπώς οι σταθερές *Tafel* των τριών συνιστωσών ρευμάτων, πλην του σταθερού με μεταβολή της τάσης  $i_p^-$  για  $E_F$  μέσα στη ζώνη σθένους ή του  $i_n^+$  για  $E_F$  μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας, έχουν την τιμή  $\sim 0.5$ , που είναι τυπική τιμή για μεταλλικά ηλεκτρόδια. Το ρεύμα που παραμένει σταθερό με την τάση, δηλαδή το  $i_p^-$  ή το  $i_n^+$  προφανώς έχει μηδενική κλίση και επομένως

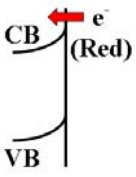
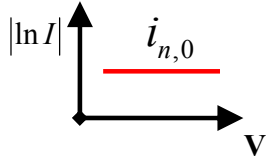
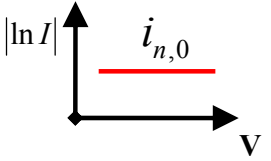
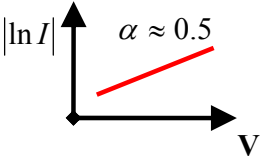
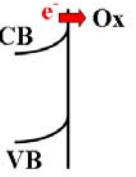
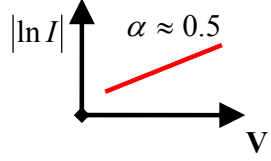
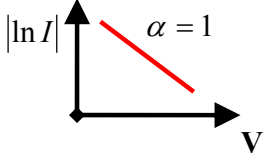
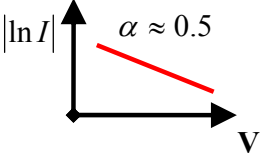
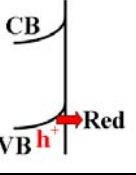
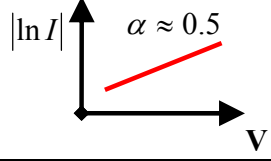
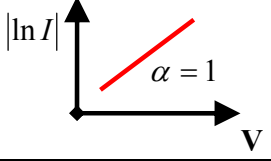
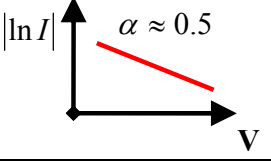
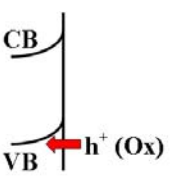
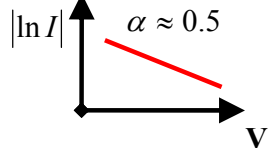
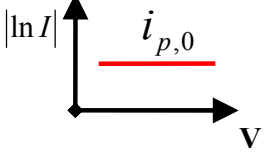
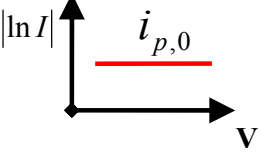


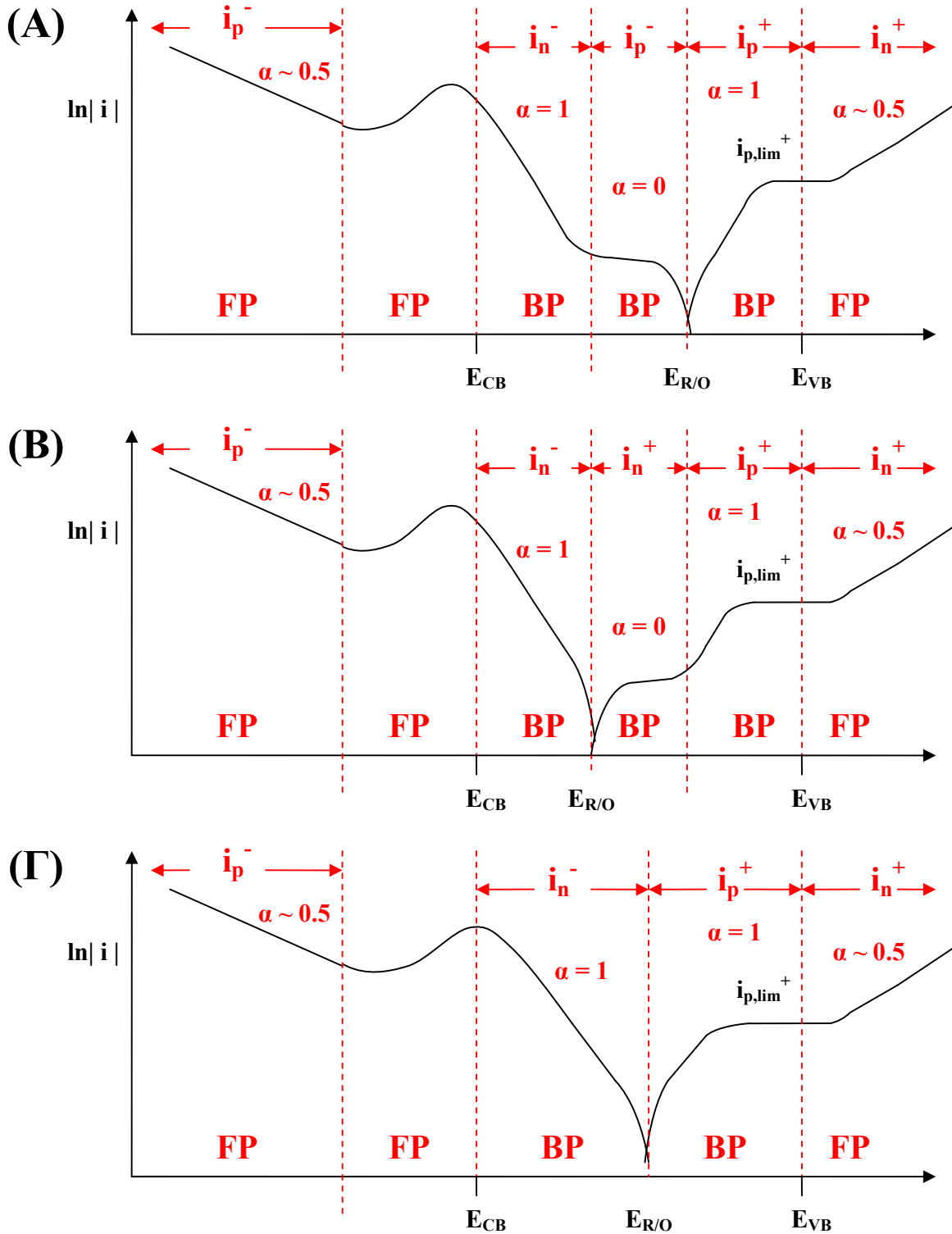
συντελεστή *Tafel*  $\alpha = 0$ . Συνοπτικά, οι συντελεστές *Tafel* των τεσσάρων συνιστωσών του ρεύματος παίρνουν τις τιμές που φαίνονται στον ακόλουθο Πίνακα I-3 [31].

<b>Πίνακας I-3: Συντελεστές <i>Tafel</i> συναρτήσει της επιβαλλόμενης πόλωσης</b>			
	<b><math>E &gt; E_{CB}</math></b>	<b><math>E_{CB} &gt; E &gt; E_{VB}</math></b>	<b><math>E &lt; E_{VB}</math></b>
<b><math>\alpha_n^+</math></b>	0	0	$\sim 0.5$
<b><math>\alpha_n^-</math></b>	$\sim 0.5$	1	$\sim 0.5$
<b><math>\alpha_p^+</math></b>	$\sim 0.5$	1	$\sim 0.5$
<b><math>\alpha_p^-</math></b>	$\sim 0.5$	0	0
<b>Κατάσταση</b>	<b>FP</b>	<b>BP</b>	<b>FP</b>

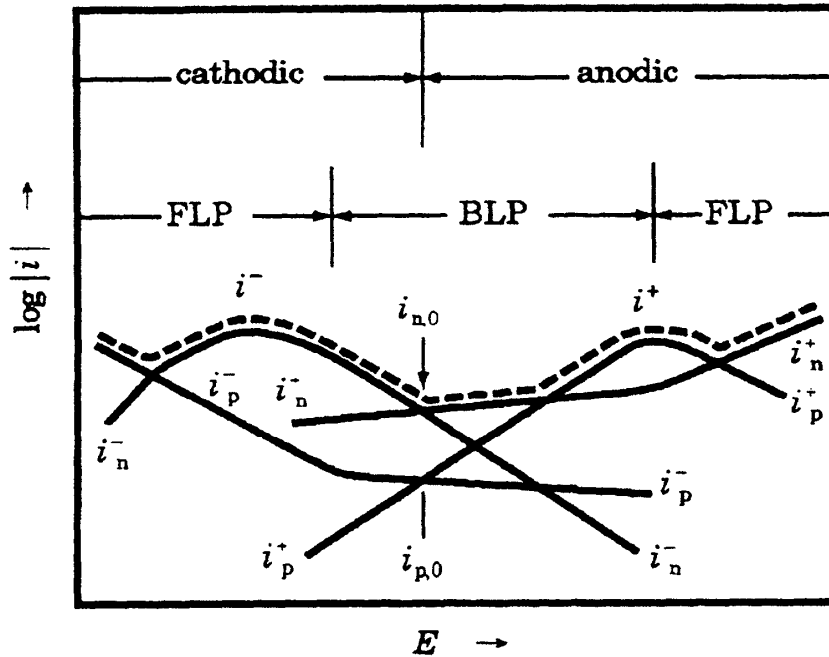
Όπως φαίνεται στα Σχήματα I-37 και I-38, για ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο n-τύπου τα διαγράμματα *Tafel* παίρνουν διαφορετική μορφή ανάλογα με την θέση της  $E_{R/O}$  ως προς τα όρια των ζωνών. Όταν η  $E_{R/O}$  βρίσκεται πλησιέστερα στο  $E_{VB}$  τότε φαίνεται κοντά στο  $V_{R/O}$  το σταθερό με την τάση καθοδικό ρεύμα οπών  $i_p^-$  (Α), όταν η  $E_{R/O}$  βρίσκεται πλησιέστερα στο  $E_{CB}$  το σταθερό με την τάση ανοδικό ρεύμα ηλεκτρονίων  $i_n^+$  (Β) και αν είναι ακριβώς στο μέσο του ενεργειακού διακένου, τότε δεν φαίνεται κανένα από τα  $i_n^+$  και  $i_p^-$  (Γ), αφού δεν υπάρχει ούτε καν μικρή αλληλοεπικάλυψη της ζώνης αγωγιμότητας με την κατανομή του Red και της ζώνης σθένους με την κατανομή της μορφής Ox του διαλύματος.

Πίνακας I-4: Εξάρτηση συνιστωσών ρεύματος από την επιβαλλόμενη πόλωση

	Συνιστώσα	$E_F > E_{CB}$	$E_{CB} > E_F > E_{VB}$	$E_F < E_{VB}$
	$i_n^+$			
	$i_n^-$			
	$i_p^+$			
	$i_p^-$			
	Κατάσταση	FP	BP	FP



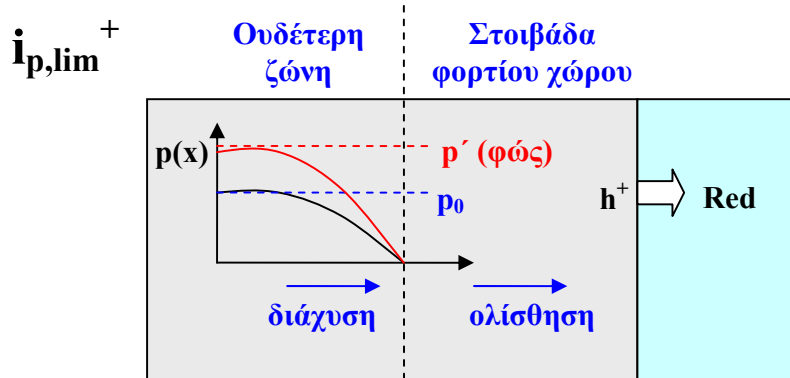
Σχήμα I-37: Διαγράμματα Tafel για ημιαγωγό τύπου n (A)  $E_{R/O}$  πλησιέστερα στο  $E_{VB}$ , (B)  $E_{R/O}$  πλησιέστερα στο  $E_{CB}$  και (Γ)  $E_{R/O}$  ακριβώς στο μέσο του ενεργειακού διακένου.



**Σχήμα I-38:** Διαγράμματα Tafel για ημιαγωγό τύπου  $n$  με  $E_{R/O}$  πλησιέστερα στο  $E_{CB}$ . Απεικόνιση όλων των συνιστωσών του ρεύματος. Με διακεκομμένη απεικονίζεται η μορφή του διαγράμματος, βάσει των συνιστωσών που υπερिशύουν σε κάθε περιοχή δυναμικών [31].

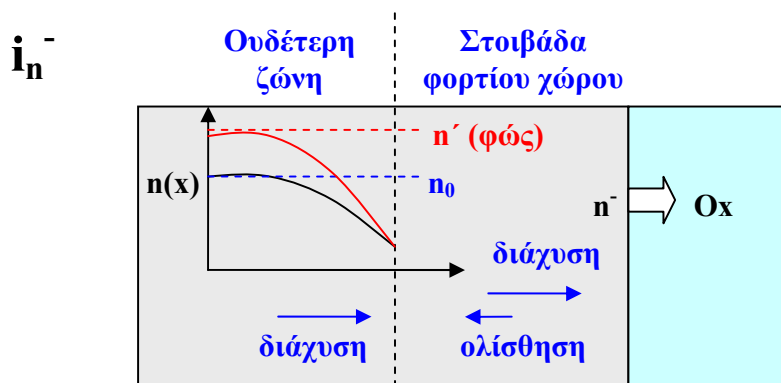
Εάν θεωρηθεί ένας ημιαγωγός  $n$ -τύπου υπό διαρκώς αυξανόμενη ανοδική πόλωση, τότε αυξάνεται όλο και περισσότερο η κάμψη ζωνών και οι οπές ολισθαίνουν ταχύτερα διαμέσου του αυξανόμενου ηλεκτροστατικού πεδίου της στοιβάδας φορτίου χώρου από το εσωτερικό του ημιαγωγού προς τη διεπιφάνεια με το διάλυμα (η ταχύτητα αντίδρασης των οπών με την ανηγμένη μορφή **Red** του διαλύματος είναι πεπερασμένη, με αποτέλεσμα την συσσώρευση οπών στην διεπιφάνεια ώστε η συγκέντρωση αυτών εκεί να είναι  $p_s = p_s^0 \exp(e\eta/kT)$ ). Καθώς, όμως, αυξάνεται η ταχύτητα άντλησης οπών, η συγκέντρωση αυτών στο εσωτερικό όριο της στοιβάδας φορτίου χώρου γίνεται όλο και μικρότερη, μέχρι που μηδενίζεται. Είναι φανερό ότι σε αυτό το σημείο η διαφορά συγκέντρωσης των οπών με το εσωτερικό του ημιαγωγού δεν είναι δυνατόν να αυξηθεί πια παρά την αύξηση του επιβαλλόμενου ανοδικού δυναμικού και επομένως το ρεύμα φθάνει στην οριακή του τιμή, δηλαδή το πλατό του ρεύματος  $i_{p,lim}^+$ , που ονομάζεται οριακό ρεύμα διάχυσης των οπών. Πρέπει να σημειωθεί ότι το συνολικό ρεύμα έχει την ίδια τιμή σε οποιαδήποτε διατομή του ημιαγωγού και επομένως το ρεύμα διάχυσης σε μια διατομή στην ουδέτερη ζώνη ισούται με το ρεύμα ολίσθησης σε μια διατομή στη στοιβάδα φορτίου χώρου (Σχήμα I-39). Συνεπώς, το όριο του συνολικού ρεύματος συμβατικά ονομάζεται οριακό ρεύμα διάχυσης, λόγω του γεγονότος ότι η εμφανιζόμενη υπέρταση οφείλεται στη διάχυση, παρόλο που η μεταφορά των οπών γίνεται κατά μήκος

του ημιαγωγού πρώτα με διάχυση και μετά με ολίσθηση. Ακολούθως, απεικονίζεται σχηματικά η κατανομή συγκέντρωσης των οπών κατά μήκος του ημιαγωγού όταν κυρίαρχο ρεύμα είναι το  $i_p^+$ .



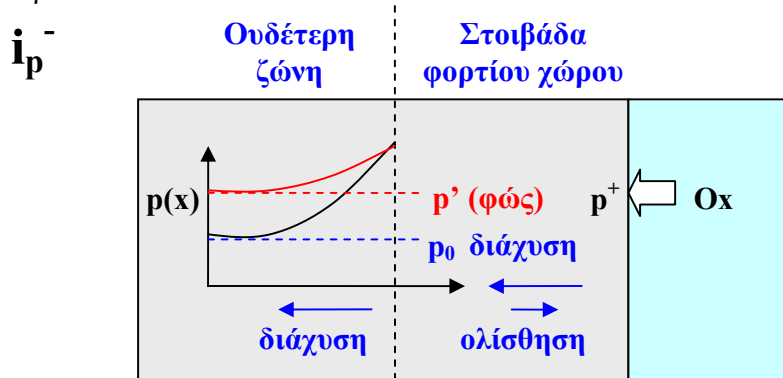
**Σχήμα I-39:** Μετακίνηση οπών στην περιοχή δυναμικών που υπερिशύει το ρεύμα  $i_p^+$ . Μέγιστη τιμή του ρεύματος  $i_{p,lim}^+$ . Η συγκέντρωση των φορέων μειονότητας (οπές) μηδενίζεται στο όριο ουδέτερης ζώνης και στοιβάδας φορτίου χώρου και η βαθμίδα συγκέντρωσης, άρα και το ρεύμα διάχυσης εκεί μεγιστοποιούνται φωτισμός ευνοεί το ρεύμα  $i_p^+$ .

Αντιθέτως, για τους φορείς πλειοψηφίας, στην περιοχή δυναμικών όπου υπερिशύει το ρεύμα  $i_n^-$ , η συγκέντρωση θερμικής ισορροπίας  $n_0$  αυτών είναι πολύ υψηλή για να μηδενισθεί στο εσωτερικό όριο της στοιβάδας φορτίου χώρου και επομένως δεν υπάρχει αντίστοιχο οριακό ρεύμα διάχυσης. Σε αυτή την περίπτωση, επίσης, τα ηλεκτρόνια διαχέονται και διαμέσου της στοιβάδας φορτίου χώρου, κινούμενα αντίθετα προς τη δύναμη του ηλεκτροστατικού πεδίου (Σχήμα I-40).



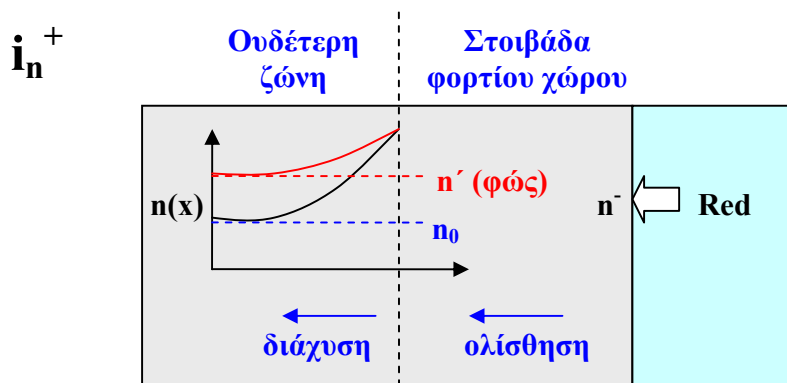
**Σχήμα I-40:** Μετακίνηση ηλεκτρονίων στην περιοχή δυναμικών που υπερिशύει το ρεύμα  $i_n^-$ . Δεν υπάρχει οριακό ρεύμα, καθώς η συγκέντρωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων (φορείς πλειονότητας) είναι πολύ υψηλή και δεν μηδενίζεται. Ο φωτισμός ευνοεί το ρεύμα  $i_n^-$ .

Για πολύ αρνητικά δυναμικά ( $E_F > E_{CB}$ ) και κατάσταση FP το ρεύμα που κυριαρχεί οφείλεται και πάλι στους φορείς μειονότητας (ρεύμα εισαγωγής οπών  $i_p^-$ ) οι οποίοι εισάγονται στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού και ακολούθως μεταφέρονται με διάχυση στο εσωτερικό του.



**Σχήμα I-41:** Μετακίνηση ηλεκτρονίων στην περιοχή δυναμικών που υπερಿಸχέει το ρεύμα  $i_p^-$ . Ο φωτισμός δεν ευνοεί το ρεύμα  $i_p^-$ , καθώς μειώνει την βαθμίδα συγκέντρωσης των οπών στην ουδέτερη ζώνη.

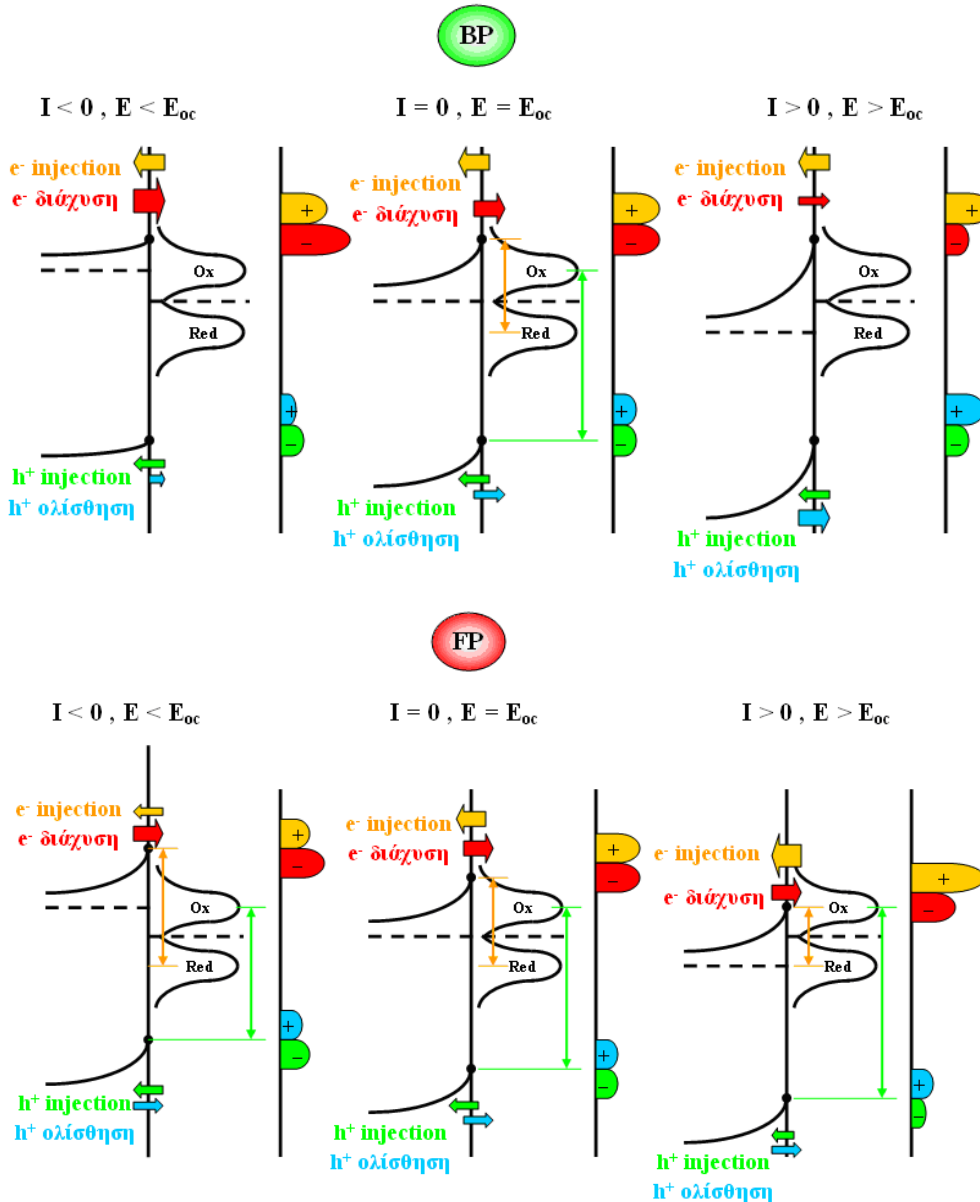
Αντίστοιχα, για πολύ θετικά δυναμικά ( $E_F < E_{VB}$ ) και κατάσταση FP το ρεύμα που κυριαρχεί οφείλεται στους φορείς πλειονότητας (ρεύμα εισαγωγής ηλεκτρονίων  $i_n^+$ ), οι οποίοι εισάγονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και μεταφέρονται με ολίσθηση και ακολούθως διάχυση στο εσωτερικό του (Σχήμα I-42).



**Σχήμα I-42:** Μετακίνηση ηλεκτρονίων στην περιοχή δυναμικών που υπερισχέει το ρεύμα  $i_n^+$ . Ο φωτισμός δεν ευνοεί το ρεύμα  $i_n^+$ , καθώς μειώνει την βαθμίδα συγκέντρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων στην ουδέτερη ζώνη.

Όπως έχει αναφερθεί σε άλλη ενότητα (Κεφ. I-2.7, σχέση I-17), το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου  $d_{SC}$  είναι αντιστρόφως ανάλογο της συγκέντρωσης δότη  $N_D$  (ή δέκτη  $N_A$  για p-τύπου ημιαγωγό ή  $n_i$  για ενδογενή ημιαγωγό). Συνεπώς, σε περιπτώσεις ημιαγωγών με υψηλή  $N_D$  (πχ.  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), η στοιβάδα φορτίου χώρου μπορεί να είναι τόσο λεπτή,

ώστε να επιτρέπει τη διαχοάνωση των ηλεκτρονίων (*tunneling*) διαμέσου αυτής. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ηλεκτρόνια ενέργειας χαμηλότερης της  $E_{CB}$  να μπορούν να μεταβούν αδιαβατικά από την μορφή **Red** του διαλύματος προς την ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Είναι φανερό ότι σε μια τέτοια περίπτωση το ανοδικό ρεύμα ηλεκτρονίων  $i_n^+$  είναι αυξημένο, ενισχύοντας ανοδικές δράσεις, όπως για παράδειγμα της οξείδωσης του νερού προς παραγωγή οξυγόνου σε ισχυρά ντοπαρισμένα ηλεκτρόδια  $n\text{-SnO}_2$ .



**Σχήμα I-43:** Συνιστώσες ρεύματος στο σκοτάδι συναρτήσει της τάσης για διεπαφή ημιαγωγού / ηλεκτρολύτη σε καταστάσεις **BP** και **FP**. Περίπτωση όπου  $E_{R/O}$  κοντά στη  $E_{CB}$ .

### 3.4 Επίδραση φωτισμού στο ρεύμα που διαρρέει ένα οπτικά ενεργό ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο

Όταν η διεπαφή ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη φωτίζεται συμβαίνουν ταυτόχρονα δύο φαινόμενα: **(Α)** Το ρεύμα διάχυσης στην ουδέτερη ζώνη μεταβάλλεται σε σχέση με το αντίστοιχο ρεύμα στο σκοτάδι, λόγω μεταβολής της συγκέντρωσης των φορέων (βλ. Σχήματα I-39 έως I-42, κόκκινες γραμμές) και **(Β)** προστίθεται ένας όρος ρεύματος παραγωγής εξιτονίων (ζευγών ελεύθερου ηλεκτρονίου/οπής) στην στοιβάδα φορτίου χώρου. Και οι δύο μεταβολές αναλύονται ακολούθως.

**Α)** Οι συγκεντρώσεις στο εσωτερικό του ημιαγωγού αυξάνονται λόγω της απορρόφησης φωτονίων εκεί (κατάσταση εκτός θερμικής ισορροπίας,  $n' p' > n_0 p_0 = n_i^2$ ) και συνεπώς επηρεάζονται και οι συνιστώσες του ρεύματος. Για n-τύπου ημιαγωγό, στην περιοχή δυναμικών όπου κυριαρχεί η συνιστώσα  $i_p^+$ , λόγω της αύξησης από  $p_0$  σε  $p'$ , άρα και της βαθμίδας συγκέντρωσης, οι οπές διαχέονται ταχύτερα προς το όριο της στοιβάδας φορτίου χώρου και επομένως το ρεύμα ενισχύεται ανοδικά. Μάλιστα, αυξάνεται σημαντικά και το οριακό ρεύμα  $i_{p,lim}^+$ . Στην περιοχή δυναμικών όπου κυριαρχεί η συνιστώσα  $i_n^-$ , λόγω της αύξησης από  $n_0$  σε  $n'$ , άρα και της βαθμίδας συγκέντρωσης, τα ηλεκτρόνια διαχέονται ταχύτερα προς το όριο της στοιβάδας φορτίου χώρου και επομένως το ρεύμα ενισχύεται καθοδικά (τελικά ενισχύεται ανοδικά λόγω της συνεισφοράς του  $i_{dr}$ ). Σε αντίθεση με τα παραπάνω, στις δύο περιπτώσεις **FP**, όπου υπερισχύουν, κατά περίπτωση, οι συνιστώσες  $i_n^+$  και  $i_p^-$ , λόγω ελάττωσης της βαθμίδας συγκέντρωσης μεταξύ του ορίου της στοιβάδας φορτίου χώρου και του εσωτερικού του ημιαγωγού, ο φωτισμός οδηγεί στη μείωση αυτών των ρευμάτων (Σχήματα I-41 και I-42).

Ωστόσο, η ακριβής σχέση του συνολικού ρεύματος διάχυσης  $i_{dif}$  με βάση τις παραπάνω μεταβολές υπολογίζεται ξεκινώντας από την εξίσωση συνέχειας οπών (ανάστροφη πόλωση) ή ηλεκτρονίων (ορθή πόλωση) στον ημιαγωγό, με βάση το πρότυπό της διόδου pn (θεωρώντας ότι  $x_p = 0$  και  $x_n = w$ ). Στην εξίσωση συνέχειας αυτή τη φορά προστίθεται ο όρος παραγωγής εξιτονίων  $G(\lambda, x)$  λόγω φωτισμού, ο οποίος αναλύεται στην επόμενη παράγραφο (B).

Εξίσωση συνέχειας οπών:

$$D_p \frac{d^2 p}{dx^2} + \alpha(\lambda)(1 - R(\lambda))\Phi_0(\lambda) \cdot \exp(-\alpha(\lambda)x) - \frac{p - p_0}{\tau_p} = 0 \quad (I-47)$$

Η διαφορική εξίσωση (I-47) λύνεται λαμβάνοντας υπόψη τις δύο ακόλουθες οριακές συνθήκες:



1) Σε αντίθεση με την περίπτωση χωρίς φωτισμό, όπου ο αριθμός των επιπλέον φορέων γίνεται μέγιστος στα σύνορα της ουδέτερης ζώνης με την ζώνη απογύμνωσης, στην περίπτωση του φωτισμού οι επιπλέον φορείς στα όρια ουδέτερης ζώνης – ζώνης απογύμνωσης είναι πολύ λιγότεροι από αυτούς στον κύριο όγκο της ουδέτερης ζώνης ( $\mathbf{p}'$ ,  $\mathbf{n}'$ ) και είναι πρακτικά αμελητέοι. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι επιπλέον φορείς στα όρια ουδέτερης ζώνης – ζώνης απογύμνωσης δέχονται μια επίδραση από το ηλεκτροστατικό πεδίο των γειτονικών κατιόντων δότη της ζώνης απογύμνωσης. Η δύναμη αυτή απωθεί τους επιπλέον φορείς μειονότητας προς το εσωτερικό της ουδέτερης ζώνης, με αποτέλεσμα αυτοί να είναι αμελητέοι κοντά στο όριο ουδέτερης ζώνης – ζώνης απογύμνωσης (πρέπει να διευκρινιστεί ότι η παραπάνω επίδραση του πεδίου αφορά μια μικρή μόνο περιοχή κοντά στην ζώνη απογύμνωσης). Από τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι η πρώτη οριακή συνθήκη είναι :

$$p - p_0 = 0, \text{ για } \mathbf{x} = \mathbf{w} \quad (\text{I-48})$$

2) Οι επιπλέον φορείς που φθάνουν με διάχυση στην διεπιφάνεια ημιαγωγού/μετάλλου  $\mathbf{x} = \mathbf{d}$  (πίσω επαφή) επανασυνδέονται στα κέντρα επανασύνδεσης αυτής (αυτό συμβαίνει εκεί όπου βρίσκονται οι ωμικές επαφές της επιφάνειας, αφού και εκεί υπάρχει πλήθος ατελειών δομής). Ο ρυθμός διάχυσης στο  $\mathbf{x} = \mathbf{d}$  πρέπει να είναι ίσος με τον ρυθμό επιφανειακής επανασύνδεσης. Η δεύτερη αυτή οριακή συνθήκη επομένως γράφεται :

$$D_p \frac{d(p - p_0)}{dx} = S_p (p - p_0), \text{ για } \mathbf{x} = \mathbf{d} \quad (\text{I-49})$$

Είναι προφανές ότι ο ρυθμός επιφανειακής κατανάλωσης είναι θετική ποσότητα, αφού πρακτικά σε όλα τα σημεία της ουδέτερης ζώνης είναι  $\mathbf{n}'\mathbf{p}' > \mathbf{n}_i^2$  ακόμη και χωρίς επιβολή πόλωσης. Σχετικά με την δεύτερη οριακή συνθήκη θα πρέπει να αναφερθεί ότι αυτή δεν θα ίσχυε χωρίς φως, διότι σε αυτήν την περίπτωση δεν υπάρχουν επιπλέον φορείς μειοψηφίας, παρά μόνο κοντά στην ζώνη απογύμνωσης και συνεπώς στο όριο  $\mathbf{x} = \mathbf{0}$  δεν υπάρχει ρυθμός επανασύνδεσης επιπλέον φορέων μειοψηφίας. Σε αυτό το σημείο θα μπορούσε κανείς να αναρωτηθεί: «Αφού όλοι οι επιπλέον φορείς που φτάνουν στην επιφάνεια καταναλώνονται σε επανασυνδέσεις, πώς μετράμε ρεύμα στο εξωτερικό κύκλωμα; (Ιδιαίτερα, μάλιστα, στην περίπτωση ανάστροφης πόλωσης, όπου το ρεύμα οφείλεται στους φορείς μειοψηφίας)». Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα είναι ότι το ρεύμα δεν οφείλεται στην κίνηση επιπλέον φορέων, αλλά των ήδη υπαρχόντων φορέων στην κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Οι τελευταίοι προφανώς δεν επανασυνδέονται.

Τελικά, η πολύπλοκη σχέση  $\mathbf{p}(\mathbf{x})$  που προκύπτει ως λύση της εξίσωσης συνέχειας παραγωγίζεται ως προς  $\mathbf{x}$  για να προκύψει η μέγιστη τιμή του ρεύματος διάχυσης  $\mathbf{i}_{\text{diff}}$  στο όριο της στοιβάδας φορτίου χώρου  $\mathbf{x} = \mathbf{w}$  [52]. Επιπλέον, μια δεύτερη προσέγγιση, που απλοποιεί ακόμη περισσότερο τη σχέση του  $\mathbf{i}_{\text{diff}}$ , είναι η παραδοχή της μακράς διόδου

(*long diode*), δηλαδή ότι  $\mathbf{d} - \mathbf{w} \gg L_p$  ( $L_p$ : μήκος διάχυσης οπών). Το ρεύμα διάχυσης στο  $\mathbf{x} = \mathbf{w}$  για μια τέτοια δίοδο δεν διαφέρει από το αντίστοιχο ρεύμα μιας διόδου όπου  $\mathbf{d} - \mathbf{w} \rightarrow \infty$  και συνεπώς ισχύουν:

$$(\mathbf{d} - \mathbf{w})/L_n \rightarrow \infty \text{ και } \cosh(\mathbf{H}/L_n) = \sinh(\mathbf{H}/L_n), \text{ όπου } \mathbf{H} = \mathbf{d} - \mathbf{w}$$

$$\text{,επειδή } \cosh(\mathbf{H}/L_n) = (e^{(\mathbf{H}/L_n)} + e^{-(\mathbf{H}/L_n)}) / 2 \text{ και } \sinh(\mathbf{H}/L_n) = (e^{(\mathbf{H}/L_n)} - e^{-(\mathbf{H}/L_n)}) / 2$$

Μετά από όλες τις παραπάνω απλοποιήσεις:

$$i_{dif} = qD_p \left( \frac{dp}{dx} \right)_w = \frac{q\Phi_0(1-R)\alpha L_p}{(\alpha L_p + 1)} \cdot \exp(-\alpha w) \quad (\text{I-50})$$

**B)** Προσθήκη μιας επιπλέον συνιστώσας ρεύματος  $i_{dr}$  (*depletion region current*), λόγω του ρυθμού παραγωγής εξιτονίων  $\mathbf{G}(\lambda, \mathbf{x})$  στο εσωτερικό της στοιβάδας φορτίου χώρου και του διαχωρισμού ηλεκτρονίων – οπών λόγω της κάμψης ζωνών. Το ρεύμα αυτό είναι καθαρά ανοδικό σε δυναμικά θετικότερα του  $\mathbf{V}_{FB}$ , αφού στέλνει οπές προς το διάλυμα και ηλεκτρόνια προς το εσωτερικό του ημιαγωγού. Σε δυναμικά αρνητικότερα του  $\mathbf{V}_{FB}$  γίνεται καθοδικό, λόγω της ανάποδης κάμψης των ζωνών και μάλιστα όταν παγιδευτεί η  $\mathbf{E}_F$  στη ζώνη αγωγιμότητας ( $\mathbf{FP}$ ), η καθοδική τιμή του μένει σταθερή. Αντίστοιχα, όταν παγιδευτεί η  $\mathbf{E}_F$  στη ζώνη σθένους ( $\mathbf{FP}$ ), η ανοδική τιμή του μένει σταθερή. Ακολουθεί ανάλυση για την εξαγωγή της σχέσης που συνδέει το  $i_{dr}$  με το δυναμικό.

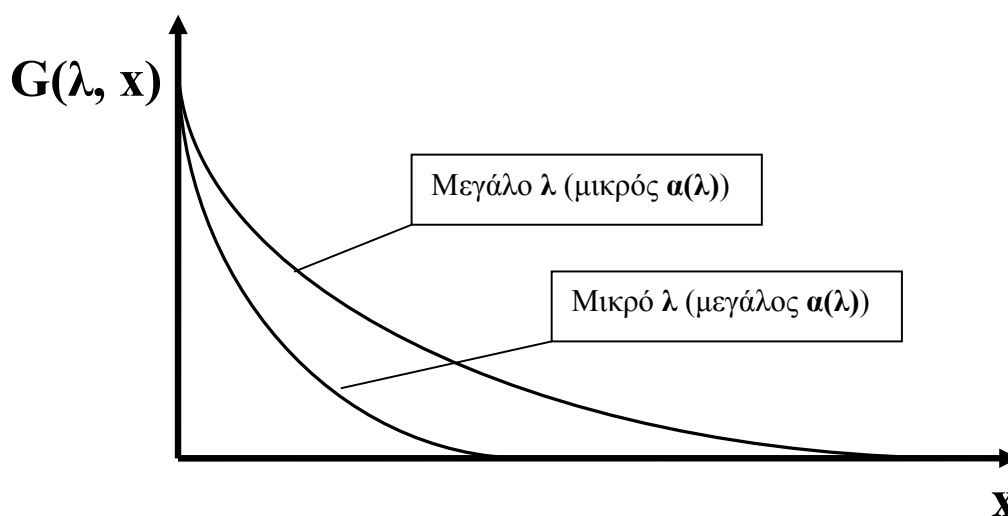
Ως γνωστόν, τα φωτόνια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας δεν προκαλούν διέγερση εξιτονίων μόνο στην επιφάνεια, αλλά διεισδύουν και στο εσωτερικό του ημιαγωγού. Το βάθος στο οποίο διεισδύει το φως εξαρτάται από το μήκος κύματος  $\lambda$ , καθώς ο συντελεστής απορρόφησης  $\alpha(\lambda)$  είναι συνάρτηση αυτού. Αναλυτικότερα, αν  $\Phi(\lambda)$  είναι ο αριθμός των φωτονίων μήκους κύματος  $\lambda$ , που διέρχονται στην μονάδα του χρόνου από την μονάδα της κάθετης διατομής σε απόσταση  $\mathbf{x}$  από την επιφάνεια του ημιαγωγού, τότε ένα μέρος  $[1 - \mathbf{R}(\lambda)]\Phi(\lambda)$  είναι που δεν ανακλάται ( $\mathbf{R}(\lambda)$ : Ο συντελεστής ανάκλασης) και ένα μέρος αυτού  $\alpha(\lambda)[1 - \mathbf{R}(\lambda)]\Phi(\lambda)$  που απορροφάται για την παραγωγή εξιτονίων. Το υπόλοιπο  $[1 - \alpha(\lambda)][1 - \mathbf{R}(\lambda)]\Phi(\lambda)$  απλώς διέρχεται από την επιφάνεια  $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$  χωρίς να απορροφηθεί. Έχει παρατηρηθεί, επίσης, ότι ο ρυθμός των φωτονίων, που προσπίπτουν σε μία επιφάνεια διατομής, φθίνει εκθετικά με την απόσταση  $\mathbf{x}$  από την επιφάνεια (*Lambert Beer*). Συνεπώς :  $\Phi(\lambda) = \Phi_0(\lambda)\exp[-\alpha(\lambda)\mathbf{x}]$ , όπου  $\Phi_0(\lambda)$  ο ρυθμός πρόσπτωσης φωτονίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Σύμφωνα με τον βασικό νόμο του *Einstein*, εξάλλου, ο ρυθμός παραγωγής εξιτονίων  $\mathbf{G}(\lambda, \mathbf{x})$  ταυτίζεται με τον αριθμό των απορροφώμενων φωτονίων. Ο ρυθμός παραγωγής εξιτονίων  $\mathbf{G}(\lambda, \mathbf{x})$  δίνεται επομένως από την ακόλουθη σχέση (I-51), που απεικονίζεται ακολούθως στο Σχήμα I-44 και δηλώνει τη φθίνουσα μορφή του, σε μεγαλύτερες αποστάσεις  $\mathbf{x}$  από τη διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Φωτόνια μικρότερου μήκους κύματος  $\lambda$ , δηλαδή μεγαλύτερης

ενέργειας, απορροφώνται ταχύτερα από τον ημιαγωγό και συνεπώς διεισδύουν σε μικρότερο βάθος.

$$G(\lambda, x) = \alpha(\lambda) \cdot [1 - R(\lambda)] \cdot \Phi_0(\lambda) \cdot \exp[-\alpha(\lambda)x] \quad (\text{I-51})$$

$\alpha(\lambda)$  = Συντελεστής απορρόφησης

$R(\lambda)$  = Συντελεστής ανάκλασης



**Σχήμα I-44:** Ρυθμός παραγωγής εξιτονίων συναρτήσει της απόστασης από την διεπιφάνεια με το διάλυμα, προς το εσωτερικό του ηλεκτροδίου. Φωτόνια υψηλότερης ενέργειας (μικρό μήκος κύματος  $\lambda$ ) διεισδύουν σε μικρότερο βάθος στον ημιαγωγό και απορροφώνται γρήγορα προς σχηματισμό εξιτονίων (για φωτισμό από την πλευρά του διαλύματος / *Front-wall PEC*).

Το ρεύμα  $i_{dr}$  προκύπτει με ολοκλήρωση του ρυθμού παραγωγής φωτονίων  $G(\lambda, x)$  σε όλο το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου. Το αποτέλεσμα της ολοκλήρωσης διαφέρει ανάλογα με το αν το φως προσπίπτει στο ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο από την πλευρά του διαλύματος (*Front-wall PEC*) ή από την πλευρά της ωμικής επαφής (*Back-wall PEC*).

*Front-wall PEC* (κελίο εμπρόσθιας όψης / *substrate cell*):

$$i_{dr} = \int_0^w G(\lambda, x) dx = \int_0^w e\alpha(\lambda)(1 - R(\lambda))\Phi_0(\lambda)\exp(-\alpha(\lambda)x) dx \quad (\text{I-52})$$

$$\Rightarrow i_{dr} = e\Phi_0(\lambda)(1 - R(\lambda))[1 - \exp(-\alpha(\lambda)w)] \quad (\text{I-53})$$

*Back-wall* PEC (κελίο οπίσθιας όψης / *superstrate cell*):

$$i_{dr} = \int_{d-w}^d G(\lambda, x) dx = \int_{d-w}^d e\alpha(\lambda)(1-R(\lambda))\Phi_0(\lambda)\exp(-\alpha(\lambda)x) dx \quad (I-54)$$

$$\Rightarrow i_{dr} = e\Phi_0(\lambda)(1-R(\lambda))[\exp(-\alpha(\lambda)(d-w)) - \exp(-\alpha(\lambda)d)] \quad (I-55)$$

Το συνολικό ρεύμα για την διεπαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, όπως προκύπτει ως άθροισμα των ρευμάτων διάχυσης  $i_{dif}$  (σχέση I-50) και παραγωγής εξιτονίων  $i_{dr}$  είναι τελικά:

*Front-wall* PEC (συνήθης περίπτωση, όπως στην παρούσα διατριβή):

$$i = i_{dif} + i_{dr} = e\Phi_0(\lambda)(1-R(\lambda)) \cdot \left[ 1 - \frac{\exp(-\alpha(\lambda)w)}{(\alpha(\lambda)L_p + 1)} \right], \quad w = \left( \frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{eN_D} \cdot (V - V_{FB}) \right)^{1/2} \quad (I-56)$$

Η παραπάνω σχέση είναι γνωστή ως εξίσωση *Gärtner – Butler* [53].

Με βάση μια ελαφρώς διαφοροποιημένη εξίσωση ρεύματος διάχυσης η εξίσωση του συνολικού ρεύματος για *Back-wall* PEC είναι [54]:

$$i = e\Phi_0(\lambda)(1-R(\lambda)) \cdot \left[ \frac{1}{1-\alpha(\lambda)L_p} \exp(-\alpha(\lambda)(d-w)) - \exp(-\alpha(\lambda)d) \right] \quad (I-57)$$

Οι εξισώσεις του συνολικού ρεύματος υπό φωτισμό γράφονται, επίσης, στην ακόλουθη απλοποιημένη μορφή, όπου  $I_L$  είναι το παραγόμενο φωτόρευμα (βλ. Κεφ. I-3.5.2), δηλαδή η διαφορά μεταξύ των ρευμάτων υπό φωτισμό (σχέσεις I-56 και I-57) και στο σκοτάδι (σχέση I-30).

$$I = I_L - I_s \cdot \left[ \exp\left(\frac{e\eta}{kT}\right) - 1 \right], \quad \text{όπου : } I_s = \frac{eD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{eD_n n_{p0}}{L_n} \quad (I-58)$$

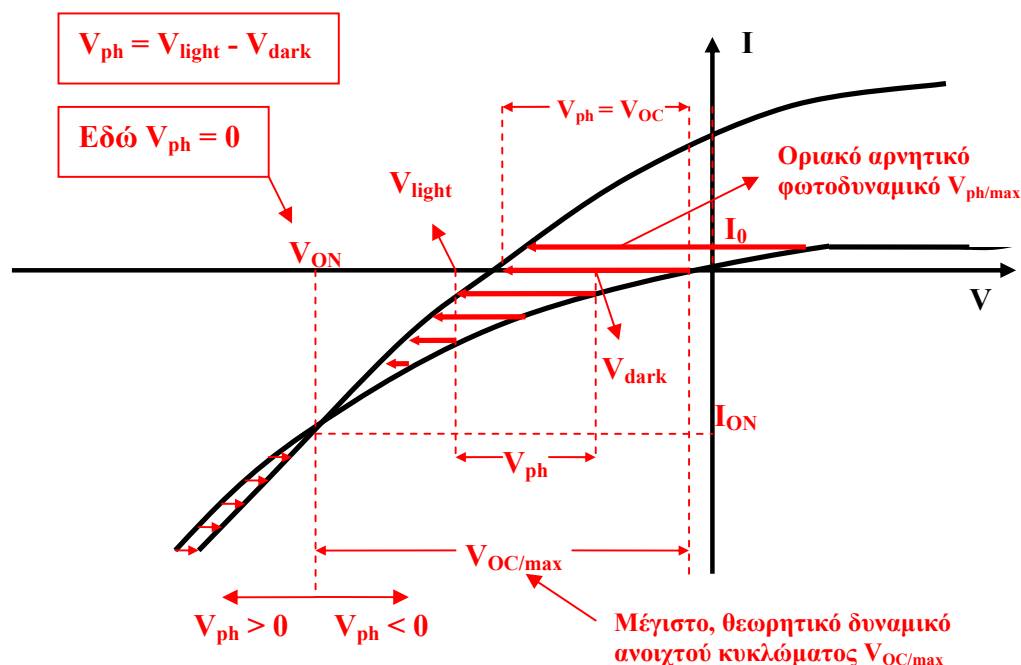
\*  $\eta$  είναι η υπέρταση, δηλαδή η διαφορά  $V - V_{R/O}$

### 3.5 Χαρακτηριστικές I – V (καμπύλες πόλωσης) – Φωτοδυναμικό & Φωτόρευμα

Απεικονίζοντας γραφικά τη σχέση ρεύματος – δυναμικού για ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο (τύπου n) στο σκοτάδι (σχέση I-30) και υπό φωτισμό (σχέση I-56 ή I-57), προκύπτουν οι δύο καμπύλες πόλωσης του Σχήματος I-45. Στις ακόλουθες ενότητες ορίζονται τα μεγέθη του φωτοδυναμικού και του φωτορεύματος.

#### 3.5.1 Φωτοδυναμικό

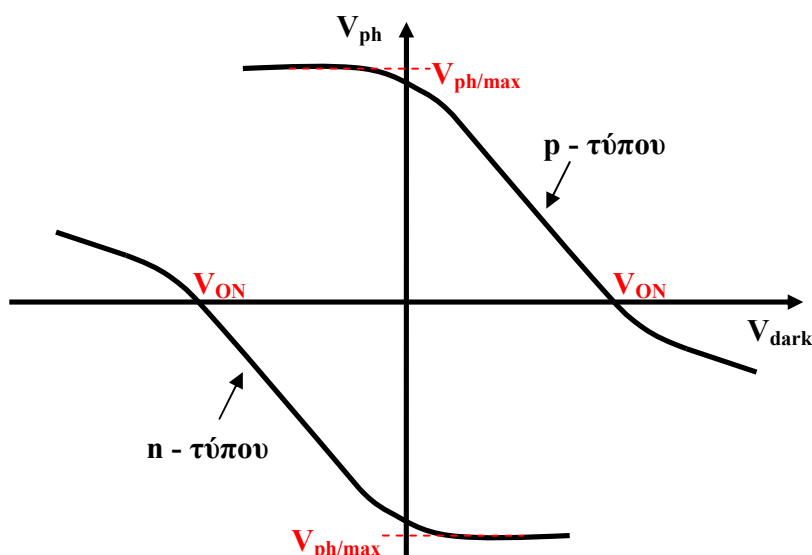
Το φωτοδυναμικό  $V_{ph}$  ορίζεται ως η διανυσματική οριζόντια απόσταση μεταξύ των καμπυλών πόλωσης φώτος και σκότους, με αρχή στην καμπύλη σκότους (τετμημένη  $V_{dark}$ ) και τέλος την καμπύλη του φώτος (τετμημένη  $V_{light}$ ).



**Σχήμα I-45:** Καμπύλες πόλωσης (ρεύματος – δυναμικού) διεπαφής ημιαγωγού (τύπου n) /ηλεκτρολύτη στο σκοτάδι και στο φώς. Ορισμός φωτοδυναμικού ως η οριζόντια διανυσματική απόσταση από την καμπύλη σκότους προς την καμπύλη φωτισμού.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα I-45, που αντιστοιχεί σε ημιαγωγό n-τύπου, το φωτοδυναμικό έχει αρνητική τιμή (διάνυσμα προς τα αριστερά) για κάθε επιβαλλόμενο σταθερό ρεύμα πάνω από το  $I_{ON}$  (αντιστοιχεί στο δυναμικό έναρξης φωτορεύματος  $V_{ON}$ : onset potential, όπου τέμνονται οι δυο καμπύλες) και θετική τιμή κάτω από το  $I_{ON}$ . Επίσης, όπως γίνεται εύκολα κατανοητό, οριακή αρνητική τιμή του φωτοδυναμικού  $V_{ph/max}$  αποτελεί αυτή που αντιστοιχεί στο μέγιστο δυνατό επιβαλλόμενο σταθερό ρεύμα, δηλαδή το ρεύμα διαρροής ανάστροφης πόλωσης  $I_0$  (ή ισοδύναμα  $I_s$ ), ενώ το

φωτοδυναμικό ταυτίζεται με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$ , όταν το επιβαλλόμενο ρεύμα είναι  $I = 0$ . Αν οι τιμές του φωτοδυναμικού απεικονισθούν σε διάγραμμα, ως προς κάθε τιμή της τάσης  $V_{dark}$ , τότε προκύπτουν διαγράμματα της μορφής του ακόλουθου Σχήματος I-46.



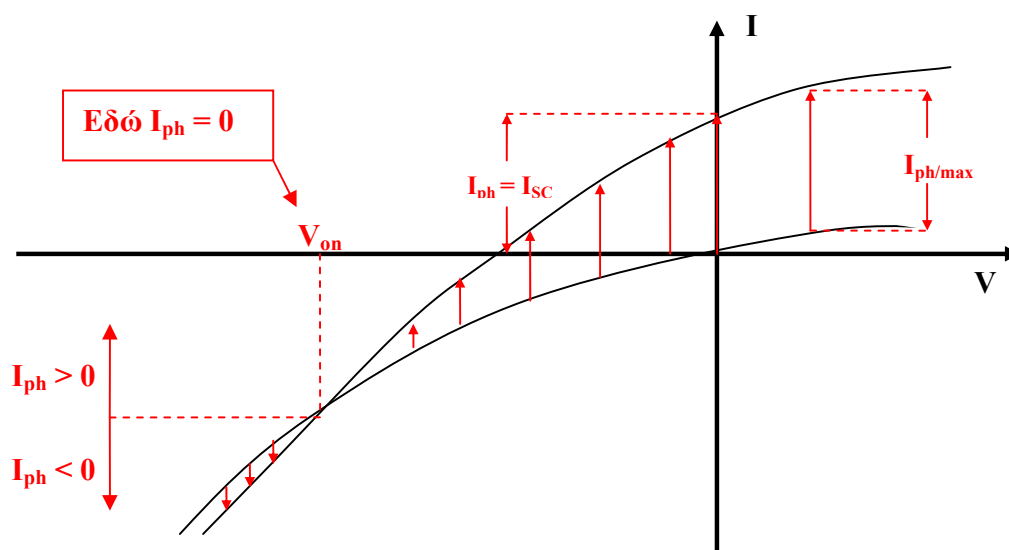
**Σχήμα I-46:** Μεταβολή του φωτοδυναμικού με την επιβαλλόμενη πόλωση. Αλλαγή φοράς στο  $V_{ON}$  και τελική, μέγιστη τιμή  $V_{ph/max}$  στην κατάσταση βραχυκύκλωσης ( $V = 0$ ) [55].

Οι τάσεις  $V_{light}$  και  $V_{dark}$ , αξίζει να σημειωθεί ότι αντιστοιχούν σε κάθε περίπτωση στην στάθμη *Fermi* στο εσωτερικό (*bulk*) του ημιαγωγού, δηλαδή κατά προσέγγιση τη *Fermi* των φορέων πλειονότητας (για n-τύπου:  $E_{Fn} = E_F$  στο σκοτάδι και  $E_{Fn} \approx E_F$  στο φως). Σε ενεργειακό διάγραμμα ζωνών το  $V_{ph}$  αντιστοιχεί στο  $E_{ph} = -eV_{ph}$ .

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αποσαφηνισθεί ότι το μέγιστο, απολύτως, φωτοδυναμικό  $V_{ph/max}$  δεν ταυτίζεται με το μέγιστο θεωρητικό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC/max}$ , το οποίο στη βιβλιογραφία συχνά αναφέρεται ως μέγιστο φωτοδυναμικό. Η θεωρητική, μέγιστη απολύτως, τιμή του  $V_{OC}$  προκύπτει εάν η καμπύλη πόλωσης του φωτός τέμνει κάθετα τον άξονα των τάσεων και το δυναμικό  $V_{light}$  για  $I = 0$  ταυτίζεται με το  $V_{ON}$ . Συνεπώς:  $V_{OC/max} = V_{ON} - V_{OC/dark} = V_{ON} - V_{R/O}$ .

## 3.5.2 Φωτόρευμα

Κατά αντιστοιχία με το φωτοδυναμικό, το φωτόρευμα  $I_{ph}$  ορίζεται ως η διανυσματική κάθετη απόσταση μεταξύ των καμπυλών πόλωσης φωτός και σκότους, με αρχή στην καμπύλη σκότους (τεταγμένη  $I_{dark}$ ) και τέλος την καμπύλη του φωτός (τεταγμένη  $I_{light}$ ).



**Σχήμα I-47:** Καμπύλες πόλωσης (ρεύματος – δυναμικού) διεπαφής ημιαγωγού (τύπου n) / ηλεκτρολύτη στο σκοτάδι και στο φως. Ορισμός φωτορεύματος ως η εγκάρσια διανυσματική απόσταση από την καμπύλη σκότους προς την καμπύλη φωτισμού. Η απόσταση αυτή πάνω στον άξονα των ρευμάτων είναι το ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$ .

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα I-47, που αντιστοιχεί σε ημιαγωγό n-τύπου, το φωτόρευμα έχει αρνητική τιμή (διάνυσμα προς τα κάτω) για κάθε επιβαλλόμενο σταθερό δυναμικό αρνητικότερο του  $V_{ON}$ , όπου τέμνονται οι δυο καμπύλες και θετική τιμή σε δυναμικά θετικότερα από το  $V_{ON}$ . Επίσης, οριακή θετική τιμή του φωτορεύματος  $I_{ph/max}$  αποτελεί αυτή που αντιστοιχεί σε επιβαλλόμενο σταθερό δυναμικό, για το οποίο τα ρεύματα σκότους και φως θα έχουν φθάσει τις οριακές τιμές  $I_0$  (ρεύμα διαρροής) και  $I_{lim,p}$  (οριακό ρεύμα διάχυσης οπών). Το φωτόρευμα ταυτίζεται με το ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$ , όταν το επιβαλλόμενο δυναμικό είναι  $V = 0$ .

Τέλος, σε εφαρμογές φωτοβολταϊκών διατάξεων σημασία έχουν οι παράμετροι του δυναμικού και του ρεύματος μεγίστης ισχύος ( $V_{MPP}$ ,  $I_{MPP}$ ), που αντιστοιχούν στο σημείο της καμπύλης πόλωσης φωτισμού, όπου το εμβαδόν  $V \times I$ , στο 2<sup>ο</sup> τεταρτημόριο (αποδιδόμενη ισχύς, δηλ. «αρνητική» για το σύστημα), μεγιστοποιείται. Διαιρώντας τη μέγιστη αποδιδόμενη ισχύ  $V_{MPP} \times I_{MPP}$  με το γινόμενο  $V_{OC} \times I_{SC}$ , προκύπτει ο συντελεστής πλήρωσης **FF** (*Fill Factor*), που αποτελεί ένδειξη του σχήματος της καμπύλης φωτισμού και είναι επιθυμητό να μεγιστοποιείται.

### 3.5.3 Δυναμικό έναρξης $V_{ON}$ και δυναμικό επίπεδης ζώνης $V_{FB}$

Με μια πρώτη σκέψη θα περίμενε κανείς στο δυναμικό επίπεδης ζώνης, όπου δεν υπάρχει κάμψη ζωνών και επομένως ούτε και διαχωρισμός των παραγόμενων από το φως ηλεκτρονίων και οπών, το ρεύμα που διαρρέει τον ημιαγωγό να είναι ίδιο στο σκοτάδι και στο φως. Εντούτοις, οι παραγόμενοι από το φως επιπλέον φορείς, αν και δεν διαχωρίζονται για να παράγουν ρεύμα  $i_{ph}$  εντός της στοιβάδας φορτίου χώρου, αυξάνουν τις συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών στις ουδέτερες ζώνες. Στο δυναμικό επίπεδης ζώνης το μόνο ρεύμα είναι το ρεύμα διάχυσης της ουδέτερης ζώνης, το οποίο οφείλεται κυρίως στη διάχυση των φορέων πλειονότητας προς το διάλυμα και για ημιαγωγό  $n$ -τύπου είναι αρνητικό (κυρίαρχο ρεύμα  $i \approx i_n^- < 0$ ). Επειδή, το ρεύμα αυτό ενισχύεται από το φως (είναι ανάλογο της έντασης του φωτός), αφού αυξάνει η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας και η βαθμίδα συγκέντρωσης προς την επιφάνεια, προκύπτει ότι στο δυναμικό επίπεδης ζώνης το φως κάνει το ρεύμα πιο καθοδικό από ότι στο σκοτάδι. Συνεπώς, το  $V_{FB}$  πρέπει να βρίσκεται αρνητικότερα του  $V_{ON}$ , όπου οι καμπύλες φωτός και σκότους τέμνονται (Σχήμα I-45). Η ακριβέστερη καταγραφή του δυναμικού επίπεδης ζώνης γίνεται με την μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης, μέσω των διαγραμμάτων *Mott-Schottky*, όπως αναλύεται στο Κεφ. I-5.

### 3.6 Επίδραση του φωτισμού στη στάθμη Fermi – Οιονεί στάθμες Fermi

Οποτεδήποτε ένας ημιαγωγός βρίσκεται εκτός θερμικής ισορροπίας, δηλαδή οι συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών παρεκκλίνουν από τις τιμές θερμικής ισορροπίας αυτών κατά  $\Delta n$  και  $\Delta p$ , αντίστοιχα, συμβαίνει διαχωρισμός των μερικών σταθμών *Fermi* των ηλεκτρονίων  $E_{Fn}$  και των οπών  $E_{Fp}$  (*Quasi-Fermi levels*). Επειδή, ο φωτισμός οδηγεί σε επιπλέον ρυθμό παραγωγής εξιτονίων (σε μικρές αποστάσεις από την επιφάνεια, όπου διεισδύει το φως), αυτό αντιστοιχεί σε κατάσταση εκτός θερμικής ισορροπίας (αποκαθίσταται όμως ισορροπία φωνονίων - ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας και φωνονίων – οπών στη ζώνη σθένους / “*photostationary state*” [31]).

Οι εξισώσεις που συνδέουν την στάθμη *Fermi* με τη συγκέντρωση των φορέων σε κάθε περίπτωση είναι οι ακόλουθες.

Στο σκοτάδι (θερμική ισορροπία):

$$E_F = E_{CB} - kT \ln\left(\frac{N_C}{n}\right) = E_{VB} + kT \ln\left(\frac{N_V}{p}\right) \quad (I-59)$$

$$\text{όπου } N_C = 2\left(\frac{2\pi \cdot m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \text{ και } N_V = 2\left(\frac{2\pi \cdot m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$



Στο φώς (εκτός θερμικής ισορροπίας):

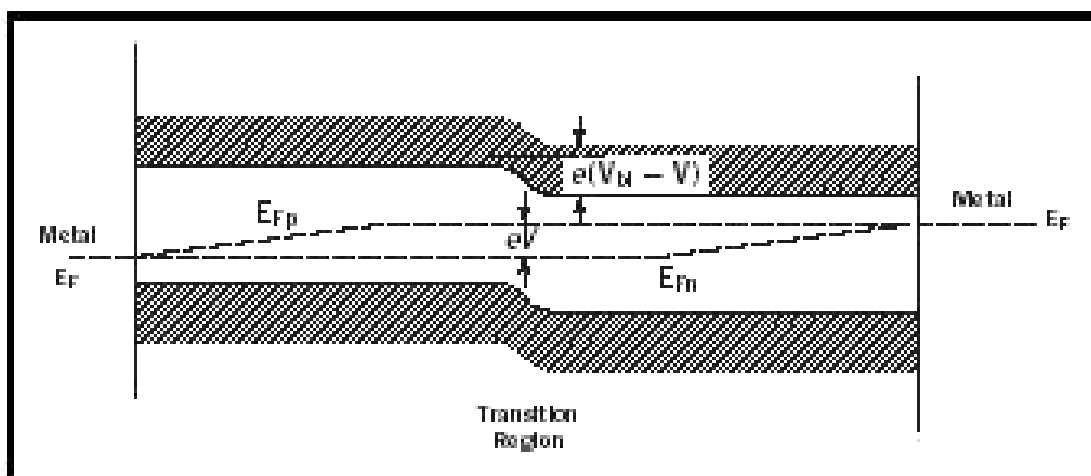
$$E_{F,n} = E_{CB} - kT \ln\left(\frac{N_C}{n^*}\right) = E_F + kT \ln\left(\frac{n + \Delta n^*}{n}\right) \quad (\text{I-60})$$

$$E_{F,p} = E_{VB} - kT \ln\left(\frac{N_V}{p}\right) = E_F - kT \ln\left(\frac{p + \Delta p^*}{p}\right) \quad (\text{I-61})$$

Θα πρέπει να γίνει η παρατήρηση σε αυτό το σημείο ότι ο διαχωρισμός της στάθμης *Fermi* λαμβάνει, συνήθως, χώρα μόνο κοντά στην επιφάνεια, όπου συμβαίνει η απορρόφηση φωτονίων και το σύστημα βρίσκεται εκτός θερμικής ισορροπίας. Έτσι πχ. για ημιαγωγό n-τύπου κοντά στην επιφάνεια οι οπές έχουν πολύ αυξημένη συγκέντρωση, ενώ τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ελάχιστα αυξημένη συγκέντρωση σε σχέση με τον κύριο όγκο του ημιαγωγού, όπου δεν φθάνει το φώς και βρίσκεται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Το αποτέλεσμα είναι ότι πλησιάζοντας την διεπιφάνεια, η απόσταση της *Fermi* των οπών από την  $E_{VB}(\mathbf{x})$  ελαττώνεται σημαντικά, ενώ η απόσταση της *Fermi* των ηλεκτρονίων από την  $E_{CB}(\mathbf{x})$  αυξάνει λίγο (αυξάνει λιγότερο απ' ό τι εάν ήταν  $E_{Fn} = E_{Fbulk} = \text{σταθερό}$ ). Συνήθως, η αύξηση της  $E_{Fn}$  σε σχέση με την  $E_F$  κοντά στην επιφάνεια είναι ανεπαίσθητη και γι' αυτό παραλείπεται στα σχήματα.

Στην περίπτωση πολύ λεπτών ημιαγωγίμων στρωμάτων, όπου τα φωτόνια διεισδύουν σε όλο τους το πάχος, θα περίμενε κανείς οι στάθμες *Fermi* να είναι διαχωρισμένες παντού. Ωστόσο, αυτό που συμβαίνει πραγματικά είναι ότι όσο πλησιάζει κανείς την πίσω αγωγή επαφή του ημιαγωγού, τόσο αυξάνουν οι κρυσταλλικές ατέλειες και επομένως και οι επανασυνδέσεις. Το αποτέλεσμα είναι ο ρυθμός παραγωγής εξιτονίων από το φώς να εξουδετερώνεται από τον υψηλό ρυθμό επανασύνδεσης κοντά στην πίσω επαφή και οι στάθμες *Fermi* να μην διαχωρίζονται, αφού δεν υπάρχουν επιπλέον ηλεκτρόνια  $\Delta n$  και οπές  $\Delta p$ . Σε κάθε περίπτωση, επομένως, όσο πλησιάζει κανείς την πίσω επαφή, τόσο οι στάθμες *Fermi* τείνουν να ενωθούν [56].

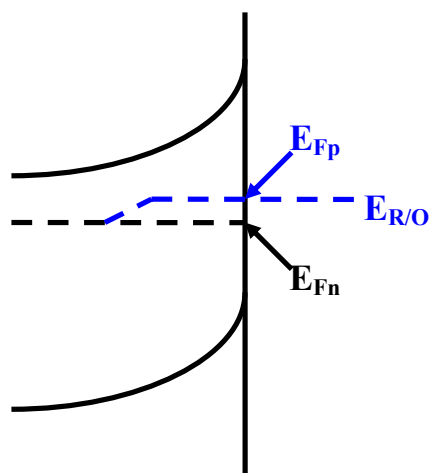
Τίθεται, ωστόσο, το ερώτημα σχετικά με το τί συμβαίνει με τον διαχωρισμό των σταθμών *Fermi* στην περίπτωση των “back-wall solar cells”, όπου ο φωτισμός γίνεται από την πλευρά της πίσω επαφής (πίσω επαφή: πχ. αγωγήμο γυαλί FTO, δηλαδή ισχυρά ντοπαρισμένο  $\text{SnO}_2$  με F, σε βαθμό εκφυλισμού). Η απάντηση εξαρτάται από το πάχος του ημιαγωγίμου στρώματος. Έτσι, σε ημιαγωγίμα στρώματα μεγαλύτερου πάχους, όπου το φώς δεν απορροφάται κοντά στην διεπιφάνεια με το διάλυμα, είναι προφανές ότι δεν υφίσταται φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο, αφού δεν συμβαίνει διαχωρισμός των παραγόμενων από το φώς φορέων. Αντιθέτως, σε ημιαγωγίμα στρώματα μικρού πάχους, όπου το φώς προκαλεί απορρόφηση σε όλη τη μάζα τους, ο διαχωρισμός των σταθμών *Fermi* είναι ακριβώς ίδιος με την περίπτωση του φωτισμού από μπροστά, αφού και πάλι οι αυξημένες ατέλειες κοντά στην πίσω επαφή ενώνουν τις στάθμες *Fermi*.



**Σχήμα I-48:** Διαχωρισμός σταθμών *Fermi* ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών σε δίοδο *pn* υπό φωτισμό. Άρση του διαχωρισμού στις ωμικές επαφές ημιαγωγού/μετάλλου (*back contacts*), λόγω υψηλού ρυθμού επανασύνδεσης ηλεκτρονίων–οπών εκεί [56].

### 3.7 *Fermi level splitting* σε ηλεκτρόδιο στο σκοτάδι

Το φαινόμενο του διαχωρισμού της στάθμης *Fermi* για τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και τις οπές της ζώνης σθένους εκτός από την περίπτωση του φωτισμού που αναφέρθηκε παραπάνω, συμβαίνει και σε ημιαγωγό ηλεκτρόδιο στο σκοτάδι. Στην περίπτωση ημιαγωγού *n*-τύπου το φαινόμενο οφείλεται στην τοπική μείωση της συγκέντρωσης των οπών στην διεπιφάνεια με το διάλυμα, καθώς μέρος αυτών μεταφέρεται ως ανοδικό ρεύμα οξείδωσης στην μορφή *Red* του διαλύματος. Έτσι η *Fermi* των οπών στην διεπιφάνεια με το διάλυμα είναι υψηλότερη απ' ό,τι η στάθμη *Fermi* στο εσωτερικό του ημιαγωγού (συγκέντρωση οπών στην επιφάνεια μικρότερη από την συγκέντρωση θερμικής ισορροπίας  $p_0$ ). Το ίδιο φυσικά συμβαίνει και στα ηλεκτρόνια που διαχέονται στην επιφάνεια και ανάγουν το *Ox*, αλλά λόγω της υψηλής τους συγκέντρωσης αυτή κατά προσέγγιση δεν αλλάζει και επομένως η στάθμη *Fermi* αυτών παραμένει ίση με αυτήν στο εσωτερικό του ημιαγωγού. Ένα σωστό σχήμα που λαμβάνει υπόψη το παραπάνω φαινόμενο για ημιαγωγό ηλεκτρόδιο στο σκοτάδι είναι το ακόλουθο Σχήμα I-49. Παρατηρεί κανείς ότι σε κάθε περίπτωση, σκότος ή φωτισμό, για ημιαγωγό *n*-τύπου πάντα η  $E_{Fp}$  είναι που ισορροπεί με την  $E_{R/O}$  του διαλύματος, αφού λόγω της κάμψης ζωνών κυρίως οπές φθάνουν στην επιφάνεια. Το φαινόμενο του διαχωρισμού των σταθμών *Fermi* στο σκοτάδι, ωστόσο, έχει περιορισμένη έκταση και συνήθως αμελείται.



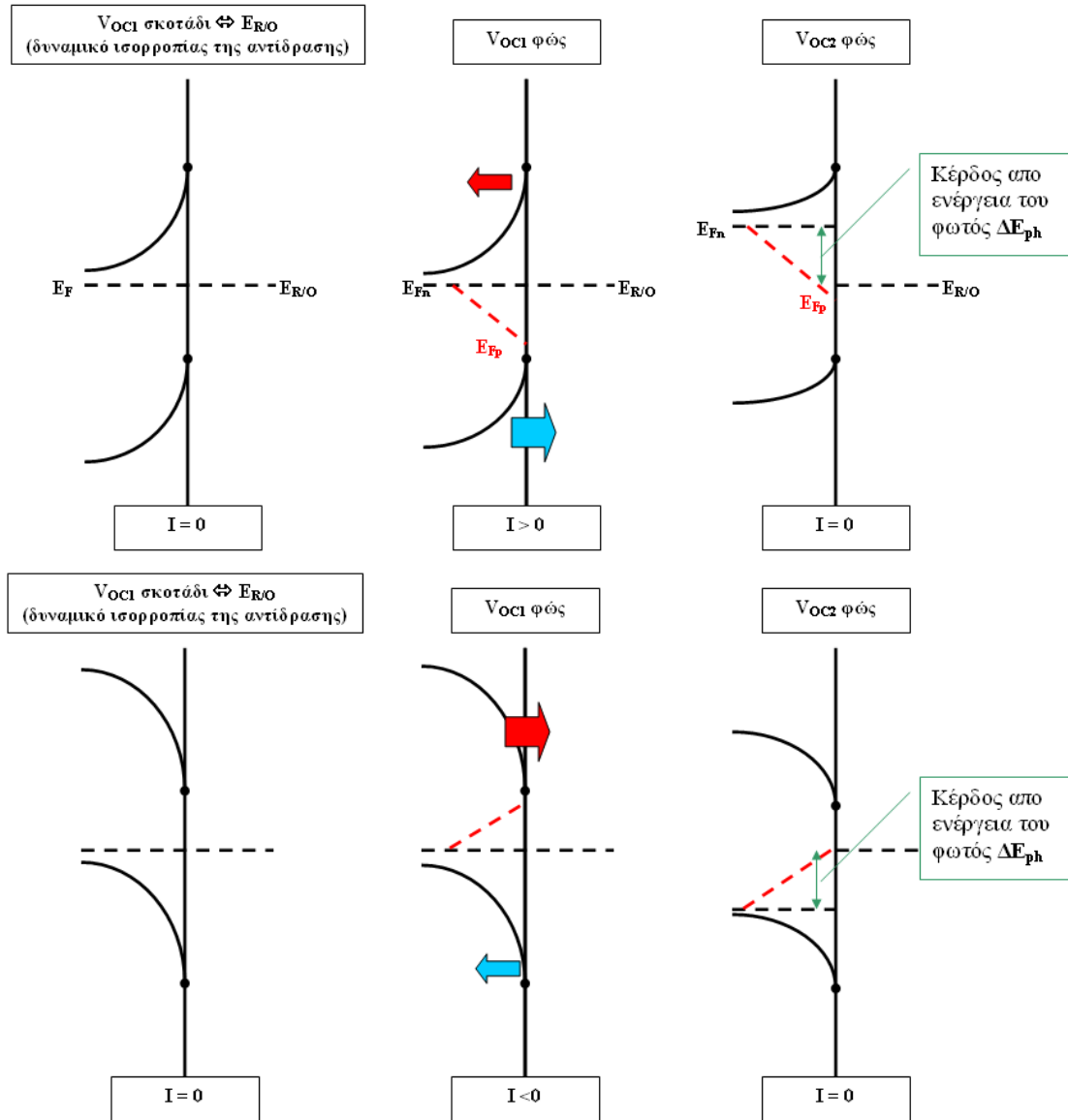
**Σχήμα I-49:** Διαχωρισμός σταθμών Fermi ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών σε διεπαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη στο σκοτάδι. Η τοπική μείωση της συγκέντρωσης των οπών στην επιφάνεια, λόγω αντίδρασης με το Red του διαλύματος, κάνει την  $E_{Fp}$  μεγαλύτερη της  $E_{Fn}$ , ενώ η ισορροπία αποκαθίσταται μεταξύ των  $E_{Fp}$  και  $E_{R/O}$ .

### 3.8 Επίδραση του φωτισμού στη διενέργεια ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

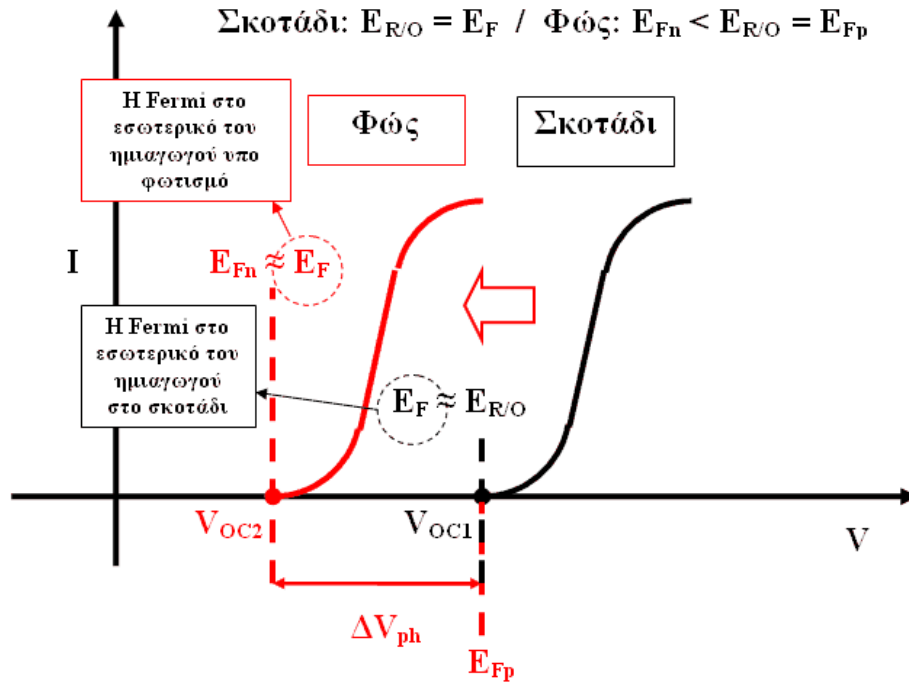
Γενικότερα, είναι γνωστό ότι μια ηλεκτροχημική δράση οξειδωσης πραγματοποιείται μόνο όταν η στάθμη Fermi  $E_F$  του ηλεκτροδίου είναι χαμηλότερη της ενέργειας  $E_{R/O}$  που αντιστοιχεί στο δυναμικό ισορροπίας αυτής, ενώ αναγωγή πραγματοποιείται όταν η  $E_F$  είναι μεγαλύτερη της  $E_{R/O}$  (ισοδύναμα η οξείδωση πραγματοποιείται σε δυναμικά θετικότερα του δυναμικού ισορροπίας και αναγωγή σε αρνητικότερα). Σε κατάσταση ημιαγωγίου ηλεκτροδίου υπό φωτισμό, μια αντίδραση πχ. οξειδωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο όταν η ενέργεια Fermi των οπών  $E_{Fp}$  (για τύπου n ημιαγωγό) ή των ηλεκτρονίων  $E_{Fn}$  (για τύπου p ημιαγωγό) βρίσκεται σε επίπεδο χαμηλότερο της ενέργειας  $E_{R/O}$  που αντιστοιχεί στο δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης. Αντίστοιχα, εάν η  $E_{Fn}$  ή η  $E_{Fp}$  είναι πάνω από την  $E_{R/O}$ , τότε πραγματοποιείται αναγωγή (πχ. *cathodic hole injection* αν  $E_{Fp} > E_{R/O}$ ). Γενικότερα, όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα I-50, το φώς ευνοεί την οξείδωση σε ημιαγωγό n-τύπου, καθώς κατεβάζει την  $E_{Fp}$  κάτω από την  $E_{R/O}$  και την αναγωγή σε p-τύπου, καθώς ανεβάζει την  $E_{Fn}$  πάνω από την  $E_{R/O}$ , αντίστοιχα. Έτσι δράσεις που δεν μπορούσαν να πραγματοποιηθούν σε ένα δυναμικό, υπό συνθήκες φωτισμού στο ίδιο δυναμικό, τώρα πραγματοποιούνται.

Για n-τύπου ημιαγωγό στο σκοτάδι η  $E_F$  ισορροπεί με το διάλυμα (δυναμικό  $V_{OC1}$ ). Όταν ο ημιαγωγός φωτισθεί, όμως, η  $E_{Fp}$  θα είναι αυτή που θα ισορροπήσει με το διάλυμα, επειδή το ρεύμα μεταφέρεται κυρίως με τις οπές που συσσωρεύονται στην επιφάνεια (δυναμικό  $V_{OC2}$ ). Ακριβώς το αντίθετο συμβαίνει για ημιαγωγό p-τύπου. Πρέπει να γίνει σαφές, ωστόσο, ότι το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης  $E_{R/O}$  δεν

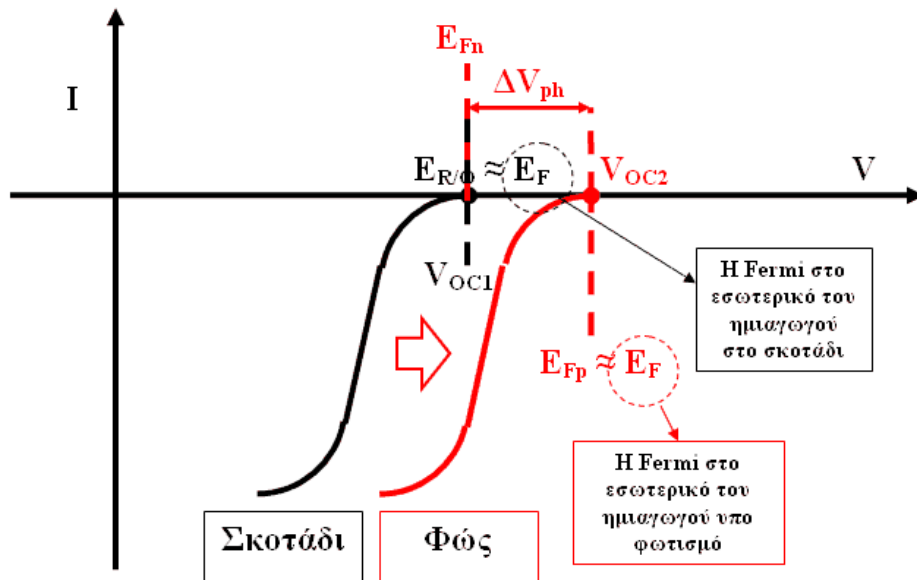
μετατοπίζεται κατά τον φωτισμό, αλλά απλά ταυτίζεται με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος στο σκοτάδι ( $V_{OC1}$  στο Σχήμα I-51).



**Σχήμα I-50:** Μετάβαση διεπαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη από κατάσταση ισορροπίας στο σκοτάδι σε κατάσταση ισορροπίας υπό φωτισμό – ενεργειακό διάγραμμα ζωνών. Μετατόπιση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$  (πάνω: ημιαγωγός τύπου n, κάτω: ημιαγωγός τύπου p).



Σκοτάδι:  $E_{R/O} = E_F$  / Φώς:  $E_{Fn} = E_{R/O} < E_{Fp}$



**Σχήμα I-51:** Μετάβαση διεπαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη από κατάσταση ισορροπίας στο σκοτάδι σε κατάσταση ισορροπίας υπό φωτισμό – καμπύλες πόλωσης. Μετατόπιση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$  (πάνω: ημιαγωγός τύπου n, κάτω: ημιαγωγός τύπου p).

### 3.9 Επιφανειακή διάλυση – (Φωτο)διάβρωση ημιαγωγών

Η διευκόλυνση μιας οξείδωσης, δηλαδή η μετατόπιση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος σε αρνητικότερες τιμές μέσω της ενέργειας του φωτός, δυστυχώς ευνοεί και τις δράσεις ανοδικής διάλυσης – διάβρωσης του ημιαγωγού n-τύπου. Αντίστοιχα, η μετατόπιση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος σε θετικότερες τιμές για p-τύπου ημιαγωγούς ευνοεί τις δράσεις της καθοδικής διάβρωσης. Γενικά, όταν το φαινόμενο της διάβρωσης διευκολύνεται μέσω της ενέργειας του φωτός τότε χρησιμοποιείται ο όρος της φωτοδιάβρωσης. Ωστόσο, όπως θα αναλυθεί παρακάτω, διακρίνονται τρεις περιπτώσεις διάλυσης ενός ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου: Χημική διάλυση (χωρίς ρεύμα), ανοδική διάλυση και καθοδική διάλυση, οι οποίες ανάλογα με τις συνθήκες πόλωσης και τη θέση των ζωνών του ημιαγωγού μπορεί να ευνοούνται ή να παρεμποδίζονται [31]. Επίσης, αναλύονται ξεχωριστά οι περιπτώσεις ημιαγωγίμης ένωσης (A) (ηλεκτρόδια που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή) και στοιχειακού ημιαγωγού (B).

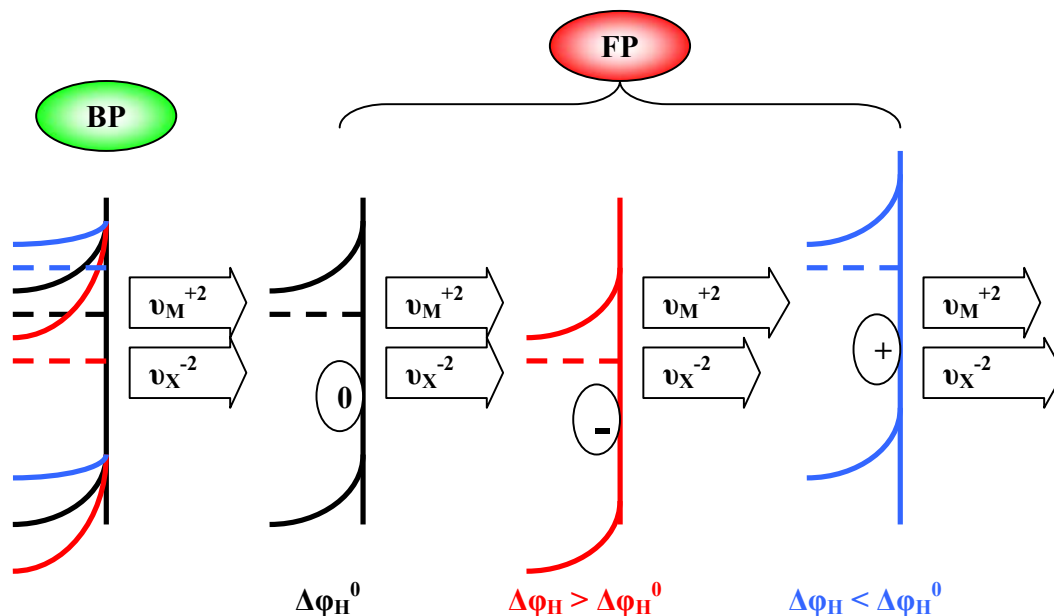
#### A) Ημιαγωγίμες ενώσεις – ιοντικός χαρακτήρας

Λόγω διαφοράς ηλεκτροαρνητικότητας των συστατικών τους οι ημιαγωγίμες ενώσεις (πχ.  $\mathbf{MX}$ ) σε αντίθεση με τους στοιχειακούς ημιαγωγούς έχουν και ετεροπολικό-ιοντικό χαρακτήρα. Στην περίπτωση της διάβρωσης αυτός εκδηλώνεται σύμφωνα με τους ακόλουθους μηχανισμούς:

##### 1. Χημική διάλυση

Ο μηχανισμός που ακολουθείται έχει δύο στάδια, αυτό της μεταφοράς των ιόντων  $\mathbf{M}^{+2}$  και  $\mathbf{X}^{-2}$  από το εσωτερικό του ημιαγωγού προς την επιφάνεια και αυτό της διαλυτοποίησης των επιφανειακών ιόντων  $\mathbf{M}_S^{+2}$  και  $\mathbf{X}_S^{-2}$  προς  $\mathbf{M}_{(aq)}^{+2}$  και  $\mathbf{X}_{(aq)}^{-2}$ . Τα τελευταία βρίσκονται στο επίπεδο  $\mathbf{OHP}$ . Στην όλη δράση δεν συμμετέχουν ηλεκτρόνια και οπές και συνεπώς δεν προκαλεί ρεύμα, ούτε εξαρτάται από την κάμψη των ζωνών του ημιαγωγού, δηλαδή το δυναμικό  $\Delta\Phi_{sc}$ . Ωστόσο, ο ρυθμός της διάλυσης των επιφανειακών ιόντων εξαρτάται ισχυρά από το δυναμικό  $\Delta\Phi_H$  της στοιβάδας *Helmholtz*. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται ότι ρυθμός της διάλυσης εξαρτάται από όλες τις παραμέτρους που επηρεάζουν το δυναμικό  $\Delta\Phi_H$ , όπως η σύσταση του διαλύματος. Για την πλειοψηφία των ημιαγωγίμων ενώσεων, όπως τα ημιαγωγίμα οξειδία, αυτό μεταφράζεται σε εξάρτηση από το  $\mathbf{pH}$ , του οποίου χαμηλότερες τιμές ευνοούν την διάλυση. Επίσης, είναι φανερό ότι ενώ σε κατάσταση  $\mathbf{BP}$  το επιβαλλόμενο δυναμικό δεν επιδρά στην χημική διάλυση ( $\Delta\Phi_H = \text{σταθερό}$ ), σε κατάσταση  $\mathbf{FP}$  δυναμικά που προκαλούν  $\Delta\Phi_H > \Delta\Phi_H^0$  ( $\Delta\Phi_H^0$  είναι το δυναμικό όπου ανιόντα και κατιόντα διαλύονται με τον ίδιο ρυθμό), δηλαδή πολώνουν θετικότερα την στοιβάδα *Helmholtz*, οδηγούν σε ευνοϊκότερη διάλυση των κατιόντων  $\mathbf{M}^{+2}$ , φορτίζοντας την επιφάνεια του ηλεκτροδίου

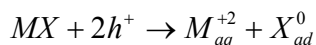
αρνητικά λόγω της περίσσειας των  $X^{-2}$ . Αντιθέτως, για  $\Delta\Phi_H < \Delta\Phi_H^0$ , δηλαδή καθοδικότερα δυναμικά, ευνοείται η διάλυση των ανιόντων  $X^{-2}$ , φορτίζοντας την επιφάνεια του ηλεκτροδίου θετικά, λόγω της περίσσειας των  $M^{+2}$ .



**Σχήμα I-52:** Η χημική διάλυση επιδρά στο πλήθος των “SS” της επιφάνειας μόνο σε κατάσταση FP και μάλιστα αντίθετα προς τη φόρτιση λόγω του δυναμικού. Θετικότερο δυναμικό δημιουργεί στάθμες Tamm  $X^{-2}$  και αρνητικότερο στάθμες Tamm  $M^{+2}$ .

## 2. Οξειδωτική διάλυση

Και σε αυτήν την περίπτωση αρχικά τα ιόντα  $M^{+2}$  και  $X^{-2}$  μεταφέρονται από το εσωτερικό του ημιαγωγού στην επιφάνεια, με την διαφορά ότι τώρα άμεσα διαλυτοποιούνται μόνο τα κατιόντα  $M_S^{+2}$ , ενώ τα ανιόντα  $X_S^{-2}$  οξειδώνονται σε στοιχειακό  $X_{ad}^0$  με πρόσληψη δύο οπών από τη ζώνη σθένους. Το  $X_{ad}^0$  στη συνέχεια διαλυτοποιείται προς  $X_{2(aq)}$ . Επειδή, ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει αντίδραση με οπές, σε αντίθεση με την χημική διάλυση, προκαλεί ρεύμα. Η ανοδική αντίδραση είναι η ακόλουθη:



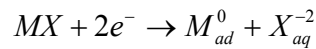
Σε κατάσταση BP και ημιαγωγό n-τύπου το ανοδικό αυτό ρεύμα διάλυσης αυξάνεται όσο θετικότερο γίνεται το δυναμικό, καθώς η εντονότερη κάμψη ζωνών οδηγεί στη συσσώρευση περισσότερων οπών στην επιφάνεια. Παράλληλα, επειδή ο ρυθμός διαλύτωσης του  $M_S^{+2}$  μένει σταθερός (είναι ανεξάρτητος του  $\Delta\Phi_{SC}$ ), ενώ η διάλυση των  $X_S^{-2}$  ευνοείται, η επιφάνεια του ημιαγωγού φορτίζεται θετικά λόγω της περίσσειας των

ιόντων  $M_S^{+2}$ . Σε κατάσταση **FP**, αντιθέτως, επειδή το  $\Delta\Phi_{SC}$  μένει σταθερό, ανοδικότερα δυναμικά αυξάνουν το  $\Delta\Phi_H$ , ευνοώντας την διάλυση των  $M_S^{+2}$  και φορτίζοντας ταυτόχρονα την επιφάνεια του ηλεκτροδίου αρνητικά, λόγω της περίσσειας των  $X_S^{-2}$  (βλ. Σχήμα I – 53).

Η οξειδωτική διάλυση γενικά ευνοείται σε ημιαγωγούς p-τύπου, επειδή αυτοί έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση οπών. Εντούτοις, όμως, υπό φωτισμό συμβαίνει το αντίθετο, καθώς η κάμψη των ζωνών των ημιαγωγών n-τύπου είναι αυτή που ευνοεί την συγκέντρωση των παραγόμενων από το φως οπών στην επιφάνεια.

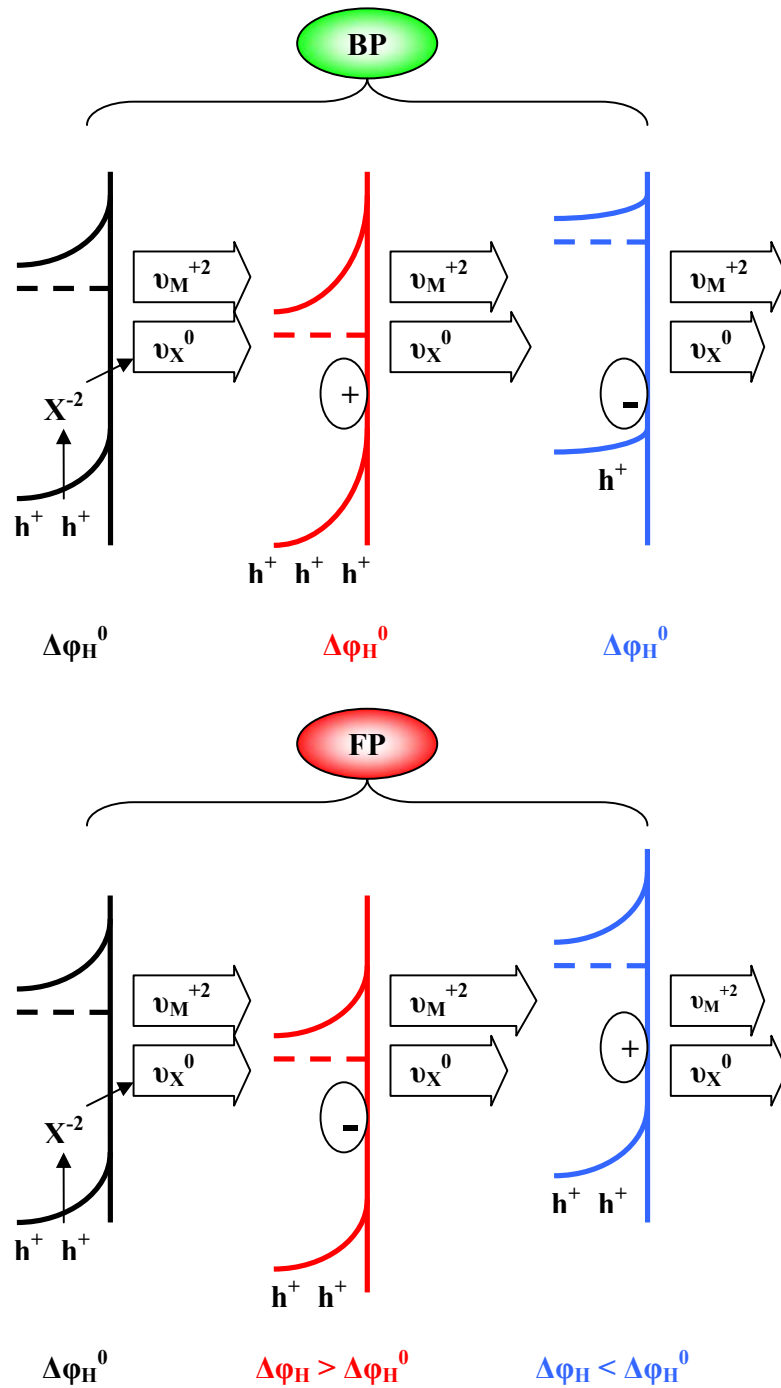
### 3. Αναγωγική διάλυση

Τα ιόντα  $M^{+2}$  και  $X^{-2}$  μεταφέρονται από το εσωτερικό του ημιαγωγού στην επιφάνεια, όπου διαλυτοποιούνται μόνο τα ανιόντα  $X_S^{-2}$ , ενώ τα κατιόντα  $M_S^{+2}$  ανάγονται σε στοιχειακό  $M_S^0$  με πρόσληψη δύο ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας. Σε συνθήκες **BP** καθοδικότερη πόλωση ευνοεί την αναγωγή των κατιόντων και η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά από την περίσσεια  $X_S^{-2}$ . Αντιθέτως, σε συνθήκες **FP** καθοδικότερη πόλωση ευνοεί την διάλυση των ανιόντων  $X_S^{-2}$ , φορτίζοντας την επιφάνεια θετικά (Σχήμα I-54). Η αντίδραση πρόσληψης ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας, που προκαλεί το καθοδικό ρεύμα διάλυσης είναι η ακόλουθη:

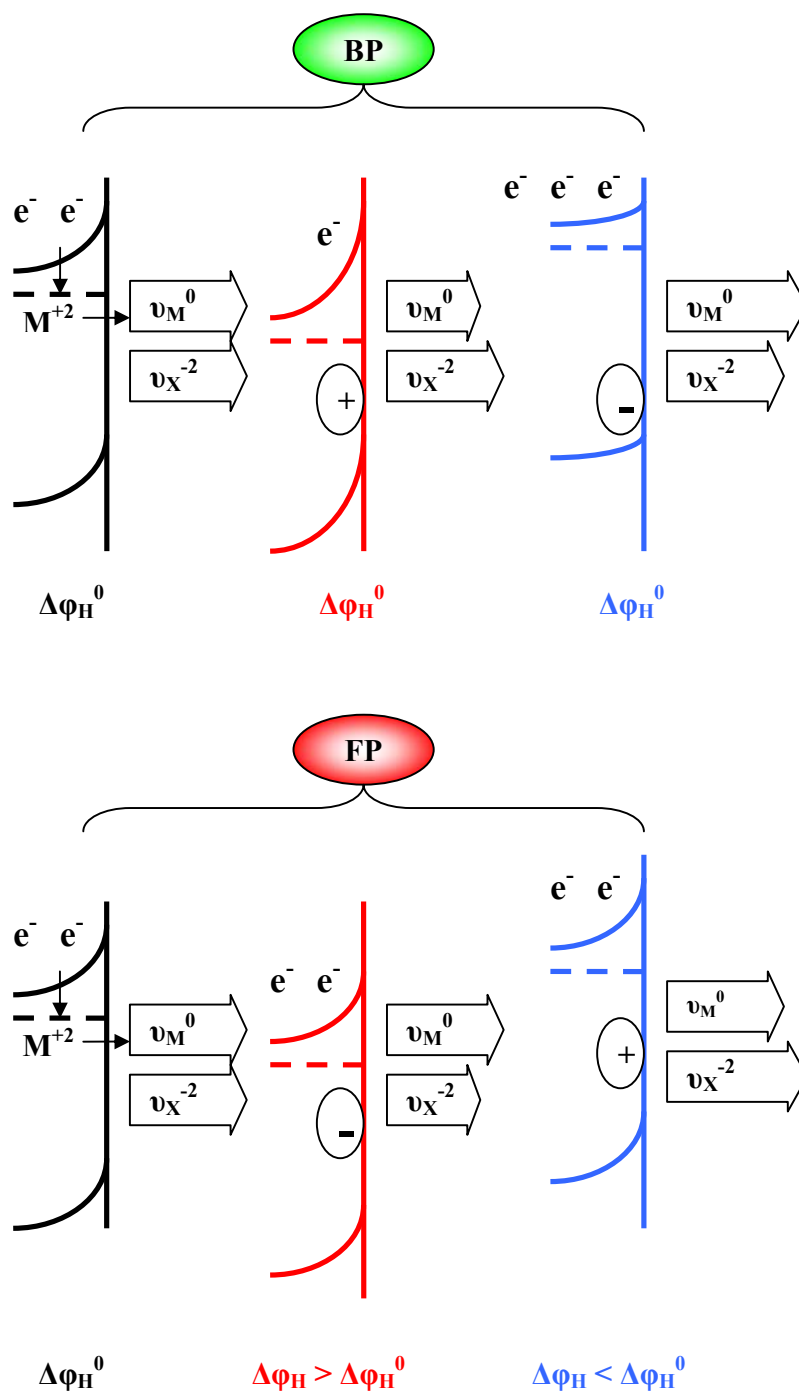


Για ημιαγωγούς n-τύπου η αναγωγική διάλυση ευνοείται στο σκοτάδι, ενώ για p-τύπου ευνοείται υπό φωτισμό.



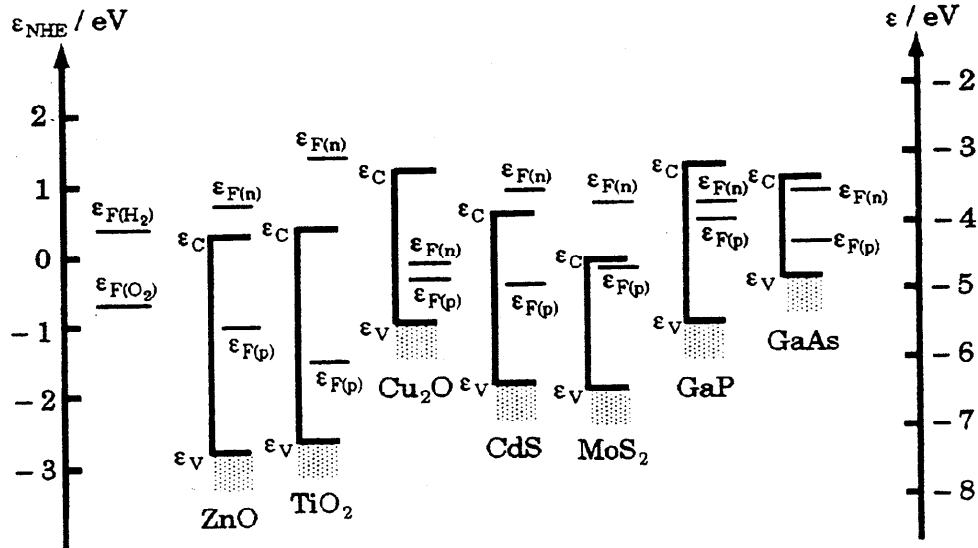


**Σχήμα I-53:** Η οξειδωτική διάβρωση ευνοεί τη διάλυση του  $X^{-2}$  για θετικότερα δυναμικά σε κατάσταση **BP**, αφού ο ρυθμός διάλυσης αυτού εξαρτάται από το πλήθος των οπών της επιφάνειας. Σε **FP** συμβαίνει το αντίθετο, επειδή καθοριστική είναι η χημική διάλυση του  $M^{+2}$ .



**Σχήμα I-54:** Η αναγωγική διάβρωση ευνοεί τη διάλυση του  $M^{+2}$  για αρνητικότερα δυναμικά σε κατάσταση **BP**, αφού ο ρυθμός διάλυσης αυτού εξαρτάται από το πλήθος των ηλεκτρονίων της επιφάνειας. Σε **FP** συμβαίνει το αντίθετο, επειδή καθοριστική είναι η χημική διάλυση του  $X^2$ .

Στο ακόλουθο διάγραμμα απεικονίζονται οι ενέργειες / δυναμικά οξειδωτικής  $E_{F(p)}$  και αναγωγικής  $E_{F(n)}$  διάλυσης κάποιων ημιαγωγίμων ενώσεων και τα όρια των ζωνών  $E_C$  ( $E_{CB}$ ) και  $E_V$  ( $E_{VB}$ ) αυτών [57].



**Σχήμα I-55:** Ενέργειες οξειδωτικής  $E_{F(p)}$  και αναγωγικής  $E_{F(n)}$  διάλυσης ημιαγωγών. Μόνο όταν αυτές βρίσκονται εντός του ενεργειακού διακένου είναι θερμοδυναμικά δυνατή η αντίστοιχη δράση διάβρωσης [31].

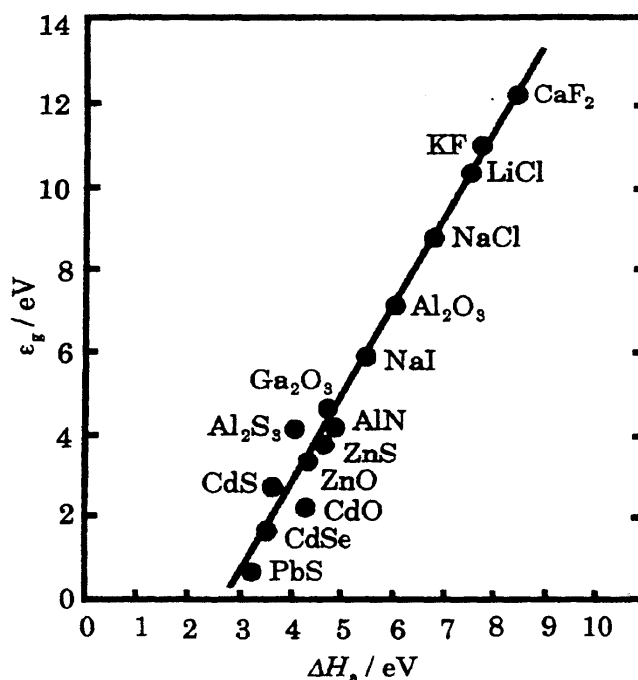
Προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί οξειδωτική διάλυση σε έναν ημιαγωγό είναι η ενέργεια των οπών της στοιβάδας σθένους  $E_V$  να βρίσκεται χαμηλότερα (σε πιο θετικό δυναμικό) από την ενέργεια  $E_{F(p)}$  οξειδωτικής διάλυσης, ώστε να μπορεί να αντιδράσει με την ανηγμένη μορφή, που εδώ δεν είναι παρά ο ίδιος ο ημιαγωγός  $MX$  και μάλιστα το ηλεκτροαρνητικότερο συστατικό  $X^{-2}$ . Αντιθέτως, προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί αναγωγική διάλυση είναι η ενέργεια των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας  $E_C$  να βρίσκεται υψηλότερα από την ενέργεια  $E_{F(n)}$  αναγωγικής διάλυσης, ώστε να μπορεί να γίνει αναγωγή του ημιαγωγού, δηλαδή του  $M^{+2}$ . Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι οι ημιαγωγοί  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $CdS$  και  $MoS_2$  διαβρώνονται μόνο με ανοδική διάλυση, ενώ οι  $Cu_2O$ ,  $GaP$  και  $GaAs$  τόσο με ανοδική, όσο και με αναγωγική διάλυση. Οι αντιδράσεις διάβρωσης είναι οι ακόλουθες, που αναφέρονται στον Πίνακα I-5.

Όπως ισχύει γενικότερα για το δυναμικό ισορροπίας  $V^{eq}$  (ή  $V_{R/O}$ ) μιας ηλεκτροχημικής-οξειδοαναγωγικής δράσης, έτσι και για το δυναμικό ανοδικής διάλυσης  $V_{F(p)}$  ισχύει ότι η ανοδική αντίδραση διάλυσης συμβαίνει ευκολότερα, όσο αρνητικότερα βρίσκεται αυτό. Συνεπώς, ο ανθεκτικότερος στην ανοδική διάλυση ημιαγωγός του Σχήματος I-55 είναι το  $TiO_2$ , ενώ ο πιο ευαίσθητος το  $GaP$ . Αντίστοιχα, όσο θετικότερα βρίσκεται το δυναμικό αναγωγικής διάλυσης  $V_{F(n)}$  ενός ημιαγωγού, τόσο ευκολότερα

διαβρώνεται αυτός με αναγωγική διάλυση. Βάσει αυτού ο ανθεκτικότερος από τους τρεις ημιαγωγούς του Σχήματος I-55, που διαβρώνονται και αναγωγικά είναι το GaAs, ενώ πιο ευαίσθητος το Cu<sub>2</sub>O.

<b>Πίνακας I-5:</b> Επιτρεπτές και μη δράσεις ανοδικής και καθοδικής διάβρωσης ημιαγωγών	
<b>ZnO</b>	
$ZnO + 2Cl_{aq}^- + 2h^+ \rightarrow ZnCl_{2(aq)} + \frac{1}{2}O_2$	επιτρεπτή
$ZnO + 2H_{aq}^+ + 2e^- \rightarrow Zn + H_2O_{aq}$	αδύνατη
<b>TiO<sub>2</sub></b>	
$TiO_2 + 4Cl_{aq}^- + 4h^+ \rightarrow TiCl_{4(aq)} + O_2$	επιτρεπτή
$TiO_2 + 4H_{aq}^+ + 4e^- \rightarrow Ti + 2H_2O_{aq}$	αδύνατη
<b>CdS</b>	
$CdS + 2Cl_{aq}^- + 2h^+ \rightarrow CdCl_{2(aq)} + S$	επιτρεπτή
$CdS + 2H_{aq}^+ + 2e^- \rightarrow Cd + H_2S$	αδύνατη
<b>GaP</b>	
$GaP + 6H_2O + 6h^+ \rightarrow Ga(OH)_3 + H_3PO_{3(aq)} + 6H_{aq}^+$	επιτρεπτή
$GaP + 3H_{aq}^+ + 6e^- \rightarrow Ga + PH_3$	επιτρεπτή

Σύμφωνα με τους Vijn et al [58] βρέθηκε ότι για τις ημιαγωγικές ενώσεις υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ της ενέργειας του ατομικού δεσμού  $\Delta H_a$  και του ενεργειακού διακένου  $E_g$ . Πιο συγκεκριμένα, ενώσεις με μεγαλύτερα ενεργειακά διακένα έχουν ισχυρότερους ατομικούς δεσμούς στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και επομένως μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάλυση. Η γραμμική αυτή σχέση απεικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα I-56 και δικαιολογεί πχ. την μεγαλύτερη ανθεκτικότητα του ZnO στην ανοδική διάλυση από το CdS.



**Σχήμα I-56:** Ενέργειες ατομικών δεσμών συναρτήσει του ενεργειακού διακένου. Ενώσεις με μεγαλύτερα διάκενα έχουν ισχυρότερους δεσμούς και μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση [58].

#### B) Στοιχειακοί ημιαγωγοί – ομοιοπολικός χαρακτήρας

Η διάβρωση των στοιχειακών ημιαγωγών μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με οξειδωτική διάλυση. Οι δύο πιθανοί μηχανισμοί που είναι δυνατόν να ακολουθηθούν είναι αυτός του ιοντισμού με απόσπαση δύο ηλεκτρονίων από το άτομο  $S_s$  της επιφάνειας προς την ζώνη αγωγιμότητας και εκείνος του ιοντισμού με πρόσληψη δύο οπών από τη ζώνη σθένους. Τα παραγόμενα κατιόντα  $S_s^{+2}$  στη συνέχεια διαλυτώνονται και μεταφέρονται στο διάλυμα.

Από τους δύο μηχανισμούς διάβρωσης των στοιχειακών ημιαγωγών έχει βρεθεί ότι με εξαίρεση το Ge, στο οποίο πραγματοποιούνται και οι δύο μηχανισμοί παράλληλα, όλοι οι υπόλοιποι ημιαγωγοί ακολουθούν αυτόν της πρόσληψης οπών από την ζώνη σθένους. Το γεγονός αυτό εξηγείται με βάση το δεδομένο ότι η πρόσληψη των οπών ή ηλεκτρονίων πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο οδηγεί στο σχηματισμό μιας κατιοντικής ρίζας  $S^{*+}$  με πρόσληψη μιας οπής (ή αφαίρεσης ενός ηλεκτρονίου) και το δεύτερο στην οξείδωση αυτής της ρίζας στο κατιόν  $S_s^{+2}$  με πρόσληψη δεύτερης οπής (αφαίρεση δεύτερου ηλεκτρονίου). Επειδή, σχεδόν πάντοτε η ενέργεια της ενδιάμεσης κατιοντικής ρίζας  $S^{*+}$  βρίσκεται πλησιέστερα στην ζώνη σθένους, παρά στη ζώνη αγωγιμότητας, ευνοείται ο μηχανισμός της οξείδωσης με οπές. Ο μηχανισμός αυτός γίνεται ακόμη περισσότερο προτιμητέος όσο μεγαλύτερο είναι το ενεργειακό διάκενο, με

αποτέλεσμα μόνο ο ημιαγωγός με το μικρότερο ενεργειακό διάκενο, δηλαδή το Ge (0.67 eV), να μπορεί να οξειδωθεί δίνοντας ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας.

Το προϊόν  $S_s^{+2}$  της οξειδωτικής διάλυσης συχνά ενώνεται με ανιόντα της στοιβάδας *Helmholtz*, δίνοντας ροφημένα δευτερογενή προϊόντα διάβρωσης (πχ.  $SOH_{ad}^+$  λόγω αντίδρασης με ιόντα  $OH^-$ ). Επίσης, η οξειδωτική διάλυση είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με οπές που δεν βρίσκονται στην ζώνη σθένους, αλλά σε επιφανειακές στάθμες.

## I-4:

# Φωτοευαισθητοποίηση

4.1	Ορισμός και τρόποι φωτοευαισθητοποίησης.....	93
4.2	Συμβατικά και φωτοευαισθητοποιημένα αναγεννητικά φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία.....	95
4.3	Φωτοευαισθητοποίηση $\text{TiO}_2$ με κβαντικές τελείες CdSe.....	97
4.4	Ανοδιωμένη τιτανία – άλλες εφαρμογές (Ανιχνευτής αέριου υδρογόνου $\text{H}_2$ ).....	99

### 4.1 Ορισμός και τρόποι φωτοευαισθητοποίησης

Στην προσπάθεια των ερευνητών να αντιμετωπίσουν το ακανθώδες πρόβλημα του φαινομένου της φωτοδιάβρωσης των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων, χρησιμοποιήθηκαν υλικά ευρέως ενεργειακού διακένου ( $> 3 \text{ eV}$ ), όπως το  $\text{TiO}_2$ , τα οποία έχουν υψηλότερη ισχύ δεσμών και είναι ανθεκτικότερα από αυτά μικρού διακένου (βλ. Κεφ. I-3.9, Σχήμα I-56). Λόγω του ευρέως διακένου τα υλικά αυτά έπρεπε να ευαισθητοποιηθούν οπτικά για να αποκτήσουν την ιδιότητα της φωτοαπορρόφησης φωτονίων του ορατού φωτός.

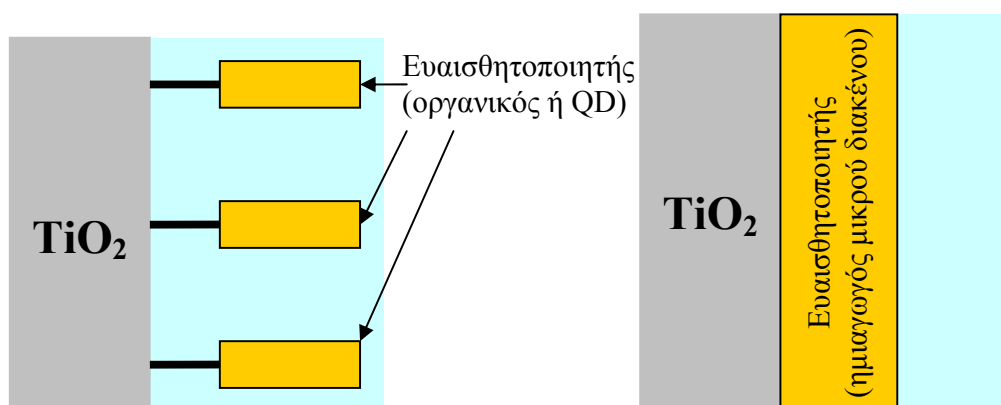
Αναλυτικότερα, ο όρος της φωτοευαισθητοποίησης ενός ημιαγωγικού ηλεκτροδίου, που χρησιμοποιείται ως ενεργό ηλεκτρόδιο εντός ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου (PEC), αφορά στην επιφανειακή τροποποίηση αυτού με σκοπό την επέκταση του ορίου του φάσματος απορρόφησης του σε χαμηλότερες ενέργειες φωτονίων. Η διεύρυνση αυτή του φάσματος απορρόφησης οδηγεί πρακτικά σε αύξηση του φωτορεύματος και της απόδοσης μετατροπής του PEC. Ωστόσο, επειδή ο όρος εισήχθη αρχικά από τον Grätzel [10] για να χαρακτηρίσει τα, ευαισθητοποιημένα με οργανικούς φωτοευαισθητοποιητές, PEC (πορώδους, νανοκρυσταλλικού  $\text{TiO}_2$  / DSSCs), χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα σχεδόν αποκλειστικά στην περιγραφή κελιών τύπου *Grätzel* (*Grätzel cell*). Η μορφή των κελιών αυτών τα τελευταία χρόνια έχει αλλάξει με την αντικατάσταση των οργανικών ευαισθητοποιητών από κβαντικές τελείες (*Quantum Dots* / QDs) ημιαγωγών μικρού ενεργειακού διακένου, όπως το CdSe [20, 59] και την παράλληλη αντικατάσταση του πορώδους, νανοκρυσταλλικού  $\text{TiO}_2$  με στρώμα νανοσωλήνων  $\text{TiO}_2$ , λόγω της ταχύτερης και αποδοτικότερης μεταφοράς φορτίου διαμέσου αυτού (μεγαλύτεροι χρόνοι ζωής φορέων [60, 61]). Η χρήση των νανοσωλήνων, ωστόσο, δεν είναι διαδεδομένη καθότι τα στρώματα αυτά ακόμη έχουν πολύ μικρότερα πάχη από τα αντίστοιχα

νανοκρυσταλλικού, πορώδους  $\text{TiO}_2$  (πάχος  $\sim 6\mu\text{m}$ ) και συνεπώς μικρότερη επιφάνεια και οπτική απορρόφηση.

Μία λίγο διαφορετική και πιο ελεύθερη προσέγγιση στον όρο της φωτοευαισθητοποίησης δόθηκε από ερευνητές οι οποίοι επικάλυψαν ολόκληρη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου  $\text{TiO}_2$  με ένα επίστρωμα ημιαγωγού μικρότερου ενεργειακού διακένου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η αναφορά των Vogel και Sant στον όρο φωτοευαισθητοποίηση για τον χαρακτηρισμό ηλεκτροδίων λεπτών επιστρωμάτων  $\text{CdS}$  επί παραχθέντων με ανοδίωση νανοσωλήνων  $\text{TiO}_2$  [62, 63]. Συγκρίνοντας την συμπεριφορά των επικαλυμμένων με  $\text{CdS}$  ηλεκτροδίων  $\text{TiO}_2$  με ηλεκτρόδια μη επικαλυμμένων υποστρωμάτων νανοσωλήνων  $\text{TiO}_2$ , εντός PEC σε επαφή με υδατικό διάλυμα  $1\text{M Na}_2\text{S}$  και φωτισμό  $1\text{SUN}$  ( $100\text{ mW/cm}^2$ ), οι παραπάνω ερευνητές διαπίστωσαν ότι η επικάλυψη του  $\text{CdS}$  οδηγεί σε αύξηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος προς αρνητικότερες τιμές κατά  $-0.6\text{V}$  και αύξηση του ρεύματος βραχυκύκλωσης από  $0.16$  σε  $0.55\text{ mA/cm}^2$ . Στην συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε ο όρος της φωτοευαισθητοποίησης. Αντίστοιχα, άλλοι ερευνητές διαπίστωσαν την φωτοευαισθητοποίηση πορώδους στρώματος  $\text{TiO}_2$ , παρασκευασμένου με τεχνική sol-gel (απόθεση επί αγωγίμου υάλου με *screen printing* και *spray painting*), όταν επικαλυφθεί πλήρως από λεπτό στρώμα  $\text{CdSe}$  με χημική απόθεση από διάλυμα σεληνοθειωδών ιόντων (*selenosulfate*) [64, 65]. Σύμφωνα με τους Kamat et al [66], τα προκύπτοντα δείγματα  $\text{CdSe/TiO}_2$  σε συνδυασμό με ηλεκτρολύτη πολυθειοανιόντων εντός PEC, έχουν  $V_{OC} = -0.3\text{V vs. Pt}$  και  $I_{SC} = 0.55\text{ mA/cm}^2$  υπό φωτισμό  $100\text{ mW/cm}^2$  (απόδοση  $\sim 2\%$ ), ενώ οι τιμές αυτές γίνονται πολλαπλάσιες (απόδοση  $\sim 12\%$ ) όταν κατά την παρασκευή του  $\text{CdSe}$  χρησιμοποιηθεί πυριτιοβολφραμικό οξύ  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  (STA: *Silicotungstic acid*).

Στο Σχήμα I-57 απεικονίζονται σχηματικά οι δύο παραπάνω τρόποι ευαισθητοποίησης. Η ουσιαστική διαφορά μεταξύ τους είναι ότι στην πρώτη περίπτωση το διάλυμα έρχεται σε επαφή με το  $\text{TiO}_2$ , ισορροπώντας με τη στάθμη *Fermi* αυτού, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η ισορροπία αποκαθίσταται με τη στάθμη *Fermi* του ευαισθητοποιητή-επιστρώματος, ο οποίος δεν αφήνει το διάλυμα να προσεγγίσει το  $\text{TiO}_2$ .



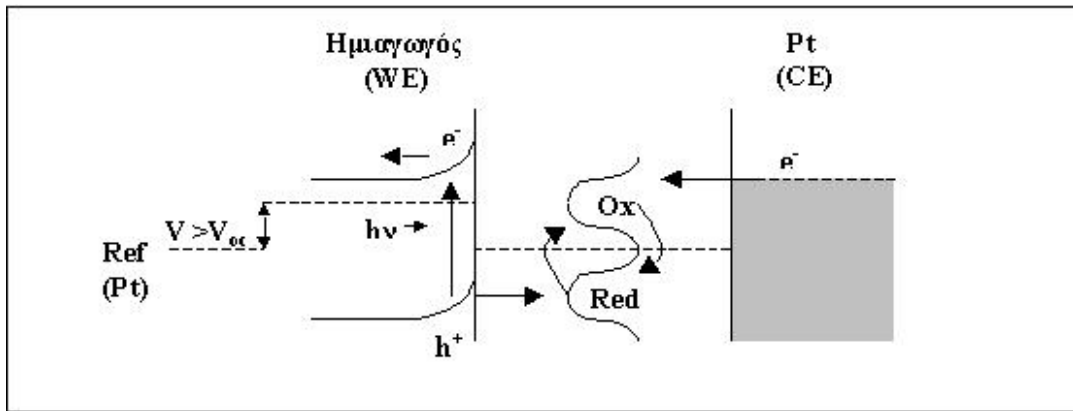


**Σχήμα I-57:** Αριστερά: Φωτοευαισθητοποίηση ηλεκτροδίου  $\text{TiO}_2$  με οργανικό φωτοευαισθητοποιητή ή κβαντικές τελείες (QDs). Το διάλυμα σε αυτή την περίπτωση ισορροπεί με την  $E_F$  του  $\text{TiO}_2$ . Δεξιά: Φωτοευαισθητοποίηση ηλεκτροδίου  $\text{TiO}_2$  με πλήρως επικαλυπτικό στρώμα ανόργανου φωτοευαισθητοποιητή (ημιαγωγός μικρού διακένου). Το διάλυμα σε αυτή την περίπτωση ισορροπεί με την  $E_F$  του ευαισθητοποιητή.

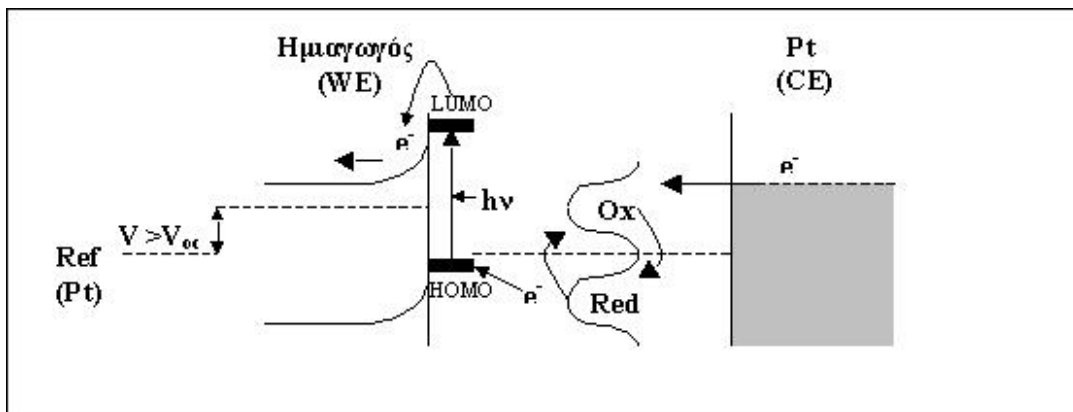
#### 4.2 Συμβατικά και φωτοευαισθητοποιημένα αναγεννητικά φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία

Στα συνηθισμένα φωτοευαισθητοποιημένα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία τύπου DSSC, σε αντίθεση με τα συνηθισμένα αναγεννητικά PEC, η επιλογή θετικότερου  $E_{R/O}$  οδηγεί μεν σε αύξηση της κάμψης ζωνών, ελαττώνει δε την ενεργειακή απόσταση  $E_{R/O} - E_{HOMO}$  που αποτελεί την κινητήρια δύναμη για την οξείδωση του Red. Έτσι, πρέπει να επιλέγονται ενδιάμεσες τιμές  $E_{R/O}$ . Επίσης, επειδή ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου γίνεται μόνο με εισαγωγή ηλεκτρονίου από τη μορφή LUMO στη ζώνη αγωγιμότητας, τα στοιχεία αυτού του τύπου δεν μπορούν να λειτουργήσουν με ημιαγωγό p-τύπου. Η κινητήρια δύναμη για την εισαγωγή του ηλεκτρονίου από την μορφή LUMO στη ζώνη αγωγιμότητας είναι η διαφορά ενέργειας  $E_{LUMO} - E_{CB}$ . Αξίζει να σημειωθεί, ότι κατά τους Han et al [67] η χρήση πιο έντονα πολικών διαλυτών σε DSSC διαλύματος ιωδίου  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  οδηγεί σε πιο αρνητική φόρτιση της επιφάνειας του ημιαγωγού, λόγω του συγκεντρωμένου φορτίου  $\delta^-$  των δίπολων μορίων διαλύτη (προσκολλώνται δίπλα στις ομάδες οξέος κατά Lewis της επιφάνειας, οι οποίες έχουν θετικό φορτίο) και επομένως μετατόπιση των ορίων των ζωνών σε αρνητικότερα δυναμικά (αρνητικότερο  $V_{FB}$ ), ώστε να ελαττώνεται η διαφορά ενέργειας  $E_{LUMO} - E_{CB}$ . Επειδή η στάθμη Fermi παραμένει η ίδια για το ζεύγος  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  η αύξηση πολικότητας του διαλύτη αυξάνει την κάμψη ζωνών, δηλαδή το  $V_{OC}$ , αλλά ελαττώνει το  $I_{SC}$ , αφού μικραίνει το  $E_{LUMO} - E_{CB}$ .

Αναγεννητικό φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο



Ευαισθητοποιημένο αναγεννητικό φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο



**Σχήμα I-58:** Ενεργειακό διάγραμμα ζωνών και βασική αρχή λειτουργίας απλών αναγεννητικών φωτοηλεκτροχημικών κελίων (πάνω) και φωτοεναισθητοποιημένων αναγεννητικών φωτοηλεκτροχημικών κελίων (κάτω).

#### 4.3 Φωτοευαισθητοποίηση TiO<sub>2</sub> με κβαντικές τελείες CdSe

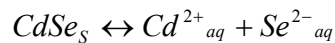
Γενικά η χρήση ημιαγώγιμων νανοκρυστάλλων (κβαντικές τελείες) για την ευαισθητοποίηση επιφανειών TiO<sub>2</sub> περιλαμβάνει τα ακόλουθα τρία στάδια:

- Κρυστάλλωση και σταθεροποίηση των νανοκρυστάλλων σε ελεγχόμενο μέγεθος εντός κατάλληλου διαλύματος παρασκευής.
- Μεταφορά των νανοκρυστάλλων από το διάλυμα παρασκευής σε κατάλληλο διαλύτη και καθαρισμός με καταβύθιση (προσθήκη μη διαλύτη, φυγοκέντριση), διήθηση και επαναδιάλυση.
- Απόθεση των νανοκρυστάλλων πάνω στην προς ευαισθητοποίηση επιφάνεια.

Ακολούθως, αναλύεται η περίπτωση νανοκρυστάλλων CdSe.

Η παρασκευή νανοκρυστάλλων CdSe μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

1. Κρυστάλλωση σε υπέρκορο διάλυμα αντιδρώντων Cd<sup>2+</sup> και Se<sup>2-</sup>. Στην περίπτωση αυτή αποκαθίσταται η ακόλουθη ισορροπία μεταξύ των αντιδρώντων του διαλύματος και της σχηματιζόμενης κρυσταλλικής φάσης:



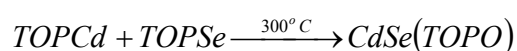
Όταν η συγκέντρωση των διαλυμένων αντιδρώντων (συνήθως υπερχλωρικό κάδμιο Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O και σεληνοθειώδες νάτριο Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> ή NaHSe) είναι επαρκώς υψηλή (υπέρκορο διάλυμα), η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση σχηματισμού των κρυστάλλων. Η κρυσταλλική ανάπτυξη που επιτυγχάνεται με αυτόν τον τρόπο γίνεται ελεγχόμενη με την παρουσία κατάλληλου σταθεροποιητή στο διάλυμα. Ο σταθεροποιητής μπορεί να είναι μια επιφανειακά ενεργή ουσία (στη συνηθέστερη περίπτωση μια θειόλη) ή ένα πολυμερές και ο ρόλος του είναι να ρυθμίσει τον ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης των νανοκρυστάλλων και ταυτόχρονα να μην επιτρέψει την συσσωμάτωση αυτών (*Ostwald ripening*) όταν εξαντληθούν οι ποσότητες των αντιδρώντων. Έτσι τελικά λαμβάνονται σταθεροποιημένοι νανοκρυστάλλοι, δηλαδή νανοκρυστάλλοι CdSe, οι οποίοι περιβάλλονται από αγκιστρωμένα στην επιφάνειά τους μόρια σταθεροποιητή (οι ομάδες θειόλης –SH σχηματίζουν χημικό δεσμό με το CdSe).

2. Κρυστάλλωση εντός αντίστροφων μικκυλίων. Τα αντίστροφα μικκύλια δεν είναι παρά γαλακτώματα σταγονιδίων νερού εντός ελαίων, τα οποία σχηματίζονται με γαλακτωματοποιητές όπως το AOT (Aerosol OT, sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate). Όταν τα σταγονίδια αυτά συγκρούονται, ενώνονται στιγμιαία

και επαναδιαχωρίζονται. Συνεπώς, όταν χρησιμοποιηθούν σταγονίδια διαλυμάτων αντιδρώντων, όταν αυτά συγκρούονται, ενεργοποιούν την κρυστάλλωση του CdSe εντός της υδατικής φάσης και τελικά οδηγούν στον σχηματισμό νανοκρυστάλλων σταθεροποιημένων από τα μόρια του AOT.

3. Κρυστάλλωση εντός πορώδους ανόργανης μήτρας. Στην περίπτωση αυτή οι νανοκρυστάλλοι αναπτύσσονται εντός των κοιλοτήτων πορωδών ανόργανων υλικών, όπως οι ζεόλιθοι, κατάλληλοι ύαλοι, μοριακά κόσκινα και στρωματικά στερεά (*layered solids*), με αποτέλεσμα να αποχτούν τις διαστάσεις που καθορίζει η μήτρα.

4. Παρασκευή με την μέθοδο “*Hot Injection*”. Η μέθοδος αυτή, που δημοσιεύτηκε το 1993 από τους Murray et al. [68] αφορά την προσθήκη της οργανομεταλλικής ένωσης TOPCd σε διάλυμα Se σε διαλύτη μίγμα TOP και TOPO (tri-n-octylphosphine και tri-n-octylphosphine oxide αντίστοιχα) και θέρμανση άνω των 280 °C. Η ακολούθως παρατιθέμενη αντίδραση οδηγεί στον σχηματισμό σταθεροποιημένων από το TOPO νανοκρυστάλλων CdSe υψηλής κρυσταλλικότητας και μικρής διασποράς μεγέθους.



5. “*Hot Injection*” με ένα αντιδρών που περιέχει Cd και Se και αποικοδομείται με θέρμανση εντός πολικού διαλύτη (πχ. θέρμανση διαλύματος alkydiseleno- ή alkyldithiocarbamate- συμπλόκων του Cd σε TOPO στους 200°C). Με τον τρόπο αυτό παρασκευάζονται και πάλι, σταθεροποιημένοι με TOPO, νανοκρυστάλλοι υψηλής ποιότητας.

Η απόθεση των κβαντικών κουκίδων CdSe επί υποστρώματος μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

1. Με “*Spin coating*”. Σταγονίδιο διαλύματος των σταθεροποιημένων κρυστάλλων σε τολουένιο επικάθεται σε κυκλική επιφάνεια υποστρώματος και υποβάλλεται σε περιστροφή. Με αυτόν τον τρόπο ο διαλύτης εξατμίζεται, αφήνοντας ένα ομοιογενές επίστρωμα νανοκρυστάλλων πάνω στην επιφάνεια.

2. Με “*Drop Casting*”, δηλαδή απλή απόχυση διαλύματος σταθεροποιημένων νανοκρυστάλλων επί υποστρώματος και εξάτμισης του διαλύτη σε θερμοκρασία δωματίου.

3. Με εμβάπτιση επιφάνειας που είναι τοπικά υδρόφιλη ή υδρόφοβη σε διάλυμα σταθεροποιημένων νανοκρυστάλλων. Εάν ο σταθεροποιητής των νανοκρυστάλλων CdSe είναι υδρόφοβος, όπως το TOPO, καλύπτονται μόνο οι υδρόφοβες περιοχές της

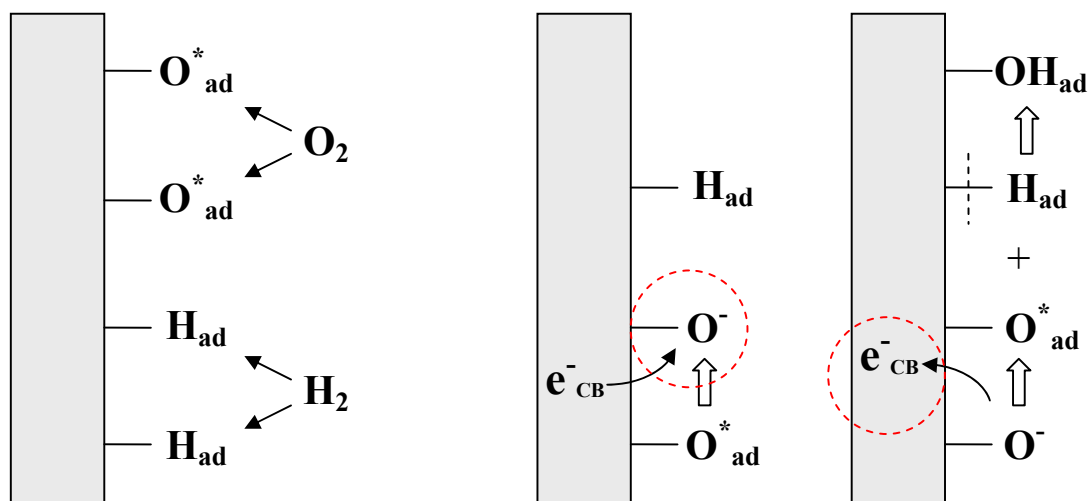
επιφάνειας, ενώ εάν είναι υδρόφιλος, όπως σταθεροποιητές με καρβοξυλικές ομάδες (HS-R-COOH) καλύπτονται μόνο οι υδρόφιλες περιοχές.

4. Απόθεση με ηλεκτροφόρηση. Διάλυμα σταθεροποιημένων νανοκρυστάλλων τοποθετείται σε ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς, με αποτέλεσμα την απόθεση των κρυστάλλων σε ένα από αυτά λόγω του στατικού τους φορτίου. Με αυτή τη μέθοδο παράγονται ομοιόμορφα στρώματα νανοκρυστάλλων μεγάλου πάχους.

5. Σύνδεση των σταθεροποιημένων νανοκρυστάλλων με το υπόστρωμα με χημικό δεσμό. Σε αντίθεση με τις παραπάνω περιπτώσεις, όπου οι κβαντικές κουκκίδες συνδέονται με το υπόστρωμα με ασθενείς δυνάμεις *Van der Waals*, για ορισμένα υποστρώματα υπάρχει η δυνατότητα σταθερής χημικής σύνδεσης υποστρώματος/νανοκρυστάλλου, μέσω χαρακτηριστικών ομάδων στο μόριο του σταθεροποιητή. Κάποιες από αυτές τις περιπτώσεις είναι: Η σύνδεση CdSe σε υπόστρωμα Au μέσω των ομάδων -SH του 1,6-διθειολοξανίου (1,6-hexanedithiol), σε επιφάνειες οξειδίων όπως τα TiO<sub>2</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μέσω του μερκαπτοπροπιονικού οξέος (HS-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH) και σε επιφάνεια αγωγίμου γυαλιού μέσω του MPTMS (3-mercaptopropyltrimethoxysilane).

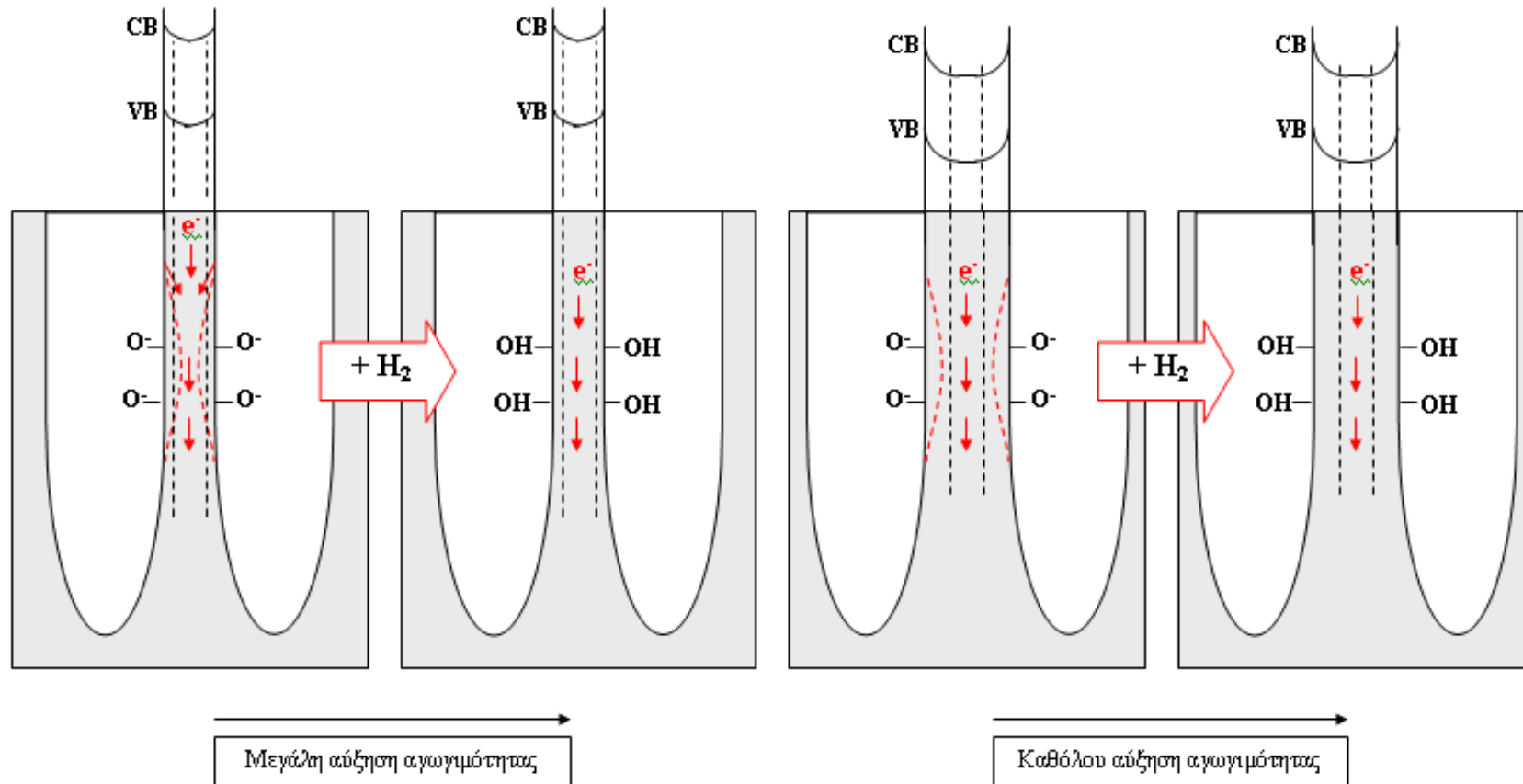
#### 4.4 Ανοδιωμένη τιτανία – άλλες εφαρμογές (Ανιχνευτής αερίου υδρογόνου H<sub>2</sub>)

Η χημороφήση μορίων O<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> στην επιφάνεια των τοιχωμάτων των νανοσωλήνων τιτανίας έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία επιφανειακών ομάδων ατομικού υδρογόνου H<sub>ad</sub> και ελευθέρων ριζών οξυγόνου O<sup>\*</sup><sub>ad</sub>. Όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα I-59, με πρόσληψη ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου της ζώνης αγωγιμότητας του TiO<sub>2</sub>, οι ρίζες οξυγόνου γίνονται ανιοντικές επιφανειακές ομάδες O<sup>-</sup>, ενώ με αντίδραση με γειτονικό H<sub>ad</sub> δίνουν ομάδες υδροξυλίου OH<sub>ad</sub>. Όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση του αερίου περιβάλλοντος σε H<sub>2</sub>, τόσο περισσότερες οι ροφημένες ομάδες υδρογόνου και επομένως τόσο μεγαλύτερη η αναλογία των ομάδων OH<sub>ad</sub> έναντι των O<sup>-</sup>. Οι ομάδες O<sup>-</sup> έχουν περιοριστική δράση για τη διέλευση των ελευθέρων ηλεκτρονίων μέσω των τοιχωμάτων των νανοσωλήνων (απωθούν τα ηλεκτρόνια / *screening*) και ως εκ τούτου η μείωση της επιφανειακής τους συγκέντρωσης οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Συνεπώς, είναι δυνατόν να ανιχνευθεί η παρουσία του επικίνδυνου αερίου υδρογόνου, μέσω της απότομης αύξησης της αγωγιμότητας που μετράται κατά μήκος των νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub>. Σημειώνεται ότι, όπως φαίνεται στο Σχήμα I-60, μόνο νανοσωλήνες πολύ λεπτών τοιχωμάτων είναι κατάλληλοι για αυτή την εφαρμογή [69].



**Σχήμα I-59:** Ρόφηση αερίων H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> στην επιφάνεια νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub>. Σχηματισμός επιφανειακών ομάδων O<sup>-</sup> και OH.

Η ισορροπία  $O_{ad}^{\bullet} + e_{CB}^{-} \leftrightarrow O_{ad}^{-}$  μετατοπίζεται αριστερά με ρόφηση υδρογόνου λόγω της δράσης  $O_{ad}^{\bullet} + H_{ad} \rightarrow OH_{ad}$ . Συνεπώς, η επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> έχει λιγότερες ομάδες O<sup>-</sup> αρνητικού φορτίου, που παρεμποδίζουν τη ροή των ηλεκτρονίων (βλ. Σχήμα I-60).



**Σχήμα I-60:** Αρχή λειτουργίας αισθητήρα υδρογόνου. Ρόφηση  $\text{H}_2$  και αύξηση αγωγιμότητας νανοσωλήνων  $\text{TiO}_2$ , εφόσον έχουν επαρκώς λεπτά τοιχώματα. Η εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου των ομάδων  $\text{O}^-$ , καθώς μετατρέπονται σε  $\text{OH}$ , επιτρέπει την ανεμπόδιστη κυκλοφορία των ηλεκτρονίων μέσω των τοιχωμάτων των νανοσωλήνων και επομένως επιφέρει την απότομη αύξηση της μετρούμενης ηλεκτρικής αγωγιμότητας.





## **I-5:**

# **Μέθοδος Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS) σε ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια**

5.1 Γενικά.....	103
5.2 Διαγράμματα $1/C^2$ ως προς $V$ – Ιδανική περίπτωση Mott–Schottky και διαφοροποίηση λόγω επιφανειακών σταθμών.....	104
5.3 Επίδραση του φωτισμού στο διάγραμμα Mott – Schottky.....	113
5.4 Παράλληλη μετατόπιση του διαγράμματος Mott – Schottky χωρίς φωτισμό.....	116
5.5 Διάγραμμα Mott – Schottky διπλού ημιαγώγιμου στρώματος.....	116
5.6 Επίδραση μη αμελητέας $C_H$ .....	117
5.7 Επίδραση πρόσθετης χωρητικότητας $C_d$ λόγω επικαλυπτικού στρώματος .....	118
5.8 Επίδραση πρόσθετης χωρητικότητας $C_d$ λόγω μη πλήρους επικάλυψης της επιφάνειας.....	118
5.9 Διαγράμματα Mott-Schottky και εξάρτηση από την επιβαλλόμενη συχνότητα.....	119
5.10 Καμπύλωση στα διαγράμματα Mott-Schottky.....	122

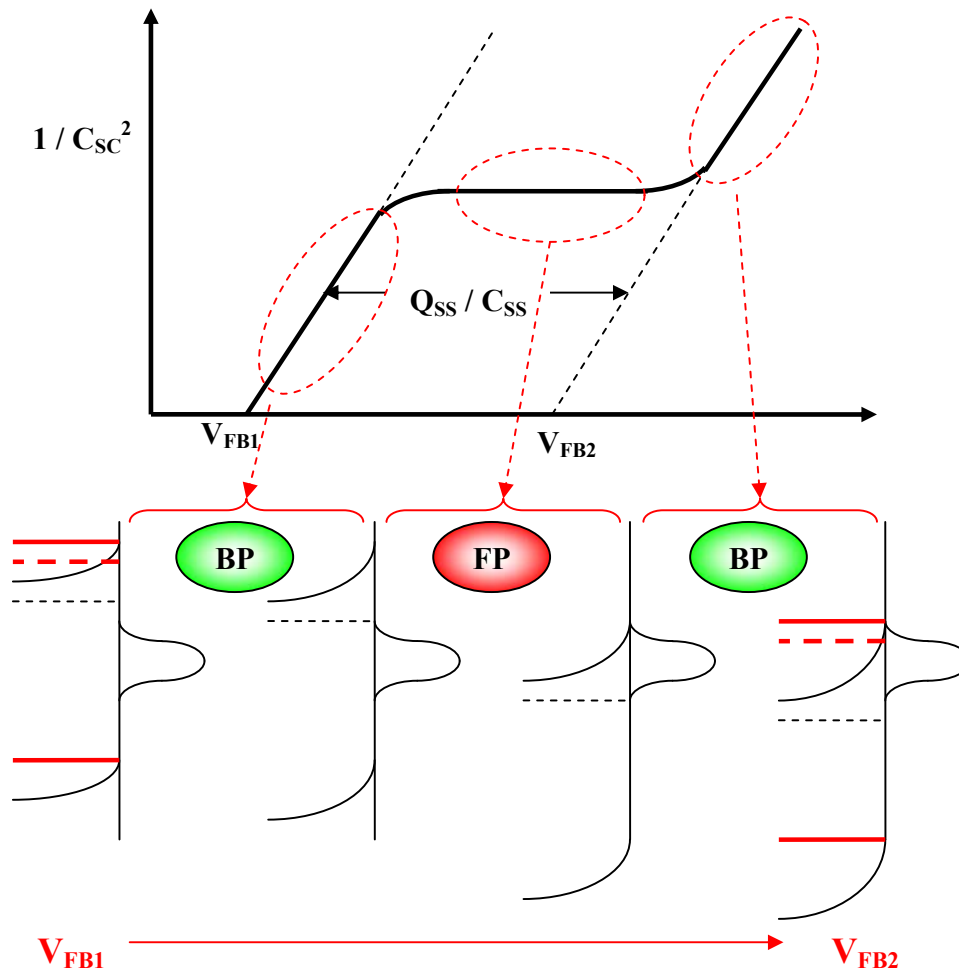
### **5.1 Γενικά**

Η μέθοδος EIS χρησιμοποιείται ευρέως για τον υπολογισμό ηλεκτρικών χαρακτηριστικών ημιαγώγιμων υλικών, όπως το δυναμικό επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  και η συγκέντρωση των φορέων δότη ή δέκτη  $N_D$  ή  $N_A$ . Ωστόσο, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των πολυκρυσταλλικών ηλεκτροδίων  $TiO_2/CdSe$ , τα αποτελέσματα εφαρμογής της μεθόδου, όπως αποτυπώνονται στο Κεφ. II-7 του Πειραματικού Μέρους Β, παρουσίασαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και η προσπάθεια ερμηνείας τους προϋποθέτει τη θεωρητική ανάλυση της παρούσας ενότητας.

## 5.2 Διαγράμματα $1/C^2$ ως προς $V$ – Ιδανική περίπτωση Mott – Schottky και διαφοροποίηση λόγω επιφανειακών σταθμών

Όταν η στοιβάδα φορτίου χώρου του ημιαγωγού έχει τη μορφή ζώνης απογύμνωσης ή βαθειάς απογύμνωσης και το επαγόμενο από την επιβολή πόλωσης επιπλέον φορτίο συγκεντρώνεται εντός αυτής, τότε η μεταβολή της χωρητικότητας  $C_{SC}$  με το δυναμικό γίνεται με τρόπο, ώστε η μεταβολή του  $1/C_{SC}^2$  να είναι γραμμική, σύμφωνα με τη σχέση *Mott-Schottky* (I-17, Κεφ. I-2.7). Το σημείο τομής της ευθείας *Mott-Schottky* με τον άξονα των δυναμικών είναι το δυναμικό επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$ . Αντιθέτως, όταν το επιπλέον φορτίο συγκεντρώνεται σε επιφανειακές στάθμες (*Fermi level pinning FP*), η κατάσταση του ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου είναι ίδια με αυτήν ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου, αφού όλο το επιπλέον φορτίο συγκεντρώνεται στην επιφάνεια. Η συγκέντρωση φορτίου αντιστοιχεί στην φόρτιση ενός πυκνωτή χωρητικότητας  $C_{SS}$  η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη της  $C_{SC}$ , λόγω της πολύ μικρότερης απόστασης μεταξύ των οπλισμών. Σε κατάσταση **FP** η  $C_{SC}$  παραμένει σταθερή με μεταβολή της τάσης, λόγω σταθερής κάμψης ζωνών, ενώ η  $C_{SS}$  μεταβάλλεται κατά τρόπο που εξαρτάται από την κατανομή της πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων στις διάφορες ενέργειες. Η  $C_{SS}$  έχει μηδενική τιμή, όσο η *Fermi* βρίσκεται εκτός της περιοχής των επιφανειακών σταθμών, ενώ η  $C_{SC}$  μεταβάλλεται και πάλι γραμμικά με το δυναμικό (*Band level pinning BP*), αλλά με μετατοπισμένα όρια ζωνών (βλ. Σχήμα I-61 και Σχήμα I-26, Κεφ. I-2.5). Καθώς μετατοπίζονται τα όρια των ζωνών όταν το ηλεκτρόδιο βρίσκεται σε κατάσταση **FP**, προφανώς μετατοπίζεται μαζί τους και το δυναμικό επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$ . Σε δυναμικά αρνητικότερα της ανώτερης επιφανειακής στάθμης το δυναμικό επίπεδης ζώνης έχει μια τιμή  $V_{FB1}$ , σε δυναμικά εντός των ορίων των επιφανειακών σταθμών μετατοπίζεται προς θετικότερες τιμές, ενώ σε δυναμικά θετικότερα της κατώτερης στάθμης επιφανειακών σταθμών αποχτά σταθερή τιμή  $V_{FB2} > V_{FB1}$  (Σχήμα I-61). Η μεταβολή του δυναμικού επίπεδης ζώνης εξαρτάται από τον όγκο του φορτίου που συσσωρεύεται στις επιφανειακές στάθμες και ισούται με  $Q_{SS} / C_{SS}$ .

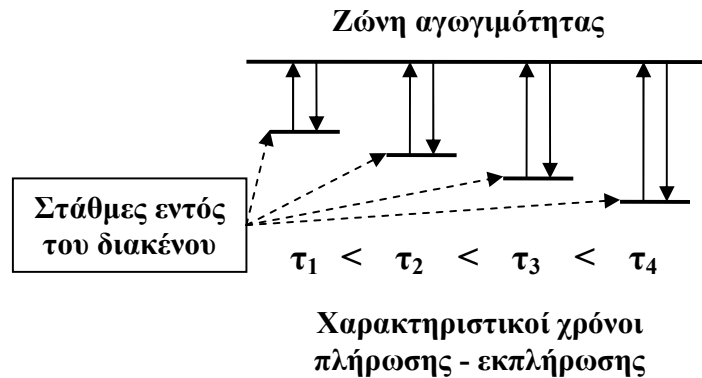
Η μορφή του διαγράμματος *Mott-Schottky* που εικονίζεται στο Σχήμα I-61 μπορεί μόνο σπάνια να καταγραφεί, καθώς η καταγραφόμενη από μετρήσεις εμπέδησης χωρητικότητα  $C$  δεν ταυτίζεται απαραίτητα με την  $C_{SC}$ , αλλά είναι το άθροισμα  $C_{SC} + C_{SS}$  (παράλληλη φόρτιση πυκνωτών  $C_{SC}$  και  $C_{SS}$ ). Μόνο όταν οι επιφανειακές στάθμες δεν προλαβαίνουν να ακολουθήσουν την επιβαλλόμενη από την εναλλασσόμενη πόλωση συχνότητα  $f$  φόρτισης-εκφόρτισής τους, γίνεται  $C = C_{SC}$ . Το τελευταίο γεγονός καθορίζεται από τον χαρακτηριστικό για κάθε στάθμη-παγίδα ηλεκτρονίων χρόνο χαλάρωσης  $\tau$ , που γίνεται μεγαλύτερος, όσο βαθύτερα στο διάκενο βρίσκεται η στάθμη (Σχήμα I-62).



**Σχήμα I-61:** Τροποποίηση του ευθύγραμμου διαγράμματος Mott-Schottky, λόγω υψηλής συγκέντρωσης επιφανειακών σταθμών, που προκαλούν **FP**. Τα όρια ζωνών, επομένως και το δυναμικό επίπεδης ζώνης, μετατοπίζονται θετικότερα, καθώς η στάθμη Fermi διέρχεται από τις επιφανειακές στάθμες και τις φορτίζει με φορτίο  $Q_{ss}$ , ενώ σε αυτό το διάστημα η κάμψη ζωνών, άρα και η  $C_{sc}$  μένουν σταθερά.

Επειδή, ο χρόνος χαλάρωσης  $\tau$  ουσιαστικά αποτελεί σταθερά χρόνου  $\tau = RC_{ss}$  ισοδύναμου κυκλώματος RC, αντιστοιχεί σε ένα μέγιστο ημικυκλίου στο διάγραμμα Nyquist ( $\text{Im}(Z)$  vs.  $\text{Re}(Z)$ ), για συχνότητα  $f_{max}$ . Για  $f > f_{max}$  η αντίστοιχη στάθμη δεν προλαβαίνει να αποκριθεί. Στην περίπτωση που η επιφανειακή στάθμη αποκρίνεται, η  $C = C_{sc} + C_{ss}$  αυξάνεται απότομα γύρω από την ενέργεια  $E_{ss}$ , σχηματίζοντας ανάποδη κορυφή στο διάγραμμα  $1/C^2$  vs.  $V$ . Το γεγονός της ύπαρξης επιφανειακών σταθμών δεν συνεπάγεται απαραίτητα την μετατόπιση των ορίων των ζωνών, δηλαδή την μετάβαση σε κατάσταση **FP**. Αυτό συμβαίνει μόνο όταν η συγκέντρωση των επιφανειακών σταθμών γίνει αρκετά μεγάλη ( $D_{ss} > 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ), ώστε η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου

να γίνει μεταλλική (βλ. Κεφ. I-2.5, Σχήμα I-25). Επίσης, στην περίπτωση που αυτές εκτείνονται σε ένα μικρό εύρος  $dw$  στο εσωτερικό του ημιαγωγού, μπορούν να θεωρηθούν μέρος της  $C_{sc}$ , αυξάνοντάς την γύρω από την ενέργεια  $E_{ss}$  ακόμη και σε συχνότητες υψηλότερες της  $f_{max}$ . Δηλαδή, είναι δυνατόν να μετατοπίζονται τα όρια ζωνών (αν έχουμε κατάσταση **FP**) και ταυτόχρονα να αλλάζει η κάμψη των ζωνών.



**Σχήμα I-62:** Χρόνοι χαλάρωσης  $\tau$  για την πλήρωση-εκπλήρωση σταθμών εντός του ενεργειακού διακένου. Οι χρόνοι  $\tau$  είναι μεγαλύτεροι, όσο βαθύτερα βρίσκονται οι στάθμες στο ενεργειακό διάκενο και η απόκρισή τους σε επιβαλλόμενη εναλλασσόμενη διαταραχή γίνεται πιο δύσκολη.

Τέλος, όταν μια στάθμη δεν είναι επιφανειακή, αλλά ομοιογενώς κατανεμημένη σε όλη τη μάζα του ημιαγωγού και μονοενεργειακή, αυτή συμπεριφέρεται ως δεύτερη στάθμη δότη (ή δέκτη) και επηρεάζει τη μορφή του διαγράμματος *Mott-Schottky* όπως περιγράφεται ακολούθως (βλ. Σχήμα I-67). Η ύπαρξη μιας ομοιογενώς κατανεμημένης στάθμης, φυσικά, σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να προκαλέσει **FP**, καθώς είναι μονοενεργειακή και επομένως δεν μπορεί να δημιουργήσει ζώνη ενεργειών, δηλαδή μεταλλική συμπεριφορά.

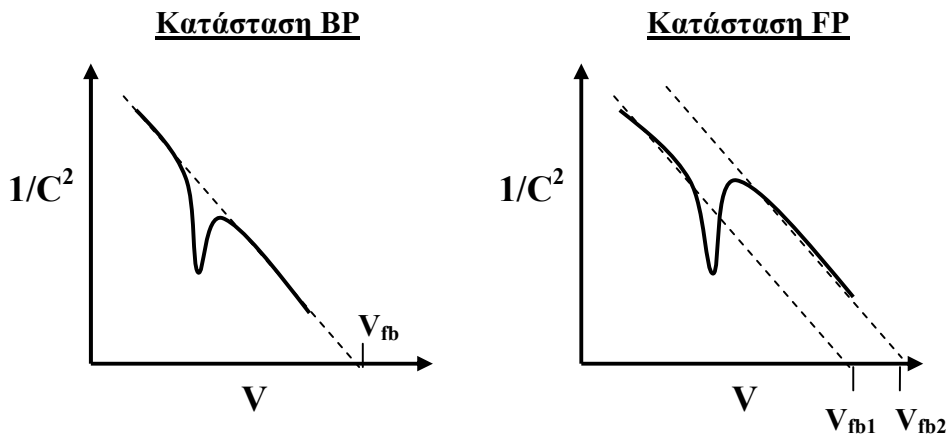
Όπως φαίνεται και στο Σχήμα I-66, σε κατάσταση **BP** μια στάθμη δότη κάμπτεται μαζί με τις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους. Καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται προς πιο έντονες ανάστροφες πολώσεις, η στάθμη *Fermi* αρχίζει να τέμνει την στάθμη δότη, δηλαδή να φορτίζει θετικά τα άτομα του δότη  $D_1$  (γίνονται κατιόντα  $D_1^+$ ), σε όλο και μεγαλύτερη απόσταση  $x$  από την επιφάνεια του ημιαγωγού. Η μορφή του διαγράμματος  $1/C^2$  vs.  $V$  είναι μια ευθεία γραμμή κλίσης αντιστρόφως ανάλογης της  $N_{D1}$  (*Mott - Schottky*). Εάν σε μεγαλύτερες ανάστροφες πολώσεις η στάθμη *Fermi* συναντήσει το όριο (στο  $x = 0$ ) μιας δεύτερης στάθμης δότη  $D_2$ , τότε από το σημείο αυτό και για πιο έντονες ανάστροφες πολώσεις θα φορτίζονται πλέον τόσο η  $D_1$  όσο και η  $D_2$ . Η ευθεία *Mott - Schottky* θα έχει πλέον κλίση αντιστρόφως ανάλογη του αθροίσματος των συγκεντρώσεων  $N_{D1} + N_{D2}$ . Επιπλέον, μια απειροστή μεταβολή της πόλωσης  $dV$ , που αντιστοιχεί σε διεύρυνση της στοιβάδας φορτίου χώρου κατά  $dx$  (περίπτωση ζώνης

απογύμνωσης / βαθειάς απογύμνωσης), ενώ προκαλούσε φόρτιση με  $dQ_1 = dx \cdot dA \cdot N_{D1}$  ( $dA$ : στοιχειώδης επιφάνεια), τώρα προκαλεί μεγαλύτερη φόρτιση με  $dQ_2 = dx \cdot dA \cdot (N_{D1} + N_{D2})$  και επομένως αύξηση της χωρητικότητας από  $C_1 = dQ_1/dV$  σε  $C_2 = dQ_2/dV$ . Η απότομη αυτή αύξηση της χωρητικότητας στο σημείο όπου η *Fermi* τέμνει το όριο της δεύτερης στάθμης δότη αντιστοιχεί σε μια απότομη μείωση του  $1/C^2$  στο διάγραμμα *Mott – Schottky*. Ωστόσο, εάν η συχνότητα του εναλλασσομένου ρεύματος που έχει επιλεγεί είναι πολύ υψηλή και δεν δίνει τον απαραίτητο χρόνο για να μεταφερθεί όλο το φορτίο  $dQ_2$  από την στάθμη  $D_2$  στη ζώνη αγωγιμότητας και από εκεί στην πίσω επαφή του ηλεκτροδίου, η απότομη μείωση της χωρητικότητας δεν θα φανεί στις μετρήσεις. Η αλλαγή κλίσης της ευθείας *Mott – Schottky*, ωστόσο, είναι ανεπηρέαστη από την επιλεγόμενη συχνότητα.

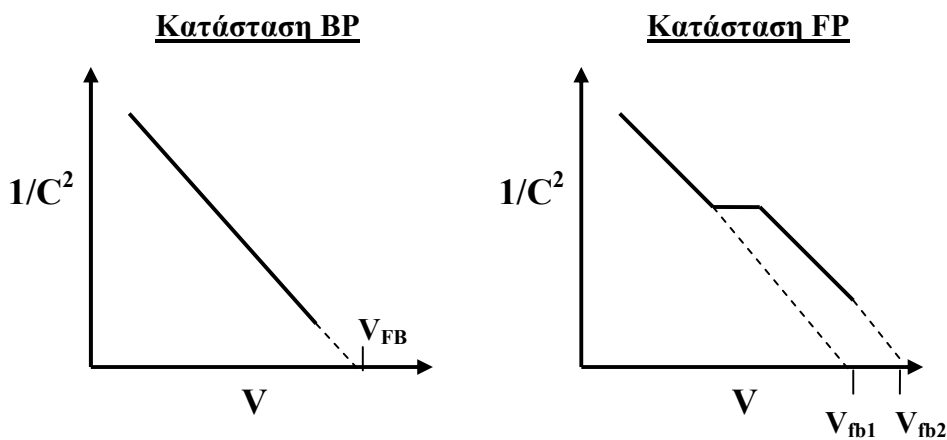
Όλες οι πιθανές μορφές του διαγράμματος  $1/C^2$  vs.  $V$ , με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, συνοψίζονται στα ακόλουθα Σχήματα I-63, I-64 και I-65. Οι σχηματικές απεικονίσεις αντιστοιχούν σε ημιαγωγό τύπου p (για τύπου n αρκεί να μετατραπεί ο άξονας της τάσης  $V$  σε  $-V$ ) [48, 70, 71].

Επιφανειακές στάθμες σε κατανομή συνάρτησης δέλτα στο χώρο  
(ιδανική περίπτωση – «SS» μόνο ακριβώς στην επιφάνεια)

A)  $f < f_{\max}$ ,  $C = C_{SC} + C_{SS}$  (Οι «SS» προλαβαίνουν να αποκριθούν)



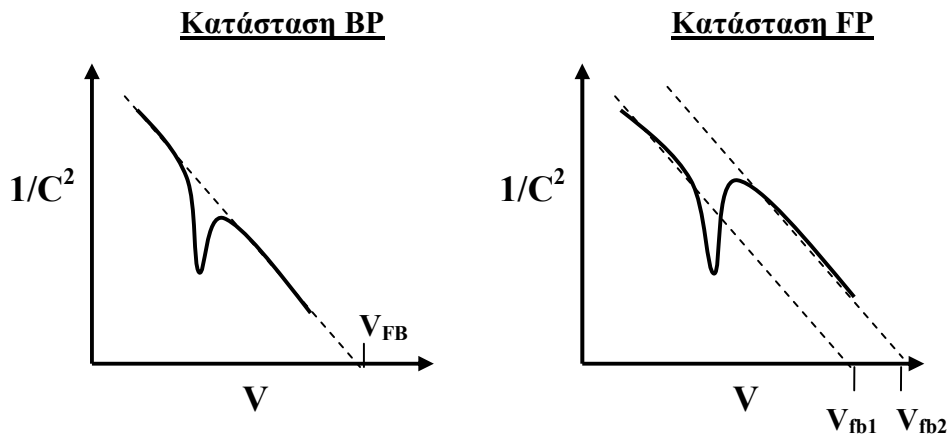
B)  $f > f_{\max}$ ,  $C = C_{SC}$  (Οι «SS» δεν προλαβαίνουν να αποκριθούν)



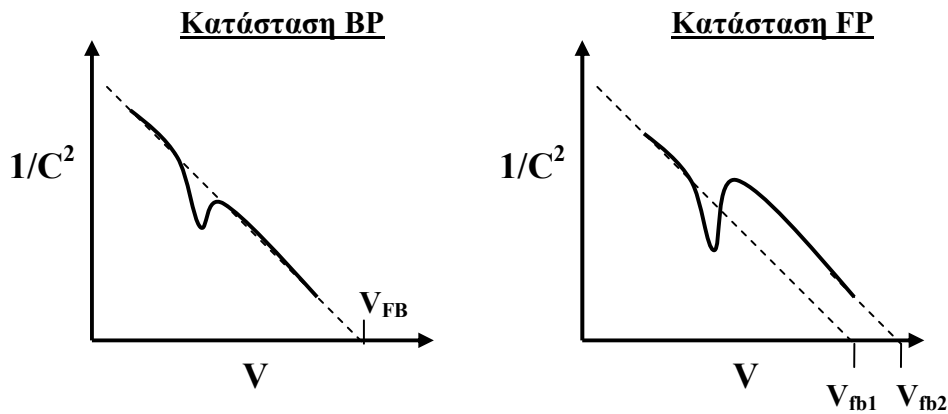
**Σχήμα I-63:** Επίδραση επιφανειακών σταθμών στο διάγραμμα Mott-Schottky (στάθμες ακριβώς στη διεπιφάνεια με το διάλυμα). Όταν προλαβαίνουν να αποκριθούν οι στάθμες, δημιουργούν ανάποδη κορυφή γύρω από την ενέργεια  $E_{SS}$  (αύξηση της  $C$  κατά  $C_{SS}$ ). Όταν η υψηλή συγκέντρωσή τους οδηγεί σε **FP**, τότε μετατοπίζονται και τα όρια ζωνών, άρα το  $V_{FB}$ .

**Επιφανειακές στάθμες κατανέμονται σε μικρό εύρος  $d\omega$  από την επιφάνεια (πραγματική περίπτωση)**

**A)  $f < f_{\max}$ ,  $C = C_{SC} + C_{SS}$**  (Οι «SS» προλαβαίνουν να αποκριθούν)



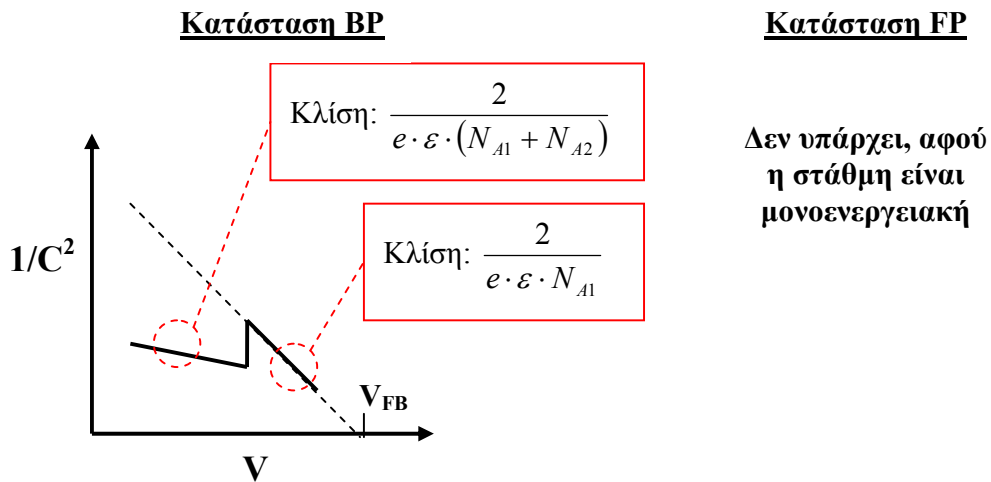
**B)  $f > f_{\max}$ ,  $C = C_{SC}$**  (Οι «SS» δεν προλαβαίνουν να αποκριθούν αλλά επηρεάζουν το εύρος της στοιβάδας απογύμνωσης, δηλ. την  $C_{SC}$ )



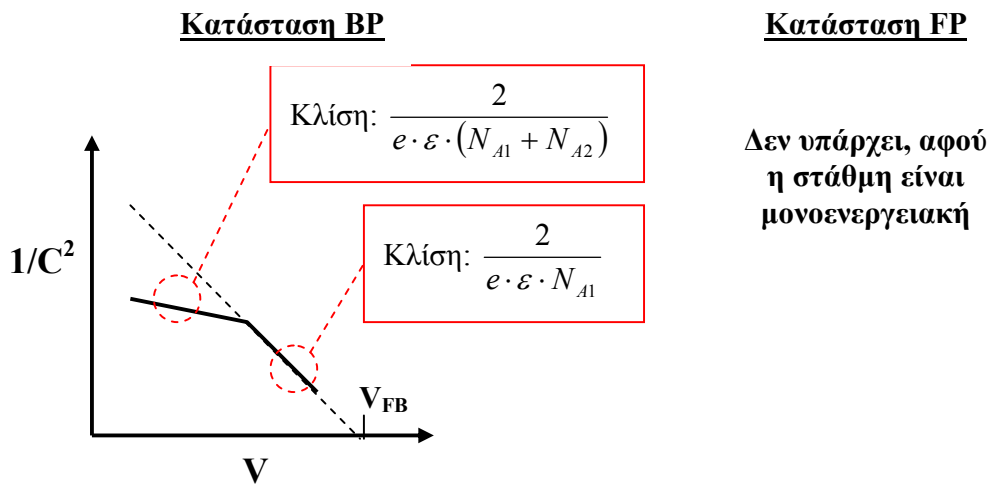
**Σχήμα I-64:** Επίδραση επιφανειακών σταθμών στο διάγραμμα Mott-Schottky (στάθμες εκτείνονται σε εύρος  $d\omega$  από τη διεπιφάνεια με το διάλυμα). Όταν προλαβαίνουν να αποκριθούν οι στάθμες, δημιουργούν ανάποδη κορυφή γύρω από την ενέργεια  $E_{SS}$  (αύξηση της  $C$  κατά  $C_{SS}$ ). Όταν η υψηλή συγκέντρωσή τους οδηγεί σε  $FP$ , τότε μετατοπίζονται και τα όρια ζωνών, άρα το  $V_{FB}$ . Ακόμη και όταν δεν προλαβαίνουν να αποκριθούν οι στάθμες, παρατηρείται αύξηση της  $C_{SC}$ , γύρω από την  $E_{SS}$ .

**Δεύτερη μονοενεργειακή στάθμη δέκτη συγκέντρωσης  $N_{A2}$ .  
Κατανομή σε όλη τη μάζα του ημιαγωγού.**

A)  $f < f_{\max}$ ,  $C = C_{SC} + C_{A2}$  (Η «A2» προλαβαίνει να αποκριθεί)

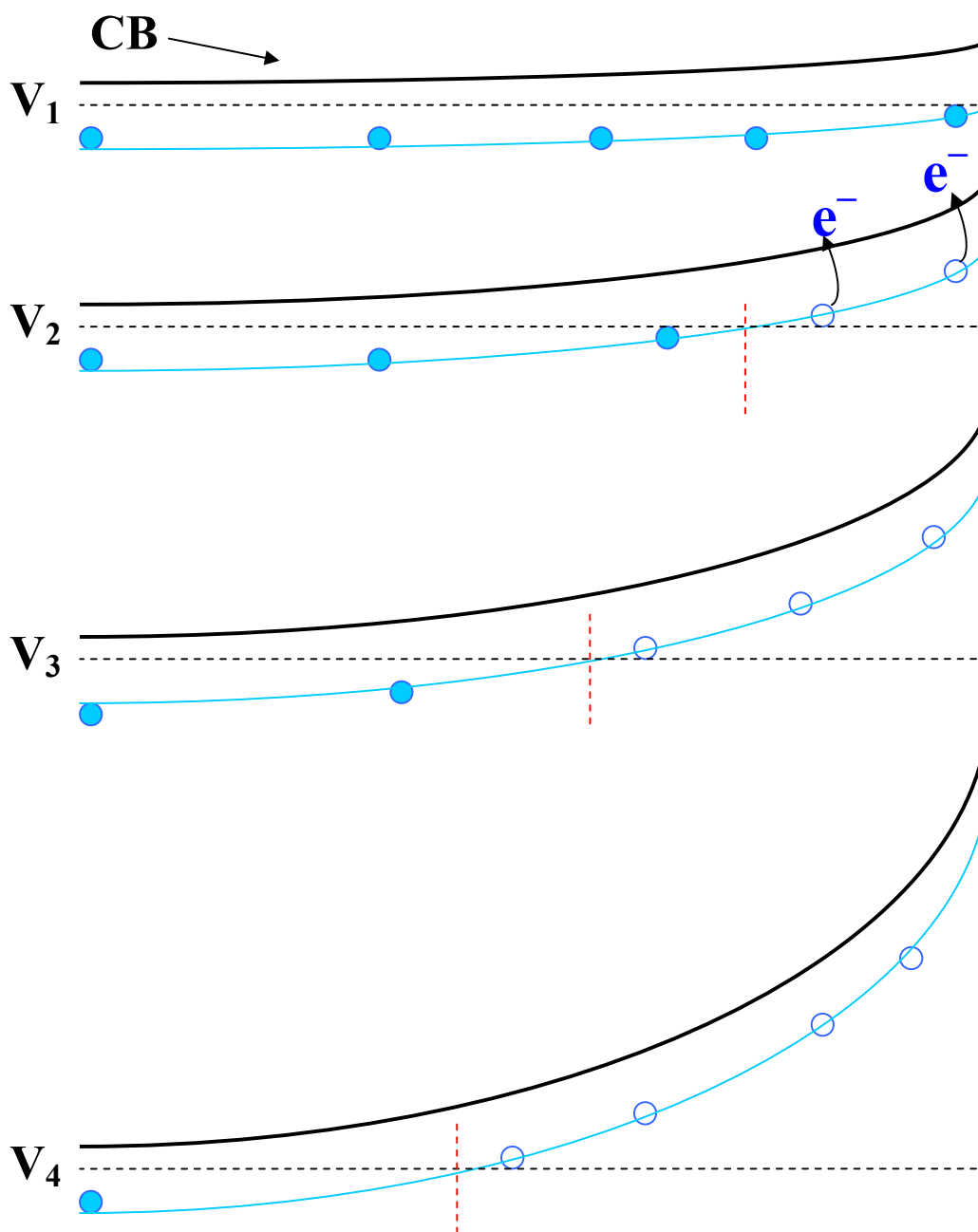


B)  $f > f_{\max}$ ,  $C = C_{SC}$  (Η «A2» δεν προλαβαίνει να αποκριθεί)

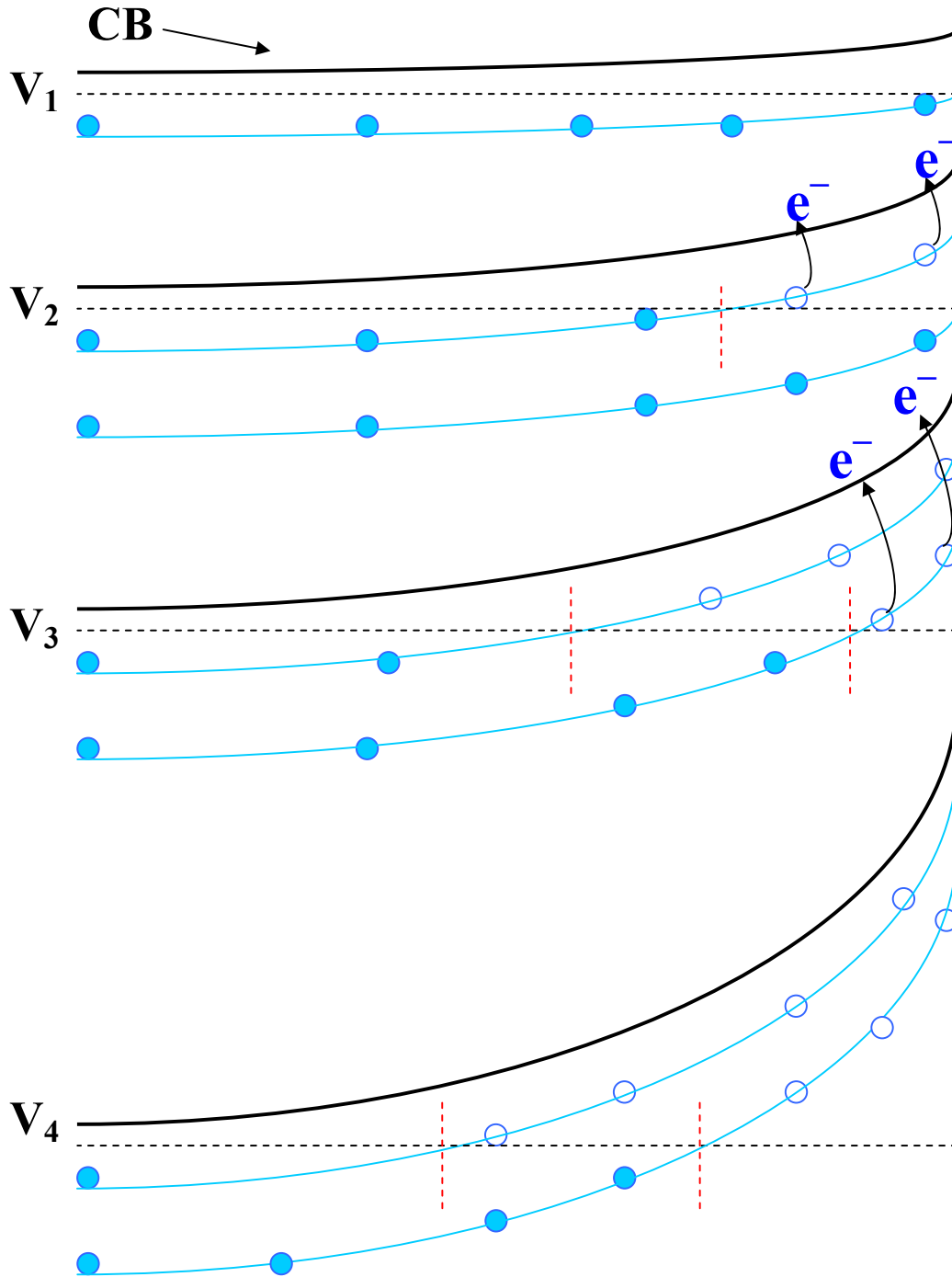


**Σχήμα I-65:** Επίδραση ομοιογενώς διεσπαρμένης, μονοενεργειακής στάθμης στο διάγραμμα Mott-Schottky (εκτείνεται σε όλη τη μάζα του ημιαγωγού). Όταν προλαβαίνει να αποκριθεί, δημιουργεί απότομη μείωση κλίσης και αύξηση της  $C$  (κατά  $C_{SS}$ ) στην ενέργεια  $E_A$  ή  $D$  (χαμηλότερη γαλάζια καμπύλη Σχήματος I-67). Όταν δεν προλαβαίνει να αποκριθεί η στάθμη, παρατηρείται μόνο αλλαγή κλίσης στην  $E_A$ .





**Σχήμα I-66:** Φόρτιση στάθμης δότη ημιαγωγού τύπου n κατά την επιβολή σταδιακά πιο έντονης ανάστροφης πόλωσης. Το αντίστοιχο διάγραμμα Mott-Schottky έχει μία μοναδική κλίση.



**Σχήμα I-67:** Φόρτιση δεύτερης στάθμης δότη ημιαγωγού τύπου n κατά την επιβολή σταδιακά πιο έντονης ανάστροφης πόλωσης. Το αντίστοιχο διάγραμμα Mott-Schottky αποχτά χαμηλότερη κλίση από την τάση  $V_3$  και θετικότερα και ταυτόχρονα αυξάνει απότομα η χωρητικότητα  $C$ .

### 5.3 Επίδραση του φωτισμού στο διάγραμμα Mott - Schottky

Κατά τον φωτισμό ενός ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου πχ. τύπου n, χωρίς επιφανειακές στάθμες, δημιουργείται επιπλέον παραγόμενο από το φως φορτίο, το οποίο ισοδυναμεί με μετακίνηση πλήθους οπών προς την διεπιφάνεια με το διάλυμα. Εκεί οι οπές είτε καταναλώνονται ταχύτατα σε κάποια αντίδραση (οξειδωση του **Red** ή φωτοδιάβρωση ημιαγωγού), χωρίς να παρατηρείται συγκέντρωση φορτίου, είτε συσσωρεύονται επειδή αντιδρούν πιο αργά από ότι κινούνται προς την διεπιφάνεια.

Στην πρώτη περίπτωση, όπου δεν συσσωρεύονται οι οπές στην επιφάνεια, λόγω ταχείας κατανάλωσης σε αντίδραση, η παρουσία του φωτός δεν έχει καμία επίδραση στη μορφή του διαγράμματος *Mott-Schottky* σε σχέση με το σκοτάδι.

Στην δεύτερη περίπτωση, όπου συσσωρεύονται οπές κοντά στη διεπιφάνεια, και πάλι δεν πραγματοποιείται ουσιαστικά φόρτιση αυτής, δηλαδή μετάβαση σε κατάσταση **FP**, αλλά γίνεται συσσώρευση φορτίου εντός της στοιβάδας φορτίου χώρου και σταδιακή μετατροπή αυτής από ζώνη απογύμνωσης σε στοιβάδα αναστροφής. Αν και το δυναμικό επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  στην περίπτωση αυτή δεν αλλάζει (επιπλέον φορτίο μόνο στην στοιβάδα φορτίου χώρου  $\Rightarrow$  τα όρια των ζωνών δεν μετατοπίζονται), το διάγραμμα *Mott-Schottky* δεν έχει πια την γραμμική μορφή, που αντιστοιχεί σε ζώνη απογύμνωσης, αλλά ακολουθεί την μορφή της ακόλουθης σχέσης, που αντιστοιχεί σε στοιβάδα αναστροφής [31].

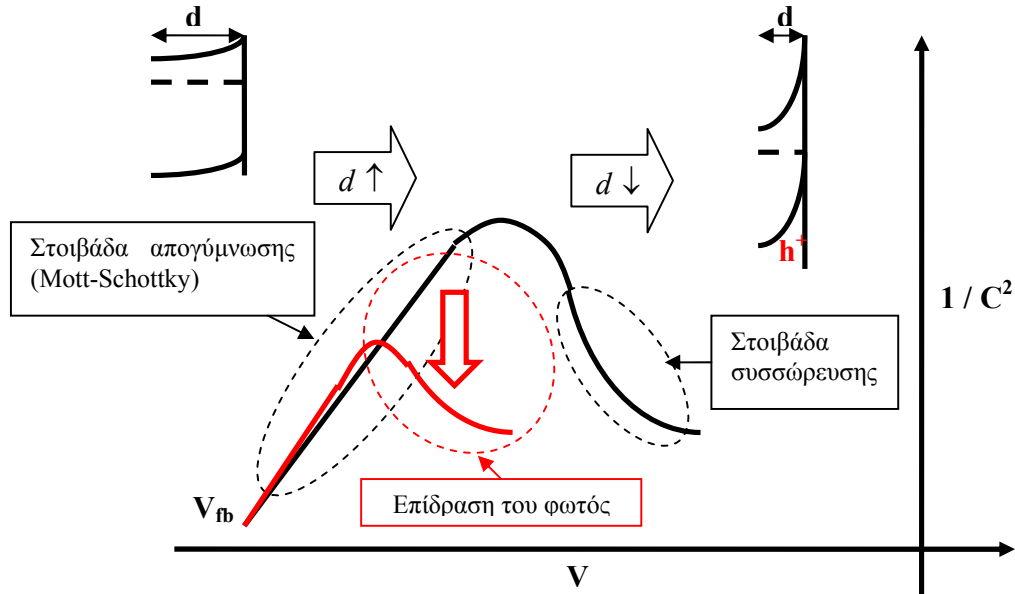
$$C_{sc} = \frac{\varepsilon}{2L_D} \exp\left(\frac{|E - E_{fb}|}{2kT}\right), \quad L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot kT}{2e^2 p}} \quad (I-62)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{4L_D^2}{\varepsilon^2} \exp\left(\frac{-2|E - E_{fb}|}{2kT}\right) \quad (I-63)$$

Δηλαδή το  $1 / C_{sc}^2$  είναι φθίνουσα εκθετική συνάρτηση της τάσης. Επίσης, η τιμή της χωρητικότητας  $C_{sc}$  είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι για ζώνη απογύμνωσης, αφού το εύρος  $d_{sc}$  συρρικνώνεται.

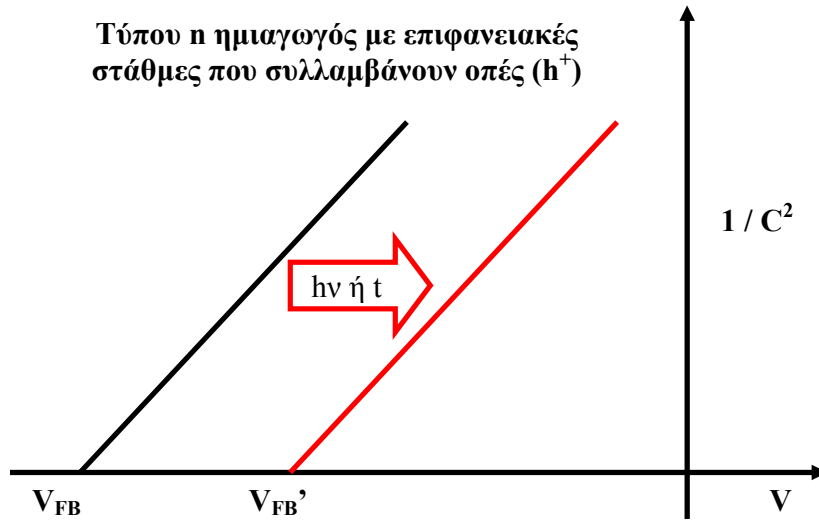
Γενικότερα, η μετάβαση από ζώνη απογύμνωσης σε στοιβάδα συσσώρευσης καθώς επιβάλλονται εντονότερες αναστροφές πολώσεις στον ημιαγωγό, στο διάγραμμα *Mott-Schottky* αντιστοιχεί σε ένα μέγιστο, όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα I-68. Το μέγιστο αυτό βρίσκεται σε λιγότερο θετικά δυναμικά όταν ο ημιαγωγός είναι υπό φωτισμό, αφού τότε ο πληθυσμός των φορέων μειωρότητας στην επιφάνεια είναι μεγαλύτερος. Για έναν ημιαγωγό στην επιφάνεια του οποίου υπάρχει πλήθος επιφανειακών σταθμών τα πράγματα είναι διαφορετικά. Στην περίπτωση αυτή οι παραγόμενες από το φως οπές της ζώνης σθένους που φθάνουν στην διεπιφάνεια εν μέρει μεταπηδούν στις επιφανειακές στάθμες με ρυθμό  $v_1$ , φορτίζοντάς τες θετικά.

Ημιαγωγός τύπου n, χωρίς επιφανειακές στάθμες, αλλά με μεγάλη συσσώρευση οπών στην επιφάνεια

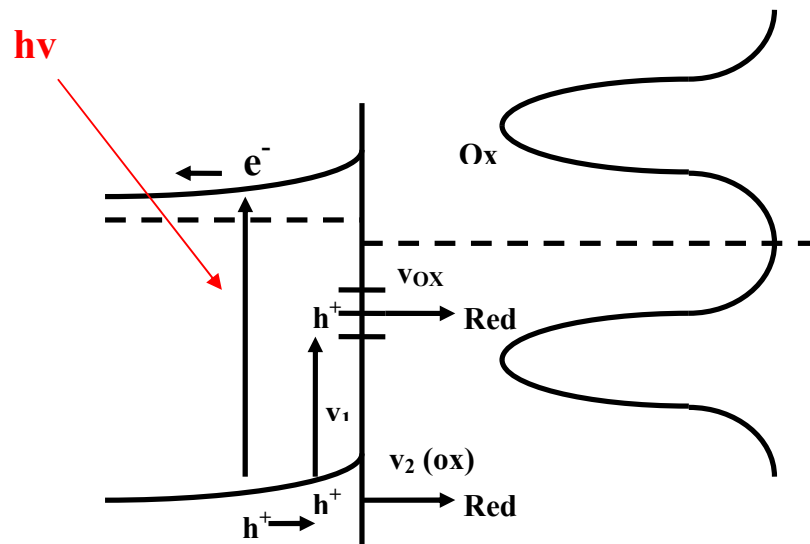


**Σχήμα I-68:** Επίδραση φωτισμού στο διάγραμμα  $1/C^2$  vs.  $V$ . Το σημείο μετάβασης (κορυφή) από ζώνη απογύμνωσης σε στοιβάδα αναστροφής μετατοπίζεται σε λιγότερο ανάστροφες πολώσεις, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης οπών, ενώ το σημείο τομής με τον άξονα των τάσεων, δηλαδή το δυναμικό  $V_{FB}$ , μένει σταθερό, εφόσον δεν μετατοπίζονται τα όρια ζωνών.

Εάν το συσσωρευόμενο θετικό φορτίο δεν απομακρυνθεί από τις επιφανειακές στάθμες για να καταναλωθεί σε μια αντίδραση οξείδωσης, πχ. δέσμευσή του από κάποια μορφή Red του διαλύματος ή ανοδική διάλυση του ημιαγωγού (άτομα του ημιαγωγού δεσμεύουν οπές και γίνονται κατιόντα που διαλύονται), τότε αυτό ισοδυναμεί με θετική φόρτιση της στοιβάδας *Helmholtz*, δηλαδή πραγματοποιείται μετατόπιση των ορίων των ζωνών προς θετικότερα δυναμικά. Η μετατόπιση αυτή, αντιστοιχεί σε μετατόπιση του  $V_{FB}$  σε θετικότερες τιμές και επομένως σε παράλληλη μετατόπιση του διαγράμματος *Mott-Schottky* θετικότερα. Η μετατόπιση αυτή δεν παρατηρείται εάν ο ρυθμός  $v_{ox}$  απομάκρυνσης των οπών από τις επιφανειακές στάθμες με οξείδωση είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό μεταπήδησης  $v_1$  των οπών από τη ζώνη σθένους σε αυτές. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση ηλεκτροδίου n-MoSe, του οποίου το διάγραμμα *Mott-Schottky* παρουσιάζει θετική μετατόπιση με το φωτισμό σε όξινο περιβάλλον, όπου  $v_1 > v_{ox}$ , ενώ σε βασικό περιβάλλον, όπου  $v_1 > v_{ox}$ , παραμένει ανεπηρέαστο από το φως [72, 73].



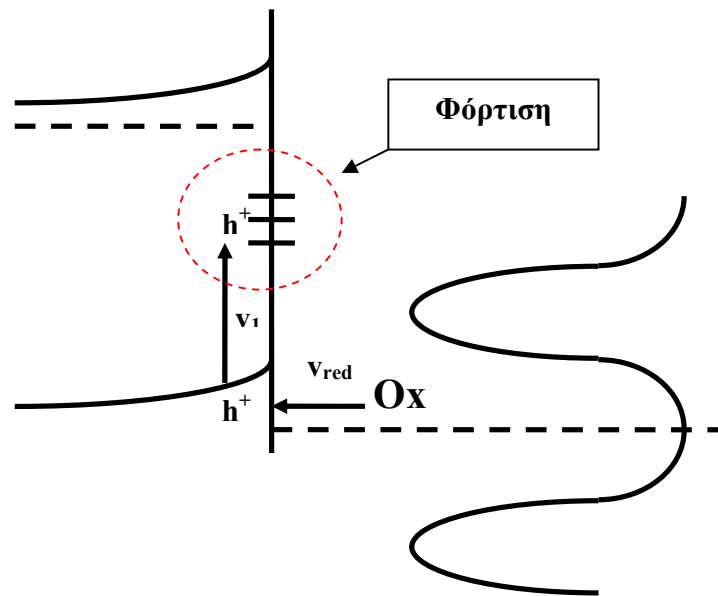
**Σχήμα I-69:** Επίδραση φωτισμού και χρονικής γήρανσης στο διάγραμμα  $1/C^2$  vs.  $V$ . Παράλληλη μετατόπιση του ευθύγραμμου τμήματος Mott-Schottky, λόγω φόρτισης επιφανειακών σταθμών με συσσωρευόμενες (φωτοεπαγόμενες) οπές (FP). Η θετική φόρτιση της επιφάνειας μετατοπίζει τα όρια ζωνών, άρα και το δυναμικό  $V_{FB}$ , θετικότερα.



**Σχήμα I-70:** Η παράλληλη μετατόπιση του Σχήματος I-69 δεν παρατηρείται, εφόσον ο ρυθμός απαγωγής οπών από τις επιφανειακές στάθμες προς οξείδωση του Red ( $v_{ox}$ ) είναι μεγαλύτερος του ρυθμού παγίδευσης  $v_1$ , ώστε να μην υπάρχει συσσώρευση οπών στις στάθμες και θετική φόρτιση του ηλεκτροδίου.

#### 5.4 Παράλληλη μετατόπιση του διαγράμματος Mott – Schottky χωρίς φωτισμό

Στην περίπτωση που το δυναμικό  $E_{RO}$  ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα από το όριο της στοιβάδας σθένους  $E_{VB}$ , τότε πραγματοποιείται καθοδική μετάβαση οπών από την οξειδωμένη μορφή  $Ox$  προς την στοιβάδα σθένους. Οι οπές αυτές στη συνέχεια μεταπηδούν στις επιφανειακές καταστάσεις με ρυθμό  $v_1$ , φορτίζοντάς τες θετικά και επομένως μετατοπίζοντας με την πάροδο του χρόνου θετικά το διάγραμμα Mott – Schottky. Παράδειγμα αυτής της περίπτωσης είναι το σύστημα n-MoSe σε διάλυμα οξειδοαναγωγικού ζεύγους ιόντων δημητρίου  $Ce^{+4} / Ce^{+3}$  [72].

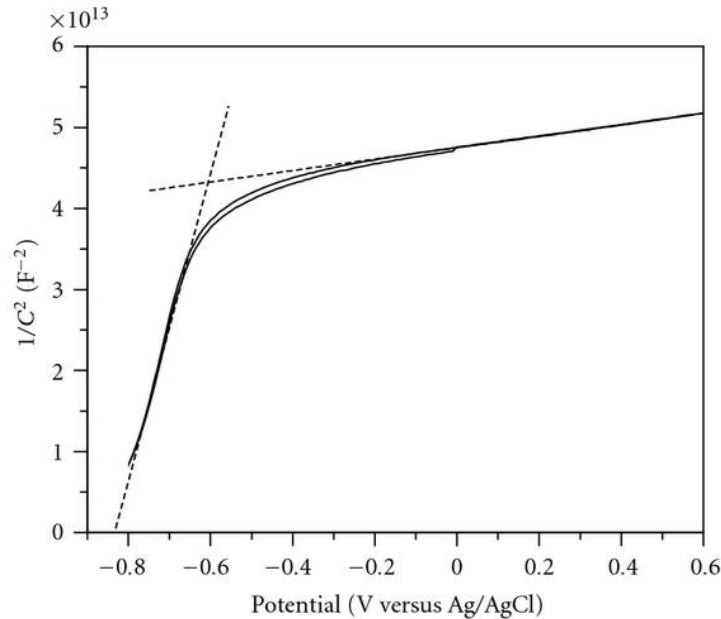


**Σχήμα I-71:** Παράλληλη μετατόπιση του ευθύγραμμου τμήματος Mott-Schottky, με την πάροδο του χρόνου και χωρίς την επίδραση φωτός, λόγω φόρτισης επιφανειακών σταθμών με συσσωρευόμενες οπές. Οι οπές εισάγονται απευθείας στη ζώνη σθένους με αναγωγή της μορφής  $Ox$ , εάν  $E_{RO} < E_{VB}$  [72].

#### 5.5 Διάγραμμα Mott – Schottky διπλού ημιαγώγιμου στρώματος

Η περίπτωση αυτή περιγράφεται ικανοποιητικά μέσα από τις μετρήσεις των Yongqui Liang et al [74] σε δείγματα ημιαγώγιμου λεπτού στρώματος  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  επί υποστρωμάτων αγώγιμου υάλου  $F\text{-SnO}_2$  (δότης F σε υψηλές συγκεντρώσεις, ώστε ο ημιαγωγός να βρίσκεται σε κατάσταση εκφυλισμού). Επειδή, σε αυτήν την περίπτωση τόσο το επίστρωμα, όσο και το υπόστρωμα είναι ημιαγωγοί, τα διαγράμματα Mott-Schottky χαρακτηρίζονται από μια αλλαγή κλίσης. Πιο συγκεκριμένα, σε δυναμικά μεταξύ  $-0.8V$  και  $-0.6V$  η κλίση είναι απότομη και αντιστοιχεί στο χαμηλής συγκέντρωσης δότη

επίστρωμα  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ενώ η μικρότερη κλίση του διαγράμματος σε δυναμικά θετικότερα των  $-0.6\text{V}$  αντιστοιχεί στο υψηλής συγκέντρωσης δότη υπόστρωμα  $\text{F-SnO}_2$ . Για να παρατηρηθεί η αλλαγή κλίσης, ωστόσο, θα πρέπει η εντονότερη ανοδική πόλωση να αυξάνει επαρκώς το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου  $d$ , ώστε να υπερβαίνει το πάχος του στρώματος του οξειδίου  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  και να εξαπλώνεται στο εσωτερικό του υποστρώματος.



**Σχήμα I-72:** Αλλαγή κλίσης διαγράμματος Mott-Schottky, λόγω εξάπλωσης της στοιβάδας φορτίου χώρου τόσο στο κύριο ημιαγώγιο επίστρωμα συγκέντρωσης δότη  $N_{D1}$ , όσο και στο υποκείμενο ημιαγώγιο υπόστρωμα συγκέντρωσης δότη  $N_{D2} > N_{D1}$  [74].

Εντούτοις, αυξάνοντας σημαντικά την συγκέντρωση δότη στο επίστρωμα  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  η μορφή του διαγράμματος τροποποιήθηκε σημαντικά με αποτέλεσμα να μην είναι πλέον εμφανής η αλλαγή κλίσης.

## 5.6 Επίδραση μη αμελητέας $C_H$

Για ημιαγωγούς με υψηλή συγκέντρωση ατόμων δότη (πχ.  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) η ζώνη απογύμνωσης έχει μικρό εύρος και επομένως μεγάλη χωρητικότητα  $C_{SC}$ , της τάξης μεγέθους της χωρητικότητας της στοιβάδας Helmholtz  $C_H$ . Συνεπώς, η συνολική χωρητικότητα  $C$  ( $1/C = 1/C_{SC} + 1/C_H$ ), η οποία μετράται πλέον από τα πειράματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης αποδεικνύεται ότι δίνεται από την ακόλουθη τροποποιημένη εξίσωση Mott-Schottky (I-64), η οποία δεν είναι παρά μια παράλληλη μετατόπιση της συνήθους εξίσωσης κατά  $1/C_H^2$  [75, 76]. Η παράλληλη μετατόπιση της γραμμικής

εξίσωσης *Mott-Schottky* γίνεται με τρόπο που αυξάνει το  $1/C^2$ , δηλαδή ελαττώνει τη μετρούμενη χωρητικότητα.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) + \frac{1}{C_H^2} \quad (\text{I-64})$$

### 5.7 Επίδραση πρόσθετης χωρητικότητας $C_d$ λόγω επικαλυπτικού στρώματος

Στην περίπτωση όπου ένα λεπτό στρώμα διηλεκτρικού υλικού, χωρητικότητας  $C_d$ , καλύπτει ολόκληρη την επιφάνεια του ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου (πχ. στοιχειακό σελήνιο) και επίσης δεν μπορεί να παραληφθεί η χωρητικότητα της στοιβάδας *Helmholtz*  $C_H$ , τότε η εξίσωση *Mott-Schottky* τροποποιείται και πάλι με παράλληλη μετατόπιση, ως ακολούθως:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) + \left( \frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_H} \right)^2 \quad (\text{I-65})$$

Η παράλληλη μετατόπιση της γραμμικής εξίσωσης *Mott-Schottky* γίνεται με τρόπο που αυξάνει το  $1/C^2$ , δηλαδή ελαττώνει τη μετρούμενη χωρητικότητα [76].

### 5.8 Επίδραση πρόσθετης χωρητικότητας $C_d$ λόγω μη πλήρους επικάλυψης της επιφάνειας

Εάν ποσοστό  $f$  της επιφάνειας του ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου έχει επικαλυφθεί με διηλεκτρικό στρώμα, τότε η εξίσωση *Mott-Schottky* τροποποιείται ως ακολούθως:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) + \left[ (1-f) \frac{1}{C_H^2} + f \left( \frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_H} \right)^2 \right] \quad (\text{I-67})$$

Η παραπάνω εξίσωση και πάλι αντιστοιχεί σε αύξηση του  $1/C^2$  με την επικάλυψη της επιφάνειας, αλλά η μετατόπιση του ευθύγραμμου διαγράμματος *Mott-Schottky* δεν είναι παράλληλη (βλ. Σχήμα 128, Κεφ. II-7.8.4) [76].



## 5.9 Διαγράμματα Mott-Schottky και εξάρτηση από την επιβαλλόμενη συχνότητα

Στην ιδανική περίπτωση τα διαγράμματα *Mott – Schottky* δεν παρουσιάζουν εξάρτηση από τη συχνότητα του εναλλασσομένου ρεύματος. Ωστόσο, στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί συχνά περιπτώσεις όπου η κλίση ή/και η αποτέμνουσα στον άξονα των τάσεων εξαρτώνται από τη συχνότητα. Ενδεικτικές περιπτώσεις στις οποίες έχει αναφερθεί τέτοια εξάρτηση αποτελούν ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια όπως: CdS [77], TiO<sub>2</sub> [77], GaAs [78], GaP [79, 80], Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As και GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> [81], InP [82], ZnTe και CdTe [83], SiC [84] και SrTiO<sub>2</sub> [85].

Σύμφωνα με τους Gomes, Cardon et al, η παρατηρούμενη εξάρτηση οφείλεται στη μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς του ημιαγωγού  $\epsilon$  με τη συχνότητα  $f$ , λόγω του φαινομένου της διπολικής χαλάρωσης σε μια περιοχή κοντά στη διεπιφάνεια με το διάλυμα. Η περιοχή αυτή εκτείνεται σε πάχος της τάξης του εύρους της στοιβάδας φορτίου χώρου [86, 75]. Με βάση την παρατήρηση αυτή, εισάγεται στη σχέση υπολογισμού της διαφορικής χωρητικότητας  $C_{sc}$  ως διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού η  $\epsilon(f)$ , ενώ το σχεδόν αμετάβλητο με τη συχνότητα εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου  $d$  ισούται με την τιμή αυτού χωρίς εναλλασσόμενο ρεύμα (στη σχέση μπαίνει  $\epsilon(f) = \epsilon(0)$ ).

$$d = \left( \frac{2\epsilon_o \epsilon(0)}{eN_D} \right)^{1/2} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (I-68)$$

$$C_{sc} = \frac{\epsilon(f)\epsilon_o}{d} \quad (I-69)$$

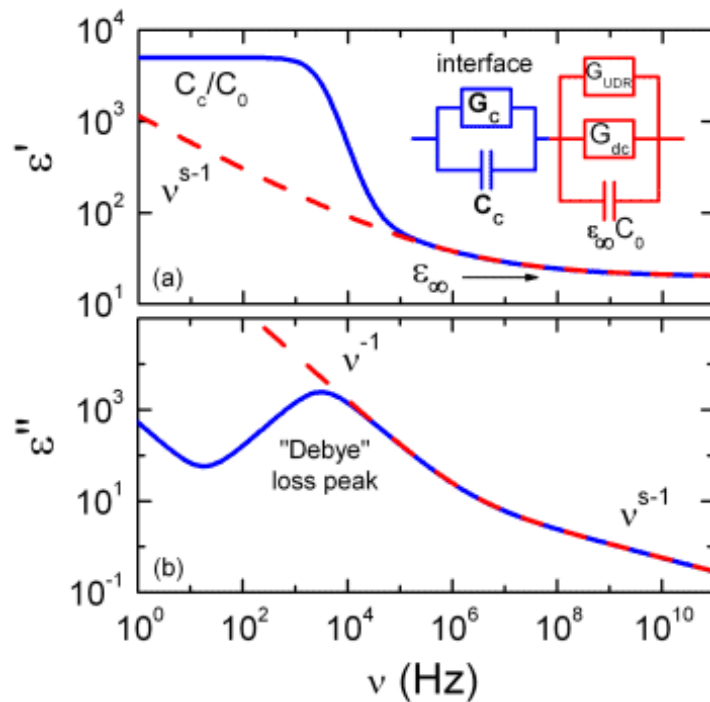
Κάνοντας απαλοιφή του  $d$  προκύπτει η ακόλουθη τροποποιημένη εξίσωση *Mott – Schottky* (I-70), που λαμβάνει υπόψη την εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς από τη συχνότητα. Αν τεθεί  $\epsilon(f) = \epsilon(0)$  τότε προκύπτει η συνηθισμένη εξίσωση *Mott-Schottky*.

$$C_{sc}^{-2} = \left( \frac{2\epsilon(0)}{e\epsilon_o \epsilon(f)^2 N_D} \right) \cdot \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (I-70)$$

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να γίνει αναφορά στη μορφή της συνάρτησης  $\epsilon(f)$ .

Ως γνωστόν, η διηλεκτρική σταθερά δεν είναι παρά το πραγματικό μέρος  $\epsilon'$  της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης ενός υλικού, ενώ το φανταστικό τμήμα αυτής  $\epsilon''$  αντιστοιχεί σε θερμικές απώλειες κατά την πόλωση του διηλεκτρικού. Τόσο το πραγματικό μέρος, όσο και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης είναι συναρτήσεις της συχνότητας του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Όπως φαίνεται και στο ακόλουθο Σχήμα I-73, η  $\epsilon'(f)$ , έχει μια μέγιστη τιμή  $\epsilon'(0)$  για μηδενική συχνότητα και ακολούθως φθίνει ασυμπτωτικά μέχρι σταθερής τιμής  $\epsilon'_\infty$  (αναφέρεται και ως  $\epsilon_i$  ή  $\epsilon_s$

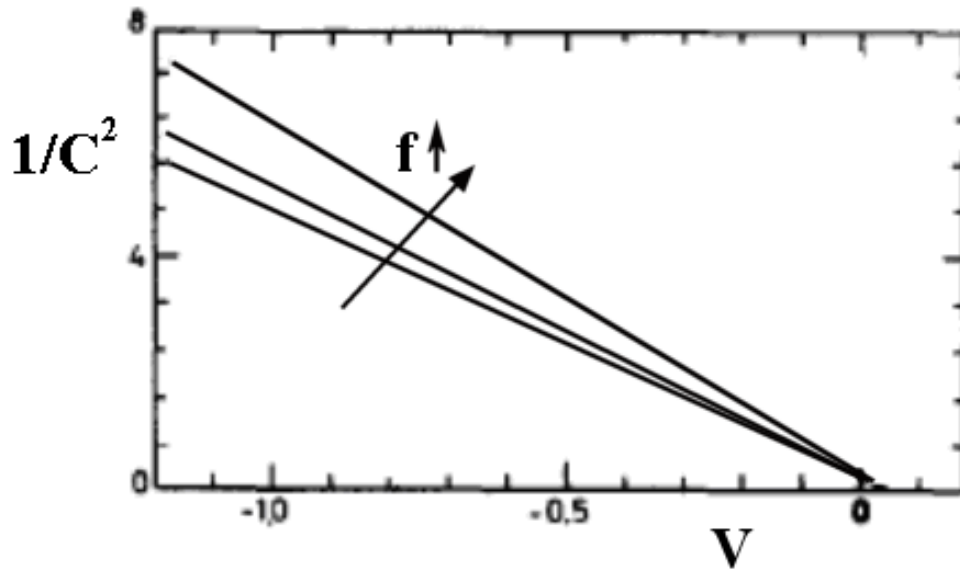
στη βιβλιογραφία). Για λόγους ευκολίας το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon'(\mathbf{f})$  θα συμβολίζεται ως  $\epsilon(\mathbf{f})$ . Αντίστοιχα και τα  $\epsilon(0)$  και  $\epsilon_\infty$ . Αξίζει να σημειωθεί, τέλος, ότι η μορφή της  $\epsilon(\mathbf{f})$  του Σχήματος I-73 αφορά την περιοχή συχνοτήτων (1 mHz – 1 GHz) που εφαρμόζεται στα πειράματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Σε πολύ υψηλότερες συχνότητες, δηλαδή π.χ. στην περιοχή των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων του ορατού φωτός (484–668 THz) παρατηρείται το αντίθετο, δηλαδή η διηλεκτρική σταθερά αυξάνει με τη συχνότητα.



**Σχήμα I-73:** Μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς (πραγματικό και φανταστικό μέρος) με τη συχνότητα σε διεπαφές ημιαγωγού / ηλεκτρολύτη (φαινόμενο διηλεκτρικής χαλάρωσης). Οι κόκκινες καμπύλες αντιστοιχούν στο κόκκινο ισοδύναμο κύκλωμα και αφορούν νανοκρυσταλλικό ημιαγωγό με στάθμες που προκαλούν την εν μέρει μετακίνηση των ηλεκτρονίων με μηχανισμό *trap – hopping* (εισαγωγή στοιχείου UDR [86]).

Σημειώνεται, ότι η συμπεριφορά αυτή ονομάζεται πόλωση *Maxwell-Wagner* και αφορά διεπιφάνειες που δημιουργούνται από επιφανειακή συσσώρευση φορτίου και παρουσιάζουν πολύ μεγάλες τιμές διηλεκτρικής σταθεράς [86].

Συνεπώς, αύξηση της συχνότητας οδηγεί σε μείωση της  $\epsilon(\mathbf{f})$  και επομένως αύξηση της κλίσης του διαγράμματος *Mott – Schottky*, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο Σχήμα I-74, που αφορά ηλεκτρόδιο p-GaP σε επαφή με διάλυμα σιδηροκυανιούχων ιόντων [87]. Στο Σχήμα I-74 απεικονίζονται πειραματικά αποτελέσματα διαγραμμάτων *Mott-Schottky* καταγεγραμμένων σε συχνότητες 1 kHz, 3 kHz και 10 kHz.



**Σχήμα I-74:** Αύξηση κλίσης διαγράμματος Mott-Schottky, με αύξηση της συχνότητας μέτρησης  $f$ . Οφείλεται στη μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς με τη συχνότητα (φαινόμενο διηλεκτρικής χαλάρωσης) [87].

Σε περιπτώσεις αλλαγής της κλίσης με τη συχνότητα ο υπολογισμός της συγκέντρωσης δότη  $N_D$  θα πρέπει να γίνεται σε εκείνη τη συχνότητα που αντιστοιχεί στην κλίση  $\sqrt{\lambda_1 \cdot \lambda_2}$  μεταξύ των δύο οριακών κλίσεων  $\lambda_1 = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon(0)N_D}$  και  $\lambda_2 = \frac{2\epsilon(0)}{e\epsilon_0\epsilon_\infty^2 N_D}$  (γίνεται διάγραμμα της κλίσης συναρτήσει της συχνότητας και εξάγονται οι  $\lambda_1$  και  $\lambda_2$  μετά από παλινδρόμηση) [75]. Ο γεωμετρικός μέσος των κλίσεων ουσιαστικά ταυτίζεται με την κλίση του διαγράμματος Mott-Schottky για  $\epsilon = \epsilon_\infty$ , που είναι και η ευθεία από την κλίση της οποίας υπολογίζεται το  $N_D$ .

$$\sqrt{\lambda_1 \cdot \lambda_2} = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_\infty N_D} \quad ((I-71))$$

$$C_{SC}^{-2} = \left( \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_\infty N_D} \right) \cdot \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (I-72)$$

Ωστόσο, η παραπάνω θεώρηση δεν εξηγεί την μετατόπιση της αποτέμνουσας στον άξονα των τάσεων με τη συχνότητα, η οποία έχει παρατηρηθεί σε κάποιες περιπτώσεις και δεν επιτρέπει τον υπολογισμό του δυναμικού επίπεδης ζώνης. Η σύνθετη αυτή περίπτωση έχει εξηγηθεί από τους Gomes και Cardon [75] ως αποτέλεσμα επιφανειακών ατελειών, που είναι δυνατόν να εξομαλυνθούν με επιφανειακές κατεργασίες λείανσης, στίλβωσης και χημικής προσβολής.

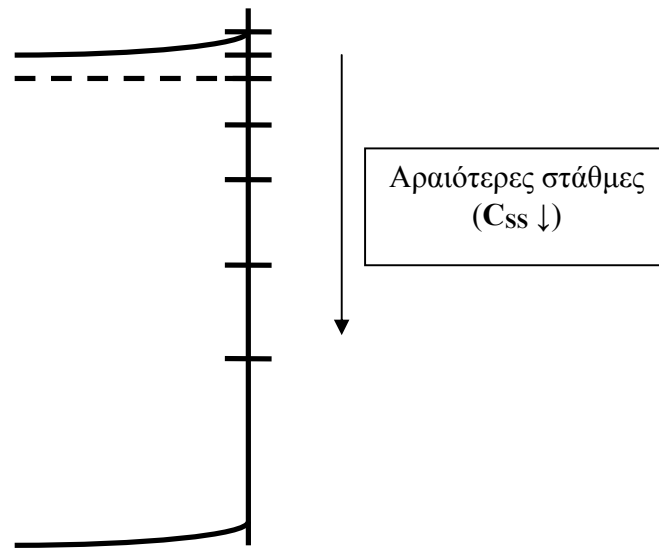
## 5.10 Καμπύλωση στα διαγράμματα Mott-Schottky

Σε αρκετές περιπτώσεις που αναφέρονται στη βιβλιογραφία έχει παρατηρηθεί μια παρέκκλιση από τη γραμμικότητα του διαγράμματος *Mott-Schottky*. Οι ερμηνείες που έχουν δοθεί είναι δύο: Η παρατηρούμενη καμπύλωση οφείλεται α) Στην μεγάλη τραχύτητα της επιφάνειας του ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου ή β) Στην ανομοιογενή κατανομή της συγκέντρωσης δότη ή δέκτη.

Στην περίπτωση μεγάλης τραχύτητας η γραμμικότητα δεν ισχύει πλην δύο ακραίων περιπτώσεων: Εάν η τραχύτητα είναι μικρή σε σχέση με το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου ή εάν η τραχύτητα είναι πολύ μεγάλη, αλλά ως επιφάνεια του ηλεκτροδίου λαμβάνεται η φυσική, πραγματική επιφάνεια και όχι η γεωμετρική επιφάνεια δίσκου.

Η περίπτωση της ανομοιογενούς κατανομής συγκέντρωσης δότη/δέκτη έχει αναφερθεί τόσο ως μεταβολή συγκέντρωσης κατά πάχος, όσο και ως τοπική, επιφανειακή διαφοροποίηση. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των Honda et al [88], οι οποίοι παρατήρησαν την καμπύλωση των διαγραμμάτων πολυκρυσταλλικών δειγμάτων n-TiO<sub>2</sub>, τα οποία απέκτησαν n – τύπου αγωγιμότητα με αναγωγή σε φούρνο με ατμόσφαιρα H<sub>2</sub>. Οι Gomes και Cardon [75] εξήγησαν το αποτέλεσμα αυτό ως συνέπεια επιφανειακής επανοξειδωσης του υλικού κατά την επαφή του με το O<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας μετά την εξαγωγή του από το φούρνο. Η οξειδωση των επιφανειακών στρωμάτων του υλικού ελάττωσε τη συγκέντρωση δότη N<sub>D</sub> κοντά στην επιφάνεια, σε σχέση με τα βαθύτερα στρώματα του υλικού, οδηγώντας σε μια σταδιακή ελάττωση την κλίση των διαγραμμάτων *Mott – Schottky* για πιο θετικά δυναμικά, όπου το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου είναι μεγαλύτερο. Αντίστοιχα αποτελέσματα ερμηνεύτηκαν από τους Tomkiewicz et al [89] με βάση τοπικές, επιφανειακές διαφοροποιήσεις του N<sub>D</sub>.

Τέλος, μια πρόσθετη αιτία που πιθανώς οδηγεί σε καμπύλωση του διαγράμματος *Mott – Schottky* είναι η παρουσία σταθμών κοντά στα όρια των ζωνών. Ως γνωστόν, στα ναοκρυσταλλικά ή άμορφα, ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια τα όρια των ζωνών είναι ασαφή λόγω της παρουσίας πλήθους αυτών των σταθμών. Η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων αυτών παρουσιάζει μια φθίνουσα εκθετική μορφή ξεκινώντας από τα όρια των ζωνών προς το εσωτερικό του ενεργειακού διακένου (βλ. Σχήμα I-75). Συνεπώς, για έναν ημιαγωγό n-τύπου, στον οποίο επιβάλλεται σταδιακά πιο ανοδική πόλωση, ξεκινώντας από πολύ αρνητικά δυναμικά (πχ. από το V<sub>FB</sub>), το φορτίο dQ<sub>SS</sub> που αποθηκεύεται στις στάθμες για μεταβολή dV γίνεται όλο και μικρότερο, με συνέπεια τη μείωση της χωρητικότητας C<sub>SS</sub> = dQ<sub>SS</sub>/dV, άρα και της συνολικής χωρητικότητας C = C<sub>SC</sub> + C<sub>SS</sub>. Επειδή, η μείωση του πλήθους των σταθμών είναι εκθετική, αντίστοιχη θα είναι και η μείωση της χωρητικότητας και τελικά η αύξηση του 1/C<sup>2</sup> με την τάση θα είναι μη γραμμική.



**Σχήμα I-75:** Εκθετική μείωση συγκέντρωσης επιφανειακών σταθμών από το όριο της ζώνης αγωγιμότητας προς το εσωτερικό του ενεργειακού διακένου (βλ. *band tailing* στο Κεφ. II-3.5, Σχήμα II-37 και Κεφ. II-7.5). Προκαλεί εκθετική μείωση της χωρητικότητας  $C_{ss}$  και επομένως μη γραμμική αύξηση της  $1/C^2$  με την τάση ( $C = C_{sc} + C_{ss}$ ).

I-5: Μέθοδος Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS) σε ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια

## **ΜΕΡΟΣ II**

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

#### **Μέρος Α:**

**Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία ενεργών ηλεκτροδίων ηλεκτροαποθεμάτων  
σεληνιδίων του Cd και του Zn επι μεταλλικών υποστρωμάτων (Ni ή Ti)**

## Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε μπορεί να χωρισθεί, γενικά, στις φάσεις της προετοιμασίας των διεπαφών ημιαγωγού//ηλεκτρολύτη και του χαρακτηρισμού αυτών. Η πρώτη φάση περιλαμβάνει τα στάδια της κατεργασίας των υποστρωμάτων, την ηλεκτραπόθεση των ημιαγωγικών επιστρωμάτων και την παρασκευή των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, ενώ η δεύτερη φάση τις μεθόδους μικροχημικού-δομικού και φωτοηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού. Ο φωτοηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των σχηματιζόμενων διεπαφών αποτελεί το κύριο αντικείμενο της πειραματικής διαδικασίας.

Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο διάγραμμα ροής, αρχικά, δοκίμια Ni και Ti υπόκεινται σε επιφανειακές κατεργασίες στίλβωσης, καθαρισμού και απομάκρυνσης επιφανειακού οξειδίου (Ti) ή οξειδώνονται ελεγχόμενα με τη μέθοδο της ανοδίσωσης προς σχηματισμό επιφανειακού στρώματος  $TiO_2$ . Τα κατεργασμένα δείγματα χρησιμοποιούνται, εν συνεχεία, ως υποστρώματα για την ηλεκτροχημική απόθεση σεληνιδίων του Cd και του Zn. Πιό συγκεκριμένα, στρώματα CdSe, CdSe/ZnSe (διπλά επιστρώματα) και  $Zn_xCd_{1-x}Se$  (τριμερές) αποτίθενται επί Ni ή Ti και στρώματα CdSe επί  $TiO_2$ . Στα Μέρη II-A και II-B περιγράφονται ξεχωριστά οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για τα δοκίμια υποστρωμάτων μετάλλου και οξειδίου, αντίστοιχα.

Όλα τα υποστρώματα και ηλεκτροαποθέματα χαρακτηρίζονται, αρχικά, με τις μεθόδους της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM-EDAX) και της περίθλασης ακτίνων X (XRD), ενώ η μέθοδος περίθλασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες πρόσπτωσης (LIXD) εφαρμόζεται συμπληρωματικά, για την εκτίμηση του πάχους των λεπτών στρωμάτων  $TiO_2$  και ZnSe. Παράλληλα, με την παρασκευή των ηλεκτροδίων γίνεται παρασκευή και χαρακτηρισμός (δυναμικό  $V_{R/O}$  και αντιστρεπτότητα) οξειδοαναγωγικών και μη διαλυμάτων, τα οποία σχηματίζουν διεπαφές ημιαγωγού//ηλεκτρολύτη, απαραίτητες για τον φωτοηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των ηλεκτροαποθεμάτων εντός φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων (PEC).

Ειδικότερα, τα δοκίμια Ni ή Ti/CdSe εξετάζονται με τη μέθοδο της (φωτο)βολταμμετρίας, με στόχο τον υπολογισμό των επιφανειακών ορίων των ζωνών αγωγιμότητας ( $E_{CB}^S$ ) και σθένους ( $E_{VB}^S$ ), για διεπαφές με διάφορα διαλύματα. Η εφαρμογή της ίδιας μεθόδου γίνεται πιο επισταμένα για τα διαλύματα πολυθειοανιόντων ( $S^{2-}/S_x^{2-}$  (SPS)) και σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχων ιόντων ( $[KFe(CN)_6]^{-2/-3}$  (FFC)), σε διαφορετικές εντάσεις φωτισμού, με σκοπό τον υπολογισμό του συντελεστή ιδανικότητας. Οι περιπτώσεις απλών (CdSe) και διπλών (CdSe/ZnSe) επιστρωμάτων, σε επαφή με τα διαλύματα SPS και FFC, ακολούθως, εξετάζεται εκτενώς, ως προς το φαινόμενο της φωτοδιάβρωσης, με τη συνδυασμένη εφαρμογή των μεθόδων: χρονοαμπερομετρία φωτορεύματος, SEM-EDAX και XRD. Τα τριμερή  $Zn_xCd_{1-x}Se$  μελετώνται με τις μεθόδους: φασματοσκοπία φωτορεύματος και XRD, με στόχο τη συσχέτιση ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) και περιεκτικότητας Zn (x). Παράλληλα, τα ηλεκτροαποθέματα CdSe επί συμπαγούς ή πορώδους  $TiO_2$  χαρακτηρίζονται δομικά (SEM, XRD) και εξετάζονται με τις ηλεκτροχημικές μεθόδους: (φωτο)βολταμμετρία (μελέτη φωτοευαισθητοποίησης του  $TiO_2$ ), φασματοσκοπία φωτορεύματος (εξάρτηση  $E_g$  CdSe από το πάχος του οξειδίου), φθίνοντος φωτοδυναμικού OCVD (μέτρηση χρόνου ζωής  $\tau$  φωτοεπαγόμενων φορέων) και φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (μελέτη διαγραμμάτων *Mott-Schottky*).



# Προκατεργασία υποστρώματος Ni ή Ti

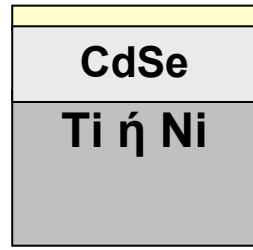
(λείανση, στίλβωση, καθαρισμός και απομάκρυνση εγγενούς οξειδίου με HF για το Ti)

## Ηλεκτροχημική απόθεση (CdSe, CdSe + ZnSe, Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se)

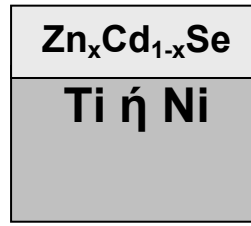
**A**



**B**



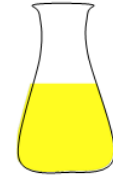
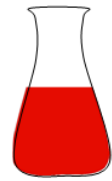
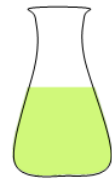
**Γ**



### Χαρακτηρισμός SEM, XRD & LIXD (μέτρηση πάχους ZnSe **B**)

## Παρασκευή διαλυμάτων

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΑ



ΜΗ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΑ



### Χαρακτηρισμός με βολταμετρία (μέτρηση δυναμικού V<sub>R/O</sub> και εκτίμηση αντιστρεπτότητας)

### Σχηματισμός διεπαφής ημιαγωγού//ηλεκτρολύτη εντός PEC

## Ανοδίωση Ti

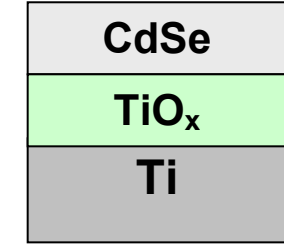
(λουτρό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> δίνει συμπαγές οξείδιο, λουτρό H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + HF ομοιογενές, πορώδες οξείδιο)

### Χαρακτηρισμός SEM & XRD + LIXD (μέτρηση πάχους στα λεπτά TiO<sub>x</sub> **Δ**)

## Ηλεκτροχημική απόθεση (CdSe)

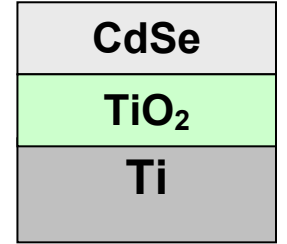
ΣΥΜΠΑΓΕΣ TiO<sub>x</sub>

**Δ**



ΠΟΡΩΔΕΣ TiO<sub>2</sub>

**E**



### Χαρακτηρισμός SEM & XRD

### (Φωτο)βολταμετρία **A & B**

(υπολογισμός ορίων ζωνών και συντελεστή  
ιδανικότητας σε δλμ. SPS & FFC)

### Χρονοαμπερομετρία φωτορεύματος **A & B**

& SEM/EDAX, XRD μετά τις μετρήσεις  
(μελέτη διάβρωσης σε επαφή με δλμ. SPS & FFC)

### Φασματοσκοπία φωτορεύματος **Γ**

(υπολογισμός ενεργειακού διακένου & εξάρτηση  
από την περιεκτικότητα Zn)

### (Φωτο)βολταμετρία **Δ & E**

(σύγκριση TiO<sub>2</sub>/CdSe με Ti/CdSe)

### Φασματοσκοπία φωτορεύματος **Δ**

(επίδραση δυναμικού ανοδίωσης στη δομή και το ενεργειακό διάκενο του CdSe)

### Μετρήσεις φθίνοντος φωτοδυναμικού **E**

(μέτρηση χρόνου ζωής φωτοεπαγόμενων φορέων)

### Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης **E**

(μελέτη διαγραμμάτων Mott-Schottky & υπολογισμός φορέων δότη N<sub>D</sub>)

## II-1:

### Εισαγωγή – Βιβλιογραφικά δεδομένα

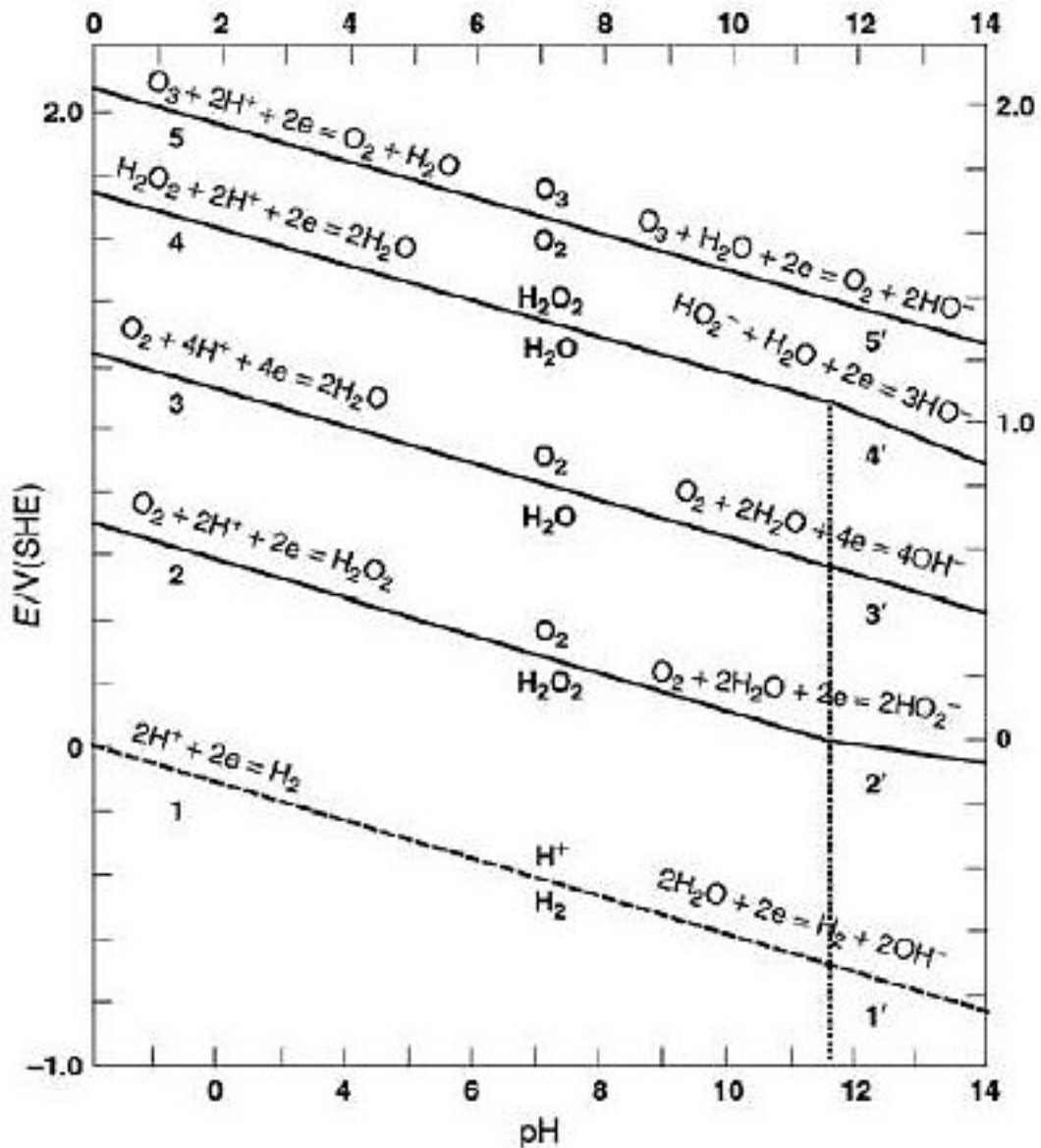
1.1 Δυναμικό $V_{R/O}$ του νερού και μη οξειδοαναγωγικών υδατικών διαλυμάτων.....	127
1.2 Δυναμικό $V_{R/O}$ πολυσυστατικών οξειδοαναγωγικών διαλυμάτων – Διάλυμα πολυθειοανιόντων.....	130
1.3 Όρια ζωνών CdSe και επίδραση του περιβάλλοντος μέσου .....	135
1.4 CdSe – Επιφανειακές και μη στάθμες εντός του ενεργειακού διακένου.....	139
1.5 Στοιχειακό σελήνιο – Όρια ζωνών άμορφου σεληνίου.....	141
1.6 Αντιδράσεις ανοδικής (φωτο)διάβρωσης CdSe - Δυναμικά διάβρωσης $V_{corr}$ .....	144

#### 1.1 Δυναμικό $V_{R/O}$ του νερού και μη οξειδοαναγωγικών υδατικών διαλυμάτων

Το καθαρό νερό, ουσιαστικά είναι ένα σύνθετο σύστημα των εξής πέντε οξειδοαναγωγικών ζευγών, που ενυπάρχουν σε αυτό:  $H_2/H^+$ ,  $H_2O_2/O_2$ ,  $O_2/OH^-$ ,  $H_2O/H_2O_2$  και  $O_2/O_3$ . Το  $V_{R/O}$  του νερού, συνεπώς, υπολογίζεται προσεγγιστικά ως ο μέσος όρος των δυναμικών ισορροπίας  $V_{R/O}$  των πέντε αυτών οξειδοαναγωγικών ζευγών. Όπως δείχνει το σχετικό διάγραμμα *Pourbaix* του Σχήματος II-1, όμως, και όπως προβλέπει η εξίσωση *Nernst*, τα δυναμικά αυτά είναι γραμμικές συναρτήσεις του pH και μάλιστα με φθίνουσα κλίση 59 mV/pH. Για κάθε οξειδοαναγωγικό ζεύγος στην περιοχή όξιων pH ισχύει επομένως:

$$V_{R/O} = V^0 - 0.059 \cdot pH \quad (\text{ευθείες του διαγράμματος Pourbaix}) \quad (II-1)$$

όπου  $V^0$  το κανονικό δυναμικό αναγωγής της αντίστοιχης δράσης. Για αλκαλικές τιμές pH (> 12) διεξάγονται δράσεις μεταξύ των ίδιων ανηγμένων και οξειδωμένων μορφών, αλλά στις οποίες συμμετέχουν  $OH^-$  και όχι  $H^+$ . Η σχέση II-1 παύει να ισχύει και σε κάποιες περιπτώσεις η κλίση των ευθειών αλλάζει, με βάση την εξίσωση *Nernst* (Σχήμα II-1). Οι δράσεις, που μπορούν να συμβούν στο καθαρό νερό και τα αντίστοιχα κανονικά δυναμικά δίνονται στους Πίνακες II-1 και II-2.



Σχήμα II-1: Διάγραμμα Pourbaix του νερού. Όλες οι πιθανές αντιδράσεις και η εξάρτησή τους από το pH [90].

Πίνακας II-1: Αντιδράσεις και κανονικά δυναμικά αναγωγής στο νερό για pH = 0*	
Αντίδραση	V <sup>0</sup> (V vs. SHE)
$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O_2$	0.695
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.229
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.763
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$	2.075

Οι δράσεις για αλκαλικά pH με τα αντίστοιχα κανονικά δυναμικά είναι:

<b>Πίνακας II-2: Αντιδράσεις και κανονικά δυναμικά αναγωγής στο νερό για pH = 14*</b>	
<b>Αντίδραση</b>	<b>V<sup>0</sup> (V vs. SHE)</b>
$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.828
$O_2 + 2H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2HO_2^-$	-0.022
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$	0.401
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow 3OH^-$	0.867
$O_3 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow O_2 + 2OH^-$	1.246

\* Οι τιμές των δυναμικών οξειδοαναγωγής  $V^0$ , που δίνονται από τους πίνακες πρότυπων ή κανονικών δυναμικών, αντιστοιχούν σε pH = 0 σε όλες τις δράσεις που συμμετέχουν  $H^+$  και pH = 14 για αυτές που συμμετέχουν  $OH^-$ .

Με βάση την εξίσωση II-1 (ισχύει για pH < 12) και τα παραπάνω κανονικά δυναμικά, υπολογίζονται ακολούθως τα  $V_{R/O}$  των οξειδοαναγωγικών ζευγών του νερού και η μέση τιμή τους. Διαχωρίζονται οι τρεις ακόλουθες περιπτώσεις:

A. Θεωρητική περίπτωση καθαρού νερού με pH = 7.

B. Πραγματική περίπτωση απιονισμένου νερού με pH = 5 (λόγω απορρόφησης  $CO_2$  από την ατμόσφαιρα και λόγω εισαγωγής  $H^+$  από την στήλη ιοντοεναλλαγής/απιονισμού).

Γ. Πραγματική περίπτωση του καθαρού νερού με αδρανή ηλεκτρολύτη  $Na_2SO_4$ , που υψώνει το pH στην τιμή 9, λόγω δέσμευσης  $H^+$  από το  $SO_4^{2-}$ .

Οι υπολογιζόμενες τιμές δυναμικών ισορροπίας όλων των πιθανών αντιδράσεων και ο μέσος όρος αυτών, παρατίθενται για κάθε μία από τις περιπτώσεις A ως Γ στον ακόλουθο Πίνακα II-3:

<b>Πίνακας II-3: Δυναμικά οξειδοαναγωγής <math>V_{R/O}</math> (V vs. SHE) πιθανών δράσεων και μέσος όρος αυτών για νερό διαφορετικού pH (περιπτώσεις A, B και Γ)</b>						
<b>Ζεύγος:</b>	$H_2/H^+$	$H_2O_2/O_2$	$O_2/OH^-$	$H_2O/H_2O_2$	$O_2/O_3$	<b>M.O.</b>
<b>A. pH7</b>	-0.41	0.28	0.82	1.35	1.66	<b>0.74</b>
<b>B. pH5</b>	-0.295	0.40	0.935	1.47	1.78	<b>0.86</b>
<b>Γ. pH9</b>	-0.53	0.165	0.70	1.23	1.545	<b>0.62</b>

Εάν παραληφθεί το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $O_2/O_3$ , λόγω της σπανιότητας του διαλυμένου  $O_3$ , τότε προκύπτουν οι ακόλουθες μέσες τιμές, που αντιστοιχούν στα συνήθη, πειραματικά μετρούμενα  $V_{R/O}$ :

$$V_{R/O} = 0.51V \text{ vs. SHE για νερό με pH} = 7$$

$$V_{R/O} = 0.63V \text{ vs. SHE σε απιονισμένο νερό (pH} = 5)$$

$$V_{R/O} = 0.39V \text{ vs. SHE σε διάλυμα Na}_2\text{SO}_4 \text{ (pH} = 9)$$

Οι δύο τελευταίες τιμές σχεδόν συμπίπτουν με τις αναφερόμενες από τους Frese et al τιμές 0.61V vs. SHE για καθαρό H<sub>2</sub>O και 0.4V vs. SHE για 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [91].

Πρέπει να σημειωθεί, τέλος, ότι στις περιπτώσεις διαλυμάτων οξέων ή βάσεων, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των H<sup>+</sup> ή OH<sup>-</sup> δεν ισχύει η παραπάνω προσέγγιση με βάση τον αριθμητικό μέσο. Τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη που καθορίζουν το δυναμικό V<sub>R/O</sub> είναι τα H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup> και O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>, αντίστοιχα, ώστε τελικά για διάλυμα οξέος 1M (pH = 0) προκύπτει V<sub>R/O</sub> = 0V vs. NHE και για διάλυμα βάσης 1M (pH = 14) V<sub>R/O</sub> = 0.40V vs. NHE.

## 1.2 Δυναμικό V<sub>R/O</sub> πολυσυστατικών οξειδοαναγωγικών διαλυμάτων – Διάλυμα πολυθειοανιόντων

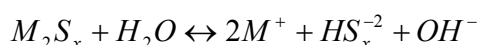
Κατά αναλογία με την τελευταία περίπτωση του νερού και του αδρανούς διαλύματος άλατος (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ένα ακόμη πιο πολύπλοκο σύστημα, με περισσότερα οξειδοαναγωγικά ζεύγη, αποτελεί το διάλυμα των πολυθειοανιόντων. Αναλυτικότερα:

Η διάλυση θειούχου άλατος (πχ. Na<sub>2</sub>S) και στοιχειακού θείου S<sup>0</sup> σε υδατικό περιβάλλον, οδηγεί στη δημιουργία πλήθους ιόντων/ενώσεων και κατ' επέκταση σε πληθώρα πιθανών χημικών και ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Τα κυριότερα συστατικά που έχουν ανιχνευθεί στο παραγόμενο διάλυμα είναι κατά αύξουσα συγκέντρωση: H<sub>2</sub>S, S<sup>-2</sup>, S<sub>2</sub><sup>-2</sup>, S<sub>5</sub><sup>-2</sup>, S<sub>3</sub><sup>-2</sup>, HS<sup>-</sup> και S<sub>4</sub><sup>-2</sup> [92] (αφορά διάλυμα χωρίς προσθήκη NaOH, διαφορετικά ενισχύονται τα ολιγοατομικά S<sub>x</sub><sup>-2</sup>). Επειδή, τα περισσότερα συστατικά είναι ανιόντα ατομικών αλυσίδων θείου της μορφής S<sub>x</sub><sup>-2</sup> (x = 1 ως 5), το παραπάνω διάλυμα αναφέρεται ως ηλεκτρολύτης πολυθειοανιόντων και συμβολίζεται ως SPS (sulfide - polysulfide) ή S<sup>0</sup>/S<sub>x</sub><sup>-2</sup> ή S<sup>-2</sup>/S<sub>x</sub><sup>-2</sup>.

Από το πλήθος των χημικών αντιδράσεων που μπορούν να πραγματοποιηθούν, οι σημαντικότερες είναι οι ακόλουθες:

### A. Χημικές αντιδράσεις

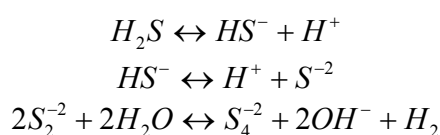
1. Αντίδραση αντικατάστασης των μεταλλικών κατιόντων M<sup>+</sup> (πχ. Na<sup>+</sup>) από H<sup>+</sup>.



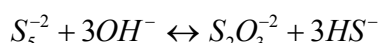
Όσο ασθενέστερο οξύ κατά Lewis είναι το M<sup>+</sup>, τόσο ευκολότερα υποκαθίσταται από το H<sup>+</sup>, που είναι ισχυρό οξύ κατά Lewis και τόσο αλκαλικότερο γίνεται το διάλυμα, αφού

παράγεται  $\text{OH}^-$  [93]. Η συγκέντρωση του  $\text{OH}^-$  είναι καθοριστικής σημασίας γιατί επιδρά στην συγκέντρωση των ανηγμένων και οξειδωμένων μορφών του διαλύματος, μέσω της μετατόπισης πολλών από τις παρακάτω ισορροπίες. Έχει παρατηρηθεί ότι υψηλότερες συγκεντρώσεις  $\text{OH}^-$  σταθεροποιούν το σύστημα CdSe//SPS έναντι της φωτοδιάβρωσης, γεγονός που σύμφωνα με τους Ardoin και Winnick et al αποδίδεται στην αύξηση της καθοριστικής, για τον ρυθμό δέσμευσης επιφανειακών οπών, συγκέντρωσης του  $\text{S}_2^{-2}$  [94]. Η τελευταία παρατήρηση οδήγησε στην προσθήκη υδροξειδίου στα διαλύματα SPS.

2. Χημικές ισορροπίες μεταξύ ανιόντων θείου, με σημαντικότερες τις:



Η τελευταία από τις παραπάνω αντιδράσεις είναι υπεύθυνη για την αύξηση της συγκέντρωσης του  $\text{S}_2^{-2}$  όταν προστεθεί NaOH στο διάλυμα. Επίσης, σημαντικές είναι οι αντιδράσεις μετατροπής των ανιόντων  $\text{S}_x^{-2}$ , περισσοτέρων ατόμων θείου, σε θειοθειικά:



Η παρουσία θειοθειικών ανιόντων, ωστόσο, είναι πολύ περιορισμένη σε διαλύματα υψηλού pH, λόγω περιορισμού της συγκέντρωσης των ανιόντων  $\text{S}_x^{-2}$  με  $x = 4, 5$  (μετατόπιση ισορροπιών προς ολιγοατομικά  $\text{S}_x^{-2}$ ).

## B. Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου

Πίνακας II-4: Δυναμικά οξειδοαναγωγής $V_{R/O}$ (V vs. SHE) των σημαντικότερων δράσεων μεταφοράς φορτίου στον ηλεκτρολύτη πολυθειοανιόντων (SPS)	
Αντίδραση	$V^0$ (V vs. SHE)
$S^0 + 2e^- \leftrightarrow S^{-2}$	-0.447
$S^0 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow HS^- + OH^-$	-0.52
$4S^0 + 2e^- \leftrightarrow S_4^{-2}$	-0.33
$5S^0 + 2e^- \leftrightarrow S_5^{-2}$	-0.34
$S_2^{-2} + 2H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2HS^- + 2OH^-$	0.298
$S_4^{-2} + 4H_2O + 2e^- \leftrightarrow 4HS^- + 4OH^-$	0.033
$3S_4^{-2} + 2e^- \leftrightarrow 4S_3^{-2}$	-0.478
$S_2^{-2} + 2e^- \leftrightarrow 2S^{-2}$	-0.48

Τα κανονικά δυναμικά ισορροπίας των περισσότερων πιθανών δράσεων κυμαίνονται μεταξύ -0.52V και +0.3V vs. NHE, όπως φαίνεται και στον ακόλουθο αναλυτικό Πίνακα Π-6 [95], ενώ το πειραματικά μετρούμενο δυναμικό ισορροπίας  $V_{R/O}$  των αλκαλικών (pH = 14 με προσθήκη NaOH) διαλυμάτων πολθειοανιόντων, ίσων συγκεντρώσεων  $S^0$  και  $Na_2S$ , είναι περί τα -0.48V vs. NHE, δηλαδή στην περιοχή των ακόλουθων τριών ισορροπιών:

<b>Πίνακας Π-5: Δυναμικά οξειδοαναγωγής <math>V_{R/O}</math> (V vs. SHE) των κυρίαρχων δράσεων μεταφοράς φορτίου στον ηλεκτρολύτη πολθειοανιόντων με pH 14</b>	
<b>Αντίδραση</b>	<b><math>V^\circ</math> (V vs. SHE)</b>
$3S_4^{-2} + 2e^- \leftrightarrow 4S_3^{-2}$	-0.478
$S_2^{-2} + 2e^- \leftrightarrow 2S^{-2}$	-0.48
$S^0 + 2e^- \leftrightarrow S^{-2}$	-0.447

Όπως γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω, δεν είναι επακριβώς γνωστό ποιά είναι η κύρια δράση οξειδοαναγωγής ή ισοδύναμα το κύριο οξειδοαναγωγικό ζεύγος του διαλύματος πολθειοανιόντων. Λόγω αυτής της ασάφειας, το ζεύγος συμβολίζεται συνήθως με την γενική μορφή  $S^0/S_x^{-2}$  ή  $S^{-2}/S_x^{-2}$ , με δυναμικό ισορροπίας  $V_{R/O}$  την πειραματικά μετρούμενη τιμή των -0.48V vs. NHE.

Πίνακας II-6: Αντιδράσεις θείου. Πιθανές δράσεις στο διάλυμα πολυθειοανιόντων [95].

Ημιαντίδραση	Πρότυπο δυναμικό Standard or formal potential (V vs. SHE at 25 °C)
$\text{H}_2\text{SO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	>+0.5
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.465
$\text{S}_5\text{O}_6^{2-} + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 5\text{S}(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}$	+0.484
$\text{SO}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	+1.507
$5\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 30\text{H}^+ + 24\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}_5^{2-} + 15\text{H}_2\text{O}$	+0.331
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 2\text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.200
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.006
$\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$	+1.23
$5\text{S}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_5^{2-}$	-0.340, -0.315
$4\text{S}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_4^{2-}$	-0.33
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	+0.141
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.171
$\text{S}(\text{s}) + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HS}^-$	-0.065
$\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-$	-0.52
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	A large number of measurements and calculated values are available. These vary from -0.48 to -0.58 V, but most are closer to -0.48 V
$4\text{S}_5^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 5\text{S}_4^{2-}$	-0.441
$\text{S}_5^{2-} + 5\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 5\text{HS}^-$	+0.003
$\text{S}_5^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 5\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.299
$3\text{S}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 4\text{S}_3^{2-}$	-0.478
$\text{S}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{S}_3^{2-}$	-0.52
$\text{S}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 4\text{HS}^-$	+0.033
$2\text{S}_3^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{S}_2^{2-}$	-0.506
$\text{S}_3^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{S}_2^{2-}$	-0.49
$\text{S}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 3\text{HS}^-$	+0.097
$\text{S}_2^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}^{2-}$	-0.48, -0.524
$\text{S}_2^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HS}^-$	+0.298



Ημιαντίδραση	Πρότυπο δυναμικό Standard or formal potential (V vs. SHE at 25 °C)
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2.01
$S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HSO_4^-$	+2.123
$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	-0.22
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0.17
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	+0.138
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0.93
$HSO_4^- + 7H^+ + 6e^- \rightarrow S(s) + 4H_2O$	+0.339
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow S(s) + 4H_2O$	+0.357
$HSO_4^- + 9H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S(aq) + 4H_2O$	+0.289
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S(aq) + 4H_2O$	+0.303
$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \rightarrow HS^- + 4H_2O$	+0.252
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	+0.149
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S(g) + 4H_2O$	+0.311
$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2SO_3$	+0.57
$S_2O_6^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HSO_3^-$	+0.455
$S_2O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_3^{2-}$	+0.026
$3H_2SO_3 + 2e^- \rightarrow S_3O_6^{2-} + 3H_2O$	+0.30
$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightarrow HS_2O_4^- + 2H_2O$	-0.08, -0.056
$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	-1.12
$2SO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow S_2O_4^{2-} + 2H_2O$	+0.416
$2HSO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HS_2O_4^- + 2H_2O$	+0.060
$2HSO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow S_2O_4^{2-} + 2H_2O$	-0.013, -0.009
$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	+0.51
$4HSO_3^- + 8H^+ + 6e^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	+0.581
$4SO_2(g) + 4H^+ + 6e^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2H_2O$	+0.510
$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	+0.40
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	-0.58
$2SO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	+0.705
$H_2SO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_2 + H_2O$	< +0.4
$2HSO_3^- + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	+0.491
$5H_2SO_3 + 8H^+ + 10e^- \rightarrow S_5O_6^{2-} + 9H_2O$	+0.41
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S(s) + 3H_2O$	+0.45
$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightarrow S(s) + 6OH^-$	-0.66
$SO_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S(s) + 2H_2O$	+0.451, +0.470
$SO_3^{2-} + 6H^+ + 6e^- \rightarrow S^{2-} + 3H_2O$	+0.231
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$	+0.08, +0.219, -0.10
$S_4O_6^{2-} + 12H^+ + 10e^- \rightarrow 4S(s) + 6H_2O$	+0.416

### 1.3 Όρια ζωνών CdSe και επίδραση του περιβάλλοντος μέσου

Όλες οι βιβλιογραφικές τιμές του Πίνακα II-7 αναφέρονται σε μονοκρυστάλλο n-CdSe, με ενεργειακή απόσταση μεταξύ ζώνης αγωγιμότητας και στάθμης Fermi ( $E_F - E_{CB}$ )  $\approx 0.12$  eV. Η τιμή αυτή προκύπτει από τον ακόλουθο τύπο II-2, θεωρώντας  $N_D$  μεταξύ  $2 \times 10^{15}$  και  $2 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> και  $N_{CB} = 2 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. Το ενεργειακό διάκενο ήταν σε όλες τις περιπτώσεις  $E_g = 1.70$  eV.

$$V_{CB} - V_F = \frac{kT}{e} \ln(N_{CB}/N_D) \quad (II-2)$$

Πίνακας II-7: Όρια ζωνών και $V_{FB}$ μονοκρυσταλλικού n-CdSe				
ΔΙΑΛΥΜΑ	$V_{R/O}$ (V vs. NHE)	$V_{FB}$ (V vs. NHE)	$V_{CB}$ (V vs. NHE)	$V_{VB}$ (V vs. NHE)
KENO		0.60 <sup>k</sup>	0.45 <sup>k</sup>	2.15 <sup>c</sup>
ΑΕΡΑΣ		0.25 <sup>a</sup>	0.13	1.57
H <sub>2</sub> O	0.61 <sup>c</sup>	-0.28 <sup>c</sup>	-0.40	1.30
KCl	0.40	-0.48 <sup>c</sup>	-0.60 <sup>c</sup>	1.10
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.40 <sup>c*</sup>	-0.48 <sup>c</sup>	-0.60	1.10
HClO <sub>4</sub>	0.0	-0.11 <sup>l</sup>	-0.23	1.47
NaOH	0.40	-0.71 <sup>b</sup>	-0.83 <sup>b</sup>	0.87
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>-3/-4</sup>	0.36 <sup>h,i</sup>	-0.72 <sup>h,i</sup>	-0.84	0.86
S <sup>0</sup> /S <sub>x</sub> <sup>-2</sup>	-0.48 <sup>a</sup>	-1.26 <sup>b</sup>	-1.38 <sup>b</sup>	0.32 <sup>b</sup>
Se <sup>0</sup> /Se <sub>x</sub> <sup>-2</sup>	-0.95 <sup>a</sup>	-1.16 <sup>a</sup>	-1.28	0.42
Fc <sup>+0</sup> (H <sub>2</sub> O)	0.44 <sup>g</sup>	-0.54 <sup>j</sup>	-0.66	1.04
Fc <sup>+0</sup> (AcCN)	0.62 <sup>d,e</sup>	-1.54 <sup>j</sup>	-1.66	0.04

\* Το δυναμικό  $V_{R/O}$  των H<sub>2</sub>O και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> είναι 0.61V και 0.4V vs. NHE κατά Frese et al [91]. Για τα HClO<sub>4</sub> και NaOH θα θεωρηθεί ότι είναι 0V και 0.4V vs. NHE, αντίστοιχα, δηλαδή τα δυναμικά των κυρίαρχων οξειδοαναγωγικών ζευγών H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup> και OH/O<sub>2</sub>.

[a] D. Redfield, R.H. Bube: “Photoinduced Defects in Semiconductors”, Cambridge University Press (1996).

[b] Ph. Allongue, R. Tenne, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 261

[c] K.W. Frese Jr. J. Appl. Phys. 53 (1982) 1571

[d] L.F. Schneemeyer, M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 101/22 (1979) 6496

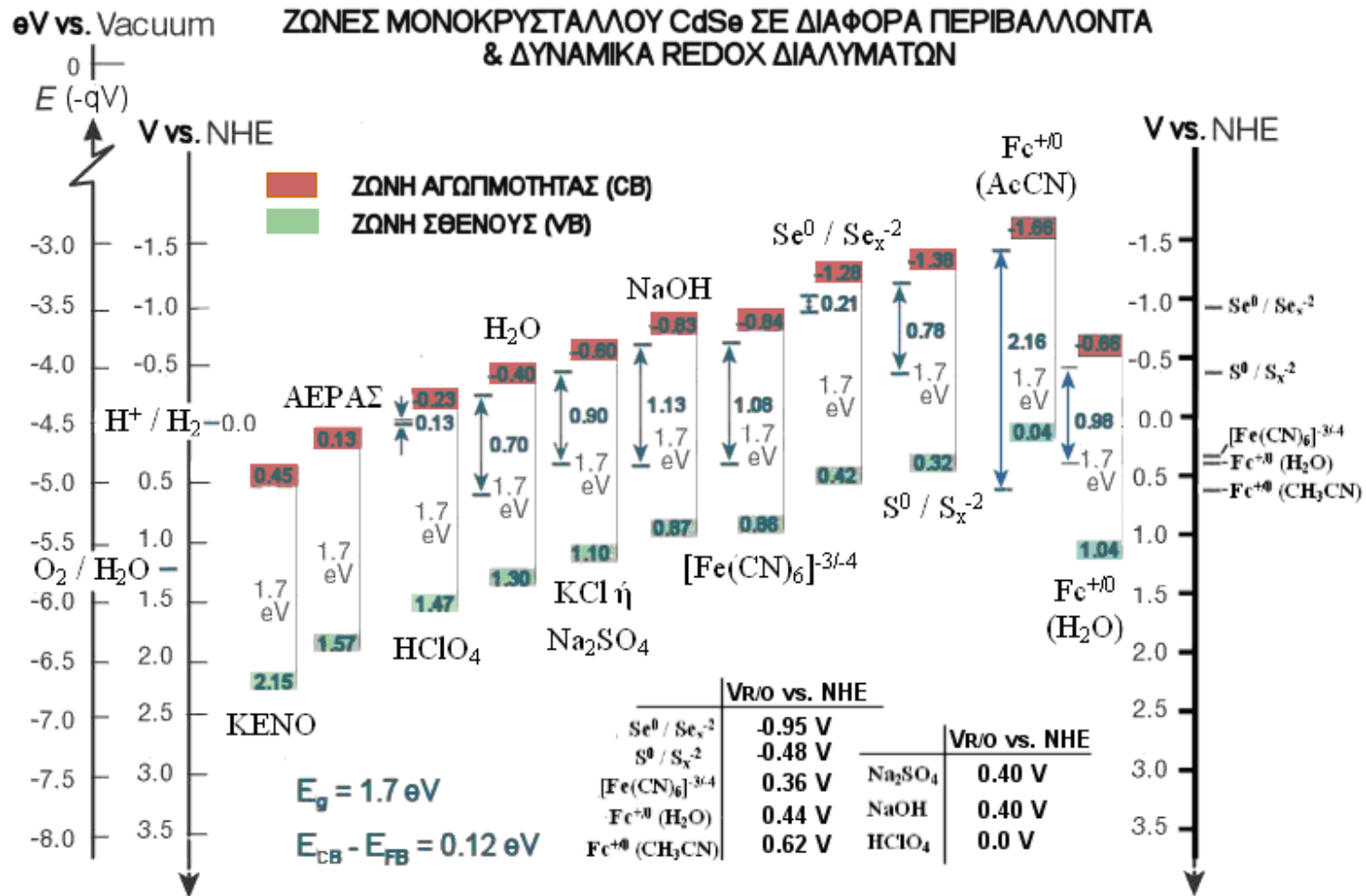
[e] L.F. Schneemeyer, M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 102/23 (1980) 6964

- [f] Yu.V. Pleskov, Yu.Ya. Gurevich, “Semiconductor Photoelectrochemistry”, Consultants Bureau, New York & London (1986)
- [g] H. Sakai, T. Matsumi, Y. Kakizawa, H. Imamura, T. Takei, K. Tsuchiya, K. Kwon, A. Yamaguchi, M. Abe, *J. Oleo Sci.* 50 (2001) 937
- [h] R.N. Pandey, K.S. Chandra Babu, D. Singh, O.N. Srivastava, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 65 (1992) 1072
- [i] K.W. Frese Jr. *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 28
- [j] Ch. Bhattacharya, J. Datta, *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005) 170
- [k] R. K. Swank, *Phys. Rev.* 153 (1967) 844
- [l] J. Gautron, Ph. Lemasson, F. Rabago, R. Triboulet, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1868

Οι βιβλιογραφικές τιμές του παραπάνω Πίνακα II-7 τοποθετούνται στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του ακόλουθου Σχήματος II-2, ως προς τις στάθμες αναφοράς του κενού και του πρότυπου ηλεκτροδίου αναφοράς του υδρογόνου (*Normal Hydrogen Electrode* NHE ή *Standart Hydrogen Electrode* SHE). Παρατηρείται ότι, λόγω εισαγόμενων, από το περιβάλλον μέσο, επιφανειακών σταθμών με αρνητικό φορτίο, τα όρια ζωνών σε κάθε περίπτωση παρουσιάζονται μετατοπισμένα προς αρνητικότερα δυναμικά (μεγαλύτερες ενέργειες), ως προς τη θέση αυτών στο κενό.

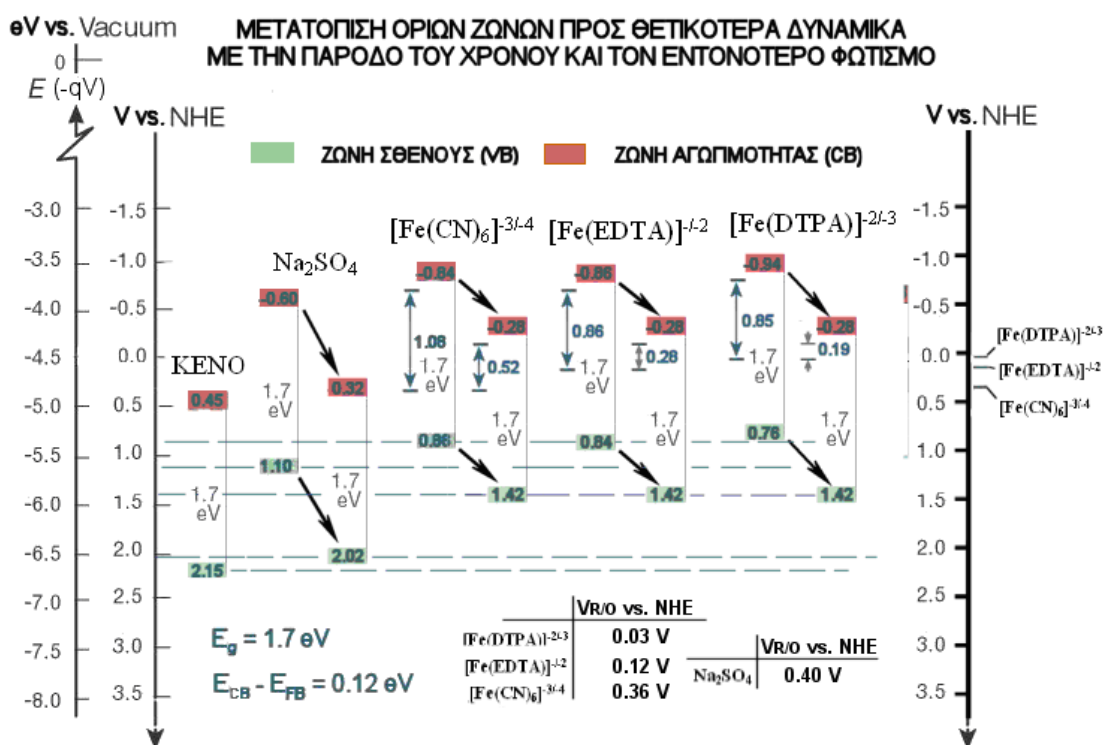
Ωστόσο, οι θέσεις των ζωνών του Σχήματος II-2 αφορούν δείγματα CdSe που δεν έχουν υποστεί διαβρωτική επίδραση από το εκάστοτε περιβάλλον, δηλαδή που η θέση των ζωνών τους μετρήθηκε τις πρώτες στιγμές σχηματισμού της διεπαφής. Οι K. Frese Jr. et al ανέδειξαν την σχέση μεταξύ της διαβρωτικής τροποποίησης του ημιαγωγού και της θέσης των ζωνών, μελετώντας διεπαφές CdSe με τρία διαφορετικά οξειδοαναγωγικά διαλύματα συμπλόκων του σιδήρου ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$ ,  $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^{-2}$  και  $[\text{Fe}(\text{DTPA})]^{-2/-3}$ ) [30] και τα τυφλά διαλύματα αυτών ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) [91]. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι τόσο με την πάροδο του χρόνου, όσο και με την επιβολή εντονότερου φωτισμού, οι ζώνες ξεκινώντας από τις αρχικές, διαφορετικές για κάθε περίπτωση θέσεις, μετατοπίζονται σταδιακά θετικότερα, μέχρι οριακής τιμής. Η οριακή αυτή τιμή ήταν ίδια για τα τρία οξειδοαναγωγικά διαλύματα και λίγο θετικότερη για το τυφλό διάλυμα, όπου μάλιστα βρέθηκε ότι σχεδόν ταυτίζεται με την θέση των ζωνών του CdSe στο κενό. Η εξήγηση που δόθηκε από τους Frese et al για την μετατόπιση των ζωνών θετικότερα ήταν η σταδιακή εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου επιφανειακών σταθμών από την παγίδευση οπών σε αυτές (βλ. Κεφ. II-1.6).

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα II-2, σε γενικές γραμμές, όσο πιο διαβρωτικό το περιβάλλον του διαλύματος (θετικότερο  $V_{R/O}$  ή τυφλό διάλυμα έναντι οξειδοαναγωγικού, δηλαδή πιο ασθενές αναγωγικό περιβάλλον για τις οπές), τόσο μεγαλύτερη η επιφανειακή συγκέντρωση οπών και επομένως, τόσο μεγαλύτερο μέρος του αρχικού αρνητικού φορτίου των επιφανειακών σταθμών εξουδετερώνεται, οδηγώντας σε θετικότερη θέση τις ζώνες.



**Σχήμα II-2:** Όρια ζωνών στην επιφάνεια μονοκρυσταλλικού CdSe τύπου n σε επαφή με διαφορετικά περιβάλλοντα (βιβλιογραφικές τιμές). Για κάθε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, δίνεται στο ενεργειακό διάγραμμα το εύρος που αντιστοιχεί στη μέγιστη δυνατή κάμψη ζωνών ( $V_{FB} - V_{R/O}$ ). Οι τιμές  $V_{R/O}$  των διαλυμάτων και τα όρια ζωνών του CdSe έχουν ληφθεί από τον Πίνακα II-7.

Για πλήρως εξουδετερωμένο φορτίο της επιφάνειας (θεωρητική περίπτωση), οι ζώνες βρίσκονται στην θέση που αντιστοιχεί στο κενό. Στο ακόλουθο Σχήμα II-3 απεικονίζεται η σταδιακή μετατόπιση των ζωνών θετικότερα σε τέσσερα διαλύματα, κατά τους Frese et al [30]. Η μετατόπιση πραγματοποιήθηκε με επιβολή εντονότερου φωτισμού ή με την πάροδο του χρόνου, υπό σταθερό φωτισμό. Παρατίθενται, επίσης, οι μέγιστες δυνατές κάμψεις ζωνών σε κάθε διάλυμα, δηλαδή οι διαφορές  $V_{FB} - V_{R/O}$ . Όπως φαίνεται, η κάμψη ζωνών, άρα και το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος  $V_{OC}$ , ελαττώνονται καθώς τα όρια των ζωνών μετατοπίζονται θετικότερα.



**Σχήμα II-3:** Μετατόπιση επιφανειακών ορίων ζωνών μονοκρυσταλλικού CdSe τύπου n σε επαφή με διαφορετικά περιβάλλοντα (βιβλιογραφικές τιμές [30]). Η μετατόπιση παρατηρείται με αύξηση της έντασης φωτισμού και με γήρανση (πάροδος του χρόνου), λόγω θετικής φόρτισης επιφανειακών σταθμών από παγιδευόμενες οπές. Για κάθε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, δίνεται στο ενεργειακό διάγραμμα το εύρος που αντιστοιχεί στη μέγιστη δυνατή κάμψη ζωνών ( $V_{FB} - V_{R/O}$ ). Είναι φανερό ότι η τελευταία ελαττώνεται.

Εκτός από το φαινόμενο της παγίδευσης οπών και της συνεπαγόμενης θετικής φόρτισης της επιφάνειας, οι ίδιοι ερευνητές διαπίστωσαν ότι η καταγραφόμενη μετατόπιση των ζωνών θετικότερα, δηλαδή η μετατόπιση του καταγραφόμενου με μετρήσεις εμπέδησης, δυναμικού επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  (Mott - Schottky), συνοδεύεται από την δημιουργία ενός επιφανειακού στρώματος άμορφου σεληνίου (a-Se), λόγω (φωτο)διάβρωσης. Η αύξηση

του πάχους του διηλεκτρικού στρώματος a-Se, φάνηκε ότι ευνοεί την μετατόπιση των μετρούμενων ορίων των ζωνών του CdSe θετικότερα, ενώ ταυτόχρονα οδηγεί στην μετατόπιση της θέσης των επιφανειακών σταθμών προς ενέργειες πλησιέστερα στη ζώνη αγωγιμότητας (από 0.4V στα 0.2V θετικότερα του  $V_{CB}$ ).

Λόγω της σημασίας του Se στην ηλεκτροχημεία των μελετώμενων δειγμάτων εντός PEC, θα δοθούν σε επόμενη ενότητα στοιχεία για τη θέση των ενεργειακών ζωνών αυτού.

#### 1.4 CdSe – Επιφανειακές και μη στάθμες εντός του ενεργειακού διακένου

Τα λεπτά υμένα CdSe, ανεξαρτήτως του τρόπου παρασκευής τους, έχουν πάντοτε χαρακτήρα n – τύπου, όσον αφορά τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, ο οποίος οφείλεται σε ενδογενείς ατομικές αταξίες, που αντιστοιχούν κυρίως σε πλεγματικά κενά ατόμων Se [96] (ισοδύναμα στην περίσσεια ατόμων δότη Cd, που γίνονται κατιόντα δότη  $Cd^{+2}$ ). Ωστόσο, λόγω της ατελούς μικροδομής των πολυκρυσταλλικών και άμορφων στρωμάτων CdSe, η ενεργειακή θέση της παραπάνω αταξίας, όπως και τα όρια των ζωνών, δεν είναι μοναδική, αλλά παρατηρείται μια διασπορά καταστάσεων δότη μεταξύ 0.1 και 0.5 eV ως προς το όριο της ζώνης αγωγιμότητας  $E_{CB}$  [97]. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι από κάποιους πειραματιστές έχουν αναφερθεί διαφορετικές τιμές της στάθμης δότη για το κυβικό (δομή σφαλερίτη) και το εξαγωνικό (δομή βουρτσιτή) CdSe. Πιο συγκεκριμένα, οι V.P. Makhnii et al αναφέρουν 0.16 eV και 0.7 eV ως προς το όριο της ζώνης αγωγιμότητας για κυβικό και εξαγωνικό CdSe, αντίστοιχα [19].

Εκτός από τις στάθμες δότη της περίσσειας Cd στον κύριο όγκο του στρώματος CdSe, σημαντική είναι η επίδραση των επιφανειακών σταθμών στις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Πλήθος ερευνητικών εργασιών έχει οδηγήσει στην καταγραφή των ακόλουθων τεσσάρων κύριων επιφανειακών σταθμών σε περιβάλλον υδατικών ηλεκτρολυτών:

##### Ενεργειακές στάθμες πλεγματικών κενών Se και Cd

Οι ατομικές ατέλειες δομής αυτού του τύπου είναι κατανοημένες σε όλη τη μάζα του ημιαγωγού, δηλαδή συναντώνται τόσο κοντά στη διεπιφάνεια με το διάλυμα, όσο και στο εσωτερικό του (*bulk*). Οι ατέλειες που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια συχνά γίνονται κέντρα ρόφησης ιόντων και ατόμων. Πιο συγκεκριμένα, τα κενά Se (στάθμες δέκτη *Tamm*, δηλαδή θέσεις  $Cd^{+2}$  της επιφάνειας βλ. Σχήμα I-13 / Κεφ. I-1.6) σε περιβάλλον διαλύματος πολυθειοανιόντων καταλαμβάνονται από θείο (S) [18], ενώ σε επαφή με τον αέρα από οξυγόνο (O) [98]. Η πλήρωση των κενών Se από O ή S στην ακραία περίπτωση (πχ. μακρόχρονη οξειδωση σε  $O_2$ ) εξαφανίζει την αντίστοιχη ενεργειακή στάθμη.

Επίσης, τόσο τα κενά Se, όσο και τα κενά Cd (στάθμες δότη *Tamm*, δηλαδή θέσεις  $Se^{-2}$  της επιφάνειας βλ. Σχήμα I-13 / Κεφ. I-1.6), αποτελούν κέντρα ρόφησης ιόντων του

διαλύματος πχ.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  ή  $\text{Ba}^{+2}$ , ανάλογα με το θειούχο άλας στο διάλυμα πολυθειοανιόντων [18]. Μάλιστα, η χρήση ογκωδέστερων κατιόντων, όπως τα  $\text{Cs}^+$  και  $\text{Ba}^{+2}$  σε αυτό το διάλυμα, οδηγεί σε σταθεροποίηση του CdSe απέναντι στη διάβρωση, όπως θα αναφερθεί και παρακάτω.

Όσον αφορά την θέση των εισαγόμενων ενεργειακών σταθμών, για πλεγμιακά κενά Se έχουν αναφερθεί οι τιμές 0.12 eV [18, 99] και 0.10 eV [99, 100], ως προς το όριο της ζώνης αγωγιμότητας, ενώ για τα πλεγμιακά κενά Cd οι αντίστοιχες τιμές είναι 1.15 eV [18] και 1.10 eV [100, 101].

### Στάθμες διάβρωσης

Σύμφωνα με τους Allongue et al, δύο ενεργειακές στάθμες σε αποστάσεις  $E_1 = 0.7$  eV και  $E_2 = 1.48$  eV από το όριο της ζώνης αγωγιμότητας (ανεξαρτήτως περιβάλλοντος), σχετίζονται με την παγίδευση οπών για την διεξαγωγή αντιδράσεων διάβρωσης του CdSe [18]. Η πρώτη από τις δύο αυτές στάθμες (0.7 eV) αποδόθηκε στο σχηματιζόμενο από δράσεις διάβρωσης στοιχειακό, άμορφο a-Se ( $E_{\text{VB}}$  του a-Se [91] ή κέντρο επανασύνδεσης του a-Se στα ( $E_{\text{VB}} + 0.36$ ) eV [100]), ενώ η δεύτερη (1.48 eV) σε θέσεις  $\text{Cd}(\text{OH})_x$  ρόφησης υδροξυλίου. Κατά τον προτεινόμενο από τους ίδιους πειραματιστές, μηχανισμό, η διάβρωση ξεκινάει από επιφανειακές στάθμες ροφημένου υδροξυλίου ( $E_2$ ), δηλαδή πλεγμιακές θέσεις του ηλεκτροθετικότερου Cd, παράγοντας στοιχειακό σελήνιο, το οποίο δημιουργεί αυτομάτως την επιφανειακή στάθμη  $E_1$ . Σε ένα δεύτερο στάδιο, όπως θα αναλυθεί και παρακάτω, το στοιχειακό σελήνιο διαλύεται χημικά (διάλυμα SPS) ή ηλεκτροχημικά (τυφλό διάλυμα). Σημειώνεται, ότι σύμφωνα με τη θεώρηση των Allongue et al, τα όρια των ζωνών του σχηματιζόμενου a-Se ακολουθούν τη θέση των ζωνών του CdSe, ώστε η εισαγόμενη από το a-Se στάθμη  $E_1$  να βρίσκεται πάντοτε 0.7 eV κάτω από τη  $E_{\text{CB}}$  του CdSe [18]. Η τοποθέτηση αυτή δεν έρχεται σε αντίθεση με το γεγονός ότι η θέση των ζωνών του a-Se εξαρτάται ισχυρά από το υπόστρωμα πάνω στο οποίο είναι αποθετημένο, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει, επίσης, να αναφερθεί ότι τα παραπάνω αφορούν συμπαγή και συνεχή υμένα CdSe. Στην περίπτωση απομονωμένων νανοκρυστάλλων CdSe (νανοτελείες / QDs) τα πράγματα διαφοροποιούνται σημαντικά, καθώς ο ημιαγωγός έχει χαρακτήρα εγγενούς τύπου (δεν υπάρχουν ατέλειες δομής για να δώσουν n - χαρακτήρα) και οι επιφανειακές στάθμες παρουσιάζονται σε διαφορετικές ενέργειες. Σύμφωνα με τους Babentson et al, παρατηρούνται δύο στάθμες – παγίδες οπών στα  $E_{\text{VB}} + 0.52$  eV,  $E_{\text{VB}} + 0.80$  eV και δυο στάθμες – παγίδες ηλεκτρονίων στα  $E_{\text{CB}} - 0.25$  eV,  $E_{\text{CB}} - 0.65$  eV [102]. Επίσης, με βάση τις τιμές των ορίων των ζωνών του Σχήματος II-2, στο διάλυμα SPS το δυναμικό  $V_{\text{FB}}$  για νανοράβδους CdSe (ενδογενής ημιαγωγός) πρέπει να βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού διακένου, δηλαδή στα -0.53V vs. NHE. Η λίγο θετικότερη πειραματική τιμή των -0.43V vs. NHE που αναφέρουν οι F. A. Frame et al,

επιβεβαιώνει τα παραπάνω (το κβαντικό φαινόμενο της αύξησης του  $E_g$  από 1.7eV στα 2.7 eV δεν συμβαίνει απολύτως συμμετρικά όσον αφορά την μετατόπιση των  $E_{VB}$  και  $E_{CB}$ ) [103].

### 1.5 Στοιχειακό σελήνιο – Όρια ζωνών άμορφου σεληνίου

Το σελήνιο συναντάται σε τρεις κύριες μορφές στη φύση: Το τριγωνικό t-Se ( $E_g = 1.95$  με 2.11 eV στους 300 °K [104]), το μονοκλινές m-Se ( $E_g = 2.53$  eV στους 300 °K [104]) και το άμορφο a-Se (ερυθρό ή μαύρο) με ενεργειακό διάκενο περί τα 2.1 eV [105, 101, 91]. Επειδή, ως κυρίαρχη μορφή σεληνίου στα (φωτο)διαβρωμένα ηλεκτρόδια CdSe, αναφέρεται το άμορφο σελήνιο (a-Se), θα δοθούν ακολούθως αναλυτικότερα δεδομένα των ορίων ζωνών αυτού.

Οι βιβλιογραφικές τιμές που έχουν αναφερθεί για το όριο της ζώνης σθένους του άμορφου a-Se κυμαίνονται από 0.45 V vs. NHE [105] μέχρι 1.70 V vs. NHE [106], ανάλογα με το υπόστρωμα πάνω στο οποίο αυτό είναι αποθετημένο. Μία μέση τιμή 1.34V vs. NHE περισσότερων βιβλιογραφικών τιμών, έχει χρησιμοποιηθεί για υπολογισμούς από τους Frese et al [91]. Κάποιες από τις βιβλιογραφικές τιμές των ορίων ζωνών του a-Se, σε διάφορα περιβάλλοντα, συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα II-8 και το αντίστοιχο Σχήμα II-4.

**Πίνακας II-8: Όρια ζωνών,  $V_{FB}$  και  $E_g$  άμορφου σεληνίου (a-Se)**

ΔΙΑΛΥΜΑ	$V_{FB}$ (V vs. NHE)	$E_g$ (eV)	$V_{CB}$ (V vs. NHE)	$V_{VB}$ (V vs. NHE)
KENO	0.34 <sup>a, d</sup>	2.05 <sup>a</sup>	-0.71 <sup>a</sup>	1.34 <sup>a</sup>
KENO	0.70 <sup>c, d</sup>	2.05 <sup>a</sup>	-0.35	1.70 <sup>c</sup>
HClO <sub>4</sub>		2.05 <sup>a</sup>	-1.65 <sup>b</sup>	0.45
NaOH		2.05 <sup>a</sup>	-1.65 <sup>b</sup>	0.45

[a] K.W. Frese Jr. J. Appl. Phys. 53 (1982) 1571

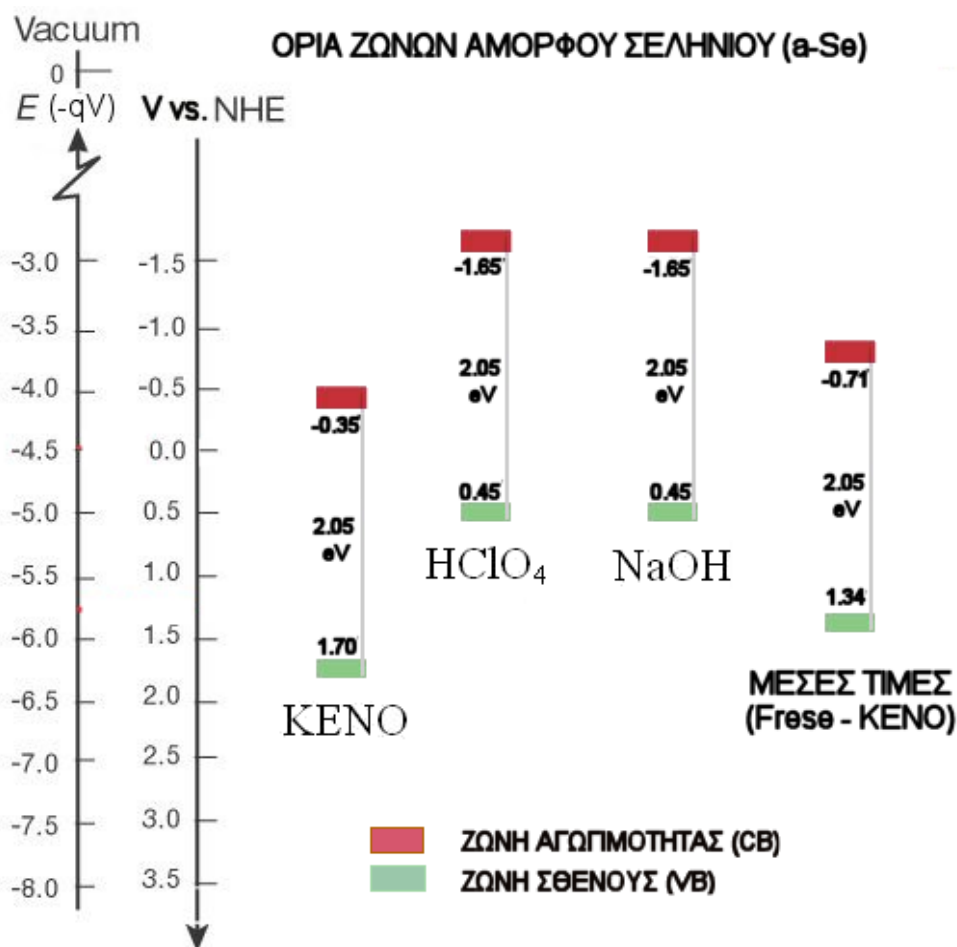
[b] V. N. Hoai, R. Amal, D. Beydouna, J. Photochem. Photobiol., 179 (2006) 57

[c] P. Nielsen, Phys. Rev. Lett. 136 (1972) 3739

[d] P. Nielsen, Thin Solid Films 15 (1973) 309

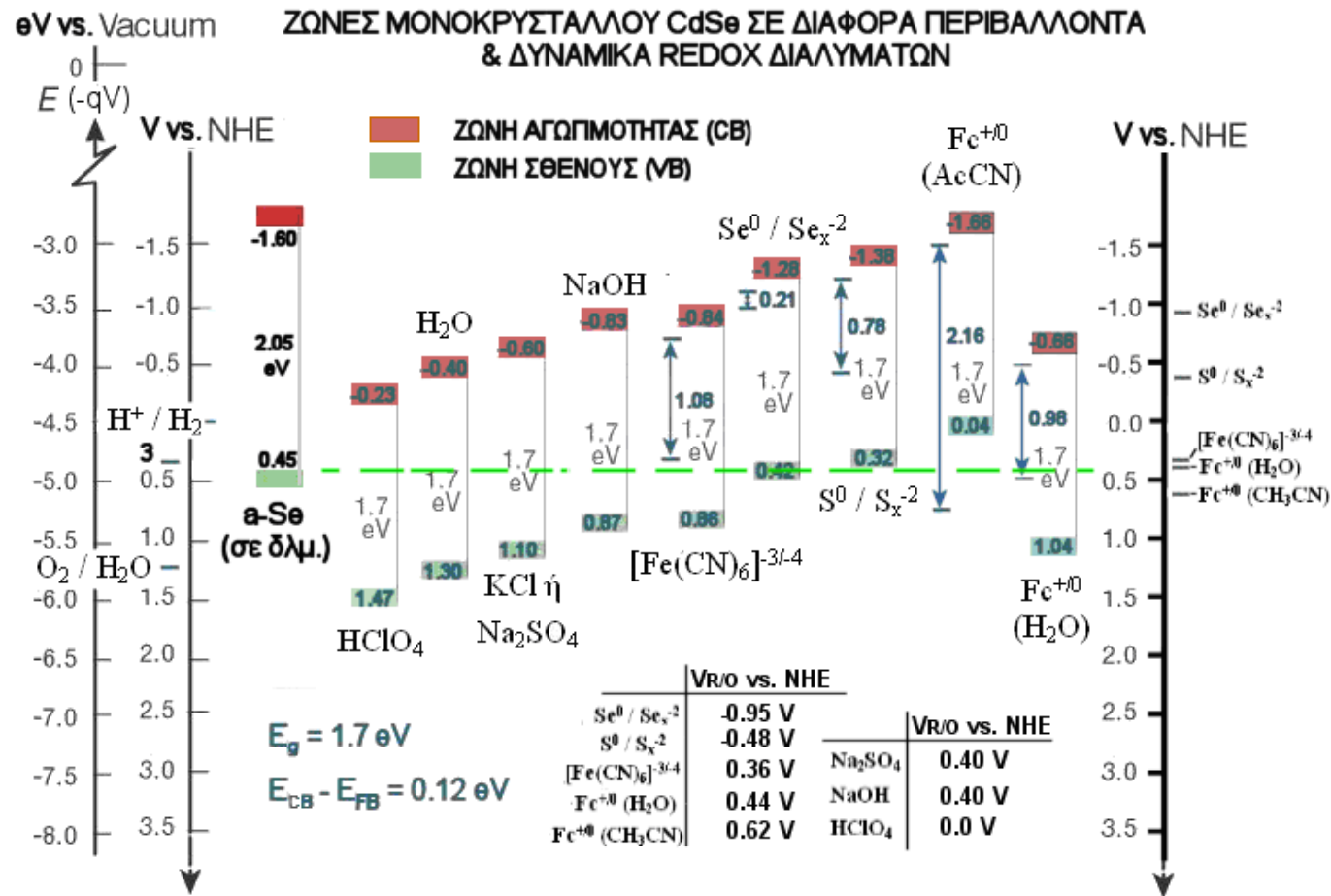
Με βάση την θέση των ζωνών του άμορφου σεληνίου σε όξινα ή αλκαλικά διαλύματα, σε σχέση με αυτές του CdSe (Σχήματα II-4 και II-5), θα περίμενε κανείς η επικάλυψη της επιφάνειας του CdSe από το a-Se, να οδηγεί στη μετακίνηση των οπών του CdSe προς το διάλυμα, μέσω της ζώνης σθένους του a-Se. Λόγω του μη δεσμικού χαρακτήρα της ζώνης σθένους του a-Se, η τελευταία δεν επιτρέπει την επανασύνδεση των διερχόμενων οπών με ηλεκτρόνια και επομένως, θεωρητικά, αποτελεί έναν ιδανικό αγωγίμο δρόμο για τη μετανάστευση των οπών προς το διάλυμα.





**Σχήμα II-4:** Όρια ζωνών άμορφου σεληνίου a-Se σε επαφή με διαφορετικά περιβάλλοντα (βιβλιογραφικές τιμές).

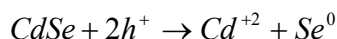
Όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα II-5, η επιφανειακή στάθμη, που εισάγεται εντός του ενεργειακού διακένου του CdSe από την ζώνη σθένους του a-Se (0.45 eV vs. NHE), αναμένεται θεωρητικά να βρίσκεται σε διαφορετικές αποστάσεις από τα όρια των ζωνών του CdSe, ανάλογα με το περιβάλλον μέσο (όρια ζωνών από Σχήμα II-2). Ωστόσο, σύμφωνα με τους Allongue et al, η ζώνη σθένους του a-Se εισάγει μια μοναδική επιφανειακή στάθμη σε σταθερή απόσταση 0.7 eV από την ζώνη αγωγιμότητας του CdSe, ανεξαρτήτως διαλύματος [18]. Αυτό πιθανώς δικαιολογείται με βάση το γεγονός ότι η θέση των ζωνών του a-Se εξαρτάται ισχυρά από το εκάστοτε υπόστρωμα και επομένως, αφού το υπόστρωμα για το a-Se είναι πάντα το CdSe, η θέση της ζώνης σθένους του Se μένει η ίδια.



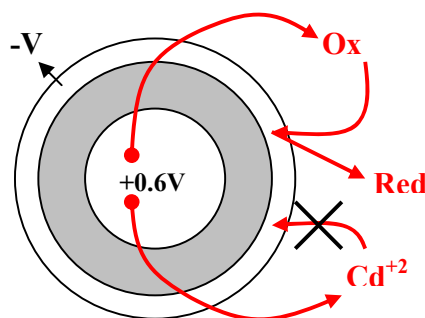
**Σχήμα II-5:** Σχετική θέση στοιβάδας σθένους άμορφου σεληνίου (Πίνακας II-8) και ορίων ζωνών του CdSe (τιμές Πίνακα II-7). Για κάθε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, δίνεται στο ενεργειακό διάγραμμα το εύρος που αντιστοιχεί στη μέγιστη δυνατή κάμψη ζωνών ( $V_{FB} - V_{R/O}$ ). Σημειώνεται, ωστόσο, ότι η πραγματική θέση της  $E_{VB}$  του *a*-Se εξαρτάται ισχυρά από το υπόστρωμα και έχει πάντα σταθερή απόσταση από την  $E_{CB}$  του CdSe (βλ. Κεφ. II-1.4).

### 1.6 Αντιδράσεις ανοδικής (φωτο)διάβρωσης CdSe - Δυναμικά διάβρωσης $V_{\text{corr}}$

Η κύρια δράση φωτοδιάβρωσης του CdSe, όπως είχε προταθεί από τους Gerischer και Mindt το 1968 [108] είναι η ακόλουθη:



Η δράση αυτή, σύμφωνα με τους K.W. Frese Jr. et al, που εξέτασαν μονοκρυστάλλους CdSe, οδηγεί στο σχηματισμό ενός επιφανειακού στρώματος ερυθρού, άμορφου  $\text{Se}^0$  ( $E_g = 2.05 \text{ eV}$ ), το οποίο είναι ηλεκτρονικά αγώγιμο (δια της ζώνης σθένους / οπές) και διαμέσου του οποίου μεταναστεύουν τα κατιόντα  $\text{Cd}^{+2}$  για να φθάσουν στο διάλυμα (ιοντική αγωγιμότητα) [30, 91]. Όσο παχύτερο γίνεται αυτό το στρώμα, τόσο μεγαλύτερη η αντίστασή του στο ρεύμα ιοντικής μεταφοράς του  $\text{Cd}^{+2}$  και επομένως τόσο μικρότερος ο ρυθμός διάβρωσης. Το  $\text{Se}^0$  έχει επομένως προστατευτική για τον ημιαγωγό δράση. Παράλληλα, όμως, με την προστατευτική συμπεριφορά, το στρώμα σεληνίου ελαττώνει την φωτομετατροπή. Σύμφωνα με τους Frese et al, η ανάπτυξη του στρώματος  $\text{Se}^0$  κατά τη φωτοδιάβρωση, οδηγεί σε σταδιακή μείωση της κβαντικής απόδοσης σε ενέργειες φωτονίων που υπερβαίνουν το ενεργειακό διάκενο αυτού ( $h\nu > 2.05 \text{ eV}$ ,  $\lambda < 605\text{nm}$ ). Αντιθέτως, φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας, που απορροφώνται από το υποκείμενο του  $\text{Se}^0$ , στρώμα CdSe, συνεχίζουν να παράγουν φωτόρευμα με την ίδια κβαντική απόδοση. Το γεγονός αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα εξιτόνια που παράγονται από απορρόφηση φωτονίων μέσα στο στρώμα  $\text{Se}^0$  επανασυνδέονται άμεσα (για τον διαχωρισμό  $e^-$  και  $h^+$  απαιτείται πεδίο  $>10^7 \text{ V/cm}$ ), ενώ τα εξιτόνια που παράγονται μέσα στο CdSe διαχωρίζονται αποτελεσματικά και παράγουν φωτόρευμα, επειδή οι οπές από το CdSe άγονται διαμέσου του  $\text{Se}^0$  προς το διάλυμα, όπου οξειδώνουν το Red. Το στρώμα του  $\text{Se}^0$ , επομένως, λειτουργεί προστατευτικά, περιορίζοντας το ρυθμό διάβρωσης και επιτρέποντας την εξέλιξη της δράσης οξείδωσης της μορφής Red, αλλά μειώνει το φωτόρευμα λόγω της απορρόφησης φωτονίων σε αυτό.



**Σχήμα II-6:** Διπλό, περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εργασίας «δακτυλίου – δίσκου». Στο πείραμα των K.W. Frese et al το θετικό δυναμικό του δίσκου οξειδώνει τη μορφή Red και το CdSe, ενώ στο κατάλληλο αρνητικό δυναμικό του δακτυλίου ανάγεται μόνο το Ox. Από το λόγο των ρευμάτων οξείδωσης και αναγωγής προκύπτει το ποσοστό ανοδικού ρεύματος που οφείλεται στη φωτοδιάβρωση του CdSe.

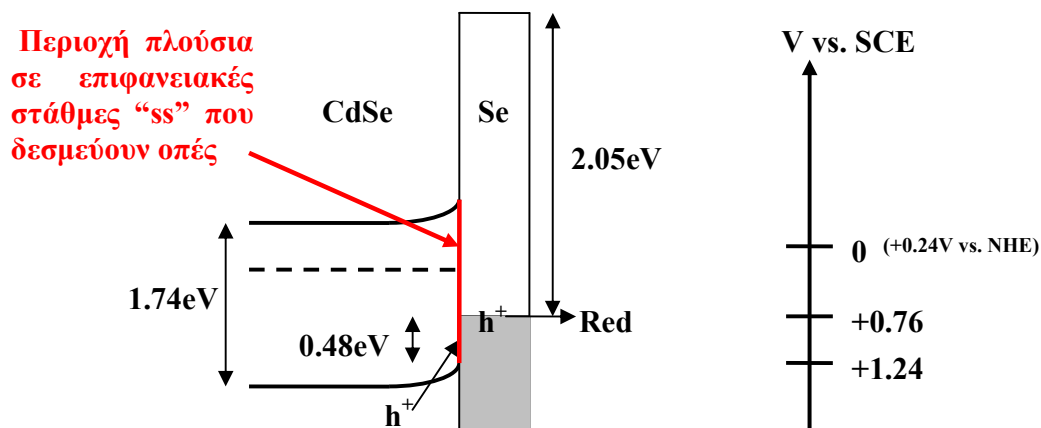
Σημαντική είναι επίσης η δουλειά των Frese et al στη μέτρηση σταθερότητας φωτοηλεκτροδίων CdSe εντός διαφορετικών οξειδοαναγωγικών διαλυμάτων. Πιο

συγκεκριμένα, όρισαν ως απόδοση σταθεροποίησης  $S$  (*stabilization efficiency*) τον λόγο του ρεύματος που προκαλεί την οξειδωση του Red  $i_{\text{Red}}$  προς το συνολικό ρεύμα  $i$ , το οποίο είναι το άθροισμα του  $i_{\text{Red}}$  και του ρεύματος διάβρωσης που οξειδώνει το CdSe σε  $\text{Cd}^{+2}$  και  $\text{Se}^0$ . Η πειραματική μέτρηση του  $S$  κατέστη δυνατή με τη χρήση περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δακτυλίου-δίσκου, ως περιγράφεται ακολούθως (Σχήμα II-6).

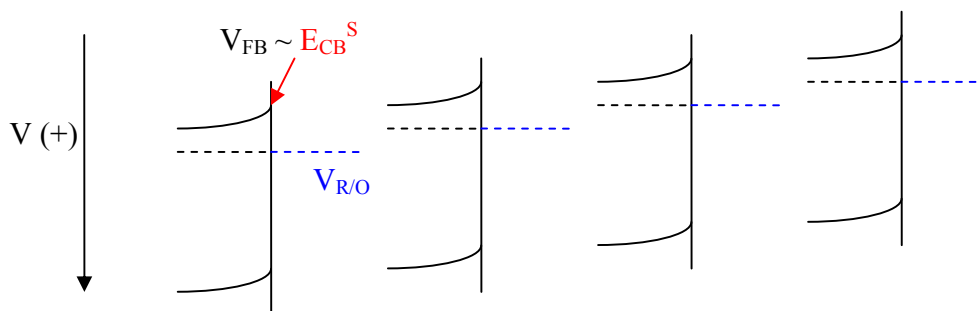
Σε PEC που είχε ως διπλό ενεργό ηλεκτρόδιο το ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δακτυλίου – δίσκου και διάλυμα που περιείχε μόνο τη μορφή Red, η ημιαγωγική επικάλυψη του CdSe εφαρμόστηκε μόνο στην περιοχή του δίσκου, ενώ ο δακτύλιος ήταν Pt. Στον δίσκο εφαρμόστηκε σταθερό δυναμικό +0.6V vs. SCE, ώστε να πραγματοποιούνται τόσο η οξειδωση του Red προς Ox, όσο και η οξειδωση του CdSe προς  $\text{Cd}^{+2}$  και  $\text{Se}^0$ , ενώ στον δακτύλιο διαφορετικό αρνητικό δυναμικό για κάθε διάλυμα, ώστε να πραγματοποιείται εκεί η αναγωγή του Ox προς Red, αλλά όχι η αναγωγή του  $\text{Cd}^{+2}$ . Το δυναμικό του δακτυλίου ήταν επαρκώς αρνητικό για να αντιστοιχεί στο ρεύμα κορεσμού της αναγωγής του Ox. Λόγω των υδροδυναμικών συνθηκών στην περιοχή του περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου, όλη η ποσότητα του παραγόμενου στο δίσκο προϊόντος Ox μετατρέπεται σε Red στον δακτύλιο, επιτρέποντας την εξίσωση του ρεύματος του δακτυλίου με το ρεύμα του δίσκου που αντιστοιχεί στη δράση οξειδωσης του Red. Τελικά, η απόδοση σταθεροποίησης  $S$ , όπως υπολογίστηκε πειραματικά από τον λόγο του ρεύματος του δακτυλίου προς το ρεύμα του δίσκου, φάνηκε να αυξάνει μέχρι σταθερής τιμής με τον χρόνο (εντός των πρώτων 15min) για τα διαλύματα  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ ,  $[\text{Fe}(\text{II})\text{EGTA}]^{-2}$ ,  $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^{-2}$ ,  $[\text{Fe}(\text{II})\text{DTPA}]^{-2}$  και  $\text{Fe}(\text{II})\text{Citrate}$ , γεγονός που δείχνει τη σταδιακή σταθεροποίηση λόγω του προστατευτικού  $\text{Se}^0$ , ενώ σε πιο ασθενή αναγωγικά περιβάλλοντα, όπως τα διαλύματα  $\text{I}_3^-$  και  $[\text{Ir}(\text{Cl})_6]^{-3}$ , παρατηρήθηκε μείωση της σταθεροποίησης  $S$  με τον χρόνο. Το τελευταίο γεγονός έδειξε ότι η σταθεροποίηση δεν οφείλεται αποκλειστικά στο στρώμα  $\text{Se}^0$ .

Με βάση τις τελικές, σταθεροποιημένες τιμές της  $S$  οι ίδιοι ερευνητές υπολόγισαν την σταθερά ταχύτητας της δράσης οξειδωσης του Red σε διάφορα διαλύματα, που αντιστοιχούν σε διάφορα  $E_{\text{Red}}$  (μέγιστο της κατανομής Gauss του Red, βλ. Κεφ. I-1.1). από το μέγιστο μιας ποσότητας ανάλογης της σταθεράς ταχύτητας (στο διάγραμμα ως προς  $E_{\text{Red}}$ ) βρέθηκε η ενέργεια  $E_{\text{h}+} = +0.76\text{V}$  vs. SCE, στην οποία γίνεται η πρόσληψη των οπών από το Red. Η ενέργεια  $E_{\text{h}+} = +0.76\text{V}$  vs. SCE, μεταφοράς των οπών προς το διάλυμα, όπως έδειξαν μετρήσεις φασματοσκοπίας εκπομπής υπό κενό (*vacuum photoemission*) σε στοιχειακό σελήνιο, αντιστοιχεί στο άνω όριο της ζώνης σθένους του  $\text{Se}^0$ , η οποία είναι αντιδεσμικής φύσης και δεν οξειδώνεται από τις οπές [30, 91]. Από μετρήσεις φασματοσκοπίας εκπομπής υπό κενό στο CdSe και παράλληλες μετρήσεις *Mott – Schottky*, τελικά προέκυψε το ακόλουθο διάγραμμα ζωνών, που περιγράφει το σύστημα CdSe –  $\text{Se}^0$ . Στη διεπιφάνεια CdSe/ $\text{Se}^0$ , υποστηρίζουν οι Frese et al, υπάρχει πλήθος επιφανειακών σταθμών με ικανότητα παγίδευσης οπών (βλ. Κεφ. II-1.4). Ένδειξη για το γεγονός αυτό αποτέλεσε η γραμμική σχέση με κλίση 1 μεταξύ του δυναμικού

επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  και του  $V_{R/O}$  του διαλύματος (κατάσταση FP, βλ. θεωρία Κεφ. I-2.5, Σχήμα I-26).



**Σχήμα II-7:** Πραγματική μορφή της διεπαφής μονοκρυστάλλου CdSe/ηλεκτρολύτη, κατά τους K.W. Frese et al [30, 91]. Το παραγόμενο από τη φωτοδιάβρωση στρώμα άμορφου σεληνίου a-Se καλύπτει την επιφάνεια του CdSe σχηματίζοντας διηλεκτρικό στρώμα, που άγει της φωτοεπαγόμενες οπές του CdSe προς το διάλυμα. Η διεπιφάνεια CdSe/Se είναι πλούσια σε επιφανειακές στάθμες, που παγιδεύουν οπές, με αποτέλεσμα τη χρονική μετατόπιση του ορίου ζωνών του CdSe θετικότερα (Σχήμα II-3).



**Σχήμα II-8:** Ημιαγωγός σε ισορροπία με διαλύματα διαφορετικού  $V_{R/O}$  (κατάσταση FP). Η μεταβολή του  $V_{CB}$ , άρα και του  $V_{FB}$ , είναι ακριβώς όση του  $V_{R/O}$ . Η σχέση μεταξύ  $V_{FB}$  και  $V_{R/O}$  είναι ευθεία κλίσης 1.

Η παγίδευση των οπών στις επιφανειακές στάθμες προκαλεί την, παρατηρούμενη στα διαγράμματα Mott – Schottky, χρονική μετατόπιση του δυναμικού  $V_{FB}$  θετικότερα, που αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Για χαμηλές εντάσεις φωτισμού (< 14 mW/cm<sup>2</sup>), όπου οι στάθμες δεν έχουν πληρωθεί όλες από παγιδευμένες οπές, όσο θετικότερο το  $V_{R/O}$  του διαλύματος (ασθενέστερο αναγωγικό περιβάλλον), τόσο

περισσότερες οπές περισσεύουν για να φορτίσουν θετικά τις στάθμες και τόσο θετικότερα μετατοπίζεται το  $V_{FB}$  [91]. Για ισχυρότερες εντάσεις φωτισμού, ωστόσο, όλες οι στάθμες έχουν πληρωθεί με οπές και η θετική μετατόπιση του  $V_{FB}$  είναι η ίδια ανεξάρτητα του διαλύματος. Υπάρχει, επομένως, μία οριακή τιμή  $V_{FB}$ , που καθορίζεται από το πλήθος των σταθμών της διεπιφάνειας CdSe/Se<sup>0</sup>. Με την ίδια λογική, για δεδομένη ένταση φωτισμού, όταν το  $V_{R/O}$  γίνει θετικότερο από κάποια τιμή (επιλογή διαλύματος με λιγότερο ισχυρή αναγωγική ισχύ), το  $V_{FB}$  δεν μπορεί να γίνει πιο θετικό, καθώς όλες οι στάθμες έχουν συμπληρωθεί με οπές. Οι οπές που δεν δεσμεύονται στις στάθμες οξειδώνουν το CdSe. Το γεγονός αυτό, εξηγεί ταυτόχρονα την μειούμενη με τον χρόνο απόδοση σταθεροποίησης S για τα διαλύματα πολύ θετικού  $V_{R/O}$ , όπως τα I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sub>2</sub><sup>0</sup> και [Ir(Cl)<sub>6</sub>]<sup>-3</sup>/[Ir(Cl)<sub>6</sub>]<sup>-2</sup>, καθώς η χαμηλή δέσμευση οπών από αυτά οδηγεί στην υπερσυσσώρευσή τους και την πλήρωση όλων των επιφανειακών σταθμών της διεπιφάνειας CdSe/Se<sup>0</sup>.

Η ένδειξη της φόρτισης επιφανειακών καταστάσεων, καθώς και το γεγονός ότι η παρατηρούμενη σταθεροποίηση των στοιχείων CdSe δεν οφείλεται μόνο στο στρώμα Se<sup>0</sup>, συμπληρώθηκε από τα αποτελέσματα της έρευνας πειραματιστών, που φανέρωσαν την ύπαρξη περισσότερων παραπροϊόντων διάβρωσης με σταθεροποιητικό ρόλο, ανάλογα με το εκάστοτε διάλυμα. Σύμφωνα με μια ακριβέστερη προσέγγιση του θέματος, σε σχέση με την θεώρηση των Gerischer, Mindt και Frese, ότι υπάρχει μία μοναδική αντίδραση διάβρωσης (βλ. αρχή Κεφ. 1.6), στην πραγματικότητα ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο διάλυμα, ένα διαφορετικό σύνολο περισσότερων αντιδράσεων διάβρωσης μπορούν να συμβούν στο CdSe. Κάθε πιθανή δράση διάβρωσης έχει ένα δυναμικό ισορροπίας  $V_{corr}$ , θετικότερα από το οποίο πραγματοποιείται ανοδική διάλυση του CdSe με απορρόφηση οπών ( $h^+$ ). Όσο αρνητικότερα βρίσκεται το  $V_{corr}$  μιας δράσης διάβρωσης στην κλίμακα δυναμικού, τόσο πιθανότερο είναι να καταναλώνονται οι οπές της επιφάνειας σε αυτήν (μεγαλύτερη ανοδική υπέρταση). Όταν αφεθεί το CdSe να ισορροπήσει με το διάλυμα με το οποίο έρχεται σε επαφή, υπό συνθήκες σκότους, η στάθμη *Fermi* είναι δυνατόν να ισορροπήσει με οποιαδήποτε από τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη του διαλύματος ή με μία τις περισσότερες πιθανές δράσεις διάβρωσης. Συνεπώς, το σύστημα ισορροπεί σε κάποιο από τα δυναμικά  $V_{R/O}$  ή  $V_{corr}$  του διαλύματος και το μετρούμενο δυναμικό ισορροπίας, όπως προκύπτει από ένα πείραμα γραμμικής σάρωσης δυναμικού, είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$  της καμπύλης πόλωσης σκότους.

Ωστόσο, εκτός από τις δύο παραπάνω περιπτώσεις, η στάθμη *Fermi* του ημιαγωγού μπορεί να ισορροπήσει και σε επιφανειακή στάθμη, μέσω της οποίας γίνεται η μεταφορά οπών και ηλεκτρονίων με το διάλυμα. Το μετρούμενο  $V_{OC}$  της καμπύλης σκότους σε αυτή την περίπτωση ισούται με την ενεργειακή θέση της επιφανειακής στάθμης (βλ. τελευταία παράγραφο του Κεφ. II-1). Σημειώνεται ότι η περίπτωση αυτή δεν είναι απαραίτητα κατάσταση *Fermi level pinning (FP)*, καθώς επιβολή δυναμικού ενδέχεται να μεταβάλλει την κάμψη ζωνών, όπως στη συνήθη περίπτωση *Band level pinning (BP)*.

<b>Πίνακας II-9: Πιθανές δράσεις και δυναμικά διάβρωσης σε ηλεκτρολύτη πολυθειοανιόντων (SPS pH14) [18]</b>	
<b>Αντίδραση</b>	<b>V<sub>corr</sub> (V vs. NHE)</b>
<b>[a]</b> CdSe + 2S <sup>-</sup> + 2h <sup>+</sup> → CdS + SSe <sup>2-</sup>	-0.63
<b>[b]</b> CdSe + HS <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup> + 2h <sup>+</sup> → CdS + Se <sup>0</sup> + H <sub>2</sub> O	-0.58
<b>[c]</b> CdSe + S <sup>2-</sup> + 6 OH <sup>-</sup> + 6h <sup>+</sup> → CdS + SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	-0.43
<b>[d]</b> CdSe + S <sup>2-</sup> + 8 OH <sup>-</sup> + 8h <sup>+</sup> → CdS + SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	-0.31
<b>[e]</b> CdSe + S <sup>2-</sup> + 4 OH <sup>-</sup> + 6h <sup>+</sup> → CdS + SeO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-0.22
<b>[f]</b> CdSe + 2 OH <sup>-</sup> + 2h <sup>+</sup> → CdO + Se <sup>0</sup> + H <sub>2</sub> O	-0.08

<b>Πίνακας II-10: Πιθανές δράσεις και δυναμικά διάβρωσης σε ηλεκτρολύτη NaOH (pH14) [18]</b>	
<b>Αντίδραση</b>	<b>V<sub>corr</sub> (V vs. NHE)</b>
<b>[g]</b> CdSe + 8OH <sup>-</sup> + 6h <sup>+</sup> → Cd(OH) <sub>2</sub> + SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	-0.28
<b>[h]</b> CdSe + 4NH <sub>4</sub> OH + 6OH <sup>-</sup> + 6h <sup>+</sup> → Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+2</sup> + SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 7H <sub>2</sub> O	-0.22
<b>[i]</b> CdSe + 10OH <sup>-</sup> + 8h <sup>+</sup> → Cd(OH) <sub>2</sub> + SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	-0.20
<b>[j]</b> CdSe + 2OH <sup>-</sup> + 2h <sup>+</sup> → Cd(OH) <sub>2</sub> + Se <sup>0</sup>	-0.12
<b>[k]</b> CdSe + 2OH <sup>-</sup> + 2h <sup>+</sup> → CdO + Se <sup>0</sup> + H <sub>2</sub> O	-0.08
<b>[l]</b> CdSe + 4NH <sub>4</sub> OH + 2h <sup>+</sup> → Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+2</sup> + Se <sup>0</sup> + 4H <sub>2</sub> O	0.06
<b>[m]</b> CdSe + 4OH <sup>-</sup> + 6h <sup>+</sup> → Cd <sup>+2</sup> + SeO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	0.07
<b>[n]</b> CdSe + 2h <sup>+</sup> → Cd <sup>+2</sup> + Se <sup>0</sup>	0.30

Οι αντιδράσεις [g] έως [m] σε διάλυμα άλατος (πχ. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), δηλαδή ουδέτερου pH, έχουν τιμές V<sub>corr</sub> θετικότερες από τις παραπάνω, που αντιστοιχούν σε pH14. Το γεγονός αυτό εξηγείται με βάση την εξίσωση *Nernst*, η οποία συνδέει το δυναμικό ισορροπίας των αντιδράσεων διάβρωσης V<sub>corr</sub> με την συγκέντρωση των OH<sup>-</sup>. Για παράδειγμα, η εξίσωση *Nernst* για την αντίδραση [g] γράφεται:

$$V_{corr} = V_{corr}^0 + \frac{RT}{6F} \cdot \ln \left( \frac{[Cd(OH)_2] \cdot [SeO_3^{2-}] \cdot [H_2O]^3}{[CdSe] \cdot [OH^-]^8} \right) \quad (II-3)$$

Όπως φαίνεται από την εξίσωση *Nernst*, λιγότερο αλκαλικά pH ισοδυναμούν με χαμηλότερη συγκέντρωση [OH<sup>-</sup>], οδηγώντας σε θετικότερες τιμές V<sub>corr</sub>. Πιο συγκεκριμένα, εάν V<sub>corr</sub> το δυναμικό διάβρωσης για pH = 14 και V<sub>corr</sub>' το δυναμικό διάβρωσης για pH = 7, τότε από τις αντίστοιχες εξισώσεις *Nernst* προκύπτει:

$$V'_{corr} = V_{corr} + \frac{0.059}{z} \cdot \log([OH^-]^x) \quad (II-4)$$

όπου  $z$  ο αριθμός των μεταφερόμενων οπών και  $x$ : ο συντελεστής αναλογίας του  $\text{OH}^-$  στην αντίδραση.

Με βάση την τελευταία εξίσωση και τα δυναμικά  $V_{\text{corr}}$  για  $\text{NaOH}$ , προκύπτουν τα ακόλουθα δυναμικά διάβρωσης  $V_{\text{corr}}$  του Πίνακα II-11 για τις πιθανές δράσεις διάβρωσης σε διάλυμα άλατος με  $\text{pH} = 7$  [18]. Σημειώνεται ότι για τις δράσεις [l] και [n], που δεν συμμετέχουν ελεύθερα  $\text{OH}^-$ , τα δυναμικά διάβρωσης διατηρούν την ίδια τιμή ανεξαρτήτως  $\text{pH}$ .

<b>Πίνακας II-11: Πιθανές δράσεις και δυναμικά διάβρωσης σε ηλεκτρολύτη <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> (<math>\text{pH}7^*</math>) [18]</b>	
<b>Αντίδραση</b>	<b><math>V_{\text{corr}}</math> (V vs. NHE)</b>
<b>[g]</b> $\text{CdSe} + 8\text{OH}^- + 6\text{h}^+ \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{SeO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.27
<b>[h]</b> $\text{CdSe} + 4\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^- + 6\text{h}^+ \rightarrow \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{+2} + \text{SeO}_3^{-2} + 7\text{H}_2\text{O}$	0.19
<b>[i]</b> $\text{CdSe} + 10\text{OH}^- + 8\text{h}^+ \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{SeO}_4^{-2} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.32
<b>[j]</b> $\text{CdSe} + 2\text{OH}^- + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{Se}^0$	0.29
<b>[k]</b> $\text{CdSe} + 2\text{OH}^- + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{CdO} + \text{Se}^0 + \text{H}_2\text{O}$	0.33
<b>[l]</b> $\text{CdSe} + 4\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{+2} + \text{Se}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.06
<b>[m]</b> $\text{CdSe} + 4\text{OH}^- + 6\text{h}^+ \rightarrow \text{Cd}^{+2} + \text{SeO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0.35
<b>[n]</b> $\text{CdSe} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{Cd}^{+2} + \text{Se}^0$	0.30

\* Το διάλυμα αδρανούς άλατος  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ή  $\text{KCl}$  έχει ρυθμισμένο  $\text{pH} = 7$  και όχι την τιμή 9, που αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, δηλαδή  $V_{\text{R/O}} = 0.5\text{V vs. NHE}$  και όχι  $0.4\text{V}$  (βλ. Κεφ. II-1.1).

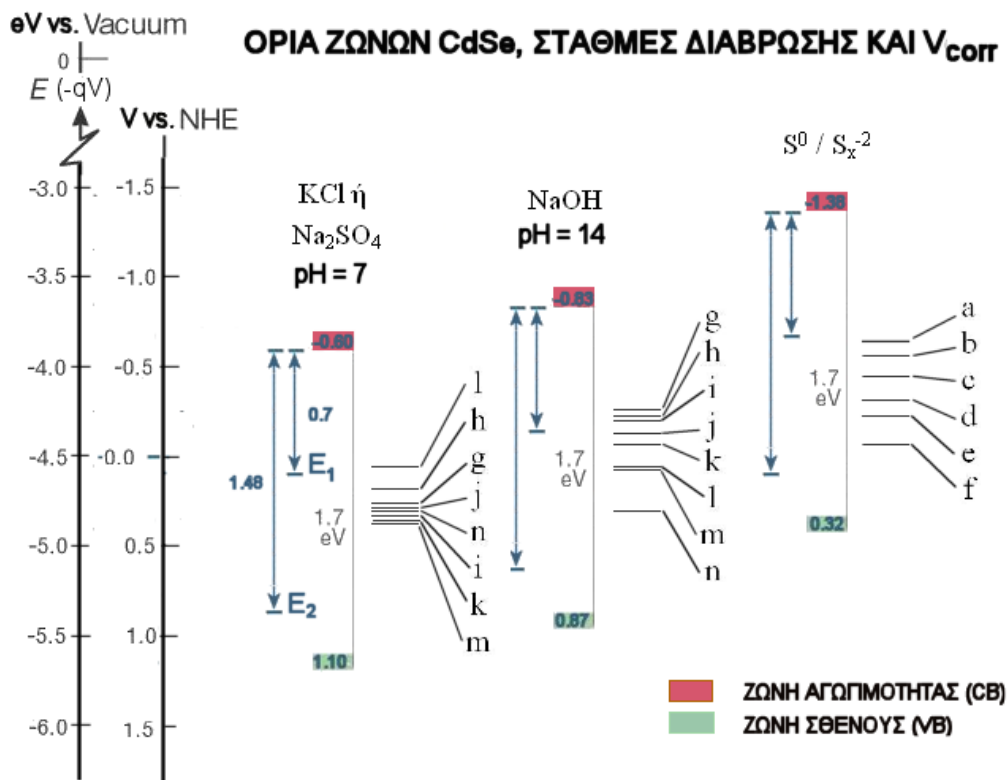
Όπως φαίνεται στο Σχήμα II-9, για διαλύματα χωρίς κατιόντα αμμωνίου (αγνοούνται οι δράσεις [h] και [l]), μια επιφανειακή οπή έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να καταναλωθεί στις δράσεις με την μεγαλύτερη ανοδική υπέρταση, δηλαδή την δράση [g] στα διαλύματα  $\text{NaOH}$  ή  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και τη δράση [a] στο διάλυμα των πολυθειοανιόντων. Ωστόσο, θα πρέπει να γίνουν σαφή τα εξής:

1. Η οπή της επιφάνειας ενδέχεται να βρίσκεται είτε σε ενέργεια  $E_{\text{VB}}$ , είτε εγκλωβισμένη σε μια από τις στάθμες παγίδες  $E_2$  ή  $E_1$ .
2. Οι δράσεις [g] και [a] είναι δράσεις δύο σταδίων. Τα δύο στάδια παρατίθενται, κατά περίπτωση διαλύματος, στον Πίνακα II-12.

Στο Σχήμα II-10 παρατίθενται σε κοινό ενεργειακό διάγραμμα τα όρια ζωνών του ημιαγωγού και τα δυναμικά διάβρωσης των κυρίαρχων δράσεων (φωτο)διάβρωσης, για περιβάλλον τριών υδατικών ηλεκτρολυτών. Σύμφωνα με τη σχέση II-4, το δυναμικό  $V_{\text{corr}}$  της δράσης (2) για  $\text{pH} = 7$  είναι  $0.62\text{V}$  θετικότερα του  $V_{\text{corr}}$  για  $\text{pH} = 14$ . Θα



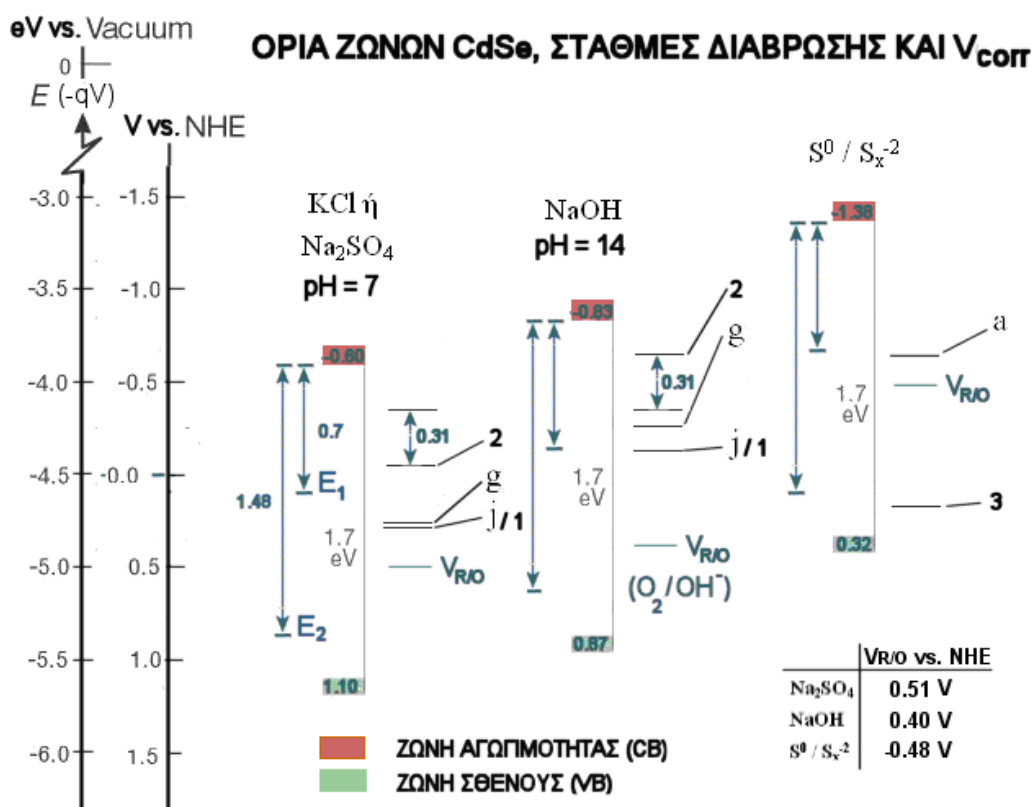
θεωρηθεί ότι τα  $V_{corr}$  στα δύο pH βρίσκονται  $\pm 0.31V$  ως προς το κανονικό δυναμικό των  $-0.36V$  ως προς NHE της δράσης (2).



**Σχήμα II-9:** Σχετικές θέσεις ορίων ζωνών του CdSe και των δυναμικών ισορροπίας  $V_{corr}$  περισσότερων πιθανών δράσεων (φωτο)διάβρωσης, για διεπαφές με διαλύματα Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH και SPS (πολυθειοανιόντων) [18]. Οι δράσεις [l], [g] και [a] έχουν τα αρνητικότερα δυναμικά  $V_{corr}$  και επομένως την μεγαλύτερη τάση να πραγματοποιηθούν με απορρόφηση ελεύθερων οπών της στοιβάδας σθένους ή οπών παγιδευμένων στις, οφειλόμενες στα Se και Cd(OH)<sub>x</sub>, στάθμες – παγίδες E<sub>1</sub> και E<sub>2</sub> (βλ. Κεφ. I-1.4).

Πίνακας II-12: Κύριες δράσεις και δυναμικά διάβρωσης σε ηλεκτρολύτη NaOH ή Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και πολυθειοανιόντων [18]	
Αντίδραση	$V_{corr}$ (V vs. NHE)
Στα διαλύματα NaOH ή Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	
(1) Στάδιο ηλεκτροχημικής οξείδωσης CdSe: ([l]) $CdSe + 2h^+ + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 + Se^0$	0.04
(2) Στάδιο ηλεκτροχημικής διάλυσης Se <sup>0</sup> : $Se^0 + 6OH^- + 4h^+ \rightarrow SeO_3^{2-} + 3H_2O$	-0.36
→ Ολική αντίδραση διάβρωσης: [g] $CdSe + 8OH^- + 6h^+ \rightarrow Cd(OH)_2 + SeO_3^{2-} + 3H_2O$	-0.28

Στο διάλυμα πολυθειοανιόντων (SPS):	
(3) Στάδιο ηλεκτροχημικής οξειδωσης CdSe: $CdSe + S^{-2} + 2h^+ \rightarrow CdS + Se^0$	0.18
(4) Στάδιο χημικής διάλυσης $Se^0$ : $Se^0 + S^{-2} \rightarrow SSe^{-2}$	( $\Delta G^0 = -4.8 \text{ kJ/mol}$ )
→ Ολική αντίδραση διάβρωσης: [a] $CdSe + 2S^{-2} + 2h^+ \rightarrow CdS + SSe^{-2}$	-0.63



**Σχήμα II-10:** Σχετικές θέσεις ορίων ζωνών του CdSe και των δυναμικών ισορροπίας  $V_{corr}$  των επικρατέστερων δράσεων (φωτο)διάβρωσης [g] και [a], για διεπαφές με διαλύματα  $Na_2SO_4$ , NaOH και SPS (πολυθειοανιόντων), αντίστοιχα. Οι τελευταίες δράσεις διάβρωσης πραγματοποιούνται σε δύο στάδια (1 & 2 ή 3 & 4 για το SPS), που αφορούν τον σχηματισμό και την διάλυση του Se. Στα ενεργειακά διαγράμματα παρατίθενται, επίσης, οι οφειλόμενες στα σχηματιζόμενα Se και  $Cd(OH)_x$  στάθμες – παγίδες οπών  $E_1$  και  $E_2$  και τα δυναμικά  $V_{R/O}$  των διαλυμάτων κατά Allongue et al [18].

Ακολούθως, περιγράφεται η συνεργητική συμπεριφορά των δύο επιφανειακών σταθμών  $E_1$  και  $E_2$  για την διεξαγωγή δράσεων διάβρωσης του CdSe, όπως την αναφέρουν οι

Allongue et al [18]. Η ανάλυση βασίζεται στην θερμοδυναμική θεώρηση, ότι για να πραγματοποιηθεί μια δράση οξείδωσης θα πρέπει η επιφανειακή οπή να βρίσκεται σε θετικότερο δυναμικό από το  $V_{\text{corr}}$  ή  $V_{\text{R/O}}$  αυτής και στην κινητική θεώρηση ότι όσο πιο θετικό είναι αυτό το δυναμικό (μεγαλύτερη ανοδική υπέρταση), τόσο ταχύτερη η δράση κατανάλωσης των οπών. Αναλυτικότερα:

Στην περίπτωση του οξειδοαναγωγικού διαλύματος SPS, οι επιφανειακές οπές ενέργειας  $E_{\text{VB}}$  καταναλώνονται κυρίως στην οξείδωση της ανηγμένης μορφής Red του οξειδοαναγωγικού ζεύγους και πολύ λιγότερο στο πρώτο στάδιο διάβρωσης (3), αφού η κινητήριος για τη δράση, ανοδική υπέρταση  $\eta_{\text{R/O}} = V_{\text{VB}} - V_{\text{R/O}}$  είναι πολύ μεγαλύτερη της  $\eta_{(3)} = V_{\text{VB}} - V_{\text{eq3}}$ . Επίσης, οι οπές που είναι εγκλωβισμένες στις στάθμες – παγίδες  $E_1$  και  $E_2$ , δεν μπορούν να διαβρώσουν το CdSe, αφού βρίσκονται αρνητικότερα του δυναμικού της δράσης (3). Η μικρή ποσότητα Se που σχηματίζεται από την (3), διαλύεται χημικά μέσω της δράσης (4), με αποτέλεσμα να μην σχηματίζεται επικαλυπτικό στρώμα Se ή σχηματίζεται προσωρινά και διαλύεται ταχέως.

Αντιθέτως, στα διαλύματα NaOH (pH = 14) και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 7), λόγω της μικρότερης ανοδικής υπέρτασης  $\eta_{\text{R/O}}$  ( $V_{\text{R/O}} = 0.40\text{V vs. NHE}$  στο NaOH και  $V_{\text{R/O}} = 0.5\text{V}$  στο Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / pH = 7) από το  $V_{\text{corr}}$  του σταδίου (1) της διάβρωσης, οι επιφανειακές οπές καταναλώνονται σε μεγάλο βαθμό εκεί. Επίσης, τόσο οι οπές ενέργειας  $E_{\text{VB}}$ , όσο και οι παγιδευμένες οπές ενέργειας  $E_1$  και  $E_2$ , βρίσκονται θετικότερα των δυναμικών  $V_{\text{corr}}$  της (1) και μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση του CdSe. Η τελευταία, συνεπώς, πραγματοποιείται σε δυο στάδια: Το στάδιο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης (1) του CdSe από οπές ενέργειας  $E_{\text{VB}}$  ή  $E_2$  (οπές που βρίσκονται στη φάση του CdSe) και το δεύτερο στάδιο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης/διάλυσης, του παραγόμενου από την (1) Se προς  $\text{SeO}_3^{2-}$ , από οπές ενέργειας  $E_1$  (οπές που βρίσκονται στη φάση του Se, για να μπορούν να αντιδράσουν με αυτό). Επειδή, η ανοδική υπέρταση του δεύτερου σταδίου της διάλυσης του Se ( $\eta = eE_1 - V_{\text{corr}}(2)$ ) είναι μικρότερη από την ανοδική υπέρταση του πρώτου σταδίου της παραγωγής του Se ( $\eta = eE_2 - V_{\text{corr}}(1)$  ή  $V_{\text{VB}} - V_{\text{corr}}(1)$ ), το δεύτερο στάδιο διάβρωσης είναι πιο αργό από το πρώτο και σχηματίζεται επικαλυπτικό στρώμα  $\text{Se}^0$ .

Η παραπάνω ανάλυση των Allongue et al περιγράφει το φαινόμενο της φωτοδιάβρωσης του CdSe, με βάση τα πειραματικά δεδομένα φασματοσκοπίας φωτοχωρητικότητας (*photocapacitance spectroscopy*), που προβλέπει την ύπαρξη των επιφανειακών σταθμών  $E_1$  και  $E_2$ , και με βάση τις θεωρητικές τιμές των πιθανών  $V_{\text{corr}}$ . Ωστόσο, δεν γίνεται καμία αναφορά στο δυναμικό ισορροπίας σκότους  $V_{\text{OC}}$ , δηλαδή στο δυναμικό όπου η στάθμη Fermi του CdSe ισορροπεί με το διάλυμα.

Απάντηση στο τελευταίο ερώτημα δίνουν τα πειραματικά δεδομένα των Bhattacharya et al, οι οποίοι μέτρησαν τα δυναμικά ισορροπίας  $V_{\text{OC}}$  σκότους του CdSe σε μη οξειδοαναγωγικά, «τυφλά» διαλύματα διαφόρων διαλυτών [109]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, για διαλύτη νερό και ουδέτερο διάλυμα NaClO<sub>4</sub>, μετρήθηκε  $V_{\text{OC}} = -0.10\text{V vs. SCE}$  ή ισοδύναμα  $+0.14\text{V vs. NHE}$ . Εάν θεωρηθεί ότι τα όρια των ζωνών του CdSe στο αδρανές αυτό διάλυμα είναι στις ίδιες τιμές με αυτές του Σχήματος II-2, για

διάλυμα  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ή  $\text{KCl}$ , τότε προκύπτει ότι η στάθμη *Fermi* του  $\text{CdSe}$  ισορροπεί με την αναφερόμενη από τους Allongue et al επιφανειακή στάθμη  $E_1$ , δηλαδή 0.7V θετικότερα της  $V_{CB}$ . Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό από αυτό το παράδειγμα, το δυναμικό ισορροπίας σκότους ( $V_{OC}$  σκότους), που μετράει κανείς με ένα πείραμα βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης για ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο εντός διαλύματος άλατος, σε αντίθεση με την περίπτωση των μετάλλων, δεν είναι απαραίτητα το δυναμικό διάβρωσης  $V_{corr}$  και μάλιστα συνήθως δεν είναι αυτό.



## II-2:

### (Φωτο)βολταμμετρία

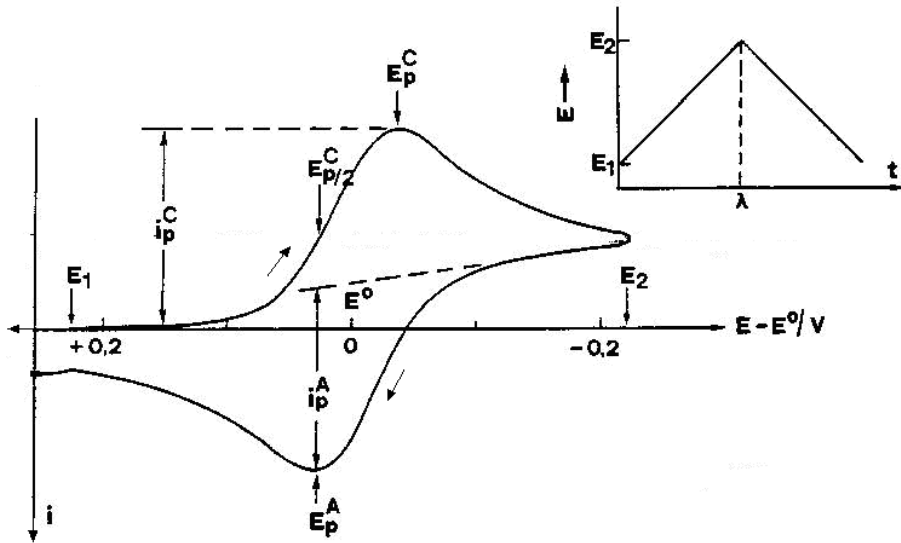
2.1	Χαρακτηρισμός διαλυμάτων με τη μέθοδο της βολταμμετρίας...	155
2.1.1	Μέτρηση δυναμικών ισορροπίας οξειδοαναγωγικών διαλυμάτων .....	159
2.1.2	Θερμοδυναμική αντιστρεπτικότητα των εξετασθέντων διαλυμάτων.....	164
2.2	Χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων CdSe με τη μέθοδο της (φωτο)βολταμμετρίας.....	169
2.2.1	Παρασκευή φωτοηλεκτροδίων – Ηλεκτραπόθεση CdSe επί μεταλλικού υποστρώματος (Ni ή Ti).....	166
2.2.2	PEC φωτοηλεκτροδίων CdSe – Καταγραφή καμπυλών πόλωσης & όρια ζωνών.....	170
2.2.3	Εκτίμηση δυναμικού διάβρωσης $V_{corr}$ .....	172
2.2.4	Καμπύλες πόλωσης CdSe σε 1M HClO <sub>4</sub> .....	172
2.2.5	Καμπύλες πόλωσης CdSe σε 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	175
2.2.6	Καμπύλες πόλωσης CdSe σε 1M NaOH.....	175
2.2.7	Καμπύλες πόλωσης CdSe σε οξειδοαναγωγικά διαλύματα.....	179
2.2.8	Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών του CdSe με βάση τις μετρήσεις φωτοβολταμμετρίας.....	184
2.2.9	Χρονική μεταβολή των καμπυλών πόλωσης λόγω (φωτο)διάβρωσης.....	191
2.3	Σύνοψη αποτελεσμάτων – Σύγκριση διαλυμάτων.....	194

## 2.1 Χαρακτηρισμός διαλυμάτων με τη μέθοδο της βολταμμετρίας

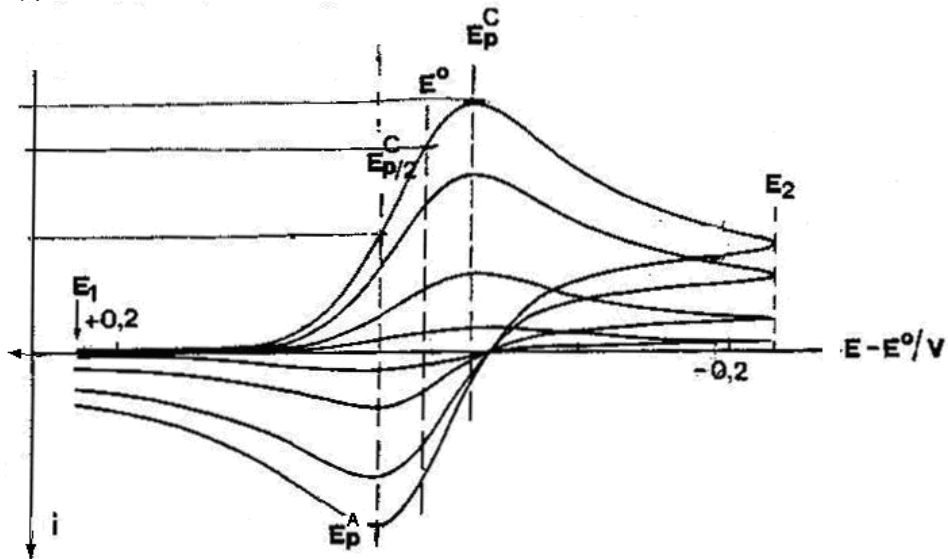
Η γνώση της ακριβούς τιμής των δυναμικών ισορροπίας  $V_{R/O}$  των χρησιμοποιούμενων διαλυμάτων είναι πολύ σημαντική, επειδή σε συνδυασμό με δεδομένα του δυναμικού επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  (από  $V_{ON}$  φωτοβολταμμετρίας και διαγράμματα *Mott – Schottky*), δεδομένων ενεργειακού διακένου  $E_g$  (από φασματοσκοπία φωτορεύματος) και το πλήθος φορέων δότη  $N_D$  (από διαγράμματα *Mott–Schottky*), μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για το μέγεθος της κάμψης των ζωνών στις διεπαφές ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Η βολταμμετρία γραμμικής σάρωσης δυναμικού αποτελεί μια βασική μέθοδο για τον προσδιορισμό του δυναμικού ισορροπίας.

Επιπλέον, η καταλληλότητα ενός οξειδοαναγωγικού διαλύματος για την χρήση του ως ηλεκτρολύτη σε PEC κρίνεται σε σημαντικό βαθμό από την ικανότητα απορρόφησης ηλεκτρονίων ή οπών από τα διαλυμένα δραστικά είδη Ox και Red αυτού. Μία από τις παραμέτρους που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των διαβρωτικών επιφανειακών οπών  $h^+$ , εν προκειμένω, του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου n-CdSe, είναι η ταχύτητα της οξειδοαναγωγικής δράσης  $Ox + e^- \rightleftharpoons Red$ . Είναι σαφές ότι όσο ταχύτερη είναι αυτή η δράση, δηλαδή όσο πλησιέστερο είναι το σύστημα στην θερμοδυναμική αντιστρεπτότητα, τόσο αποτελεσματικότερη θα είναι η δέσμευση των οπών του CdSe από την ανηγμένη μορφή Red. Η βολταμμετρία είναι και πάλι η κατάλληλη μέθοδος, όπως αναλύεται ακολούθως.

Η εκτίμηση της θερμοδυναμικής αντιστρεπτότητας οξειδοαναγωγικού διαλύματος γίνεται με βάση κυκλικά βολταμμογραφήματα που καταγράφονται με αδρανές ηλεκτρόδιο εργασίας Pt, σε επαφή με το διάλυμα, που περιέχει, όμως, μόνο την οξειδωμένη (Ox) ή την ανηγμένη (Red) μορφή. Για παράδειγμα, ένα ιδανικό κυκλικό βολταμμογράφημα που καταγράφεται σε διάλυμα που περιέχει μόνο την μορφή Ox, δίνεται στο παρακάτω Σχήμα II-11. Η σάρωση του δυναμικού σε αυτή τη περίπτωση πραγματοποιείται από θετικά προς αρνητικά δυναμικά, ώστε να παραχθεί η μορφή Red (καθοδική κορυφή μεγίστου  $i_p^C$ ), και να επαναοξειδωθεί σε Ox κατά την επιστροφή της σάρωσης (ανοδική κορυφή μεγίστου  $i_p^A$ ). Σημειώνεται ότι το ρεύμα  $i_p^A$  υπολογίζεται μετρώντας την απόσταση από την εφαπτομένη διακεκομμένη γραμμή, όπως φαίνεται στο Σχήμα II-11. Ακολούθως, παρατίθενται τα κριτήρια που ισχύουν για την ταξινόμηση σε αντιστρεπτές δράσεις, ολικά μη αντιστρεπτές δράσεις και ημιαντιστρεπτές δράσεις.



**Σχήμα Π-11:** Κυκλικό βολταμογράφημα για μια αντιστρεπτή δράση ( $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ ). Αρχικά στο διάλυμα υπάρχει μόνο το συστατικό  $Ox$ . Στο εσωτερικό διάγραμμα δίνεται το πρόγραμμα δυναμικού-χρόνου [110]. \* Τα δυναμικά στο συγκεκριμένο σχήμα αποδίδονται με το σύμβολο  $E$ .



**Σχήμα Π-12:** Κυκλικό βολταμογράφημα για μια αντιστρεπτή δράση ( $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ ). Αρχικά στο διάλυμα υπάρχει μόνο το συστατικό  $Ox$ . Ταχύτητες σάρωσης του δυναμικού (1)  $v$ , (2)  $10v$ , (3)  $50v$ , (4)  $100v$ . Παρατηρείται ότι οι κορυφές του ρεύματος δεν μετατοπίζονται [110]. \* Τα δυναμικά στο συγκεκριμένο σχήμα αποδίδονται με το σύμβολο  $E$ .



### Αντιστρεπτές δράσεις

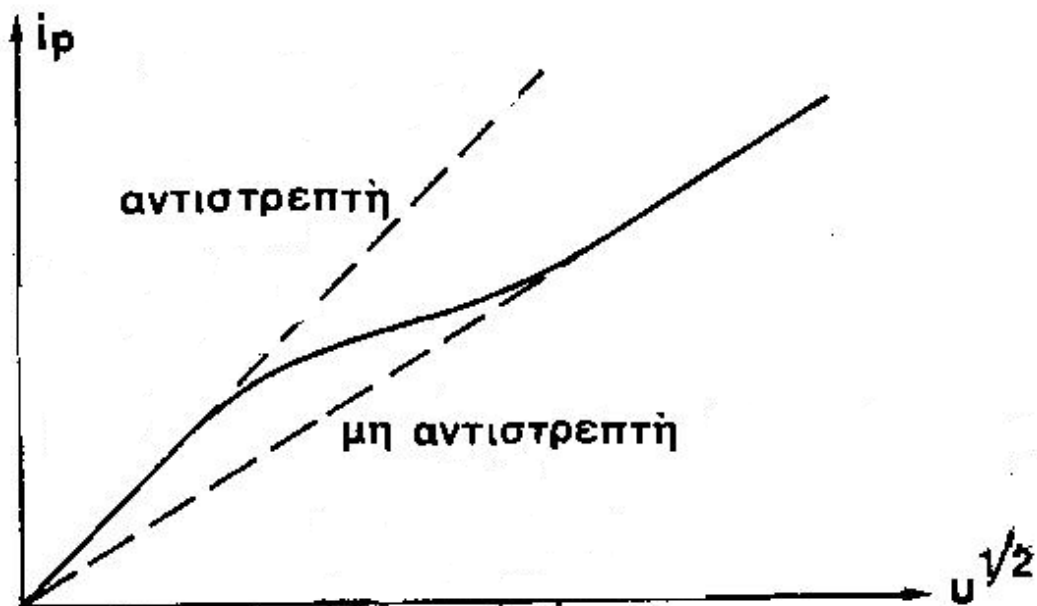
1. Το  $I_P$  είναι ανάλογο του  $v^{1/2}$  (ταχύτερη σάρωση  $\rightarrow$  υψηλότερες κορυφές).
2. Το  $V_P$  είναι ανεξάρτητο από το  $v$  (κορυφές στα ίδια δυναμικά ανεξαρτήτως  $v$ ).
3.  $I_{AP} / I_{CP} = 1$
4.  $\Delta V_P = V_{AP} - V_{CP} = 56.5 / z \text{ mV}$ .
5.  $|V_P - V_{P/2}| = 56.5 / z \text{ mV}$  (το  $V_{P/2}^C$  ταυτίζεται με το  $V_P^A$ ).

### Ολικά μη αντιστρεπτές δράσεις

1. Το  $I_P$  είναι ανάλογο του  $v^{1/2}$  (ταχύτερη σάρωση  $\rightarrow$  υψηλότερες κορυφές).
2. Το  $V_{CP}$  μετατοπίζεται κατά  $-30 / \alpha_c z \text{ mV}$  για κάθε δεκαπλάσια αύξηση του  $v$ .
3.  $|V_P - V_{P/2}| = 48 / \alpha_c z \text{ mV}$ .

### Ημιαντιστρεπτές δράσεις

1. Το  $I_P$  αυξάνεται με το  $v^{1/2}$  όχι όμως γραμμικά.
2.  $I_{AP} / I_{CP} = 1$  με την προϋπόθεση ότι  $\alpha_c = \alpha_A = 0.5$
3. Το  $\Delta V_P$  είναι μεγαλύτερο από  $56.5 / z \text{ mV}$  και αυξάνει με την αύξηση του  $v$ .
4. Το  $V_{CP}$  μετατοπίζεται προς αρνητικότερες τιμές με την αύξηση του  $v$ .



**Σχήμα II-13:** Διάγραμμα του  $i_p$  συναρτήσει του  $v^{1/2}$ , που δείχνει τη μετάβαση από την αντιστρεπτή στη μη αντιστρεπτή συμπεριφορά με την αύξηση της ταχύτητας μεταβολής του δυναμικού [110].

### 2.1.1 Μέτρηση δυναμικών ισορροπίας οξειδοαναγωγικών διαλυμάτων

Τα δυναμικά  $V_{R/O}$  μετρήθηκαν με δύο μεθόδους:

**A)** Με καταγραφή καμπυλών κυκλικής βολταμετρίας επί ηλεκτροδίου εργασίας Pt, εντός κελίου τριών ηλεκτροδίων (ηλεκτρόδια εργασίας και βοηθητικό από Pt). Το δυναμικό  $V_{R/O1}$  υπολογίζεται ως μέσος όρος των δυναμικών που αντιστοιχούν στις κορυφές οξειδωσης και αναγωγής  $V_{AP}$  και  $V_{CP}$  αντίστοιχα. Όπου δεν ήταν δυνατή η καταγραφή και των δύο κορυφών (της ανοδικής και της καθοδικής) έγινε προσεγγιστική εκτίμηση του δυναμικού  $V_{R/O1}$  από το σημείο τομής του άξονα του δυναμικού (δλμ.  $S^0/S_x^{-2}$ ). Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού σε όλες τις περιπτώσεις ήταν 10 mV/s, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις έγιναν επιπλέον σαρώσεις και σε ταχύτητες 50 ή 100 mV/s για να εξετασθεί η θερμοδυναμική αντιστρεπτότητα των οξειδοαναγωγικών ζευγών.

**B)** Μετρώντας το δυναμικό (ισορροπίας) ηλεκτροδίου εργασίας Pt ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag / AgCl / KCl<sub>sat.</sub> / K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> δύο χώρων σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Ο πληρωμένος με κορεσμένο διάλυμα K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> εξωτερικός χώρος του ηλεκτροδίου αναφοράς, λειτούργησε ως μέσο για την προστασία του κυρίως ηλεκτροδίου αναφοράς από συστατικά των εξεταζόμενων διαλυμάτων, τα οποία θα μπορούσαν να διαπεράσουν την μεμβράνη του και να το δηλητηριάσουν. Πριν από κάθε μέτρηση διαβιβαζόταν αργό μέσα από το προς εξέταση διάλυμα. Επίσης, κατά την διάρκεια των μετρήσεων διατηρήθηκε μια συνεχής ροή αργού πάνω από την επιφάνεια των διαλυμάτων, έτσι ώστε τα τελευταία παρέμειναν προστατευμένα από τον αέρα και ταυτόχρονα δεν προκλήθηκε ανάδευση.

Όταν το δυναμικό σταθεροποιήθηκε σε μια ορισμένη τιμή, αυτή η τιμή καταγράφηκε ως το δυναμικό ισορροπίας του διαλύματος. Οι διπλοστοιβάδες όλων των διαλυμάτων σταθεροποιήθηκαν σχεδόν άμεσα, πλην του διαλύματος του ιωδίου, το οποίο σταθεροποιήθηκε εντός 10 min. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα II-13, ως τιμές  $V_{R/O2}$ . Πρέπει να τονισθεί, σε αυτό το σημείο, ότι οι τιμές  $V_{R/O2}$  δεν είναι παρά ενδεικτικές τιμές και ότι δεν ισχύουν αυστηρά για κάθε διάλυμα που παρασκευάστηκε, λόγω της ευαισθησίας τους στον αέρα και την ανακρίβεια των συγκεντρώσεων σε ορισμένες περιπτώσεις. Όπως μετρήθηκε, το δυναμικό ισορροπίας του  $Se^{-2}/Se_2^{-2}$  διέφερε μέχρι και κατά 0.1V από διάλυμα σε διάλυμα, λόγω της μεγάλης του ευαισθησίας στην επίδραση του αέρα.

Στον παρακάτω Πίνακα II-13 παρατίθενται τόσο οι πειραματικά υπολογισθείσες τιμές  $V_{R/O1}$  και  $V_{R/O2}$ , σύμφωνα με τις παραπάνω μεθόδους (A) και (B), αντίστοιχα, όσο και οι θεωρητικές, βιβλιογραφικές τιμές  $V_{R/O}$  (αναφορές Πίνακα II-7 και Σχήματος II-2, Κεφ. II-1.3), για όσα διαλύματα αυτό κατέσται δυνατό. Παρατηρεί κανείς ότι οι μετρηθείσες τιμές από τις δύο μεθόδους είναι πολύ κοντά στις βιβλιογραφικές τιμές.

Πίνακας Π-13: Βολταμμογραφήματα διαλυμάτων επί Pt και υπολογιζόμενες τιμές δυναμικού ισορροπίας $V_{R/O}$ (σύγκριση με βιβλιογραφικές τιμές)			
ΒΟΛΤΑΜΜΟΓΡΑΦΗΜΑ	$V_{R/O}$ vs. SHE		
	Πειρ1	Πειρ2	Βιβλ.
Διάλυμα $S^{-2}/S_x^{-2}$ Ref. Ag/AgCl			
	-0.48	-0.48	-0.48
Διάλυμα $K_4[Fe(CN)_6] / K_3[Fe(CN)_6]$ Ref. Ag/AgCl			
	0.45	0.41	0.36

Διάλυμα $K_3[Fe(CN)_6]$ Ref. Ag/AgCl			
	0.45	-	0.36
Διάλυμα $Se^{-2}/Se_x^{-2}$ Ref. Ag/AgCl			
-	-	-0.78	-0.95
Διάλυμα $Na_2SO_4$ Ref. Ag/AgCl			
	0.35	-	0.40

Διάλυμα $\text{Fc}^{0/+}$ (Ac) Ref. Pt			
	0.12	-	0.62
Διάλυμα $\text{Fc}^{0/+}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) Sat. Ref. Pt & Ag/AgCl			
	0.35	0.33	0.44
Διάλυμα $\text{Fc}^{0/+}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 5mM Ref. Ag/AgCl			
	-0.40	-	0.44

Στην περίπτωση του διαλύματος πολθειοανιόντων ( $S^{2-}/S_x^{2-}$  ή SPS) η αρχική ανοδική σάρωση δυναμικού οξειδώνει πιθανώς τις ποικίλες ανιοντικές μορφές του διαλύματος προς στοιχειακό θείο, ενώ η απότομη μείωση του ανοδικού ρεύματος μέχρι μηδενισμού του, πιθανώς σχετίζεται με φαινόμενα παθητικοποίησης της επιφάνειας του Pt, επικάλυψής της από στερεό  $S^0$  ή εξάντλησης της συγκέντρωσης των οξειδούμενων ειδών. Επίσης, όπως έχει προαναφερθεί, το δυναμικό  $V_{R/O}$  του ουδέτερου διαλύματος  $Na_2SO_4$  ισούται με 0.4V vs. NHE, όπως επαληθεύτηκε προσεγγιστικά από το ακόλουθο βολταμογράφημα. Η τιμή των 0.15 V vs. Ag/AgCl υπολογίστηκε από το μέσο όρο των εκτιμηθέντων δυναμικών για τις κορυφές οξείδωσης και αναγωγής  $V_{AP} = 0.35$  V και  $V_{CP} = -0.1$  V.

Στα διαλύματα φερροκενίου (Fc) δεν ήταν δυνατή η χρήση του ηλεκτροδίου αναφοράς δύο χώρων, λόγω της χρήσης οργανικού διαλύτη (ακετονιτρίλιο AcCN) ή τασιενεργού (DTAB στα υδατικά διαλύματα). Αντί αυτού χρησιμοποιήθηκε ψευδοηλεκτρόδιο αναφοράς Pt, ως προς το οποίο δεν ήταν δυνατή η εκτίμηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής, όπως γίνεται φανερό από τις μεγάλες αποκλίσεις του μετρούμενου  $V_{R/O1}$  από τις βιβλιογραφικές τιμές του  $V_{R/O3}$  (Πίνακας II-13)\*. Εντούτοις, επιχειρήθηκε μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl (δύο χώρων) στην περίπτωση υδατικού διαλύματος Fc χαμηλής συγκέντρωσης (5 mM), το οποίο οδήγησε και αυτό σε μεγάλη απόκλιση του μετρούμενου  $V_{R/O1}$  από το βιβλιογραφικό  $V_{R/O3}$ , πιθανώς λόγω της κακής λειτουργίας του ηλεκτροδίου αναφοράς στο περιβάλλον του τασιενεργού. Ωστόσο, παρατηρείται ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του φερροκενίου έως κορεσμού, το ρεύμα των κορυφών υποδεκαπλασιάζεται, πράγμα που οφείλεται πιθανώς στην κάλυψη της επιφάνειας του ηλεκτροδίου Pt από αδιάλυτο Fc.

Παρά την αδυναμία εκτίμησης του δυναμικού  $V_{R/O}$  στα διαλύματα φερροκενίου (Fc), τα κυκλικά βολταμογραφήματα του Πίνακα II-13 αποτυπώνουν την καλή αντιστρεπτότητα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους  $Fc/Fc^+$ , ιδιαιτέρως στην περίπτωση οργανικού διαλύτη (ακετονιτρίλιο: AcCN). Όπως θα αναφερθεί και παρακάτω, επαληθεύονται για το σύστημα αυτό τα κριτήρια θερμοδυναμικής και χημικής αντιστρεπτότητας, που αναδεικνύουν την υψηλή ταχύτητα της δράσης μεταφοράς φορτίου και την σταθερότητα των χημικών ειδών που μετέχουν σε αυτή.

Σημειώνεται, σε αυτό το σημείο, ότι το ακετονιτρίλιο είναι απρωτικός διαλύτης με ιδιαίτερα μεγάλο ηλεκτροχημικό «παράθυρο» δυναμικού (5V) σε σύγκριση με το νερό, γεγονός που σημαίνει ότι παρέχεται η δυνατότητα μελέτης ποικίλων ηλεκτροχημικών δράσεων οξειδοαναγωγικών ζευγών, καθώς δεν παρατηρούνται ρεύματα λόγω αντιδράσεων οξυγόνου και υδρογόνου. Το ακετονιτρίλιο, επίσης, έχει μικρή αγωγιμότητα, γεγονός που επιβάλλει την προσθήκη ηλεκτρολύτη TBAP, ενώ το φερροκένιο (Fc) διαλύεται πολύ λίγο στο νερό και για να επιτευχθεί η διάλυση, κατά την παρασκευή υδατικού διαλύματος, προσθέτουμε την τασιενεργή ουσία (DTAB).

\* Ωστόσο, εάν θεωρηθεί ότι επί του ψευδοηλεκτροδίου αναφοράς Pt λαμβάνουν χώρα οι δράσεις αναγωγής του διαλυμένου οξυγόνου προς υδροξύλιο  $O_2/OH^-$  (0.4V vs. NHE) και αναγωγής του υδρογόνου  $H^+/H_2$ , στα διαλύματα ακετονιτριλίου AcCN και  $H_2O$ , αντίστοιχα, τότε οι μετρούμενες τιμές  $V_{R/OI}$  και οι βιβλιογραφικές τιμές  $V_{R/O}$  ταυτίζονται (0.62V στο AcCN) ή αποκλίνουν λίγο ( $0.35V < 0.44V$  στο  $H_2O$ ). Σημειώνεται ότι στα διαλύματα αυτά δεν υπήρχε διαλυμένο φερρικένιο ( $Fc^+$ ), ώστε να ανάγεται αυτό στο ψευδοηλεκτρόδιο αναφοράς.

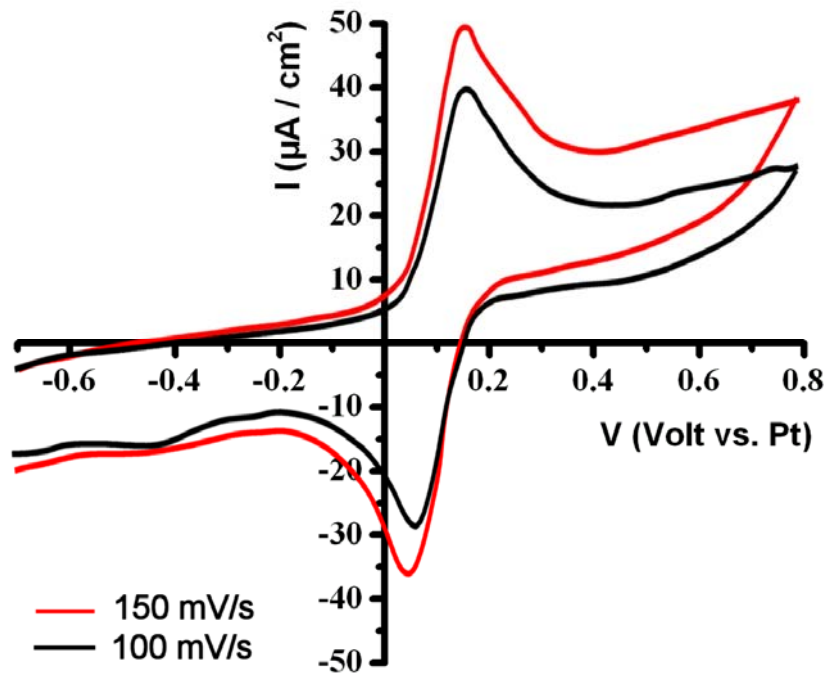
### 2.1.2 Θερμοδυναμική αντιστρεπτότητα των εξετασθέντων διαλυμάτων

Οι μετρηθείσες τιμές των ρευμάτων αιχμής των ανοδικών και καθοδικών δράσεων ( $I_{AP}$ ,  $I_{CP}$ ), ο λόγος αυτών και η απόσταση δυναμικού των κορυφών  $\Delta V_P$ , συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα II-14.

<b>Πίνακας II-14: Μετρούμενα μεγέθη από τα κυκλικά βολταμμογραφήματα προς εκτίμηση αντιστρεπτότητας*</b>				
<b>ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ</b>	<b><math>I_{CP}</math> (mA)</b>	<b><math>I_{AP}</math> (mA)</b>	<b><math>I_{AP} / I_{CP}</math> ή <math>I_{CP} / I_{AP}</math></b>	<b><math>\Delta V_P</math> (mV)</b>
$[Fe^{III}(CN)_6]^{-3}$ (0.01M)	3.0	3.2	<b>0.94</b>	300
Fc- $H_2O$ (1 mM Fc)	0.045	0.025	0.55	434
Fc- $H_2O$ (κορεσμένο)	0.017	0.025	0.68	133
<b>Fc-AcCN (0.5 mM Fc)</b>	0.048	0.045	<b>0.94</b>	<b>80</b>
Fc( $\times 10$ )-AcCN (5 mM Fc)	0.27	0.30	<b>0.90</b>	155

\* Για τα διαλύματα  $S^0/S_x^{-2}$  και  $Se^0/Se_x^{-2}$  δεν ήταν δυνατή η καταγραφή δύο κορυφών, μιας ανοδικής και μιας καθοδικής, λόγω του πλήθους των δραστικών ειδών σε αυτά και την αλληλοεπικάλυψη περισσότερων οξειδωτικών και αναγωγικών δράσεων. Τα διαλύματα αυτά μπορούν να μελετηθούν μόνο σε μικροηλεκτρόδια Hg και σε μεγάλες ταχύτητες σάρωσης ( $>1000$  mV/s), δυνατές να ξεχωρίσουν τις πολλαπλές κορυφές [111].

Με βάση το πρώτο κριτήριο αντιστρεπτότητας, δηλαδή τον λόγο  $I_{AP} / I_{CP}$  ή  $I_{CP} / I_{AP}$ , διαχωρίζονται τα διαλύματα FFC και  $Fe^{0/+} - AcCN$ , από τα μη θερμοδυναμικά αντιστρεπτά διαλύματα  $Fe^{0/+} - H_2O$ . Επιστρατεύοντας και το δεύτερο κριτήριο αντιστρεπτότητας που αφορά τη διαφορά  $\Delta V_P$  (56 mV για ιδανικά αντιστρεπτή δράση), ξεχωρίζει κανείς το αραιότερο διάλυμα  $Fe^{0/+} - AcCN$ , συγκέντρωσης  $Fe$  0.5 mM, ως το πλησιέστερο στην ιδανικά αντιστρεπτή συμπεριφορά. Για την κατάταξη της δράσης του  $Fe^{0/+}$  του τελευταίου διαλύματος στις ημιαντιστρεπτές ή ολικά μη αντιστρεπτές δράσεις εφαρμόστηκε τρίτο κριτήριο αντιστρεπτότητας, που αφορά στην διεύρυνση των κορυφών αυξανόμενης της ταχύτητας σάρωσης δυναμικού. Στο ακόλουθο Σχήμα II-14 απεικονίζονται τα βολταμμογραφήματα που κατεγράφησαν για ταχύτητες σάρωσης 100 και 150 mV/s. Κάνοντας τους σχετικούς υπολογισμούς προκύπτει ότι το ύψος των κορυφών αυξάνει με την ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, αλλά όχι με γραμμική σχέση  $I_p = k v^{1/2}$ , που διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Συνεπώς, η δράση μεταφοράς φορτίου του  $Fe^{0/+}$  στο αραιό διάλυμα διαλυτή  $AcCN$  χαρακτηρίζεται ως ημιαντιστρεπτή.



**Σχήμα II-14:** Κυκλικά βολταμμογραφήματα για αδρανές ηλεκτρόδιο  $Pt$  στο διάλυμα  $Fe^{0/+} - AcCN$ , συγκέντρωσης  $Fe$  0.5 mM. Ταχύτητες σάρωσης 100 και 150 mV/s.

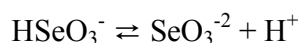
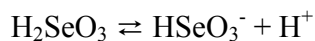


## 2.2 Χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων CdSe με τη μέθοδο της (φωτο)βολταμμετρίας

Η μέθοδος της βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης δυναμικού ή της κυκλικής βολταμμετρίας (CV), εάν πραγματοποιείται σάρωση μιας περιοχής δυναμικών και προς τις δύο κατευθύνσεις, αποτελεί ένα βασικό τρόπο χαρακτηρισμού των διεπαφών ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, καθότι οι καταγραφόμενες καμπύλες ρεύματος – τάσης I – V (καμπύλες πόλωσης) αποτυπώνουν τον ανορθωτικό χαρακτήρα της διεπαφής. Στην περίπτωση των εξεταζόμενων συστημάτων, που έχουν την δυνατότητα φωτομετατροπής, η σάρωση δυναμικού πραγματοποιείται στο σκοτάδι ή υπό φωτισμό (συνεχή ή διακοπτόμενο) του ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου. Στις τελευταίες συνθήκες η μέθοδος ονομάζεται φωτοβολταμμετρία και στην περίπτωση διακοπτόμενης δέσμης φωτός οδηγεί στην ταυτόχρονη καταγραφή δύο χαρακτηριστικών για την διεπαφή καμπυλών I – V, μια καμπύλη σκότους και μια καμπύλη φωτορεύματος.

### 2.2.1 Παρασκευή φωτοηλεκτροδίων – Ηλεκτραπόθεση CdSe επί μεταλλικού υποστρώματος (Ni ή Ti)

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει CdSO<sub>4</sub> και SeO<sub>2</sub> (τυπικές συγκεντρώσεις : CdSO<sub>4</sub> 0.2M, SeO<sub>2</sub> 1 mM), ενώ έχει οξινισθεί με θειικό οξύ (σε pH = 1.9). Το οξείδιο του σεληνίου εντός του διαλύματος παίρνει την μορφή του σεληνιώδους οξέος, το οποίο με την σειρά του δίσταται στα ακόλουθα δύο στάδια :



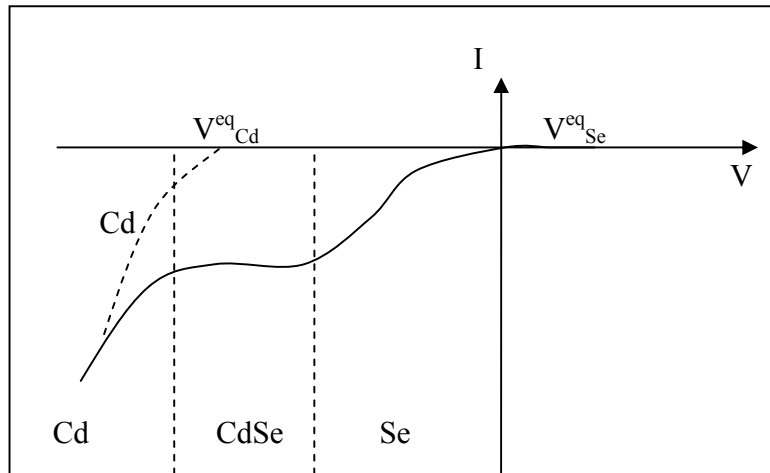
Συνεπώς, βάσει των κύριων συστατικών του, στο διάλυμα αυτό είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν οι ακόλουθες αναγωγές:

<b>Πίνακας II-15: Αντιδράσεις και κανονικά δυναμικά αναγωγής κατά την ηλεκτραπόθεση CdSe από όξινα υδατικά διαλύματα CdSO<sub>4</sub>, SeO<sub>2</sub></b>	
<b>Αντίδραση</b>	<b>V<sup>0</sup> (V vs. NHE)</b>
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se}_{(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.74
$\text{HSeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se}_{(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.778
$\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se}_{(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.875
$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}_{(\text{s})}$	-0.40

Η δράση αναγωγής του  $H^+$  αγνοείται, επειδή οι υπόλοιπες δράσεις ευνοούνται κινητικά (έχει υψηλή καθοδική υπέρταση). Επίσης, λαμβάνει χώρα η αυθόρμητη, χημική αντίδραση σχηματισμού της ένωσης του εξαγωνικού σεληνιούχου καδμίου :



Η ενέργεια  $\Delta G$  που ελευθερώνεται από την παραπάνω δράση, καταναλώνεται για τις δύο μη αυθόρμητες δράσεις αναγωγής του Cd και του Se. Το αποτέλεσμα είναι να απαιτείται δαπάνη λιγότερης ηλεκτρικής ενέργειας για να αρχίσουν να πραγματοποιούνται αυτές ή ισοδύναμα, να μετατοπίζονται τα δυναμικά ισορροπίας τους προς θετικότερες τιμές. Το αποτέλεσμα είναι το κάδμιο να συναποτίθεται με το σελήνιο σε δυναμικά θετικότερα από ότι αναμενόταν με βάση τα αρχικά δυναμικά ισορροπίας. Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω δράσεις, μια τυπική καμπύλη πόλωσης θα ήταν όπως στο ακόλουθο Σχήμα II-15.



**Σχήμα II-15:** Βολταμμογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού στο διάλυμα ηλεκτροαπόθεσης του CdSe επί μεταλλικού υποστρώματος Ni ή Ti. Διακρίνονται οι περιοχές απόθεσης καθαρού Se ή/και Cd και το πλατώ απόθεσης CdSe (υποτασική αναγωγή του Cd).

Στο παραπάνω Σχήμα II-15 φαίνεται ότι υπάρχουν τρεις περιοχές απόθεσης :

1. Αυτή όπου αποτίθεται μόνο Se.
2. Αυτή όπου γίνεται η συναπόθεση και ο σχηματισμός του CdSe.
3. Αυτή όπου κυριαρχεί πλέον η απόθεση του Cd.

Η περιοχή συναπόθεσης βρίσκεται μεταξύ  $-0.9V$  και  $-1.1V$  vs.  $Hg/Hg_2SO_4/sat. K_2SO_4$ . Η επίδραση του pH στην απόθεση γίνεται κατανοητή από την εξίσωση Nernst για το δυναμικό ισορροπίας της αναγωγής του Se (II-5):

$$V_{Se}^{eq} = 0.74 + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{\alpha_{H_2SeO_3} \cdot (\alpha_{H^+})^4}{\alpha_{Se}} \right) \quad (II-5)$$

Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται ότι μικρότερο pH οδηγεί σε θετικότερα δυναμικά ισορροπίας για το σελήνιο. Επειδή το δυναμικό ισορροπίας της αναγωγής του Cd δεν επηρεάζεται από το pH, είναι φανερό ότι μικρότερα pH έχουν σαν αποτέλεσμα την διεύρυνση της ζώνης συναπόθεσης, ώστε το καθοδικό ρεύμα σε αυτήν την ζώνη να μπορεί να φθάσει την μέγιστη τιμή του, δηλαδή του πλατό του ρεύματος διάχυσης. Περιορισμό για την μείωση του pH αποτελεί, φυσικά, η δράση αναγωγής του υδρογόνου. Αντίστοιχη επίδραση με το pH έχει, προφανώς και η αύξηση της συγκέντρωσης του σεληνιώδους οξέος.

Ανάλογη της απόθεσης του CdSe είναι και αυτή του CdTe, ενώ ο σχηματισμός του τριμερούς  $Zn_xCd_{(1-x)}Se$  και του ZnSe δεν διαφέρει σε γενικές γραμμές με τα παραπάνω. Έτσι, σε όλες τις αποθέσεις επιλέγονται καθοδικά δυναμικά στις περιοχές συναπόθεσης και χαμηλά pH, ώστε να διευρύνονται οι τελευταίες και να μεγιστοποιείται το ρεύμα σε αυτές. Ενδεικτικά δίνονται ακολούθως τυπικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στις κυριότερες ηλεκτροποθέσεις:

**CdSe :**

Υπόστρωμα : Ti

Συνολικό φορτίο που πέρασε κατά την απόθεση : 5 Cb

Εφαρμοζόμενο δυναμικό vs. Ref Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/sat. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : -0.9V

pH = 1.9

Συγκεντρώσεις : CdSO<sub>4</sub> 0.2M, SeO<sub>2</sub> 1 mM

**ZnSe :**

Υπόστρωμα : Ti

Συνολικό φορτίο που πέρασε κατά την απόθεση : 4 C

Εφαρμοζόμενο δυναμικό vs. Ref Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/sat. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : -1.3V

pH = 3

Συγκεντρώσεις : ZnSO<sub>4</sub> 0.2M, SeO<sub>2</sub> 0.5 mM

**Zn<sub>x</sub>Cd<sub>(1-x)</sub>Se :**

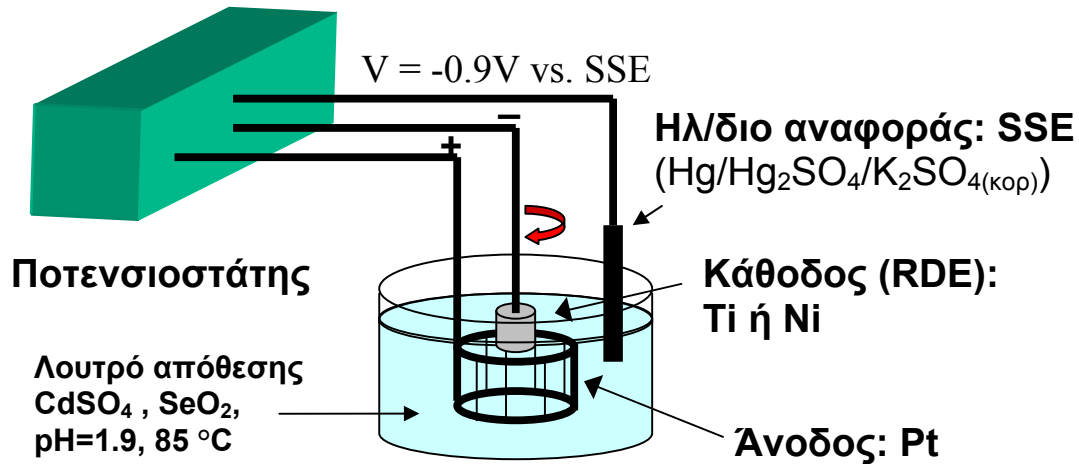
Υπόστρωμα : Ni

Συνολικό φορτίο που πέρασε κατά την απόθεση: 2 C

Εφαρμοζόμενο δυναμικό vs. Ref Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/sat. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : -1.3V

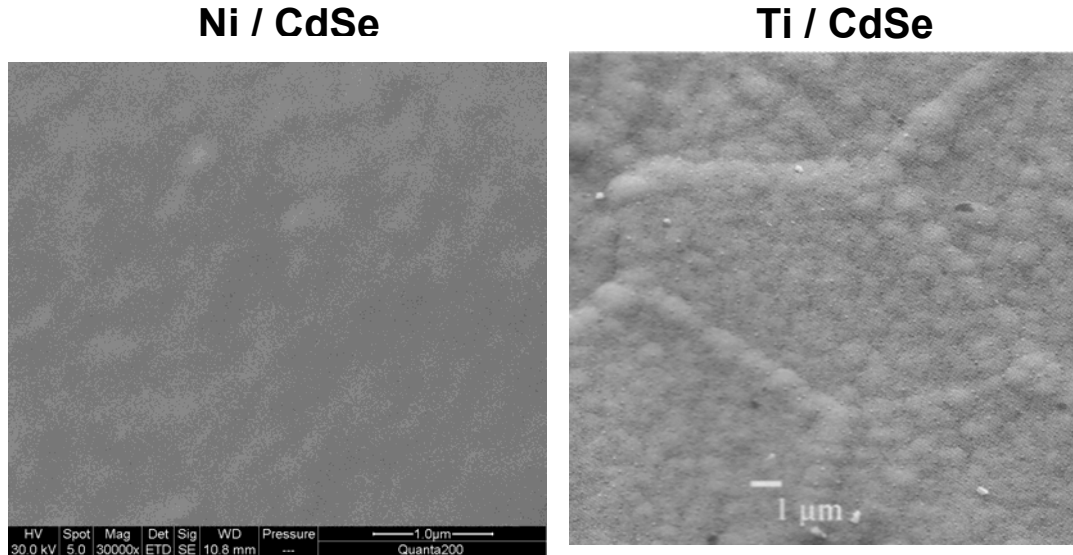
pH = 3

Συγκεντρώσεις : ZnSO<sub>4</sub> 0.2M, SeO<sub>2</sub> 0.5 mM, CdSO<sub>4</sub> 0.5 mM

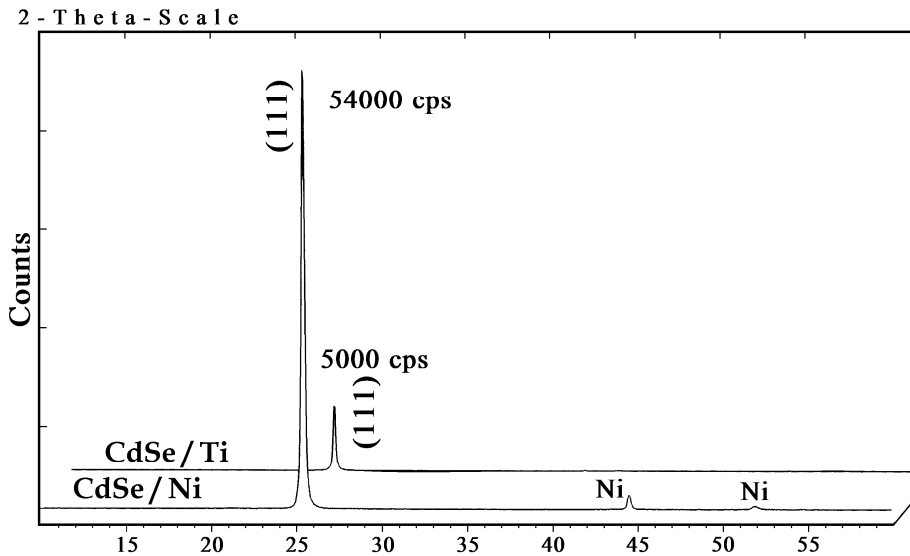


Σχήμα II-16: Πειραματική διάταξη και συνθήκες απόθεσης CdSe.

Τυπικά μικρογραφήματα SEM των ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί Ni και Ti, καθώς και διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) αυτών, δίνονται στα ακόλουθα Σχήματα II-17 και II-18. Και στις δύο περιπτώσεις το CdSe έχει κυβική δομή σφαλερίτη με ισχυρό (1 1 1) προσανατολισμό, ενώ τα ηλεκτροαποθέματα επί του Ni είναι πιο λεία με συνεπαγόμενη υψηλή οπτική ανακλαστικότητα (αρνητικό στοιχείο).



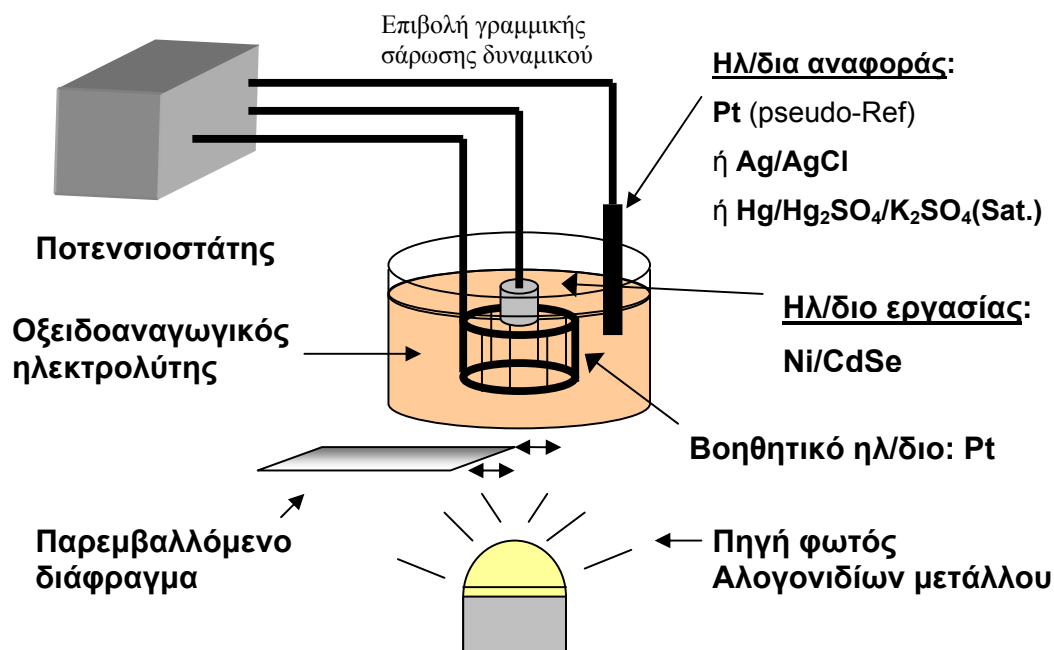
Σχήμα II-17: Μικρογραφήματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί μεταλλικού υποστρώματος Ni (αριστερά) ή Ti (δεξιά). Επί του Ni το ηλεκτροαπόθεμα έχει πιο λεία επιφάνεια και υψηλότερη ανακλαστικότητα. Στο ηλεκτροαπόθεμα Ti/CdSe διακρίνονται τα όρια των κόκκων του εξαγωνικού Ti (σύμμορφη ανάπτυξη). Η κρυστάλλωση του CdSe φαίνεται να ευνοείται στα όρια των κόκκων.



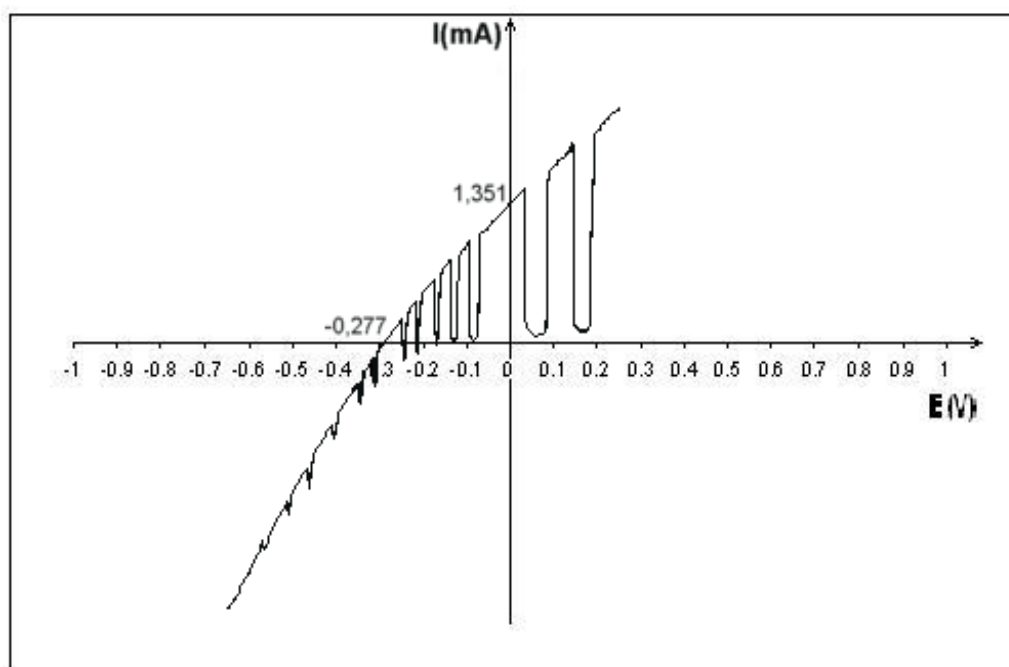
**Σχήμα II-18:** Διαγράμματα ακτινανάλυσης περίθλασης ακτινών X (XRD) ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί μεταλλικού υποστρώματος Ni ή Ti. Και στις δύο περιπτώσεις το CdSe έχει κυβική δομή σφαλερίτη με έντονο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (1 1 1), ενώ η κρυστάλλωση φαίνεται να ευνοείται επί του Ni, όπου η χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης είναι υψηλότερη.

### 2.2.2 PEC φωτοηλεκτροδίων CdSe – Καταγραφή καμπυλών πόλωσης & όρια ζωνών

Η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα (PEC) στην οποία πραγματοποιήθηκε καταγραφή των καμπυλών πόλωσης των εξεταζόμενων διεπαφών, στη συνήθη περίπτωση, ήταν τριών ηλεκτροδίων, με ψευδοηλεκτρόδιο αναφοράς Pt, ενώ σε όποια διαλύματα αυτό ήταν εφικτό, έγιναν επιπλέον μετρήσεις με κανονικό ηλεκτρόδιο αναφοράς (λόγω κινδύνου δηλητηρίασης αυτού από ιόντα των διαλυμάτων). Στην πρώτη περίπτωση χρήσης PEC με ψευδοηλεκτρόδιο αναφοράς Pt είναι δυνατή μόνο η εκτίμηση της θέσης των ζωνών του ημιαγωγού ως προς το δυναμικό ισορροπίας  $V_{RO}$  του διαλύματος, ενώ στη δεύτερη περίπτωση PEC με πραγματικό ηλεκτρόδιο αναφοράς, είναι δυνατή η άμεση τοποθέτηση της θέσης των ζωνών στην απόλυτη κλίμακα δυναμικού, ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE). Ωστόσο, η χρήση ψευδοηλεκτροδίου Pt διευκολύνει την άμεση καταγραφή των ηλεκτρικών παραμέτρων  $V_{OC}$  και  $I_{SC}$  της ανορθωτικής επαφής, καθώς η αρχή των αξόνων  $I - V$  είναι τοποθετημένη στην κατάλληλη θέση (το βοηθητικό ηλεκτρόδιο είναι ίδιο με το αναφοράς, δηλ. Pt), σε αντίθεση με την δεύτερη περίπτωση, όπου πρέπει εκ νέου να τοποθετηθεί η αρχή των αξόνων σε εκείνο το δυναμικό, όπου η τάση μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και βοηθητικού ηλεκτροδίου μηδενίζεται.



Σχήμα II-19: Πειραματική διάταξη – PEC διεξαγωγής πειραμάτων βολταμετρίας φωτορεύματος.



Σχήμα II-20: Τυπικό βολταμμογράφημα φωτορεύματος διακοπτόμενης δέσμης φωτός.

### 2.2.3 Εκτίμηση δυναμικού διάβρωσης $V_{\text{corr}}$

Η έννοια του δυναμικού διάβρωσης  $V_{\text{corr}}$  στα ημιαγωγικά ηλεκτρόδια δεν είναι απολύτως σαφής. Έχει επικρατήσει, ωστόσο, το  $V_{\text{corr}}$  να υπολογίζεται πειραματικά ως το δυναμικό ισορροπίας ή ισοδύναμα το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σκότους, ημιαγωγικού ηλεκτροδίου που βρίσκεται σε επαφή με ουδέτερο διάλυμα χωρίς οξειδοαναγωγικό ζεύγος (διάλυμα άλατος). Μια γραμμική σάρωση δυναμικού οδηγεί σε καμπύλες πόλωσης (ή *Tafel* εάν τεθεί  $\log|I|$  αντί για το ρεύμα  $I$ ), από τις οποίες εκτιμάται το  $V_{\text{corr}}$  στο σημείο τομής της καμπύλης σκότους με τον άξονα των τάσεων.

Η ασάφεια έγκειται στο κατά πόσο το μετρούμενο δυναμικό ισορροπίας αντιστοιχεί σε αντίδραση διάβρωσης του ημιαγωγού ή σε κάποια άλλη αντίδραση. Στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων η παραπάνω αμφιβολία είναι πιο έντονη, καθώς ουσιαστικά υπάρχουν πάντοτε τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη  $H^+/H_2$  και  $O_2/OH^-$  με κανονικά δυναμικά αναγωγής 0 V και 0.40 V vs. NHE, τα οποία μπορεί να ισορροπούν με την στάθμη Fermi του ημιαγωγού στο σκοτάδι. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι τα δυναμικά ισορροπίας των ζευγών αυτών εξαρτώνται από το pH (βλ. Κεφ. II-1.1).

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι οι μετρηθείσες τιμές δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος σκότους των 0.2 vs. Ag/AgCl (δηλ. 0.40 V vs. NHE) για το διάλυμα 1M  $Na_2SO_4$  και των -0.65 V vs. SSE (δηλ. ~ 0 V vs. NHE) για το διάλυμα 1M  $HClO_4$ , όπως θα περιγραφεί στις επόμενες ενότητες, ταυτίζονται με τα δυναμικά  $V_{R/O}$  αυτών και συνεπώς ουσιαστικά δεν αποτελούν δυναμικά διάβρωσης  $V_{\text{corr}}$ .

### 2.2.4 Καμπύλες πόλωσης CdSe σε 1M $HClO_4$

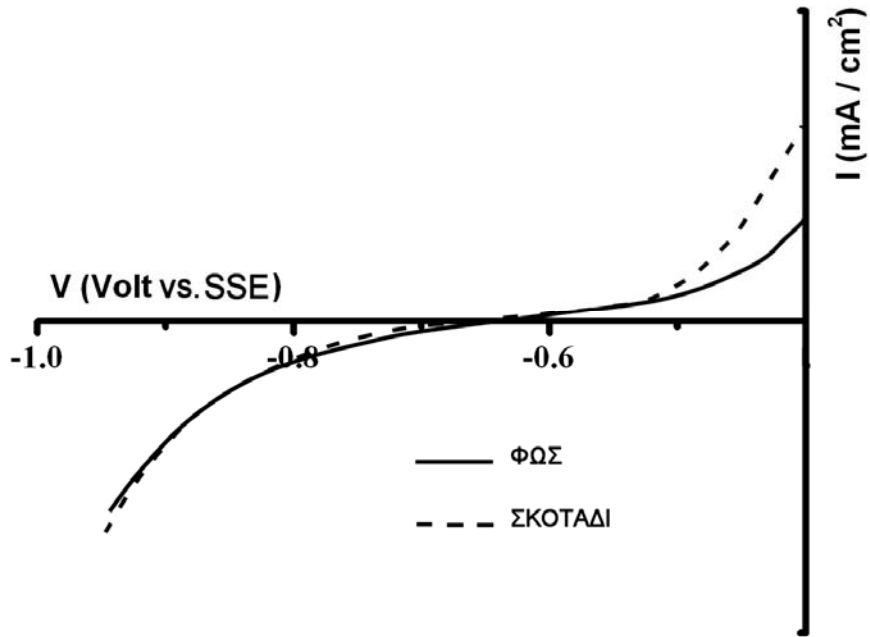
Σύμφωνα με το ενεργειακό διάγραμμα του Σχήματος II-2, το δυναμικό  $V_{R/O} = 0V$  vs. SHE για το διάλυμα  $HClO_4$  με pH = 0 (οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $H_2/H^+$ ), βρίσκεται στα 0.12V θετικότερα του ορίου της ζώνης αγωγιμότητας του CdSe. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι σε συνθήκες ισορροπίας σκότους, εφόσον η στάθμη Fermi  $E_F$  του CdSe εξισώνεται με το  $E_{R/O}$  του διαλύματος, ο ημιαγωγός βρίσκεται σε συνθήκες επίπεδης ζώνης (δηλ. τυχάνει να είναι  $V_{OC} = V_{FB} = V_{R/O}$ ).

Τα βολταμογραφήματα του Σχήματος II-21 κατεγράφησαν με γραμμική σάρωση δυναμικού, ξεκινώντας από -1V και έως -0.4V vs. SSE, πρώτα σε συνθήκες σκότους και μετά υπό φωτισμό. Όπως είναι φανερό, σε δυναμικά αρνητικότερα του  $V_{R/O} = -0.64V$  vs. SSE (0V vs. NHE), επειδή η κάμψη ζωνών είναι αυτή του Σχήματος II-22/A (κατάσταση *Fermi level pinning* “FP” στη ζώνη αγωγιμότητας), οι φορείς πλειοψηφίας ( $e^-$ ) συγκεντρώνονται στη διεπιφάνεια και ανάγουν το  $H^+$  προς  $H_2$ . Επειδή, η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων είναι πρακτικά ανεπηρέαστη από το φως και η κάμψη των ζωνών πολύ μικρή σε αυτή την περιοχή δυναμικών, το καθοδικό ρεύμα είναι το ίδιο στις καμπύλες πόλωσης σκότους και φωτισμού. Σε δυναμικά θετικότερα του  $V_{R/O} = -0.64V$  vs. SSE, όπου η κάμψη ζωνών είναι αυτή του Σχήματος II-22/B, θα περίμενε κανείς οπές να

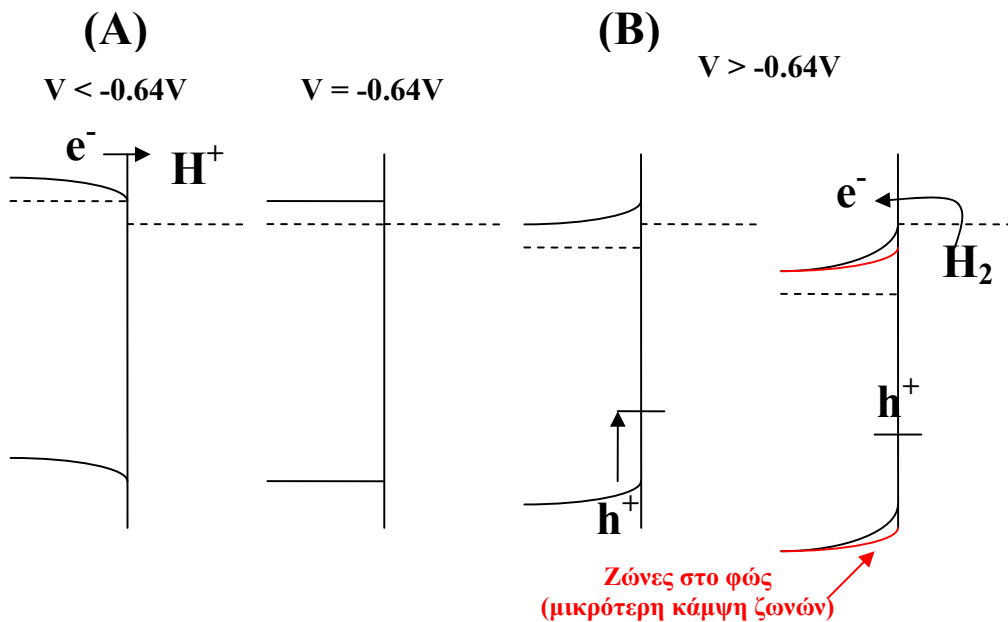
κατευθύνονται στην επιφάνεια και να οξειδώνουν το σχηματισθέν  $H_2$  προς  $H^+$ . Ωστόσο, το ανοδικό ρεύμα της καμπύλης πόλωσης φωτός είναι μικρότερο από αυτό της καμπύλης σκότους, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με την αναμενόμενη συμπεριφορά. Η διενέργεια άλλων πιθανών αντιδράσεων, αντί για την οξείδωση του  $H_2$ , δεν φαίνεται να είναι η αιτία για αυτό. Οι οξειδωτικές αντιδράσεις διάβρωσης του CdSe με απορρόφηση  $OH^-$  και οπών προς σχηματισμό  $Cd(OH)_2$  ή  $CdO$  είναι εφικτές θερμοδυναμικά στην περιοχή δυναμικών μεταξύ  $-0.64$  και  $-0.34V$  ως προς SSE, αλλά δεν ευνοούνται κινητικά στο χαμηλό pH του διαλύματος  $1M HClO_4$ , ώστε να μπορεί να δικαιολογηθεί το υψηλό παρατηρούμενο ανοδικό ρεύμα. Επίσης, η οξείδωση του CdSe ξεκινάει από δυναμικά άνω των  $-0.34V$  ως προς SSE, κατά τους Allongue et al [18].

Μια πιθανή εξήγηση για το παρατηρούμενο φαινόμενο είναι ότι το ανοδικό ρεύμα δεν οφείλεται στην οξείδωση του  $H_2$  από τις οπές της ζώνης σθένους, αλλά στην οξείδωση με εισαγωγή ηλεκτρονίων από την ανηγμένη μορφή  $H_2$  στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Η θεώρηση αυτή μπορεί να υποστηριχθεί με βάση το γεγονός ότι, λόγω της μικρής απόστασης του  $E_{R/O}$  από την  $E_{CB}$ , δεν υπερκαλύπτονται στάθμες της ανηγμένης μορφής  $H_2$  με τη ζώνη σθένους, ώστε να μπορούν να απορροφήσουν οπές και μάλιστα, σε βαθμό που να δικαιολογούν το υψηλό καταγραφόμενο ανοδικό ρεύμα σκότους. Οι οπές που φθάνουν στην επιφάνεια, συνεπώς, φορτίζουν επιφανειακές στάθμες – παγίδες θετικά, προκαλώντας την μετατόπιση των ορίων των ζωνών θετικότερα. Η μετακίνηση του ορίου  $E_{CB}$  θετικότερα, μπορεί εύκολα να το οδηγήσει κάτω από το  $E_{R/O}$ , προκαλώντας οξείδωση του  $H_2$  με εισαγωγή ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Στην περίπτωση του φωτισμού, επειδή η αυξημένη συγκέντρωση οπών φορτίζει περισσότερο την επιφάνεια, η  $E_{CB}$  μετατοπίζεται χαμηλότερα, οδηγώντας σε μικρότερες κάμψεις ζωνών για το ίδιο δυναμικό, σε σχέση με τις συνθήκες σκότους. Τα παραπάνω απεικονίζονται στο Σχήμα II-22/B.





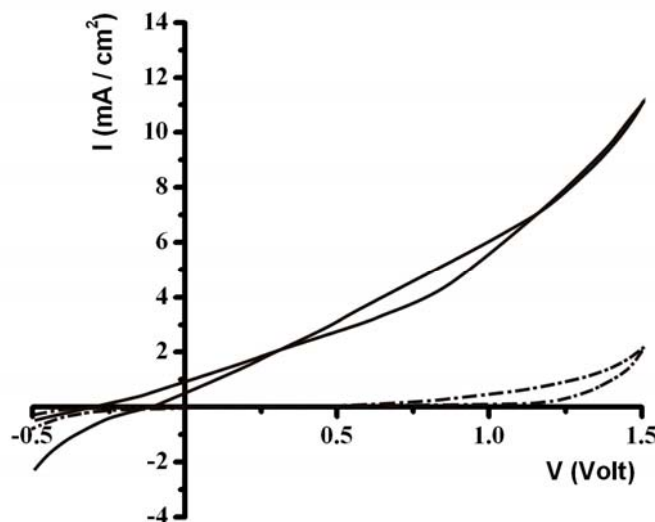
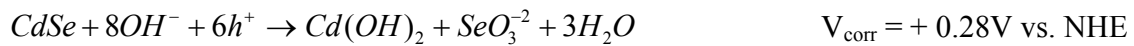
**Σχήμα II-21:** Γραμμική βολταμετρία Ni/CdSe σε διάλυμα 1M  $HClO_4$  στο σκοτάδι (συνεχής γραμμή) και στο φως (διακεκομμένη γραμμή). Αρχική τάση:  $V_i = -1 V$ , Τελική τάση:  $V_f = -0.4 V$  vs. SSE, Ταχύτητα σάρωσης:  $v = 10 mV / sec$ .



**Σχήμα II-22:** Διάγραμμα ζωνών CdSe σε επαφή με 1M  $HClO_4$  για δυναμικά αρνητικότερα και θετικότερα των  $-0.64V$  vs. SSE. Η συσσώρευση των φωτοεπαγόμενων οπών στις επιφανειακές στάθμες για  $V > -0.64V$  μετατοπίζει θετικότερα τα όρια ζωνών.

### 2.2.5 Καμπύλες πόλωσης CdSe σε 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Όπως φαίνεται στο Σχήμα II-23, η καμπύλη σκότους τέμνει σχεδόν εφαπτομενικά τον άξονα των τάσεων στα 0.2V vs. Ag/AgCl, δηλαδή στα 0.4V vs. NHE, που είναι το δυναμικό  $V_{R/O}$  του διαλύματος Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (βλ. Κεφ. II-1.1). Η καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό τέμνει τον άξονα των τάσεων στα -0.35V vs. Ag/AgCl, όπου προσεγγιστικά συναντάει και την καμπύλη πόλωσης σκότους. Συνεπώς, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος υπό φωτισμό είναι 0.55V (0.55V αρνητικότερα του  $V_{OC}$  του σκότους), ενώ το δυναμικό επίπεδης ζώνης περί τα -0.45V vs. Ag/AgCl, δηλαδή -0.25V vs. NHE. Οι πιθανές δράσεις οξειδωσης θετικότερα των -0.15V vs. SHE είναι οι δράσεις οξειδωσης των ιόντων του νερού, όπως των OH<sup>-</sup> προς O<sub>2</sub> (βλ. Κεφ. II-1.1) και η ακόλουθη κύρια αντίδραση ανοδικής διάβρωσης του CdSe (pH7, βλ. Κεφ. II-1.6, Πίνακας II-7):

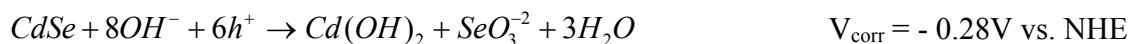


**Σχήμα II-23:** Γραμμική βολταμετρία Ni/CdSe σε διάλυμα 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε σκοτάδι (διακεκομμένη γραμμή) και φως (συνεχής γραμμή). Αρχική τάση:  $V_i = -0.5V$ , Τελική τάση:  $V_f = 1.5V$  vs. Ag/AgCl, Ταχύτητα σάρωσης:  $v = 10$  mV/sec.

### 2.2.6 Καμπύλες πόλωσης CdSe σε 1M NaOH

Σε αντίθεση με τις δύο παραπάνω περιπτώσεις, όπου σε συνθήκες σκότους δεν αποκαθίσταται ισορροπία της στάθμης Fermi του ημιαγωγού με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό κάποιας αντίδρασης διάβρωσης, σε αλκαλικό διάλυμα 1M NaOH μετρήθηκε δυναμικό  $V_{corr} = -1.12$  V vs. SSE, δηλαδή -0.48V vs. NHE, που δεν αντιστοιχεί ούτε στο  $V_{R/O}$  του διαλύματος (+0.4V vs. SHE για OH/O<sub>2</sub>), όπως θα περίμενε κανείς, ούτε σε

δυναμικό ισορροπίας  $V_{\text{corr}}$  μιας δράσης διάβρωσης του CdSe, αφού αυτές ξεκινούν θετικότερα των  $-0.28\text{V vs. SHE}$  ( $-0.92\text{ vs. SSE}$ ), που είναι το  $V_{\text{corr}}$  της ακόλουθης κύριας δράσης ανοδικής διάβρωσης (pH14, Κεφ. II-1.6, Πίνακας II-12):



Σύμφωνα με τους Allongue et al [18], που πραγματοποίησαν μελέτες διάβρωσης ηλεκτροδίων CdSe σε αντίστοιχο διάλυμα 1M KOH, δεν αποκαθίσταται ισορροπία ανάμεσα στην Fermi του ημιαγωγού και του δυναμικού ισορροπίας κάποιας δράσης, αλλά μεταξύ του δυναμικού ισορροπίας κάποιας δράσης διάβρωσης και μιας επιφανειακής στάθμης που βρίσκεται σε απόσταση 0.7 eV κάτω από το όριο της ζώνης αγωγιμότητας (0.6 eV κάτω από τη στάθμη Fermi). Όπως φαίνεται και στο σχετικό βολταμμογράφημα του Σχήματος II-24, στο δυναμικό  $V_{\text{OC}}$  σκότους των  $-1.12\text{ V vs. SSE}$  το CdSe τυχαίνει να βρίσκεται σε συνθήκες επίπεδης ζώνης (τομή καμπυλών σκότους και φωτός κοντά στο  $V_{\text{OC}}$ ). Συνεπώς, εάν η στάθμη Fermi στην ισορροπία βρίσκεται στα  $-1.12\text{ V vs. SSE}$ , τότε σύμφωνα με τους Allongue et al η ισορροπία αποκαθίσταται μεταξύ της προαναφερθείσας επιφανειακής στάθμης και μιας δράσης δυναμικού ισορροπίας περί τα:  $-1.12 + 0.6 = -0.52\text{ V vs. SSE}$  ή ισοδύναμα  $0.12\text{V vs. NHE}$ . Το δυναμικό αυτό πρακτικά συμπίπτει με το δυναμικό ισορροπίας των  $0.04\text{ V vs. SHE}$  της ακόλουθης αντίδρασης διάβρωσης του CdSe (1<sup>ο</sup> στάδιο διάβρωσης, βλ. Κεφ. II-1.6, Πίνακας II-12):

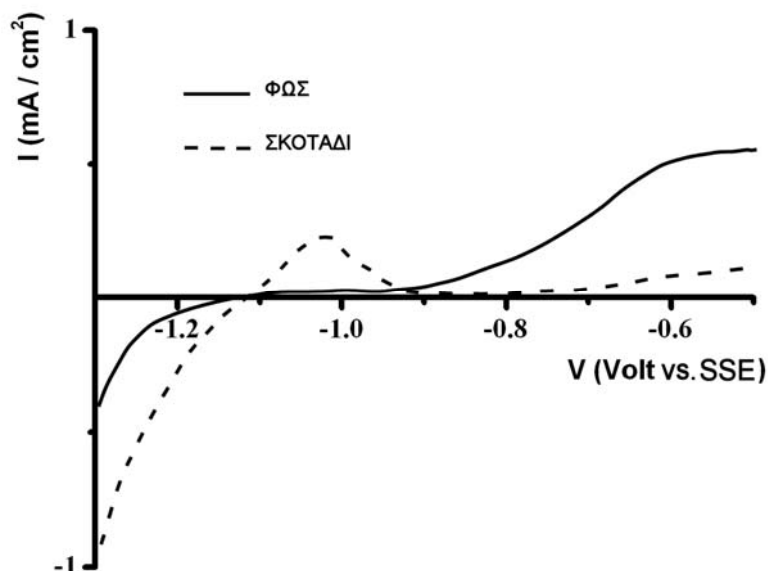


Σύμφωνα με μία διαφορετική θεώρηση, με βάση το διάγραμμα *Pourbaix* του Se (Σχήμα II-25), το μετρούμενο δυναμικό  $V_{\text{OC}} = -0.48\text{V vs. SHE}$  αντιστοιχεί, πιθανώς, στο δυναμικό ισορροπίας της ακόλουθης δράσης ηλεκτροχημικής οξειδωσης-διάλυσης του στοιχειακού Se (2<sup>ο</sup> στάδιο διάβρωσης, βλ. Κεφ. II-1.6, Πίνακας II-12) [95]:



Σύμφωνα με το διάγραμμα *Pourbaix* του Σχήματος II-25, το κανονικό δυναμικό ισορροπίας  $V^0$  είναι  $-0.366\text{V vs. NHE}$ , για pH = 13, επειδή, λόγω απορρόφησης CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας, ένα διάλυμα NaOH 1M έχει ελαφρώς χαμηλότερο pH από το 14 (βλ. γραμμή αντίδρασης «21» για ίσες συγκεντρώσεις οξειδωμένης (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) και ανηγμένης (Se<sup>0</sup>) μορφής / γραμμή logC = 0). Λόγω της περίσσειας ανηγμένης μορφής Se<sup>0</sup> στην επιφάνεια του μετρούμενου δείγματος CdSe, όμως, το δυναμικό ισορροπίας  $V^{\text{eq}}$ , σύμφωνα με την εξίσωση Nernst, βρίσκεται έως 0.1V αρνητικότερα του  $V^0$  (γραμμή logC = 6), δηλαδή στη μετρούμενη τιμή  $V_{\text{OC}}$  των  $-0.48\text{V vs. NHE}$ . Και οι δύο

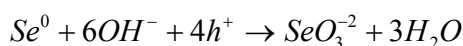
προσεγγίσεις για την εξήγηση του βολταμμογραφήματος αποδίδονται σχηματικά στο διάγραμμα ζωνών του Σχήματος II-26.



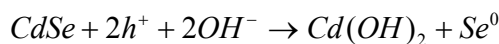
**Σχήμα II-24:** Γραμμική βολταμετρία Ni/CdSe σε διάλυμα 1M NaOH σε σκοτάδι και φως. Αρχική τάση:  $V_i = -1.3V$ , Τελική τάση:  $V_f = -0.5V$  vs. SSE, Ταχύτητα σάρωσης:  $v=10mV/sec$ .

Ερμηνεύοντας συνοπτικά τα βολταμμογραφήματα του Σχήματος II-24, εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η κορυφή στα  $-1.0V$  vs. SSE της καμπύλης σκότους (καταγράφεται πρώτη), οφείλεται στην ανοδική διάλυση της περίσσειας  $Se^0$  της επιφάνειας του CdSe, σύμφωνα με την αντίδραση:

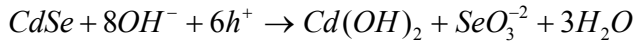


- Το ανοδικό ρεύμα θετικότερα των  $-0.9V$  vs. SSE οφείλεται στην ανοδική διάλυση/διάβρωση του CdSe σύμφωνα με την αντίδραση:

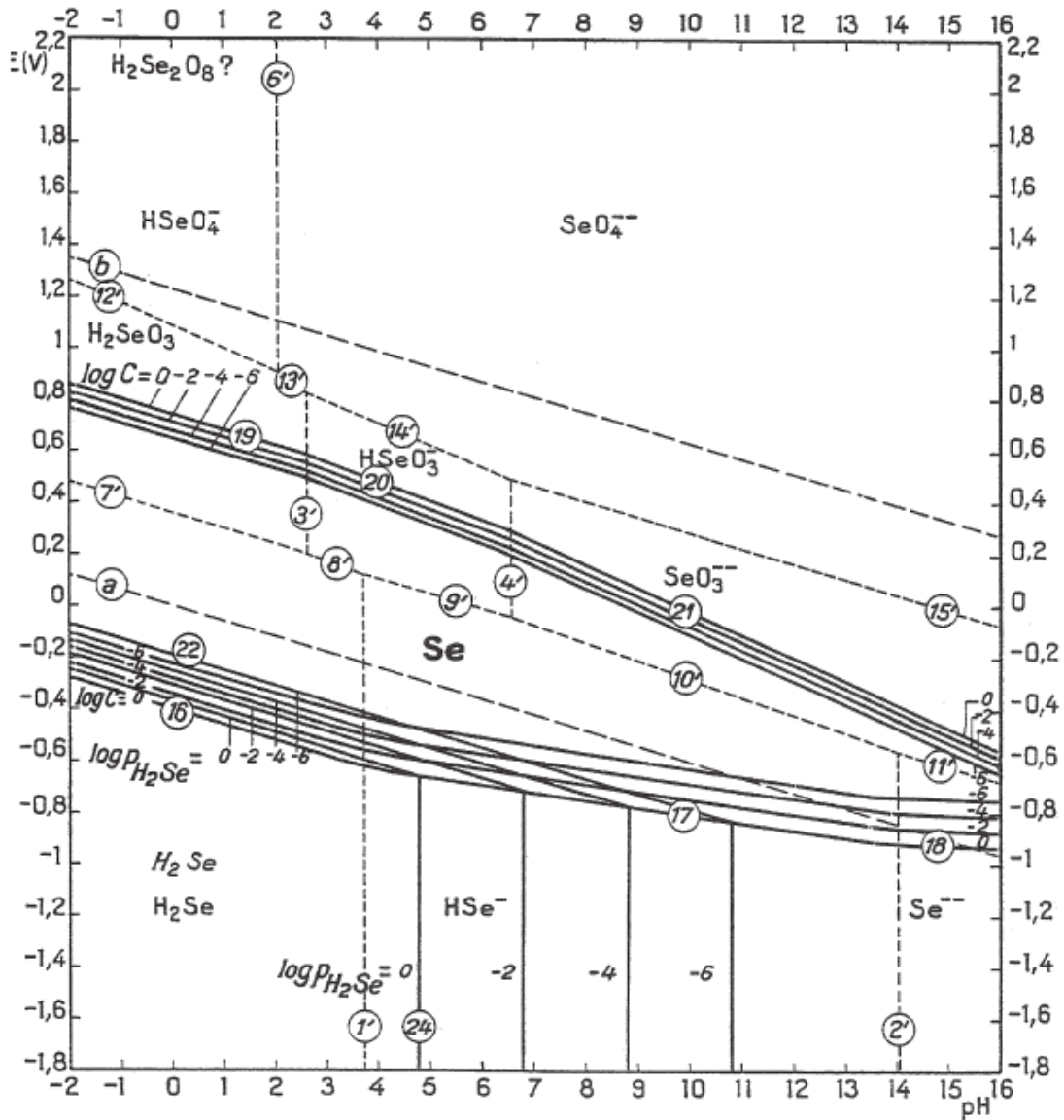


- Το καθοδικό ρεύμα αρνητικά των  $-1.12V$  vs. SSE οφείλεται κυρίως στην αναγωγή του διαλυμένου  $O_2$  ( $V_{OH^-/O_2} = 1.04V$  vs. SSE), αφού παρατηρείται ακόμα και πριν την οξειδωση του  $Se^0$ .
- Στην καμπύλη πόλωσης φωτός δεν παρατηρείται κορυφή στα  $-1.0V$ , επειδή η περίσσεια σεληνίου της επιφάνειας έχει διαλυθεί κατά τη προηγούμενη σάρωση στο σκοτάδι.

- Η ταύτιση των  $V_{OC}$  των καμπυλών πόλωσης σκότους και φωτός δηλώνει ότι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, κατά προσέγγιση, ταυτίζεται με το δυναμικό  $V_{FB}$ .
- Οι αναφερθείσες δράσεις διάβρωσης του CdSe και διάλυσης του παραγόμενου Se δεν είναι παρά τα δύο στάδια της συνολικής δράσης (φωτο)διάβρωσης:

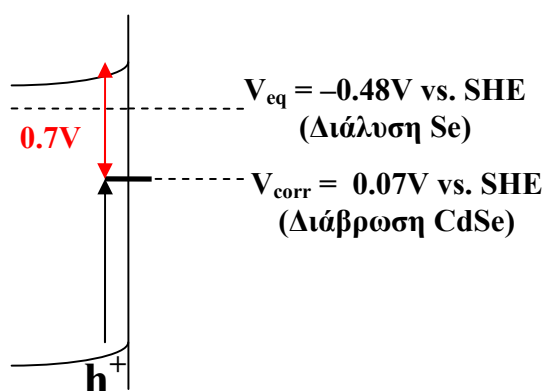


$$V_{corr}^{\circ} = -0.28V \text{ ([g])}$$



Σχήμα II-25: Διάγραμμα Pourbaix σεληνίου. Όλες οι μορφές διαλυμένου σεληνίου και αριθμημένες δράσεις [95].

$$V_{OC} = -0.48V \text{ vs. NHE}$$



**Σχήμα II-26:** Αποκατάσταση ισορροπίας στο σύστημα CdSe//NaOH (ενεργειακό διάγραμμα ζωνών στο δυναμικό  $V_{OC}$  του Σχήματος II-24). Η ισορροπία αποκαθίσταται μεταξύ της επιφανειακής στάθμης του  $Se^0$  και του  $V_{corr}$  της δράσης  $[j]$  διάβρωσης του CdSe ή ανάμεσα στην στάθμη Fermi του ημιαγωγού και του δυναμικού  $V_{corr}$  της δράσης ηλεκτροχημικής διάλυσης του  $Se^0$ .

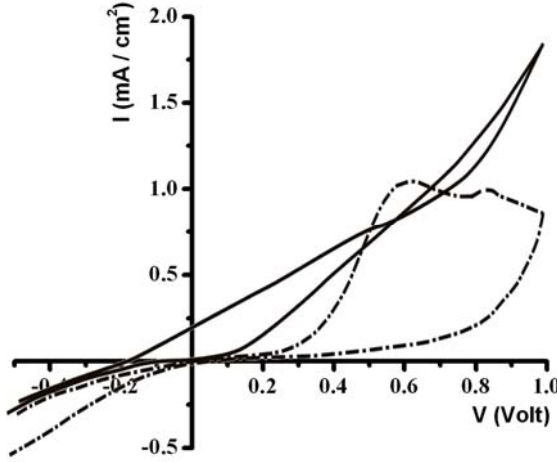
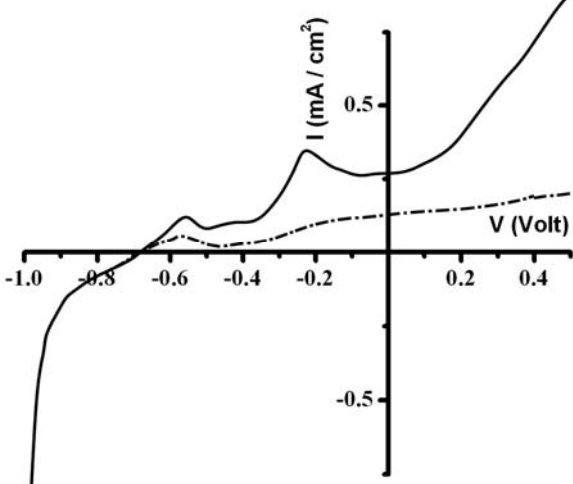
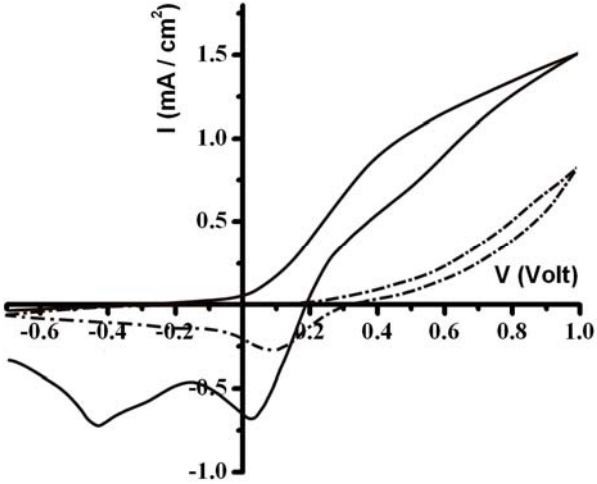
### 2.2.7 Καμπύλες πόλωσης CdSe σε οξειδοαναγωγικά διαλύματα

Τα κυκλικά ή μη, βολταμμογραφήματα των PEC οξειδοαναγωγικών διαλυμάτων, που εξετάστηκαν, παρατίθενται στον ακόλουθο Πίνακα II-16. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις καμπύλες πόλωσης υπό φωτισμό ενός ηλίου, ενώ οι διακεκομμένες στις καμπύλες πόλωσης στο σκοτάδι. Σε ξεχωριστές στήλες του πίνακα αναφέρονται οι τιμές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος υπό φωτισμό  $V_{OC}$ , το ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{SC}$  και το δυναμικό έναρξης φωτορεύματος  $V_{ON}$ , δηλαδή το δυναμικό στο οποίο συναντώνται οι καμπύλες σκότους και φωτός.

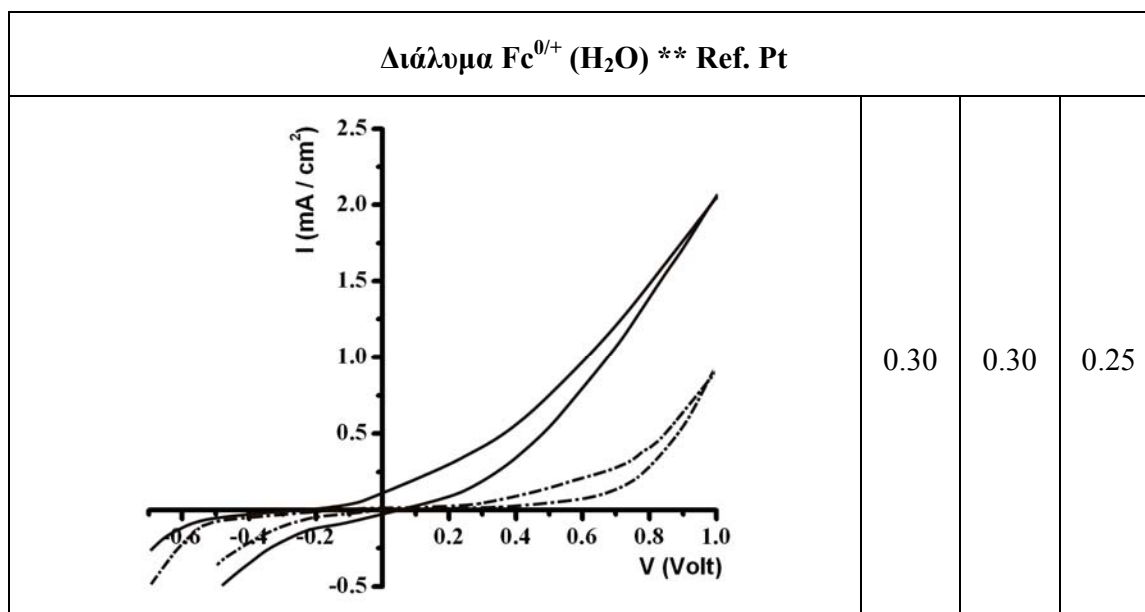
Σε σχέση με τα αποτελέσματα του Πίνακα II-16 μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες γενικές παρατηρήσεις:

- Η κυκλική σάρωση δυναμικού φανερώνει ότι στην επιστροφή της τάσης το ρεύμα είναι μειωμένο, ενώ είναι εμφανής η απότομη αλλαγή κλίσης – «τσάκιση» του βολταμμογραφήματος. Και τα δύο αυτά χαρακτηριστικά οφείλονται στο φαινόμενο της φωτοδιάβρωσης του CdSe.
- Η χρήση ψευδοηλεκτροδίου Pt αντί για ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε ορισμένες περιπτώσεις διευκολύνει την ανάγνωση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών από την καμπύλη πόλωσης (πχ. για το διάλυμα  $S^{2-}/S_x^{2-}$ ), ενώ σε άλλες (δλμ.  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ ) παρατηρούνται αποκλίσεις μεταξύ των καταγραφόμενων μεγεθών. Οι τελευταίες αποκλίσεις, ωστόσο, δεν οφείλονται στη φύση του χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου αναφοράς, αλλά σε πιθανή καθυστέρηση διεξαγωγής της μέτρησης και αλλοίωσης του φωτοηλεκτροδίου λόγω διάβρωσης πριν από αυτήν.

Πίνακας Π-16: (Φωτο)βολταμμογραφήματα διαλυμάτων επί CdSe και υπολογιζόμενες τιμές $V_{OC}$ , $V_{ON}$ (V) και $I_{SC}$ (mA)				
Ref.	ΒΟΛΤΑΜΜΟΓΡΑΦΗΜΑ	$V_{OC}$	$V_{ON}$	$I_{SC}$
<b>Διάλυμα <math>S^{2-} / S_x^{2-}</math></b>				
Pt *		0.30	-0.65	1.35
Ag/AgCl		-	-	-
<b>Διάλυμα <math>K_4[Fe(CN)_6] / K_3[Fe(CN)_6]</math></b>				
Pt *		0.48	-0.90	1.8

<p>Ag/AgCl</p>		<p>0.30</p>	<p>-0.5</p>	<p>0.30</p>
<p>Διάλυμα <math>\text{Se}^{-2} / \text{Se}_x^{-2}</math> Ref. Pt *</p>				
		<p>0</p>	<p>-0.66</p>	<p>0</p>
<p>Διάλυμα <math>\text{Fe}^{0/+}</math> (Ac) ** Ref. Pt</p>				
		<p>0.30</p>	<p>0.30</p>	<p>0.40</p>





\* Έγινε ταυτόχρονη σάρωση των καμπυλών σκότους και φωτός με διακοπτόμενη δέσμη φωτός.

\*\* Το διάλυμα περιέχει μόνο την ανηγμένη μορφή  $\text{Fc}^0$ , η οποία οξειδώνεται προς  $\text{Fc}^+$ .

Από τα βολταμμογραφήματα του Πίνακα II-16 προκύπτουν οι τιμές δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος για ένταση φωτισμού  $100 \text{ mW/cm}^2$  (1 SUN) και τα αντίστοιχα ρεύματα βραχυκύκλωσης, που συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα II-17. Τα δυναμικά  $V_{OC}$  μετρήθηκαν ως προς τα αντίστοιχα  $V_{OC}$  της καμπύλης σκότους.

<b>Πίνακας II-17: Μετρηθείσες τιμές <math>V_{OC}</math> και <math>I_{SC}</math> για CdSe // δλμ.</b>		
ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	$ V_{OC} $ (V)	$I_{SC}$ (mA)
FFC	0.30	0.30
SPS	0.30	1.35
Fc- $\text{H}_2\text{O}$ (1 mM)	0.30	0.20
Fc- $\text{H}_2\text{O}$ (κορεσμένο)	0.30	0.25
Fc-AcCN (0.5 mM)	0.30	0.03
Fc-AcCN (5 mM)	0.30	0.40

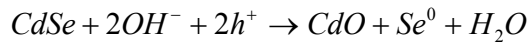
Όπως γίνεται φανερό, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος υπό φωτισμό είναι το ίδιο, ανεξαρτήτως διαλύματος, ενώ τα μεγαλύτερα ρεύματα βραχυκύκλωσης έχουν κατά αύξουσα σειρά τα διαλύματα: FFC, Fc-AcCN (5 mM), SPS. Οι τιμές του Πίνακα II-17 είναι ενδεικτικές τιμές, οι οποίες, λόγω της αστάθειας των εξεταζόμενων συστημάτων μεταβάλλονται χρονικά. Ειδικότερα, στην περίπτωση του διαλύματος FFC, όπου η χρονική τροποποίηση οδηγεί σε ταχεία μείωση των  $V_{OC}$  και  $I_{SC}$ , οι τιμές που καταγράφονται από μέτρηση σε μέτρηση μπορεί να διαφοροποιούνται σημαντικά. Σε επόμενη ενότητα (Κεφ. II-4) τα διαλύματα αυτά, με εξαίρεση το Fc-AcCN λόγω της τοξικότητας του οργανικού διαλύτη, θα συγκριθούν από πλευράς σταθερότητας στην φωτοδιάβρωση.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να γίνει, επίσης, μια διευκρίνιση σε σχέση με τις παρατηρούμενες αποκλίσεις των δυναμικών ανοιχτού κυκλώματος στο σκοτάδι και των δυναμικών οξειδοαναγωγής, καθώς στη συνήθη περίπτωση θα περίμενε κανείς αυτά να ταυτίζονται. Για τα διαλύματα SPS και FFC, στα οποία θα εστιασθούν επόμενες ενότητες, οι συγκριτικές τιμές δίνονται στον ακόλουθο Πίνακα II-18.

<b>Πίνακας II-18: Μετρηθείσες τιμές <math>V_{OC}</math> σκότους στα CdSe // FFC &amp; SPS</b>				
<b>ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ</b>	<b><math>V_{OC}</math> σκότους (V)</b>	<b><math>V_{R/O1}</math> (V)</b>	<b><math>V_{R/O2}</math> (V)</b>	<b><math>V_{R/O}</math> (V)</b>
FFC	0.1 (vs. Ag/AgCl)	0.25	0.21	0.36
SPS	-0.3 (vs. Ag/AgCl)	-0.68	-0.68	-0.48

\* Από Πίνακα II-16: Πειραματικές τιμές  $V_{R/O1}$ ,  $V_{R/O2}$  (vs. Ag/AgCl), θεωρητική  $V_{R/O}$  (vs. NHE). Η εξήγηση για τις αποκλίσεις  $V_{OC}$  σκότους και  $V_{R/O}$  δίνεται ακολούθως.

Λόγω της μορφής των καμπυλών πόλωσης σκότους (μικρά ρεύματα) είναι ασαφές το ακριβές σημείο τομής τους με τον άξονα των δυναμικών. Η προσεγγιστική τιμή 0.1V vs. Ag/AgCl (0.30V vs. NHE) για το διάλυμα FFC μπορεί να θεωρηθεί ότι αντιστοιχεί στην εξισορρόπηση της στάθμης *Fermi* του CdSe με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του διαλύματος ( $V_{R/O} = 0.36V$  vs. NHE). Αντιθέτως, η τιμή -0.3V vs. Ag/AgCl ή -0.1V vs. SHE για το SPS, απέχει σημαντικά από το δυναμικό  $V_{R/O} = -0.48V$  vs. SHE του διαλύματος SPS. Η εξισορρόπηση της στάθμης *Fermi* του CdSe σε αυτή τη περίπτωση φαίνεται να γίνεται με το δυναμικό ισορροπίας  $V_{corr} = -0.08V$  vs. SHE της ακόλουθης δράσης διάβρωσης:



$$V_{\text{corr}} = -0.08\text{V vs. NHE}$$

Ωστόσο, όπως περιγράφηκε από τους Allongue et al, η ισορροπία στην περίπτωση του διαλύματος SPS, αποκαθίσταται μέσω της ενεργειακής στάθμης  $E_1$  στα 0.7 eV κάτω της  $E_{\text{CB}}$ , δηλαδή θα περίμενε κανείς στο σκοτάδι να είναι  $V_{\text{OC}} = e(E_{\text{CB}} + E_1) = -0.68\text{V vs. NHE}$ , με βάση τα όρια ζωνών του Σχήματος II-2. Είναι σαφές ότι το σημείο αποκατάστασης ισορροπίας για το σύστημα CdSe//SPS σε συνθήκες σκότους είναι ένα σημείο που χρίζει διερεύνησης.

### 2.2.8 Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών του CdSe με βάση τις μετρήσεις φωτοβολταμμετρίας

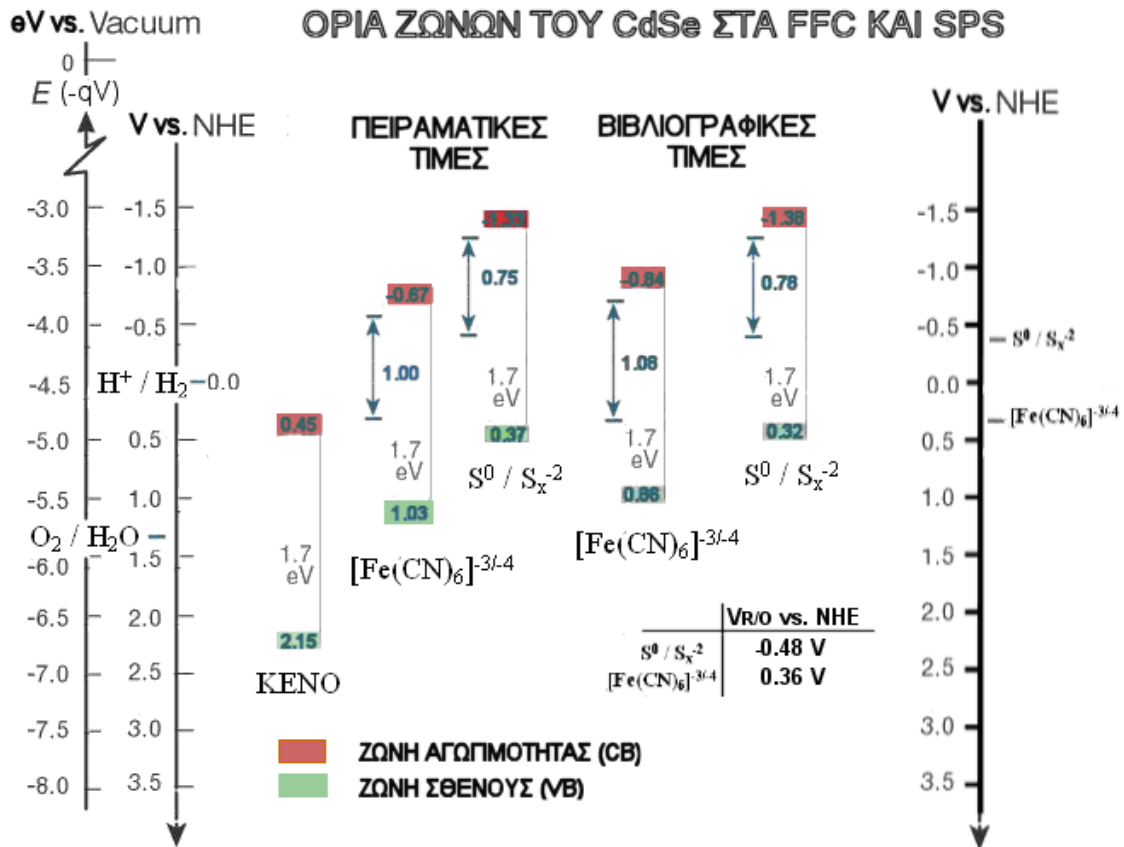
Διαλύματα  $S^0 / S_x^{-2}$  και  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Από τις καμπύλες πόλωσης διακοπτόμενης δέσμης φωτός (αναφορά Pt) των διαλυμάτων SPS ( $S^0/S_x^{-2}$ ) και FFC ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) (Πίνακας II-16), προκύπτουν οι τιμές του δυναμικού  $V_{\text{ON}}$  -0.65V και -0.9V vs. Pt, αντίστοιχα, από τα σημεία τομής των καμπυλών σκότους και φωτός. Τα αντίστοιχα δυναμικά  $V_{\text{FB}}$ , που πρέπει να βρίσκονται σε ελαφρώς αρνητικότερες τιμές, εκτιμώνται στα -0.75V και -1.0V vs. Pt. Θεωρώντας ότι το δυναμικό του ψευδοηλεκτροδίου αναφοράς Pt βρίσκεται προσεγγιστικά στο δυναμικό  $V_{\text{RO}}$  του εκάστοτε οξειδοαναγωγικού ζεύγους, δηλαδή στις τιμές του Πίνακα II-18: -0.68V και 0.23V vs. Ag/AgCl για τα SPS και FFC, αντίστοιχα, ή ισοδύναμα στα δυναμικά -0.48V και 0.43V vs. NHE, είναι δυνατόν να τοποθετηθούν τα όρια των ζωνών του CdSe στην κλίμακα αναφοράς του NHE. Στο ακόλουθο Σχήμα II-27, οι πειραματικές τιμές της θέσης των ζωνών που προκύπτουν για τα διαλύματα SPS και FFC συγκρίνονται με τις βιβλιογραφικές πειραματικές τιμές του Σχήματος II-2.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα II-27, οι πειραματικές τιμές του μεγίστου θεωρητικού δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος  $V_{\text{FB}} - V_{\text{RO}}$  (μπλε βέλη του Σχήματος II-27), απέχουν ελάχιστα από τις βιβλιογραφικά προβλεπόμενες. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι η μέθοδος εκτίμησης της θέσης των ζωνών με βάση τις καμπύλες πόλωσης διακοπτόμενης δέσμης φωτός και τις μετρήσεις του δυναμικού  $V_{\text{RO}}$  του οξειδοαναγωγικού διαλύματος επί αδρανούς ηλεκτροδίου Pt, είναι επαρκής για το σκοπό αυτό και σχετικά ακριβής.

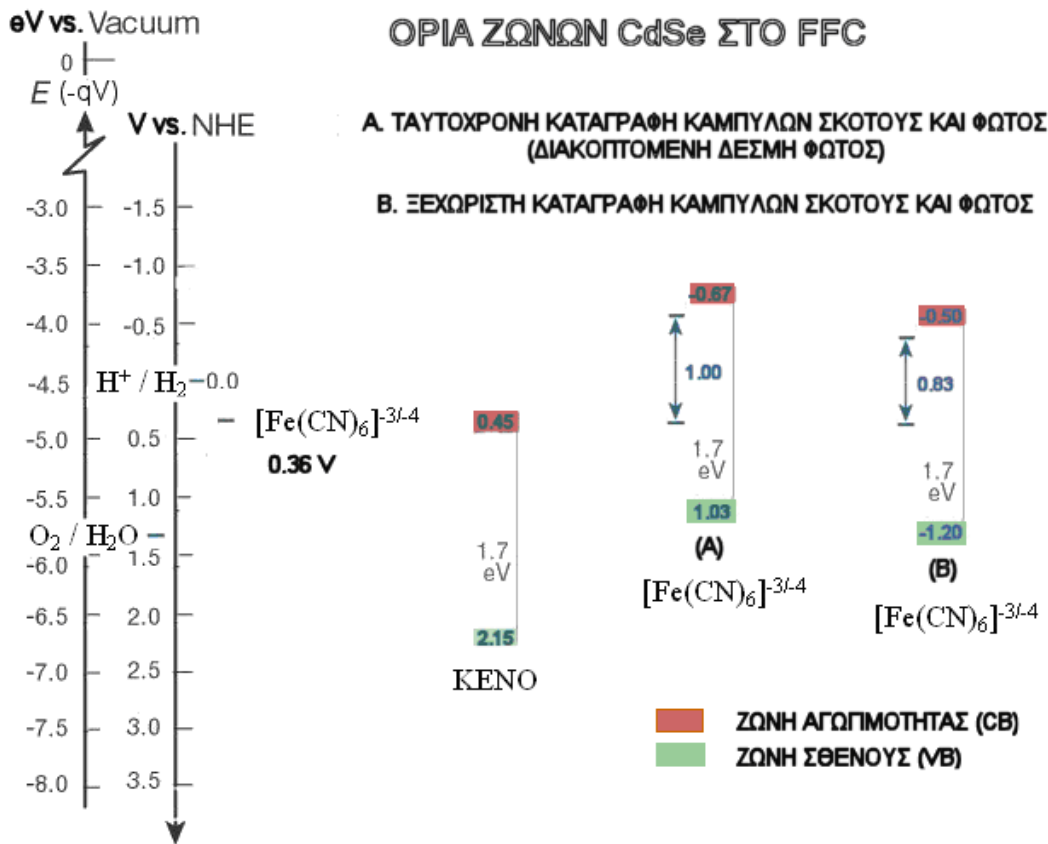
Σε αντίθεση με τις μετρήσεις διακοπτόμενης δέσμης φωτός, όπου οι καμπύλες πόλωσης φωτός και σκότους καταγράφονται ταυτόχρονα, εάν αυτές καταγραφούν ξεχωριστά, δηλαδή πρώτα η καμπύλη πόλωσης στο σκοτάδι και μετά η καμπύλη του φωτός, όπως στο βολταμμογράφημα του Πίνακα II-16 για το σύστημα CdSe//FFC με ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl, τότε παρατηρείται μια διαφοροποίηση στην υπολογιζόμενη θέση των ζωνών. Αναλυτικότερα, προκύπτει ότι  $V_{\text{ON}} = -0.5\text{V vs. Ag/AgCl}$  και συνεπώς το  $V_{\text{FB}}$ , που πρέπει να βρίσκεται  $\approx 0.1\text{V}$  αρνητικότερα, προκύπτει ίσο με -0.6V vs. Ag/AgCl, δηλαδή -0.4V vs. NHE. Το όριο της ζώνης αγωγιμότητας

είναι επομένως  $V_{CB} = -0.5V$  vs. NHE. Θέτοντας τις προκύπτουσες τιμές των ορίων ζωνών σε σύγκριση με αυτές του Σχήματος II-27, παρατηρεί κανείς μια μετατόπιση προς θετικότερα δυναμικά (Σχήμα II-28).



**Σχήμα II-27:** Συγκρίσεις πειραματικών ορίων ζωνών ηλεκτροδίων CdSe//SPS και CdSe//FFC από τις μετρήσεις βολταμετρίας φωτορεύματος με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές. Παρατίθενται, επίσης, οι τιμές του μεγίστου θεωρητικού δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος  $V_{FB} - V_{R/O}$  και τα δυναμικά  $V_{R/O}$  των διαλυμάτων.

Είναι φανερό ότι οι θέσεις των ζωνών στην περίπτωση B του Σχήματος II-28 απέχουν περισσότερο από τις βιβλιογραφικές τιμές (Σχήμα II-27) σε σχέση με την περίπτωση A. Η περιορισμένη ακρίβεια στην περίπτωση B εξηγείται με βάση την χρονική καθυστέρηση μεταξύ της καταγραφής των καμπυλών πόλωσης σκότους και φωτός και την αυξημένη επίδραση φαινομένων χρονικής τροποποίησης της επιφάνειας του CdSe, λόγω (φωτο)διάβρωσης, όπως θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα. Επίσης, όπως έχει αναφερθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο (Σχήμα II-3), η χρονική καθυστέρηση οδηγεί γενικά σε μετατόπιση των ζωνών προς θετικότερα δυναμικά, καθώς παγιδεύονται όλο και περισσότερες οπές σε επιφανειακές στάθμες.



**Σχήμα II-28:** Πειραματικά όρια ζωνών ηλεκτροδίων CdSe//FFC από τις μετρήσεις βολταμετρίας φωτορεύματος A) διακοπτόμενης δέσμης φωτός και B) διαδοχικής καταγραφής των καμπυλών σκότους και φωτός. Η χρονική μετατόπισή τους προς θετικότερα δυναμικά είναι εμφανής.

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί, ότι με βάση τα όρια των ζωνών του CdSe στο κενό, τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη SPS και FFC είναι ακατάλληλα για τη δημιουργία ανορθωτικής επαφής με αυτό, καθώς τα δυναμικά  $V_{R/O}$  αυτών βρίσκονται σε ενέργειες υψηλότερες του ορίου της ζώνης αγωγιμότητας. Εντούτοις, επειδή, τα όρια των ζωνών στο περιβάλλον των διαλυμάτων αυτών είναι μετατοπισμένα προς υψηλότερες ενέργειες, σε σχέση με τις θέσεις τους στο κενό, τελικά τα δυναμικά  $V_{R/O}$  βρίσκονται εντός του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού, δηλαδή σε θέση που καθιστά ανορθωτική τη διεπαφή.

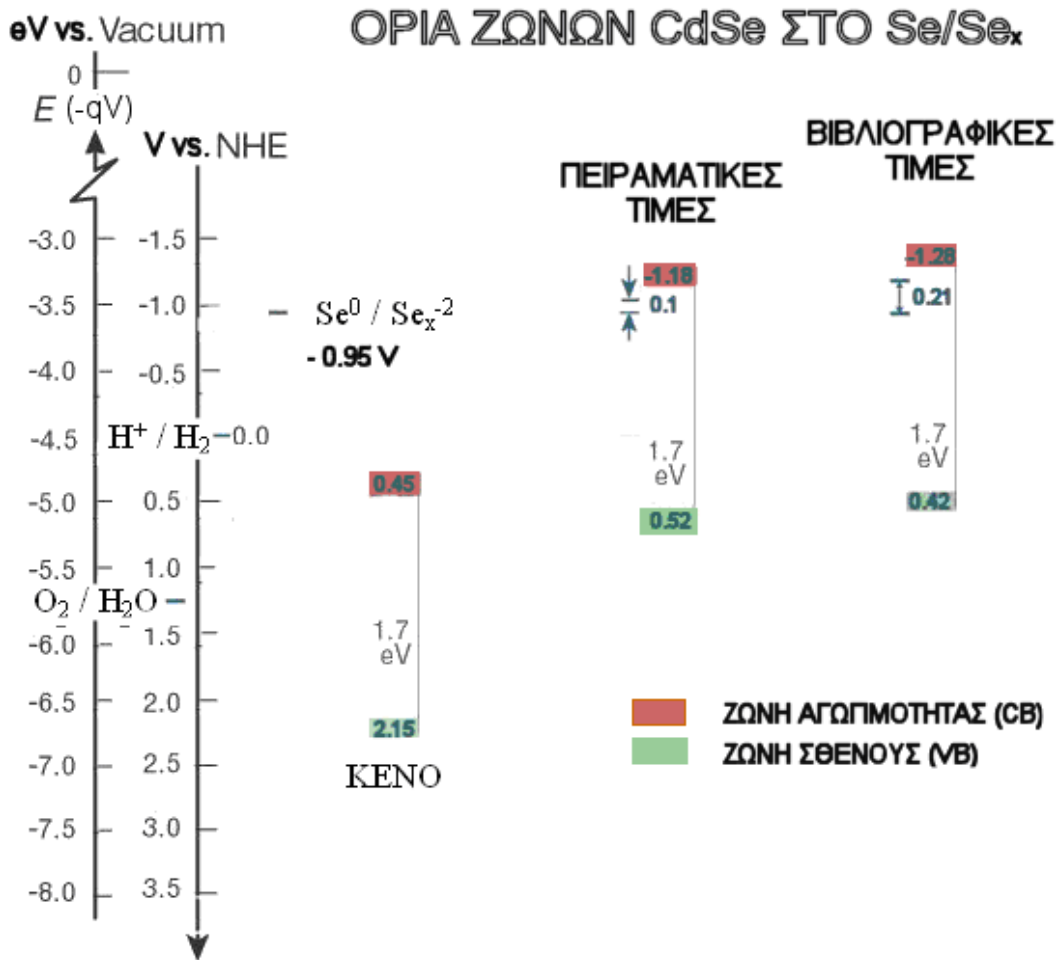
Οι πραγματικές τιμές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$  για ένταση φωτισμού  $100 \text{ mW/cm}^2$ , όπως φαίνεται στον Πίνακα II-17, είναι  $0.30 \text{ V}$  (SPS) και  $0.30$  ή  $0.48 \text{ V}$  (FFC), δηλαδή πολύ μικρότερες από τις μέγιστες θεωρητικές  $V_{FB} - V_{R/O}$  των  $0.78 \text{ V}$  (SPS) και  $1.08 \text{ V}$  (FFC). Ωστόσο, όπως έδειξε η καταγραφή καμπυλών πόλωσης σε διάφορες εντάσεις φωτισμού, μέχρι  $400 \text{ mW/cm}^2$ , στα πλαίσια του υπολογισμού του

συντελεστή ιδανικότητας (βλ. Κεφ. II-4.2.2), τα περιθώρια αύξησης του δυναμικού  $V_{OC}$  είναι πιο περιορισμένα για το διάλυμα FFC. Συγκεκριμένα, η  $V_{OC}$  στο FFC δείχνει να φθάνει σε μέγιστο 0.55V για ένταση φωτισμού 400 mW/cm<sup>2</sup>, ενώ για το SPS δεν φαίνεται να επέρχεται κορεσμός σε αυτή την ένταση (βλ. Κεφ. II-4.2.2, Σχήμα II-44).

### Διάλυμα $Se^0/Se_x^{-2}$

Στην περίπτωση του διαλύματος  $Se^0/Se_x^{-2}$ , όπως φαίνεται στο βολταμμογράφημα του Πίνακα II-16, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$  της καμπύλης σκότους αποκλίνει σημαντικά (κατά -0.66V) από την αρχή των αξόνων, γεγονός μη αναμενόμενο, δεδομένου ότι το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ref) και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (CE) είναι ίδια (Pt) και θα περίμενε κανείς το ρεύμα να μηδενίζεται ταυτόχρονα σε αυτά. Μια πιθανή εξήγηση για αυτό το φαινόμενο είναι ότι έλαβε χώρα τροποποίηση της μικρής επιφάνειας του ψευδοηλεκτροδίου αναφοράς Pt από προσροφημένα στοιχεία του διαλύματος (το διάλυμα περιέχει μεγάλη ποικιλία ενώσεων του Se). Συνεπώς, το πραγματικό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος του PEC (δηλαδή μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας WE και βοηθητικού CE) υπό φωτισμό, δεν είναι -0.66V vs. Pt, όπως θα συμπεραίνε κανείς με βάση το σημείο τομής της καμπύλης φωτός με τον άξονα δυναμικού, αλλά είναι 0V vs. Pt, όση είναι η διαφορά του από το  $V_{R/O}$  του διαλύματος, δηλαδή το  $V_{OC}$  της καμπύλης σκότους.

Επίσης, το φαινόμενο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$  είναι το ίδιο για συνθήκες σκότους και φωτισμού και επομένως ταυτίζεται με το δυναμικό  $V_{ON}$ , που βρίσκεται 0.1V θετικότερα από το δυναμικό επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$ . Το αποτέλεσμα αυτό, μηδενικού φωτοδυναμικού σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, δεν έρχεται σε αντίθεση με την πολύ μικρή προβλεπόμενη θεωρητική απόσταση των 0.21 V μεταξύ  $V_{FB}$  και  $V_{R/O}$ , που αντιστοιχεί στο μέγιστο δυνατό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Σχήμα II-29).

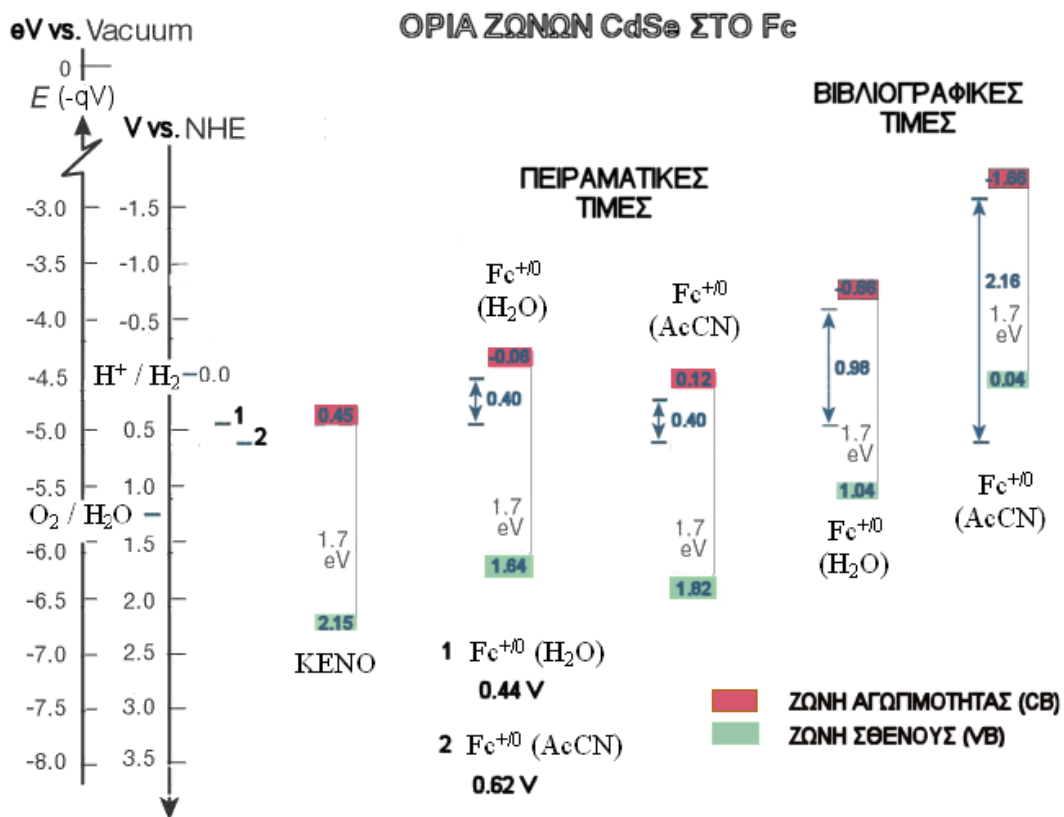


**Σχήμα II-29:** Πειραματικά όρια ζωνών ηλεκτροδίων CdSe//Se<sup>-2</sup>, Se<sub>x</sub><sup>-2</sup> από μετρήσεις φωτοβολταμετρίας και σύγκριση με τις βιβλιογραφικές τιμές.

Διάλυμα Fe<sup>0/+</sup>

Στην περίπτωση καταγραφής καμπυλών πόλωσης στις διεπαφές CdSe με διάλυμα φερροκενίου (Fe), παρατηρεί κανείς άμεσα μια σημαντική διαφοροποίηση στη μορφή αυτών, ανάλογα με το αν χρησιμοποιήθηκε οργανικός (ακετονιτρίλιο AcCN) ή υδατικός διαλύτης (νερό + τασιενεργό). Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στα κυκλικά βολταμμογραφήματα του Πίνακα II-16, στην περίπτωση διαλύτη AcCN οι καμπύλες έχουν κύρτωση με κοίλα προς τα κάτω, όπως συμβαίνει σε ανορθωτικές διεπαφές που λειτουργούν ομαλά, ενώ για διαλύτη νερό οι καμπύλες έχουν κοίλα προς τα άνω, ενδεικτικά κακής λειτουργίας, με έντονη φωτοδιάβρωση. Μάλιστα, η ενδεικτική για τη φωτοδιάβρωση μορφή των καμπυλών παρατηρείται για πολύ μικρότερα φωτορεύματα ( $I_{SC} = 0.25 \text{ mA/cm}^2$ ) σε σχέση με αυτά του συστήματος με AcCN ( $I_{SC} = 0.40 \text{ mA/cm}^2$ ), γεγονός που υπογραμμίζει την πολύ ασθενέστερη αντιδιαβρωτική δράση του υδατικού

διαλύματος Fc, καθώς μεγαλύτερα φωτορεύματα στην πιο συνηθισμένη περίπτωση οδηγούν και σε εντονότερη διάβρωση. Στο ακόλουθο Σχήμα II-30, συγκρίνονται οι πειραματικές τιμές των ορίων ζωνών από τις μετρήσεις (φωτο)βολταμετρίας με αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές. Παρατηρείται σημαντική μετατόπιση προς θετικότερα δυναμικά, η οποία πιθανώς οφείλεται στη χρονική φόρτιση επιφανειακών σταθμών της διεπιφάνειας από οπές. Η συγκέντρωση επιφανειακών σταθμών στα, ατελούς κρυσταλλικής δομής, εξετασθέντα ηλεκτραποθέματα CdSe είναι σαφώς αυξημένη σε σχέση με τους μελετώμενους μονοκρυστάλλους των βιβλιογραφικών αναφορών. Επιπλέον, οι τελευταίες είναι περιορισμένες σε αριθμό για το συγκεκριμένο σύστημα και η διεξαγωγή συμπερασμάτων είναι επισφαλής.



**Σχήμα II-30:** Σύγκριση πειραματικών ορίων ζωνών ηλεκτροδίων CdSe//Fc<sup>0/+</sup> με διαλύτη H<sub>2</sub>O ή AcCN με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές. Τα όρια ζωνών μετρήθηκαν σε θετικότερα δυναμικά, σε σχέση με τις βιβλιογραφικές τιμές (από Πίνακα II-7, Κεφ. II-1.3), πιθανώς λόγω της χρονικής μετατόπισης αυτών και της ατελούς φύσης της ναοκρυσταλλικής δομής των εξετασθέντων δειγμάτων.

Η κακή λειτουργία του συστήματος CdSe//Fc(H<sub>2</sub>O) πιστεύεται ότι οφείλεται, εν μέρει, στον έντονα πολικό χαρακτήρα του νερού και κυρίως στην χαμηλή διαλυτότητα του



φερροκενίου στο νερό, παρά τη χρήση τασιενεργού (χωρίς τασιενεργό το Fc είναι αδιάλυτο στο νερό). Μικρή συγκέντρωση της ανηγμένης μορφής Fc συνεπάγεται χαμηλή απόδοση πρόσληψης οπών προς μετατροπή σε  $\text{Fc}^+$  (φερρικό) και επομένως αυξημένη κατανάλωση οπών για διάβρωση του CdSe και ελάττωση του φωτορεύματος.

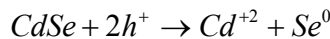
Μια δεύτερη παρατήρηση, σχετικά με τη μορφή των κυκλικών βολταμμογραφημάτων, είναι ότι κατά την επιστροφή της σάρωσης του δυναμικού (από θετικά προς αρνητικά δυναμικά) στις καμπύλες πόλωσης του συστήματος CdSe//Fc(AcCN), τόσο υπό φωτισμό, όσο και στο σκοτάδι, σχηματίζονται καθοδικές κορυφές. Αναλυτικότερα, στο σκοτάδι παρουσιάζεται μία μόνο καθοδική κορυφή στα 0.1V vs. Pt, ενώ στο φώς η προηγούμενη κορυφή εμφανίζεται μετατοπισμένη στα 0V vs. Pt και επιπλέον παρουσιάζεται μια δεύτερη κορυφή σε καθοδικότερα δυναμικά.

Η καθοδική κορυφή στα 0 ή 0.1V οφείλεται στην αναγωγή του  $\text{Fc}^+$  προς Fc. Επειδή, το χρησιμοποιούμενο διάλυμα περιέχει μόνο την ανηγμένη μορφή Fc, κατά την αρχική σάρωση από αρνητικά προς θετικότερα δυναμικά, το καταγραφόμενο καθοδικό ρεύμα σε τάσεις αρνητικότερες του  $V_{OC}$ , είναι σχεδόν μηδενικό, καθώς δεν υπάρχει οξειδωμένη μορφή στο διάλυμα για να αναχθεί. Αντιθέτως, κατά την επιστροφή του δυναμικού στην ανάστροφη σάρωση, η δημιουργηθείσα από το ανοδικό ρεύμα οξειδωμένη μορφή  $\text{Fc}^+$  μπορεί να αναχθεί προς Fc, δημιουργώντας καθοδικό ρεύμα. Επειδή, όμως, η ποσότητα του  $\text{Fc}^+$  που σχηματίστηκε κατά την ορθή σάρωση (από αρνητικά προς θετικά δυναμικά) είναι περιορισμένη, κατά την ανάποδη σάρωση (επιστροφή από θετικά προς αρνητικά δυναμικά) το καθοδικό ρεύμα της αναγωγής του  $\text{Fc}^+$  προς Fc ελαττώνεται απότομα, καθώς εξαντλείται το  $\text{Fc}^+$ , δημιουργώντας κορυφή. Η δεύτερη καθοδική κορυφή σχετίζεται με κάποια καθοδική αντίδραση, υποβοηθούμενη από το φώς, καθώς δεν παρατηρείται απουσία φωτός.

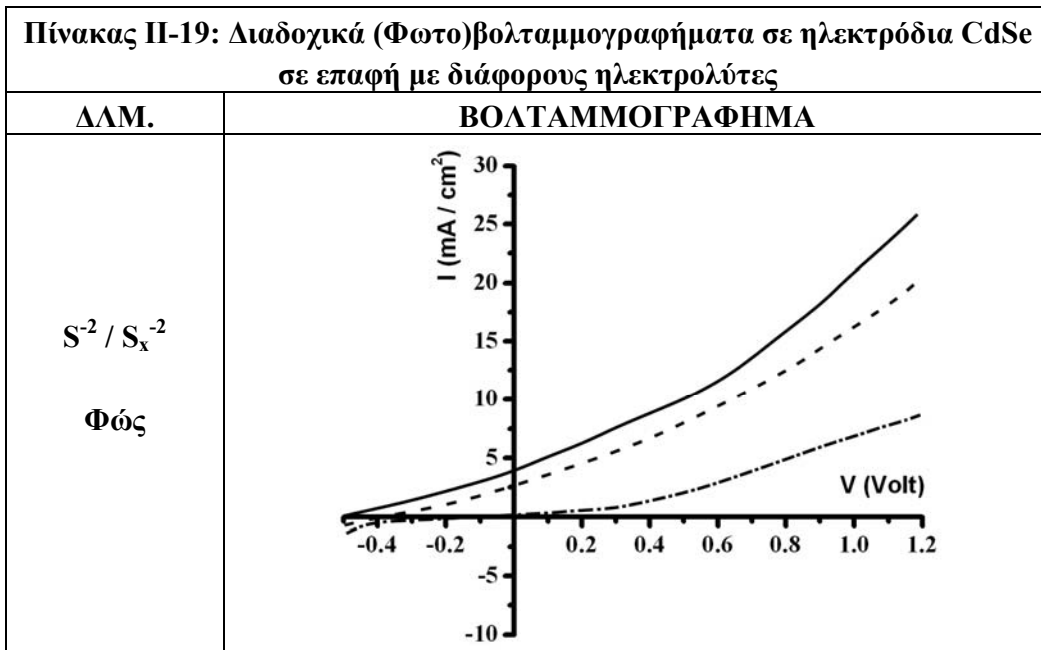
Σε αντίθεση με τα παραπάνω, στο σύστημα CdSe//Fc( $\text{H}_2\text{O}$ ), παρόλο που απουσιάζει η οξειδωμένη μορφή αρχικά από το διάλυμα, εντούτοις, παρατηρείται καθοδικό ρεύμα κατά την ορθή φορά σάρωσης, ενώ το δυναμικό βρίσκεται αρνητικά του  $V_{OC}$ . Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι, σε αντίθεση με το AcCN, που έχει μεγάλο παράθυρο δυναμικού στο οποίο δεν μπορεί να γίνει αναγωγή, στο νερό είναι δυνατή η διενέργεια επιπλέον καθοδικών δράσεων εκτός της αναγωγής του  $\text{Fc}^+$  σε Fc. Συνεπώς, το αρχικό καθοδικό ρεύμα οφείλεται πιθανώς στην δράση αναγωγής του διαλυμένου οξυγόνου. Στη δυνατότητα αυτή της αναγωγής του  $\text{O}_2$ , εκτός από το  $\text{Fc}^+$ , οφείλεται και το γεγονός ότι οι καμπύλες πόλωσης στην ανάποδη σάρωση δεν έχουν καθοδικές κορυφές.

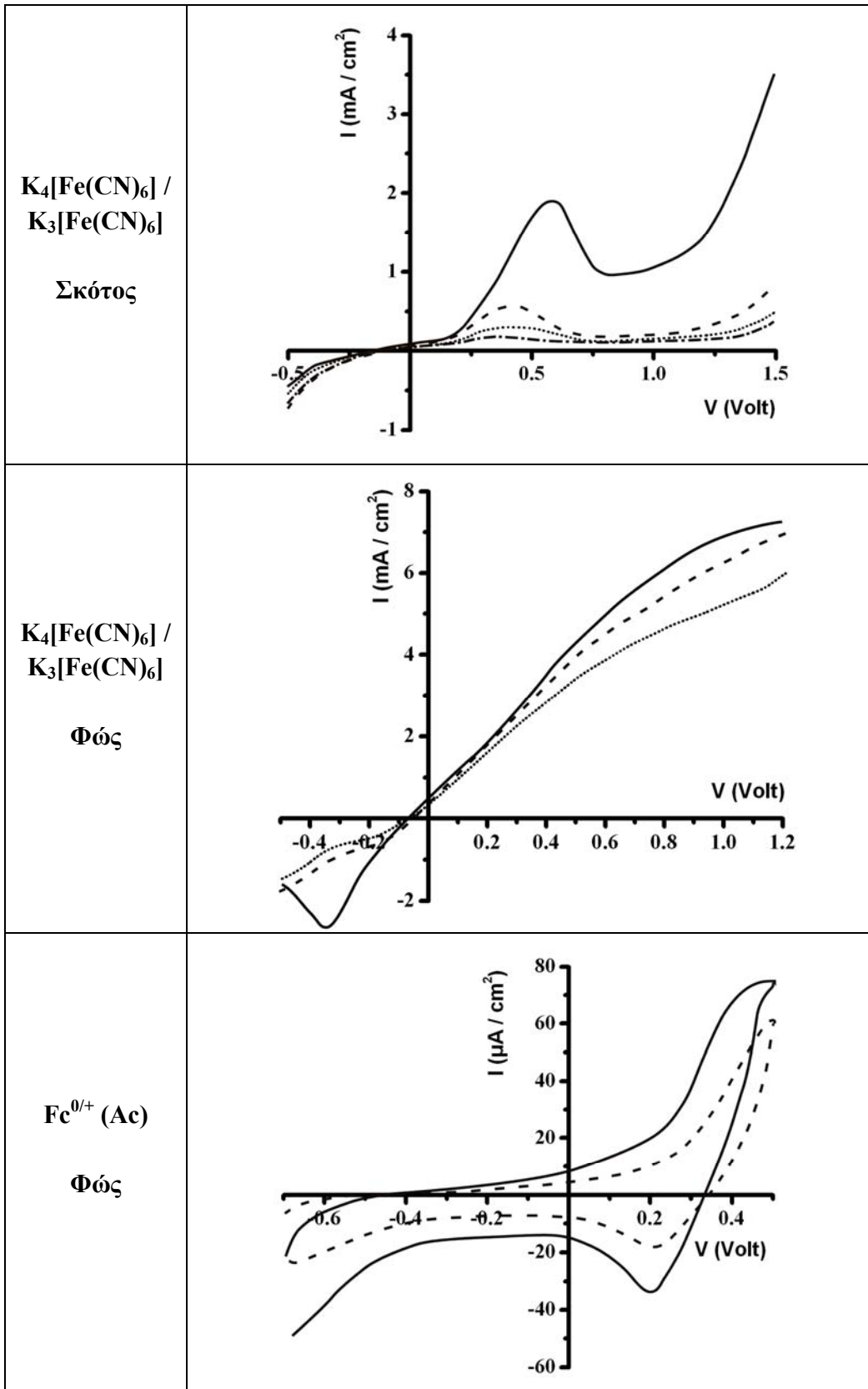
2.2.9 Χρονική μεταβολή των καμπυλών πόλωσης λόγω (φωτο)διάβρωσης

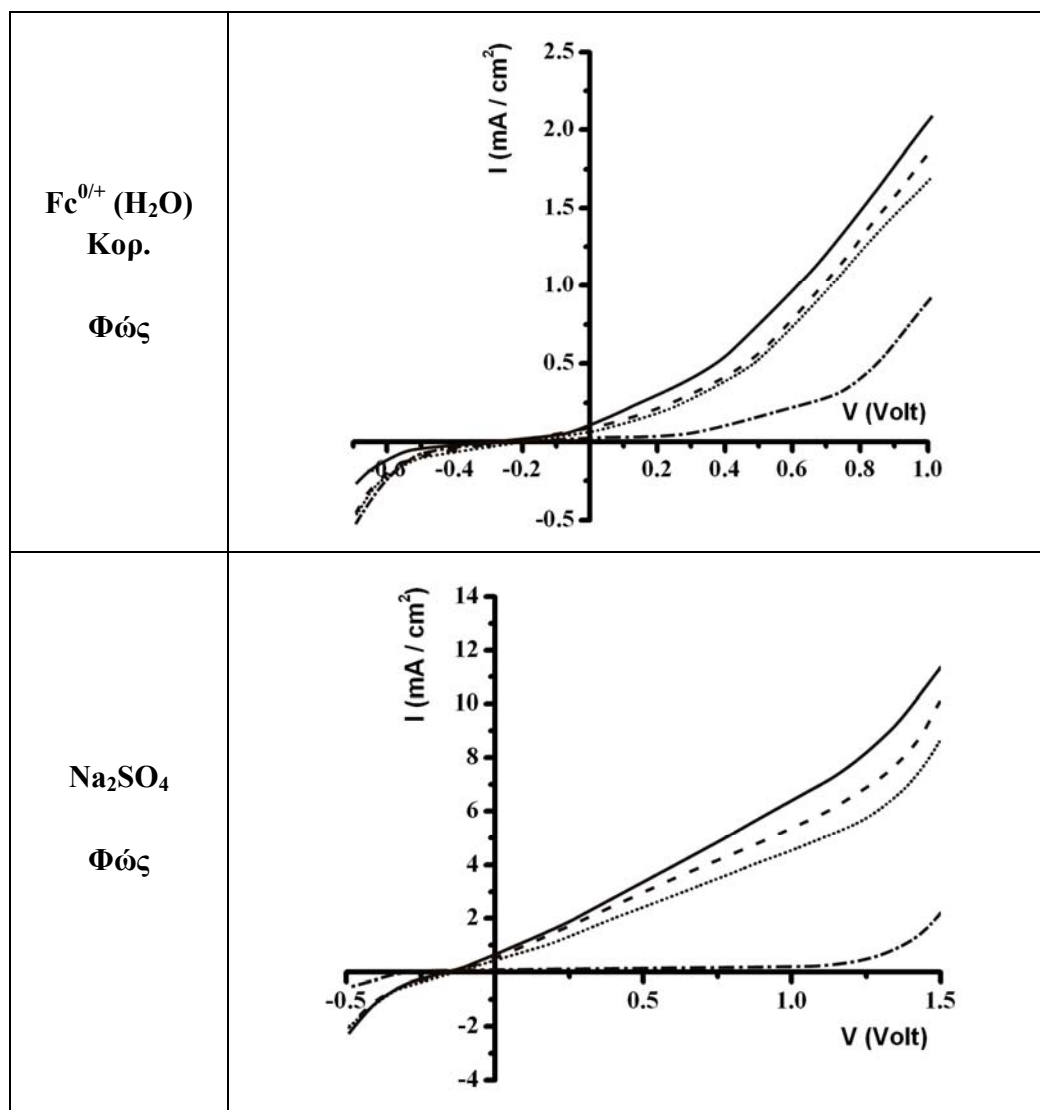
Λόγω του φαινομένου της διάβρωσης (ή φωτοδιάβρωσης υπό συνθήκες φωτισμού) τα ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια σε επαφή με υγρή φάση αποτελούν ένα ασταθές σύστημα, που τροποποιείται με τον χρόνο. Το αποτέλεσμα είναι οι φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των διεπαφών ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη και συνεπώς οι χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης I – V αυτών να μεταβάλλονται χρονικά. Η φθορά των ηλεκτροδίων εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την ικανότητα απορρόφησης των επιφανειακών οπών από δραστικά είδη του διαλύματος, ώστε να αποφευχθούν αντιδράσεις ανοδικής (φωτο)διάβρωσης, όπως η:



Με βάση τα παραπάνω, η χρονική τροποποίηση των εξετασθέντων ηλεκτροδίων CdSe αποτυπώθηκε με επαναλαμβανόμενες σαρώσεις δυναμικού στα ίδια δείγματα. Ένδειξη της φθοράς των ηλεκτροδίων αποτελεί η μείωση του καταγραφόμενου φωτορεύματος μεταξύ των διαδοχικών καμπυλών πόλωσης υπό φωτισμό (Πίνακας II-19). Επίσης, ακόμη και σε συνθήκες σκότους τα ηλεκτρόδια υπόκεινται σε διάβρωση, ανοδικής ή χημικής φύσης, σε μικρότερο βαθμό. Η διάβρωση σε συνθήκες σκότους καταγράφηκε καθαρά στο διάλυμα FFC, ενώ επιφανειακή τροποποίηση των στρωμάτων CdSe με χημική διάβρωση παρατηρήθηκε με την παραμονή τους στο διάλυμα αυτό για 24h, χωρίς να διαρρέονται από ρεύμα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην έντονη οξειδωτική δράση του διαλύματος FFC (αρκετά θετικό  $V_{R/O}$ ).







\* Στα παραπάνω διαγράμματα σε κάποιες περιπτώσεις φθοράς υπό φωτισμό, έχει προστεθεί και η καμπύλη σκότους συγκριτικά (γραμμή με παύλες και τελείες για  $\text{SPS}$ ,  $\text{Fc}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Όπως φαίνεται από τα βολταμογραφήματα του Πίνακα II-19, το φαινόμενο της (φωτο)διάβρωσης του CdSe παρουσιάζεται σε έντονο βαθμό, για όλα τα διαλύματα. Από το, πλησιέστερο στη θερμοδυναμική αντιστρεπτότητα, διάλυμα  $\text{Fc} - \text{AcCN}$  μέχρι το μη οξειδοαναγωγικό διάλυμα του  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 2.3 Σύνοψη αποτελεσμάτων – Σύγκριση διαλυμάτων

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων (φωτο)βολταμμετρίας συνοψίζονται στον ακόλουθο συγκεντρωτικό Πίνακα II-20 (σελ. 196) και τα αντίστοιχα διαγράμματα ζωνών του Σχήματος II-31. Μπορούν να αναφερθούν τα εξής σημαντικά σημεία:

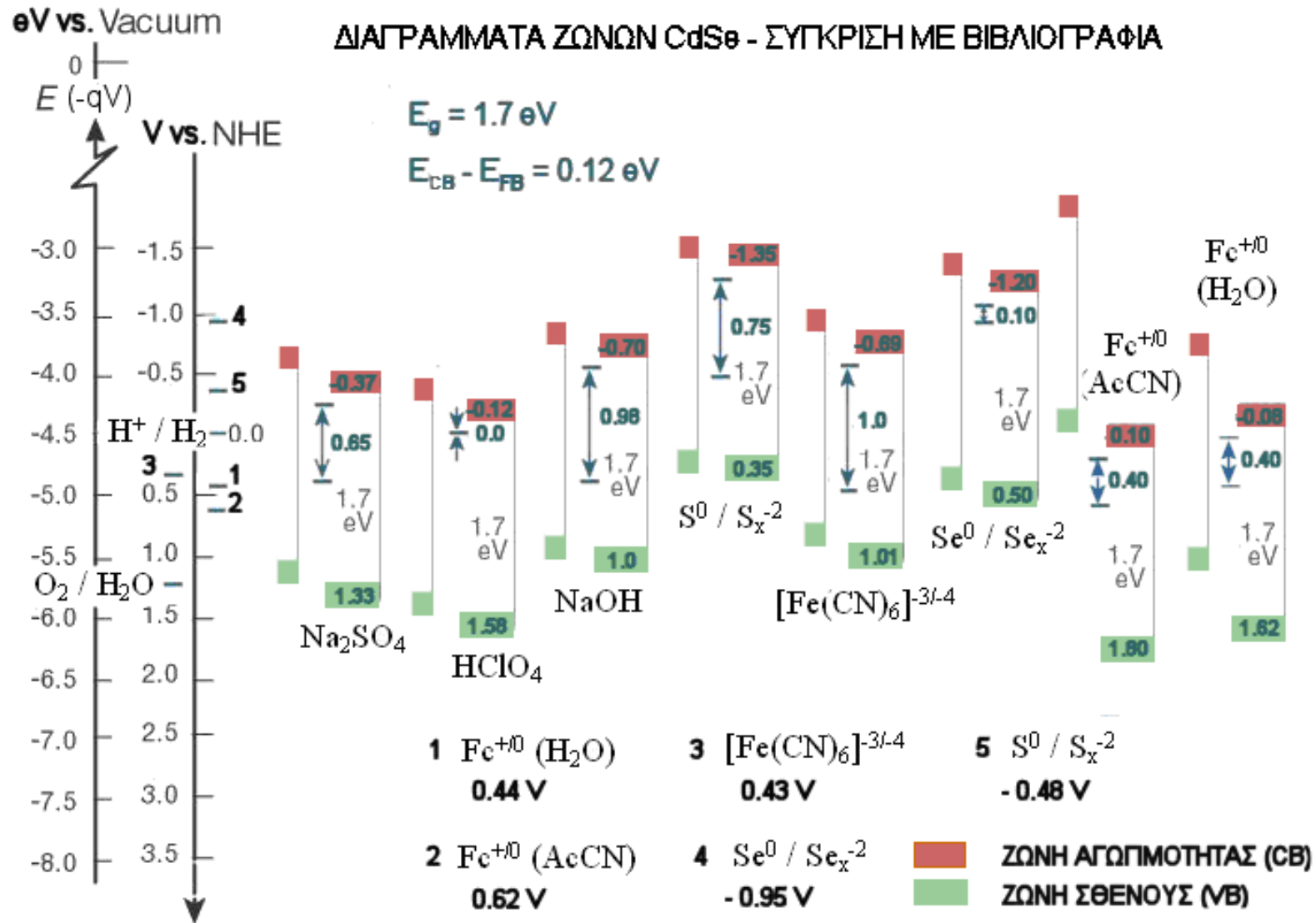
- Οι μετρήσεις των δυναμικών ισορροπίας  $V_{R/O}$  απέδωσαν τιμές σε συμφωνία με τις βιβλιογραφικά αναφερόμενες, για όλα τα εξετασθέντα διαλύματα, με εξαίρεση αυτά του φερροκενίου (Fc). Το γεγονός αποδόθηκε στην αδυναμία χρήσης ή την κακή λειτουργία του ηλεκτροδίου αναφοράς, λόγω δηλητηρίασής του από τον οργανικό διαλύτη (ακετονιτρίλιο) ή την τασιενεργό ουσία DTAB στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων.
- Μόνο το διάλυμα φερροκενίου (Fc) σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (AcCN) ικανοποιεί, εν μέρει, τα κριτήρια θερμοδυναμικής αντιστρεπτότητας για την (μονοηλεκτρονική) οξειδοαναγωγή φερροκενίου/φερρικοκενίου ( $Fc^+$ ). Ο αντιστρεπτός χαρακτήρας, ωστόσο, ελαττώνεται όταν οι συγκεντρώσεις του Fc είναι υψηλότερες, ενώ χάνεται στην περίπτωση υδατικού διαλύματός του.
- Τα δυναμικά ανοιχτού κυκλώματος σκότους των PEC ηλεκτροδίων CdSe, στις περιπτώσεις των διαλυμάτων  $HClO_4$ ,  $Na_2SO_4$  και FFC ταυτίζονται με τις τιμές  $V_{R/O}$  αυτών, όπως προβλέπεται στην ιδανική περίπτωση λειτουργίας ενός PEC. Αντιθέτως, στην περίπτωση του διαλύματος NaOH διαπιστώθηκε ότι αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ της στάθμης *Fermi* του CdSe και του δυναμικού ισορροπίας  $V_{eq} = -0.48$  V vs. SHE της δράσης διάλυσης του στοιχειακού Se (παράγεται από τη δράση διάβρωσης  $CdSe + 8OH^- + 6h^+ \rightarrow Cd(OH)_2 + SeO_3^{2-} + 3H_2O$ , που εξελίσσεται σε δύο στάδια: οξείδωση CdSe προς Se και διάλυση αυτού με οξείδωση προς  $SeO_3^{2-}$ ). Επίσης, η τιμή των  $-0.1$  V vs. SHE για το  $V_{OC}$  σκότους του διαλύματος SPS απέχει σημαντικά από την αναμενόμενη τιμή των  $V_{R/O} = -0.48$  V vs. SHE και φαίνεται να αντιστοιχεί και πάλι σε ισορροπία με δράση διάβρωσης (βλ. Κεφ. II-2.2.7).
- Τα δυναμικά επίπεδης ζώνης, από τα οποία προσδιορίστηκαν τα όρια ζωνών του CdSe, βρέθηκαν ελάχιστα μετατοπισμένα προς θετικότερες τιμές δυναμικού, συγκρινόμενα με τις βιβλιογραφικές τιμές για κάθε διάλυμα. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ταχύτερη χρονική μετατόπιση των ζωνών θετικότερα στα ατελούς δομής, μικροκρυσταλλικά-άμορφα παρασκευασθέντα ηλεκτροαποθέματα, σε σχέση με τα μονοκρυσταλλικά ηλεκτρόδια των βιβλιογραφικών αναφορών, λόγω της ευκολότερης παγίδευσης οπών, προς εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου των επιφανειακών σταθμών. Λόγω της προβληματικής λειτουργίας του ηλεκτροδίου αναφοράς στο περιβάλλον ακετονιτριλίου ή τασιενεργού, τα μετρηθέντα όρια ζωνών στα διαλύματα φερροκενίου αποκλίνουν και πάλι σημαντικά από τις βιβλιογραφικά αναφερόμενες τιμές.
- Οι τιμές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος υπό φωτισμό  $100$  mW/cm<sup>2</sup> στα περισσότερα διαλύματα βρέθηκαν περί τα  $0.30$  V, τιμή που απέχει πολύ από την

θεωρητική μέγιστη των διαλυμάτων SPS και FFC (0.75 V και 1 V αντίστοιχα), ενώ δεν απέχει πολύ από τη μέγιστη τιμή των 0.40 V στα διαλύματα φερροκενίου. Σε συμφωνία με τις περιορισμένες τιμές μεγίστου φωτοδυναμικού, τα διαλύματα  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  και  $\text{Se}^{-2} / \text{Se}_x^{-2}$  είχαν πρακτικά μηδενικό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, ενώ η μέγιστη τιμή του και ταυτόχρονα η πλησιέστερη στη μέγιστη θεωρητική, καταγράφηκε για το διάλυμα  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.55 V με μέγιστη 0.65 V). Εντούτοις, σημειώνεται ότι η ουσιαστική απουσία οξειδοαναγωγικού ζεύγους σε αυτό το διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα πρακτικά όλο το καταγραφόμενο φωτόρευμα να οφείλεται στη ανοδική φωτοδιάβρωση του CdSe και την οξείδωση του νερού, καθιστώντας τη λειτουργία του PEC μη αναγεννητική.

- Πειράματα (φωτο)βολταμμετρίας με διαδοχικές σαρώσεις δυναμικού, στο σύστημα CdSe//ηλεκτρολύτη, έδειξαν ότι το ρεύμα είναι μειωμένο σε κάθε επόμενο κύκλο σάρωσης. Αυτό ερμηνεύθηκε ως φαινόμενο προκαλούμενο από δράσεις ανοδικής (φωτο)διάβρωσης και παρατηρήθηκε ακόμη και απουσία φωτισμού. Την μικρότερη απομείωση του (φωτο)ρεύματος είχε το διάλυμα του Fc-AcCN, στο οποίο το φωτόρευμα παραμένει σχετικά σταθερό, γεγονός που σημαίνει ότι ο ημιαγωγός διαβρώνεται με σχετικά αργό ρυθμό. Το αποτέλεσμα αυτό σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι δράσεις που πραγματοποιούνται στο Fc-AcCN είναι χημικά και θερμοδυναμικά αντιστρεπτές, μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το εν λόγω διάλυμα είναι καταλληλότερο για χρήση σε αναγεννητικό φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο σε σχέση με τα υπόλοιπα διαλύματα που μελετήθηκαν. Ωστόσο, η χρήση του ακετονιτριλίου δεν προτιμήθηκε στην περαιτέρω διερεύνηση των ηλεκτροαποθεμάτων σε PEC, λόγω της επιβλαβούς επίδρασής του στο ανθρώπινο σώμα (καρκινογόνο).

ΠίνακαςII-20: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων (φωτο)βολταμμετρίας

Δλμ.	$V_{R/O}$ πειραματικό (V vs. NHE)	$V_{R/O}$ βιβλιογρ/κό (V vs. NHE)	Αντιστρεπτότητα	$V_{OC}$ φωτός (V vs. $V_{OC}$ σκότους)	$V_{OC}$ σκότους (V vs. NHE)	$I_{SC}$ (mA)	$V_{FB}$ (V vs. NHE)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35	0.40	–	0.55	0.40	2	-0.25
HClO <sub>4</sub>	–	0	–	0	0	0	0
NaOH	–	<b>0.40</b>	–	0	<b>-0.48</b>	0	-0.58
SPS	-0.48	<b>-0.48</b>	–	0.30	<b>-0.10</b>	1.35	-1.23
FFC	0.43	<b>0.36</b>	OXI	0.30	<b>0.30</b>	0.30	-0.57
Se <sup>-2</sup> /Se <sub>x</sub> <sup>-2</sup>	-0.98	-0.95	–	0	-0.98	0	-1.08
Fc <sup>0/+</sup> (AcCN)	–	0.62	NAI	0.30	0.62	0.40	0.22
Fc <sup>0/+</sup> (H <sub>2</sub> O)	–	0.44	OXI	0.30	0.44	0.25	0.04



**Σχήμα II-31:** Τα όρια των ζωνών και οι μέγιστες δυνατές κάμψεις ( $V_{FB} - V_{R/O}$ ) για ηλεκτροαποθέματα CdSe, όπως μετρήθηκαν με τη μέθοδο της (φωτο)βολταμετρίας σε διάφορους ηλεκτρολύτες. Αριστερά κάθε διαγράμματος, παρατίθενται τα όρια ζωνών όπως δίνονται στη βιβλιογραφία για μονοκρυσταλλικά ηλεκτρόδια CdSe (βλ. Πίνακα II-7, Κεφ. II-1.3).



Π-2: (Φωτο)βολταμετρία

## **II-3:**

# **Φωτοηλεκτροχημικός προσδιορισμός ενεργειακού διακένου με φασματοσκοπία φωτορεύματος – Ηλεκτρόδια $Zn_xCd_{1-x}Se$**

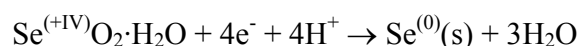
3.1	Ηλεκτραπόθεση $Zn_xCd_{1-x}Se$ και προσδιορισμός σύστασης $x$ .....	200
3.2	Πειραματική διάταξη για την καταγραφή φασμάτων δράσης.....	203
3.3	Φάσματα δράσης – Υπολογισμοί.....	206
3.4	Υπολογισμός του φάσματος της λυχνίας .....	209
3.5	Υπολογισμός του ενεργειακού διακένου του υπό εξέταση ημιαγωγού	210
3.6	Εφαρμογή της μεθόδου – Σύνοψη σταδίων επεξεργασίας των μετρήσεων .....	214
3.7	Δείγματα $Zn_xCd_{1-x}Se$ – Σχέση ενεργειακού διακένου – σύστασης $x$	217

Για τον προσδιορισμό της τιμής του ενεργειακού διακένου ( $E_g$ ) των ηλεκτροαποθεμάτων  $CdSe$ , εφαρμόστηκε κατάλληλα η μέθοδος της φασματοσκοπίας φωτορεύματος, η οποία αξιοποιεί τη δυνατότητα χρήσης του ημιαγωγού σε PEC για τη μέτρηση του  $E_g$ . Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, καταγράφονται διαγράμματα φωτορεύματος – φωτονικής ενέργειας, τα οποία μετατρέπονται με μια σειρά υπολογισμών σε διαγράμματα του τετραγώνου της κβαντικής απόδοσης συναρτήσει της φωτονικής ενέργειας, που ονομάζονται φάσματα δράσης. Ωστόσο, φαινόμενα όπως η φωτοδιάβρωση του ημιαγωγικού ηλεκτροδίου επιδρούν στις μετρήσεις και απαιτούν την διορθωτική επέμβαση με υπολογιστικές μεθόδους στα αρχικά λαμβανόμενα διαγράμματα φωτορεύματος – φωτονικής ενέργειας. Η διαδικασία ορθής εφαρμογής της μεθόδου περιγράφεται αναλυτικά στην παρούσα ενότητα.

Επιπλέον, η εφαρμογή της μεθόδου επεκτάθηκε με τη μελέτη τριμερών συστημάτων στερεών διαλυμάτων  $Zn_xCd_{1-x}Se$ , τα οποία αποτέθηκαν με καθοδική ηλεκτροαπόθεση από κατάλληλα λουτρά. Τα δείγματα αυτά μελετήθηκαν, τόσο με περίθλαση ακτίνων X (XRD), για τον προσδιορισμό της σύστασης  $x$  του  $Zn$  στο τριμερές στερεό διάλυμα, όσο και με την μέθοδο της φασματοσκοπίας φωτορεύματος, για τον υπολογισμό των ενεργειακών διακένων. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια μη γραμμική συσχέτιση μεταξύ ενεργειακού διακένου και σύστασης και την παρουσία ελαχίστου στην περιοχή των χαμηλών περιεκτικότητας ψευδαργύρου.

### 3.1 Ηλεκτραπόθεση $Zn_xCd_{1-x}Se$ και προσδιορισμός σύστασης $x$

Η συναπόθεση  $Se^{(IV)}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  από όξινα ( $pH = 3$ ) υδατικά διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων  $SeO_2$  ( $0.5 \times 10^{-3} M$ ),  $CdSO_4$  ( $0.5 \times 10^{-3} M$ ) και περίσσειας  $ZnSO_4$  ( $0.2M$ ), στους  $85^\circ C$ , με επιλογή κατάλληλου σταθερού δυναμικού απόθεσης, οδηγεί στο σχηματισμό κρυσταλλινών  $Zn_xCd_{1-x}Se$ . Το παράθυρο δυναμικού απόθεσης συνεκτικών στρωμάτων του  $Zn_xCd_{1-x}Se$  βρίσκεται μεταξύ  $-1.1$  και  $-1.5 V$  vs. SSE. Οι δύο αντιδράσεις καθοδικής απόθεσης που λαμβάνουν χώρα επί του ηλεκτροδίου εργασίας (Ni ή Ti) είναι οι ακόλουθες:



Η δεύτερη από τις παραπάνω αντιδράσεις αντιστοιχεί στην υποτασική αναγωγή των Zn και Cd, γεγονός που καθίσταται δυνατό, λόγω της ενέργειας που εκλύεται από τις ακόλουθες εξώθερμες, χημικές αντιδράσεις:



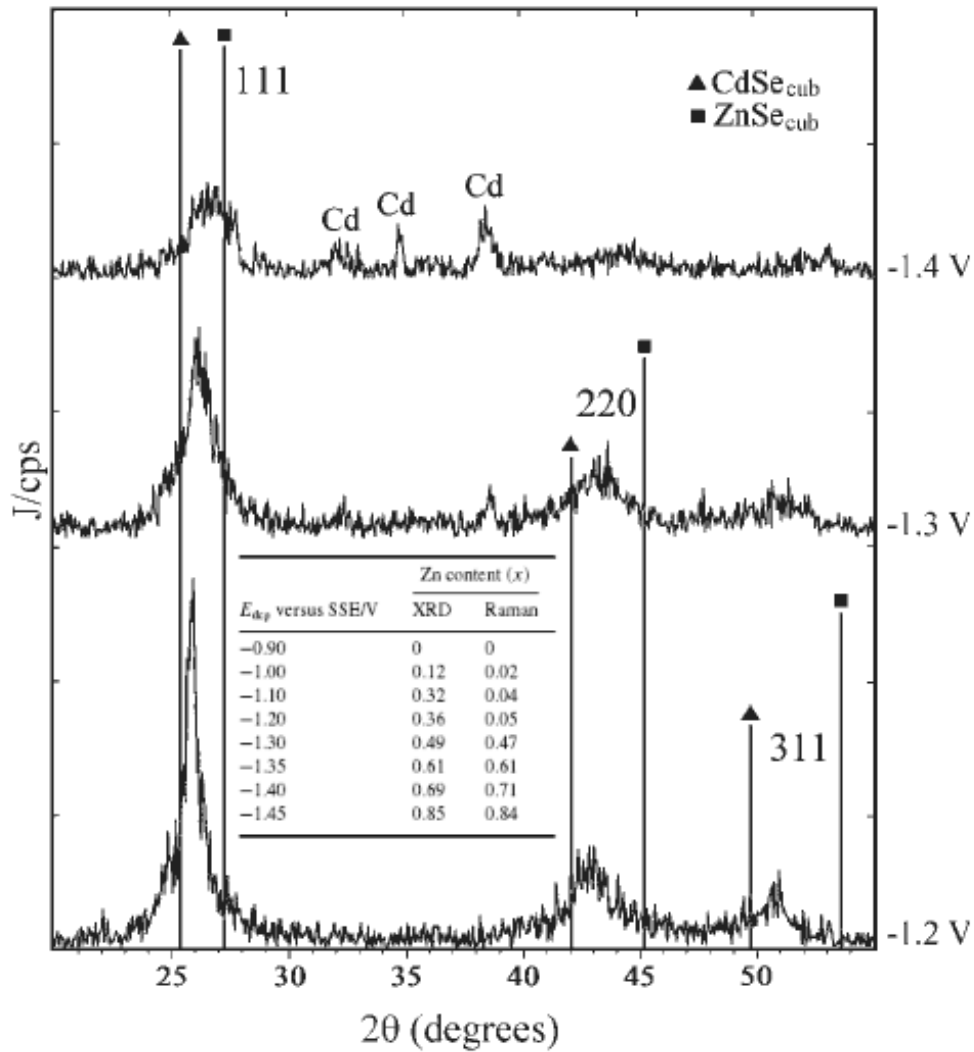
Η τριμερής ένωση  $Zn_xCd_{1-x}Se$ , ουσιαστικά, δεν είναι παρά ένας ανάμικτος κρύσταλλος  $ZnSe$  και  $CdSe$ , δηλαδή ένα στερεό διάλυμα των Zn, Cd και Se.

Όπως έδειξαν διαγράμματα περίθλασης XRD των παρασκευασθέντων ηλεκτροαποθεμάτων (Σχήμα II-32), η σύσταση  $x$  του τριμερούς σε Zn φάνηκε να αυξάνει για αρνητικότερα δυναμικά (πλησιέστερα στο δυναμικό απόθεσης  $-1.5V$  του  $ZnSe$ ). Η τελευταία παρατήρηση βασίστηκε στην μετατόπιση των κορυφών περίθλασης  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 2\ 0)$  και  $(3\ 1\ 1)$  του  $Zn_xCd_{1-x}Se$  προς την πλευρά των κορυφών κυβικού  $CdSe$  για θετικότερα δυναμικά και  $ZnSe$  για αρνητικότερα. Με βάση τον νόμο των μιγμάτων, δηλαδή την παραδοχή γραμμικής σχέσης μεταξύ της απόστασης  $\Delta(\mathbf{20})$  της κύριας κορυφής σφαλερίτη  $(1\ 1\ 1)$  του τριμερούς, από αυτές των διμερών ενώσεων ( $CdSe$  &  $ZnSe$ ) και της σύστασης  $x$  ( $x = 0$  για  $\mathbf{20}$  στην κορυφή του  $CdSe$  και  $x = 1$  για  $\mathbf{20}$  στην κορυφή του  $ZnSe$ ), κατέστη δυνατός ο υπολογισμός της για τα διάφορα επιβαλλόμενα δυναμικά.

Ωστόσο, θα πρέπει να διευκρινισθεί ότι τα πολυκρυσταλλικά ηλεκτροαποθέματα που παρασκευάστηκαν αποτελούνται από κρυσταλλίτες με διαφορετική σύσταση μεταξύ τους. Έτσι, στο ηλεκτροαπόθεμα υπάρχουν κρυσταλλίτες στερεού διαλύματος τριμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se$ , διαφόρων συστάσεων (γύρω από μία μέση σύσταση που εξαρτάται από το δυναμικό), καθώς και κρυσταλλίτες μονομερών (Zn, Cd, Se) και διμερών ( $CdSe$ ,  $ZnSe$ )

συστατικών. Η σχετική αναλογία των διαφορετικών κρυσταλλιτών είναι συνάρτηση τόσο του επιβαλλόμενου δυναμικού (πχ. δυναμικά πλησιέστερα στο δυναμικό απόθεσης  $-0.9V$  του CdSe ευνοούν τον σχηματισμό του), όσο και της αναλογίας συγκεντρώσεων των προδρόμων ενώσεων του διαλύματος απόθεσης. Επιδιώκοντας την ελαχιστοποίηση της παρουσίας κρυσταλλιτών μονομερών και διμερών συστατικών στα ηλεκτροαποθέματα, διατηρήθηκε η περίσσεια  $ZnSO_4$  και μεταβλήθηκε η συγκέντρωση των  $CdSO_4$  και  $SeO_2$ . Βρέθηκε ότι, αυξάνοντας την αναλογία του  $SeO_2$  ως προς το  $CdSO_4$ , ενισχύεται η παρουσία φάσεων εξαγωγικού Se, CdSe (εξαγωγικό και κυβικό) και ZnSe. Αντιστρόφως, μεγαλύτερη συγκέντρωση  $CdSO_4$  ενισχύει την παρουσία κρυσταλλιτών Cd, ελαττώνοντας ταυτόχρονα την κρυσταλλικότητα του τριμερούς. Συνεπώς, η καλύτερη δυνατή περίπτωση, που επελέγη τελικά για την ηλεκτροαπόθεση, ήταν αυτή ίσων συγκεντρώσεων  $CdSO_4$  και  $SeO_2$ , στην οποία όμως και πάλι αναπόφευκτη είναι η παράλληλη απόθεση κρυσταλλιτών CdSe και Cd.

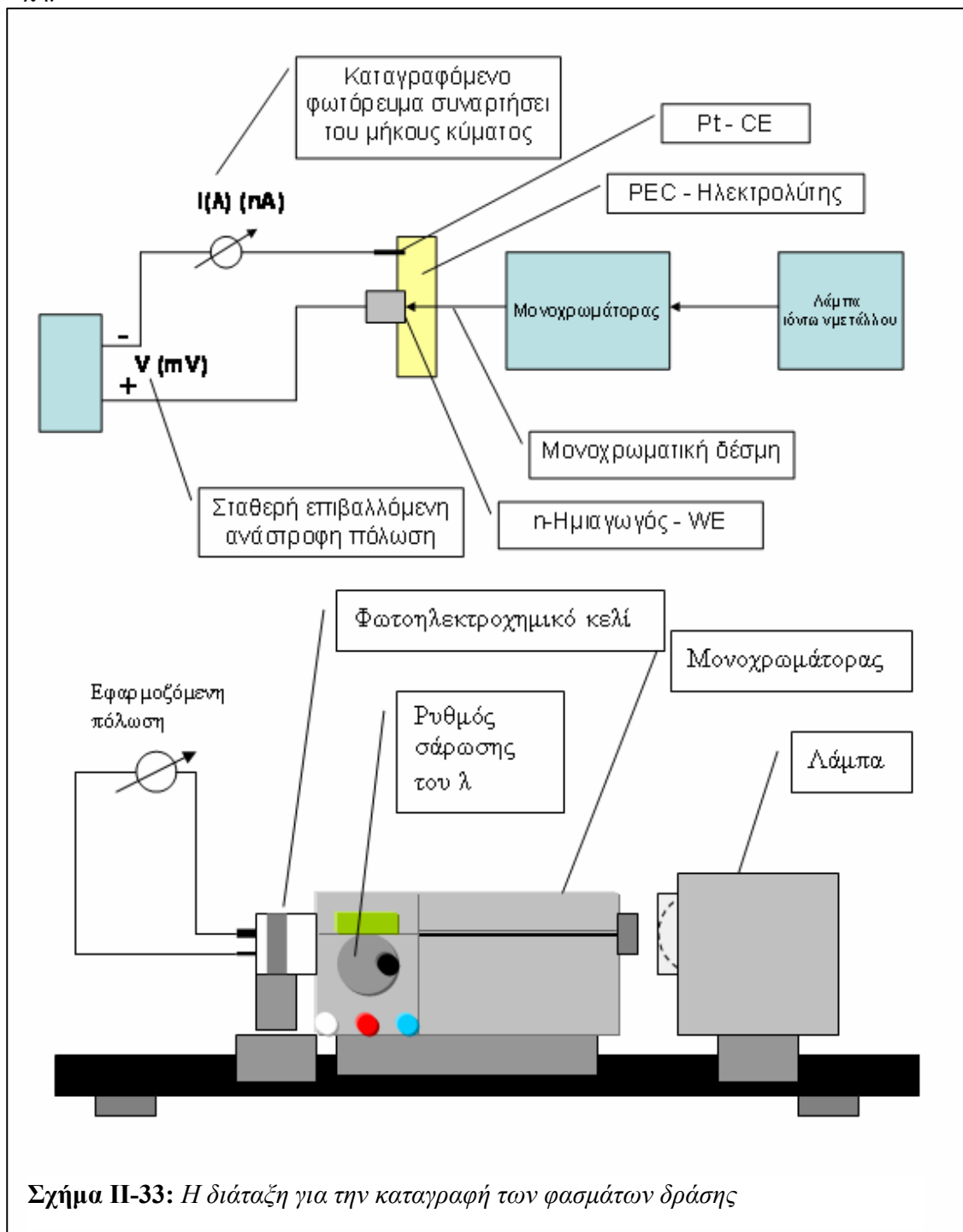
Η ηλεκτροαπόθεση των δειγμάτων  $Zn_xCd_{1-x}Se$  πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικά δυναμικά, μεταξύ  $-0.9 V$  vs. SSE και  $-1.5 V$  vs. SSE και ακολούθησε χαρακτηρισμός με τη μέθοδο της περίθλασης ακτινών X (XRD). Τα παρασκευασθέντα τριμερή σεληνίδια είχαν όλα κυβική δομή σφαλερίτη, με κυρίαρχο προσανατολισμό (1 1 1), αλλά με μετατοπισμένες κορυφές, ανάλογα με το δυναμικό απόθεσης (βλ. Σχήμα II-32). Από τη σχετική θέση της κύριας κορυφής περίθλασης, ως προς τη θέση των αντίστοιχων κορυφών των διμερών συστατικών (CdSe και ZnSe), υπολογίσθηκαν οι συστάσεις  $x$ , υποθέτοντας ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της γωνίας  $2\theta$  της κορυφής και της σύστασης  $x$  (νόμος των μιγμάτων).



**Σχήμα Π-32:** Μετατόπιση της κύριας κορυφής περίθλασης του τριμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se$ , με το δυναμικό απόθεσης. Αρνητικότερα δυναμικά απόθεσης αυξάνουν τη σύσταση  $x$  γραμμικά (σύμφωνα με το νόμο των μιγμάτων) [2].

### 3.2 Πειραματική διάταξη για την καταγραφή φασμάτων δράσης

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται σχηματικά στο ακόλουθο Σχήμα Π-33.

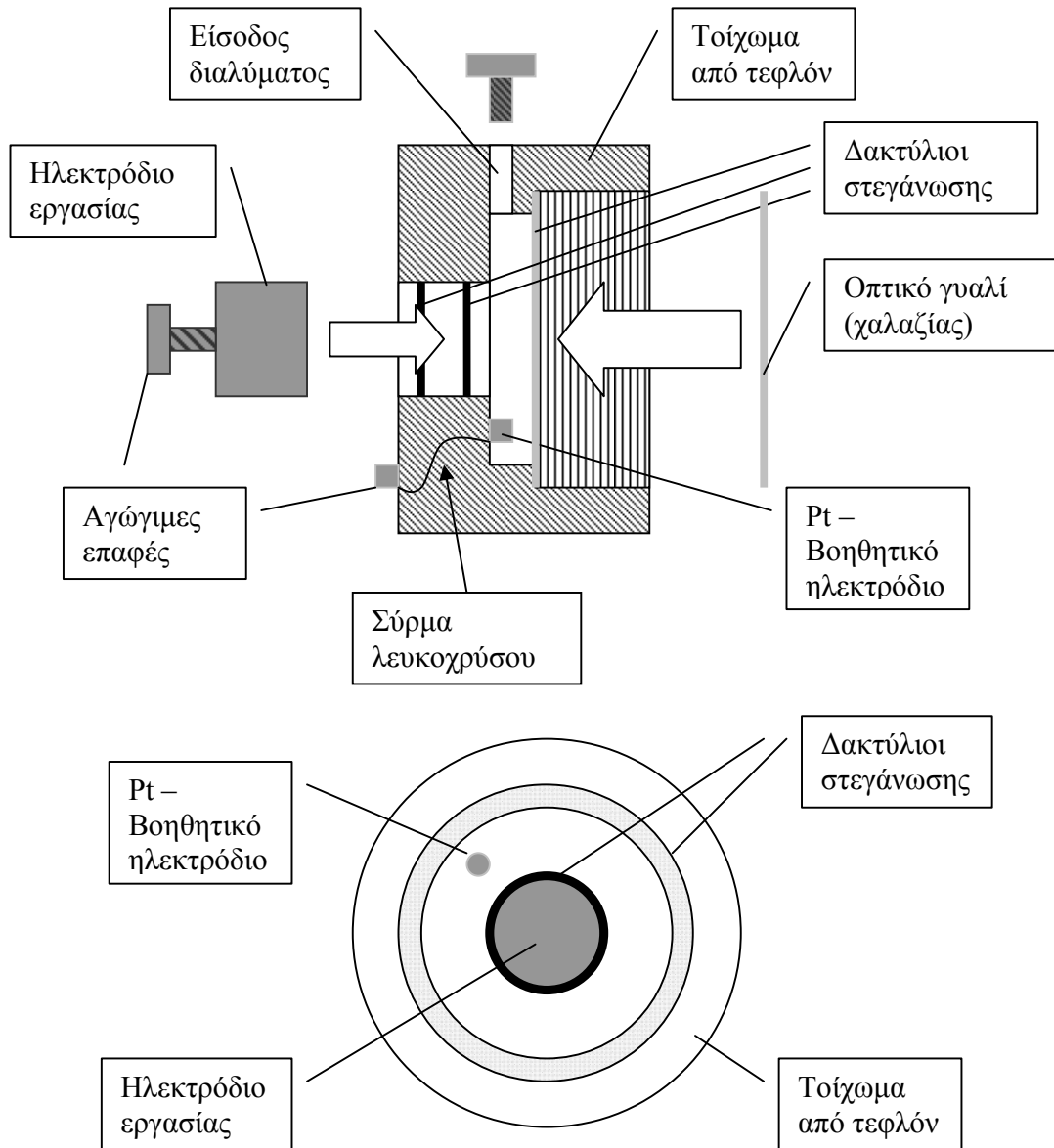


Σχήμα Π-33: Η διάταξη για την καταγραφή των φασμάτων δράσης

Όπως φαίνεται στο Σχήμα II-33, χρησιμοποιήθηκε πηγή φωτός ιόντων μετάλλων, με σχετικά επίπεδο φάσμα στην περιοχή του ορατού, για την παραγωγή της πολυχρωματικής δέσμης φωτός. Η πολυχρωματική δέσμη, ακολούθως, αναλύεται σε μονοχρωμάτορα με μηχανισμό σάρωσης του μήκους κύματος με καθορισμένες ταχύτητες και η μονοχρωματική δέσμη, που εξέρχεται από τον μονοχρωμάτορα, προσπίπτει στην διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη εντός της ηλεκτροχημικής κυψελίδας. Η τελευταία είναι ειδικά σχεδιασμένη, ώστε να ελαχιστοποιείται η διαδρομή της δέσμης από την έξοδο από τον μονοχρωμάτορα, μέχρι την διεπιφάνεια.

Αναλυτικότερα, η κυψελίδα έχει από την μία πλευρά της παράθυρο από οπτικό γυαλί και από την άλλη ειδική υποδοχή για τα παρασκευαζόμενα δοκίμια των ημιαγωγών, καθώς και μικροηλεκτρόδιο λευκοχρύσου, ως προς το οποίο εφαρμόζεται η επιβαλλόμενη πόλωση. Ο χώρος μεταξύ των ηλεκτροδίων και του παραθύρου πληρούται από τον οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη, γεγονός που επιβάλλει την καλή στεγάνωση αυτού. Το σχέδιο της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα II-34.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η μονοχρωματική δέσμη προσπίπτει στην διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη, η οποία βρίσκεται υπό ανάστροφη πόλωση ως προς το ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου. Η πηγή που χρησιμοποιήθηκε για την επιβολή της πόλωσης αφορούσε δυναμικά της τάξης των mV, ενώ παρείχε και την δυνατότητα μέτρησης ρευμάτων της τάξης των nA (νανοαμπέρ). Διατηρώντας σταθερή την εφαρμοζόμενη πόλωση, έγινε καταγραφή του ρεύματος υπό φωτισμό, καθώς γινόταν σάρωση των μηκών κύματος στον μονοχρωμάτορα. Γνωρίζοντας την μεταβολή του μήκους κύματος με τον χρόνο, έγινε καταγραφή του ρεύματος υπό φωτισμό συναρτήσει του μήκους κύματος σε H/Y.



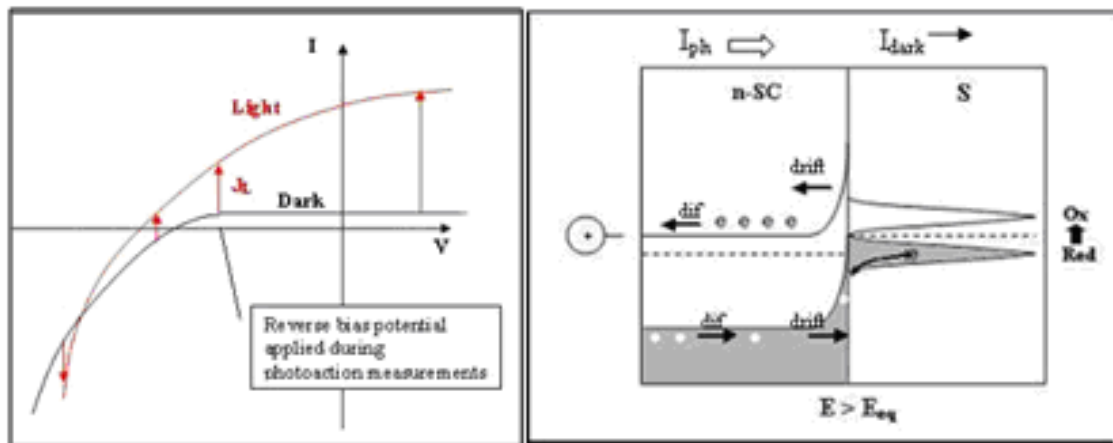
**Σχήμα II-34:** Η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτορεύματος



### 3.3 Φάσματα δράσης - Υπολογισμοί

Πριν τους υπολογισμούς, κρίνεται σκόπιμο να γίνει μια σύντομη αναφορά στις καμπύλες πόλωσης στην περίπτωση όπου ισχύει το μοντέλο της ιδανικής επαφής *Schottky* (ημιαγωγού/μετάλλου), καθώς και στις απαραίτητες διορθώσεις που πρέπει να γίνουν ώστε να μπορεί να εφαρμοσθεί το εξιδανικευμένο αυτό μοντέλο στην περίπτωση των μετρούμενων επαφών μεταξύ μη ιδανικών στρωμάτων ημιαγωγών και των οξειδοαναγωγικών διαλυμάτων.

Στο ακόλουθο Σχήμα Π-35, απεικονίζονται οι καμπύλες πόλωσης με και χωρίς φωτισμό για το εξιδανικευμένο μοντέλο και το διάγραμμα ζωνών κατά την επιβολή της ανάστροφης πόλωσης στις μετρήσεις των φασμάτων δράσης. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό ανάστροφης πόλωσης επιλέγεται με κριτήριο την μεγιστοποίηση του φωτορεύματος, αλλά και τον περιορισμό για όσο το δυνατόν χαμηλότερο ρεύμα σκότους. Είναι σαφές ότι οι δύο τελευταίοι περιορισμοί επιβάλλουν την επιλογή δυναμικών ελαφρώς θετικότερων του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, καθώς το ρεύμα σκότους γίνεται σημαντικό σε πιο θετικά δυναμικά.



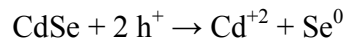
**Σχήμα Π-35:** Επαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη κατά την διάρκεια καταγραφής φασμάτων δράσης. Επιβάλλεται ανάστροφη πόλωση. Αριστερά καμπύλες πόλωσης, δεξιά ενεργειακές ζώνες και ρεύμα υπό ανάστροφη πόλωση.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα ζωνών του Σχήματος Π-35, χωρίς φωτισμό το ρεύμα οφείλεται αποκλειστικά στην κίνηση των φορέων μειονότητας, δηλαδή των οπών, οι οποίες κινούνται προς την επιφάνεια (με διάχυση στην ουδέτερη ζώνη και ολίσθηση εντός της στοιβάδας φορτίου χώρου) και οξειδώνουν την ανηγμένη μορφή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους. Υπό φωτισμό στο τελευταίο ρεύμα προστίθεται επιπλέον ένα φωτόρευμα, το οποίο προκαλείται κυρίως από την δημιουργία και τον διαχωρισμό ηλεκτρονίων και οπών, που παράγονται από την απορρόφηση φωτονίων στην στοιβάδα

φορτίου χώρου. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια κινούνται απομακρυνόμενα από την επιφάνεια (με ολίσθηση (*drift*) εντός της στοιβάδας φορτίου χώρου και με διάχυση (*diffusion*) στην ουδέτερη ζώνη), ενώ οι παραγόμενες οπές ενισχύουν την οξείδωση της ανηγμένης μορφής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα παραγόμενα στρώματα των ημιαγωγών είναι μη ιδανικά. Αυτό σημαίνει ότι τα στρώματα αυτά, αφενός μεν είναι πολυκρυσταλλικά, αφετέρου δε έχουν πλήθος γεωμετρικών και φυσικοχημικών ατελειών δομής. Οι γεωμετρικές ατέλειες αφορούν στο γεγονός ότι η επιφάνειά τους δεν είναι επίπεδη, ενώ οι φυσικοχημικές την ύπαρξη προσμίξεων ή ροφημένων ατόμων και ιόντων στην επιφάνεια. Τα παραπάνω συνεπάγονται μια αναμενόμενη απόκλιση των καταγραφόμενων καμπύλων πόλωσης από την ιδανική μορφή της διόδου *Schottky*.

Επίσης, αναπόφευκτη είναι η καταγραφή παρασιτικών ρευμάτων, λόγω παράπλευρων αντιδράσεων στο διάλυμα. Τέτοιες δράσεις είναι κυρίως αυτές της φωτοδιάβρωσης του ημιαγωγού, η οποία στην περίπτωση του n-CdSe υπακούει στην ακόλουθη αντίδραση:



Παρουσία φωτός οι παραγόμενες οπές, οι οποίες μεταβαίνουν στην διεπιφάνεια, δεν προλαβαίνουν να αντιδράσουν με την ανηγμένη μορφή του διαλύματος και οξειδώνουν τον ημιαγωγό. Σε συνθήκες σκότους η διάβρωση εξακολουθεί να πραγματοποιείται σε δυναμικά θετικότερα ενός δυναμικού ισορροπίας χαρακτηριστικού για κάθε διάλυμα, αλλά με σημαντικά χαμηλότερους ρυθμούς. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση απουσίας φωτισμού η προσθήκη των δυο οπών στον ημιαγωγό, όπως φαίνεται στην παραπάνω αντίδραση, ουσιαστικά είναι η απόσπαση δυο ηλεκτρονίων από αυτόν, αφού δεν παράγονται πλέον οπές οι οποίες μεταβαίνουν στην διεπιφάνεια.

Ο συνδυασμός των παραπάνω αποκλίσεων από την ιδανική συμπεριφορά οδήγησε σε αυξημένες τιμές ρευμάτων σκότους, τα οποία έπρεπε να αφαιρεθούν από το συνολικό ρεύμα υπό φωτισμό για να εφαρμοσθεί το μοντέλο της ιδανικής επαφής *Schottky*. Συνεπώς, θα πρέπει να τονισθεί ότι σε όλους τους υπολογισμούς όπου αναφέρεται ρεύμα  $I(\lambda)$ , θα πρέπει να αντιστοιχίζεται η τιμή του καθαρού φωτορεύματος, δηλαδή αυτού που προκύπτει από αφαίρεση του ρεύματος σκότους  $I_{\text{dark}}$  από το μετρούμενο ρεύμα σε κάθε μήκος κύματος. Το ρεύμα  $I_{\text{dark}}$  δεν εξαρτάται, φυσικά, από το μήκος κύματος  $\lambda$ , αλλά έχει διαφορετική τιμή σε κάθε  $\lambda$  επειδή μεταβάλλεται με τον χρόνο. Η μεταβολή αυτή με τον χρόνο μπορεί να εξαρτάται από την σταδιακή μεταβολή της σύστασης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος κατά την διάρκεια των μετρήσεων ή και από την σταδιακή διάλυση – διάβρωση της επιφάνειας του ημιαγωγού. Η διόρθωση για το ρεύμα σκότους, καθώς και η διόρθωση των φασματικών διακυμάνσεων της έντασης της λυχνίας με το μήκος κύματος, που αναλύεται παρακάτω, αποτελούν τα δύο πρώτα στάδια της επεξεργασίας των μετρήσεων φασμάτων δράσης.

Κατά την διάρκεια όλων των παρακάτω υπολογισμών έγινε η θεώρηση ότι όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλές εντάσεις φωτισμού, για τις οποίες ισχύει προσεγγιστικά μια γραμμική σχέση μεταξύ φωτορεύματος και έντασης φωτός, δηλαδή  $I(\lambda) = \kappa(\lambda)E_e(\lambda)$ . Ο συντελεστής αναλογίας  $\kappa(\lambda)$  αποτελεί χαρακτηριστικό της διόδου.

Ο συντελεστής  $\kappa(\lambda)$  δεν πρέπει να συγχέεται με την ευαισθησία της διόδου  $\alpha(\lambda)$ . Η τελευταία δεν είναι παρά ο λόγος του μετρούμενου ρεύματος  $I(\lambda)$  προς το ρεύμα  $I_{100\%}(\lambda)$ , που θα λαμβανόταν στην συχνότητα  $\lambda$  αν η ευαισθησία ήταν  $\alpha(\lambda_{\max}) = 1$  και όχι  $\alpha(\lambda)$ . Συνεπώς, η ευαισθησία αντικατοπτρίζει την ικανότητα της διόδου να παράγει εξιόνια στις διάφορες συχνότητες προσπίπτουσας ακτινοβολίας και έχει μέγιστη τιμή το 1 στην συχνότητα  $\lambda_{\max}$ , όπου παρατηρείται το μέγιστο φωτόρευμα (φυσικά για ίδια ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας στις διάφορες συχνότητες). Πάντως είναι φανερό ότι στην συχνότητα  $\lambda_{\max}$  πρέπει να μεγιστοποιείται και ο συντελεστής  $\kappa(\lambda)$ .

Τέλος, σημαντική είναι η σχέση που συνδέει το μέγιστο μήκος κύματος ενός φωτονίου που μπορεί να απορροφηθεί, με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού:

$$E_g = h\nu_{\min} = \frac{hc}{\lambda_{\max}} \quad (\text{II-6})$$

$$\Rightarrow \lambda_{\max} = \frac{1.9864 \times 10^{-19}}{E_g} \quad (\text{II-7})$$

Όπου :

$$h = 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J} \times \text{s}$$

$$c = 2.99792 \times 10^{14} \text{ } \mu\text{m} / \text{s}$$

$\lambda$  σε  $\mu\text{m}$   
 $E_g$  σε J

Για να είναι το  $E_g$  στον παραπάνω τύπο σε eV και όχι σε J, πρέπει να πολλαπλασιαστεί ο παρονομαστής με  $1.6021 \times 10^{-19}$  ( $1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$ ). Έτσι τελικά προκύπτει :

$$\lambda_{\max} = \frac{1.2398}{E_g} \quad (\text{II-8})$$

όπου :

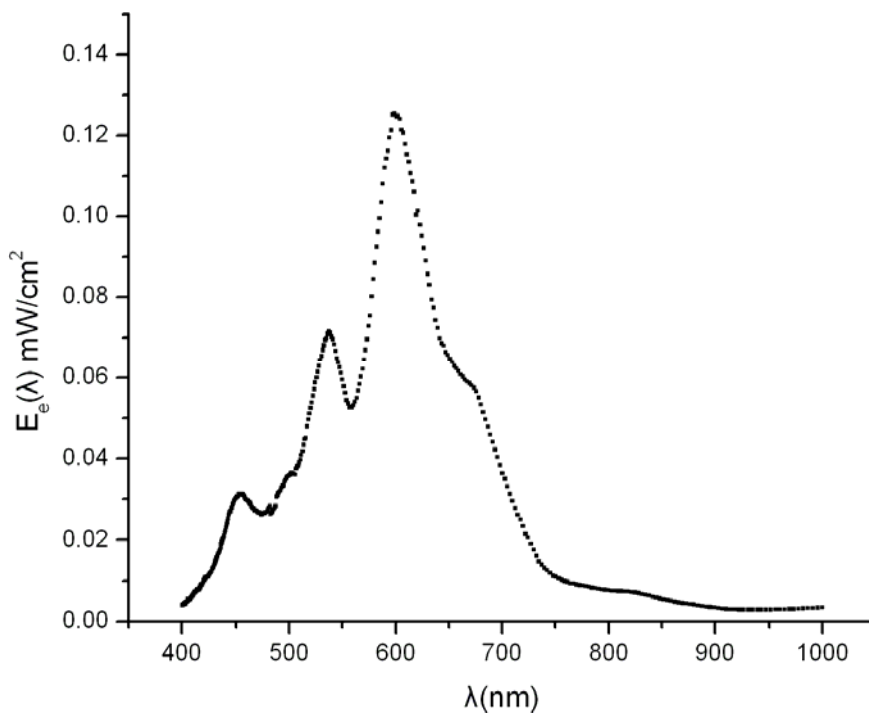
$\lambda$  σε  $\mu\text{m}$   
 $E_g$  σε eV

### 3.4 Υπολογισμός του φάσματος της λυχνίας

Φωτίζοντας με την λυχνία ζητούμενου φάσματος  $E_e(\lambda)$  μια υπό ανάστροφη πόλωση πρότυπη δίοδο πυριτίου και σαρώνοντας τα μήκη κύματος από 200 nm έως 1000 nm, με την βοήθεια μονοχρώματα, μετρήθηκε φωτόρευμα  $I(\lambda)$ . Από τις προδιαγραφές της δίοδου βρίσκει κανείς την ευαισθησία της  $\alpha(\lambda)$  και υπολογίζει το ρεύμα  $I_{100\%}(\lambda)$  που θα αντιστοιχούσε στην δίοδο αν είχε ευαισθησία 1 (εδώ είναι στα  $\lambda_{max} = 950$  nm, δηλαδή στην τιμή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό διάκενο του πυριτίου) σε όλες τις συχνότητες.

$$I_{100\%}(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \quad (II-9)$$

Έχοντας εξουδετερώσει την επίδραση της ευαισθησίας, μπορεί κανείς να βρει τις τιμές έντασης  $E_e(\lambda)$  άμεσα από σχετικό διάγραμμα  $E_e(\lambda) = f(I(\lambda))$  στις προδιαγραφές της δίοδου. Σημειώνεται ότι επειδή αναφερόμαστε σε περιοχή χαμηλών φωτορευμάτων (<1A) η σχέση  $E_e(\lambda) = f(I(\lambda))$  είναι γραμμική και μάλιστα, επειδή έχει γίνει αναγωγή του ρεύματος σε μέγιστη ευαισθησία (δηλαδή  $\alpha(950)=1$ ), ο συντελεστής αναλογίας είναι σταθερός σε όλες τις συχνότητες και ισχύει  $\kappa(\lambda) = \kappa(950) = \text{σταθερό}$  (επειδή θεωρούμε ότι η δίοδος έχει την ίδια ικανότητα να παράγει εξιτόνια στις διάφορες συχνότητες). Στο ακόλουθο Σχήμα II-36 φαίνεται το φάσμα της λάμπας ιόντων μετάλλων που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς.



Σχήμα II-36: Το φάσμα της λάμπας ιόντων μετάλλων που χρησιμοποιήθηκε.

### 3.5 Υπολογισμός του ενεργειακού διακένου του υπό εξέταση ημιαγωγού

Είναι φανερό ότι προσεγγιστικά η υπό ανάστροφη πόλωση επαφή ημιαγωγού - ηλεκτρολύτη θα αρχίσει να απορροφάει φωτόνια και να δίνει φωτόρευμα, όταν η ενέργεια των φωτονίων γίνει ίση με το ενεργειακό διάκενο. Συνεπώς, από το ξεκίνημα του ρεύματος στην καμπύλη  $I(\lambda)$  (μετά την αφαίρεση του  $I_{\text{dark}}$ ) καθορίζεται θεωρητικά η κρίσιμη συχνότητα πάνω από την οποία γίνεται η απορρόφηση και επομένως και το ενεργειακό διάκενο.

Φωτίζοντας υπό ανάστροφη πόλωση την διεπαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, με την λάμπα του γνωστού, πλέον, φάσματος  $E_e(\lambda)$  και σαρώνοντας τις διάφορες συχνότητες με την βοήθεια μονοχρωμάτορα, λαμβάνει κανείς το φωτόρευμα  $I(\lambda)$  (έχοντας αφαιρέσει το  $I_{\text{dark}}$ ). Επειδή, όμως, το φωτόρευμα αυτό επηρεάζεται και από της διακυμάνσεις της έντασης της λάμπας στις διάφορες συχνότητες, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για τον υπολογισμό του ενεργειακού διακένου. Αντί για το ρεύμα  $I(\lambda)$  πρέπει να χρησιμοποιηθεί το ρεύμα  $I_o(\lambda)$ , το οποίο είναι το ρεύμα που θα λαμβανόταν από την ίδια δίοδο εάν το φάσμα της λάμπας ήταν συνεχές, δηλαδή είχε σταθερή ένταση  $E_e^0$  (οποιαδήποτε ένταση, αλλά συνήθως προτιμάται η μέγιστη ένταση της λάμπας), ανεξάρτητα από τη συχνότητα.

Είναι φανερό ότι, επειδή ο συντελεστής  $\kappa(\lambda)$  αποτελεί χαρακτηριστικό της διόδου και μόνο, πρέπει να ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις :

$$I(\lambda) = \kappa(\lambda) \cdot E_e(\lambda) \quad (\text{II-10})$$

$$I_o(\lambda) = \kappa(\lambda) \cdot E_e(\lambda) \quad (\text{II-11})$$

Και συνεπώς τελικά :

$$I_o(\lambda) = \left( \frac{I(\lambda)}{E_e(\lambda)} \right) E_e^0 \quad (\text{II-12})$$

Η τελευταία σχέση μπορεί να γραφτεί και ως ακολούθως :

$$I_o(\lambda) = K(\lambda) \cdot I(\lambda) \quad (\text{II-13})$$

όπου  $K(\lambda) = E_e^0 / E_e(\lambda)$  συντελεστής χαρακτηριστικός για την λάμπα και το συγκεκριμένο στήσιμο αυτής.

Από όλα τα παραπάνω δεδομένα είναι επίσης δυνατός ο υπολογισμός της κβαντικής απόδοσης, δηλαδή του λόγου του ρυθμού ροής ανά  $\text{cm}^2$  των παραγόμενων από το φως ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα  $\Phi_{\text{el}}$ , προς τον ρυθμό πρόσπτωσης φωτονίων ανά  $\text{cm}^2$  επιφάνειας του ημιαγωγού  $\Phi_{\text{ph}}$  (με άλλα λόγια η κβαντική απόδοση εκφράζει το

ποσοστό των φωτονίων που δίνουν ρεύμα). Ο ρυθμός  $\Phi_{ph}$  αφορά την επιφάνεια  $x = 0$  και μάλιστα μόνο το ποσό των φωτονίων που δεν ανακλάται, δηλαδή  $\Phi_{ph} = (1 - R)\Phi_0$ . Ακολουθώντας, εξάγεται ο τύπος υπολογισμού της κβαντικής απόδοσης :

$$\eta = \frac{\Phi_{el}}{\Phi_{ph}} = \frac{(J(\lambda)/q_e)}{[E_e(\lambda)/(hc/\lambda)]} = \left(\frac{hc}{q_e}\right) \cdot \left(\frac{J(\lambda)}{E_e(\lambda) \cdot \lambda}\right) \quad (II-14)$$

όπου :

$$\begin{aligned} h &= 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J} \times \text{s} \\ c &= 2.99792 \times 10^{10} \text{ cm / s} \\ q_e &= 1.602177 \times 10^{-19} \text{ C} \\ &\lambda \text{ σε cm} \\ &J(\lambda) \text{ σε mA / cm}^2 \\ &E_e(\lambda) \text{ σε mW / cm}^2 \end{aligned}$$

Για να είναι το  $\lambda$  σε nm η παραπάνω σχέση πρέπει να πολλαπλασιαστεί με  $10^7$ , αφού  $1\text{cm} = 10^7 \text{ nm}$ . Τελικά εισάγοντας όλες τις αριθμητικές τιμές και κάνοντας την προηγούμενη αλλαγή :

$$\eta = \frac{1239.84 \cdot J(\lambda)}{E_e(\lambda) \cdot \lambda} \quad (II-15)$$

Είναι φανερό ότι  $J(\lambda) = I_0(\lambda)/S$ , όπου  $S$  είναι η φωτιζόμενη (από την δέσμη φωτός, που εξέρχεται από τον μονοχρωμάτορα) επιφάνεια του ημιαγωγού κατά την μέτρηση. Σημειώνεται ότι εάν αυτή εκτιμηθεί μικρότερη από την πραγματική της τιμή, η κβαντική απόδοση μπορεί να ξεπεράσει την μονάδα, γεγονός που παραβαίνει τον νόμο του Einstein (ότι δηλαδή ένα φωτόνιο διεγείρει μόνο ένα ηλεκτρόνιο). Η ακρίβεια των μετρούμενων κβαντικών αποδόσεων καθορίζεται, επομένως, από την ακρίβεια στην εκτίμηση της επιφάνειας  $S$ . Ακόμη, όμως, και στην περίπτωση όπου οι αριθμητικές τιμές δεν είναι σωστές, η μορφή της καμπύλης είναι πάντα η ίδια, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται ουσιαστικά η υπολογιζόμενη τιμή του ενεργειακού διακένου.

Η πυκνότητα ρεύματος υπό φωτισμό σε μια επαφή Schottky τύπου “Front-wall” με n-τύπου ημιαγωγό, δίνεται από την σχέση II-16 (βλ. Κεφ. I-3.4, σχέση I-56 “Gaertner – Butler”) [52]:

$$J = q\Phi_0(1 - R) \cdot \left[ 1 - \frac{\exp(-\alpha d_{sc})}{1 + \alpha L_p} \right] \quad (II-16)$$

όπου  $R$  ο συντελεστής ανάκλασης και  $\Phi_0$  ο ρυθμός πρόσπτωσης φωτονίων στην επιφάνεια ( $x = 0$ ) ανά  $\text{cm}^2$ . Σημειώνεται ότι και τα δύο μεγέθη είναι συναρτήσεις του

μήκους κύματος. Το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου της διεπαφής υπό πόλωση σε δυναμικό  $V$ , δίνεται από την ακόλουθη σχέση II-17 (βλ. Κεφ. I-2.7, σχέση I-24) [52]:

$$d_{sc} = \sqrt{\frac{2\varepsilon(V - V_{fb})}{qN_D}} = d_0(V - V_{fb})^{1/2} \quad (\text{II-17})$$

Θεωρώντας ότι ο συντελεστής απορρόφησης  $\alpha(\lambda)$  είναι πολύ μικρός,  $\mathbf{1} + \alpha\mathbf{L} \sim 1$ . Η τελευταία παραδοχή περιορίζει την ισχύ των εξαγόμενων σχέσεων που ακολουθούν σε μια περιοχή μηκών κύματος κοντά στην  $\lambda_{\max}$ . Επιπλέον, υπό την προϋπόθεση ότι ο συντελεστής απορρόφησης είναι πολύ μικρός, ώστε  $\alpha d_{sc} \sim 0$ , είναι δυνατόν ο εκθετικός όρος της σχέσης II-16 να προσεγγισθεί με μια σειρά *Taylor* 1<sup>ης</sup> τάξης ( $e^x = 1 + x$ ) ως εξής:

$$\exp(-\alpha \cdot d_{sc}) = 1 - \alpha \cdot d_{sc} \quad (\text{II-18})$$

Με τις δύο παραπάνω παραδοχές η σχέση II-16 γράφεται :

$$J = q(1 - R)\Phi_0\alpha \cdot d_{sc} \quad (\text{II-19})$$

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονισθεί ότι εάν στην τελευταία σχέση τεθεί  $d_{sc} = 0$ , προκύπτει ότι στο δυναμικό επίπεδης ζώνης μηδενίζεται το ρεύμα και συνεπώς η καμπύλη πόλωσης παίρνει την μορφή του Σχήματος II-37. Συνδυάζοντας την τελευταία σχέση με την II-17 και υψώνοντας στο τετράγωνο:

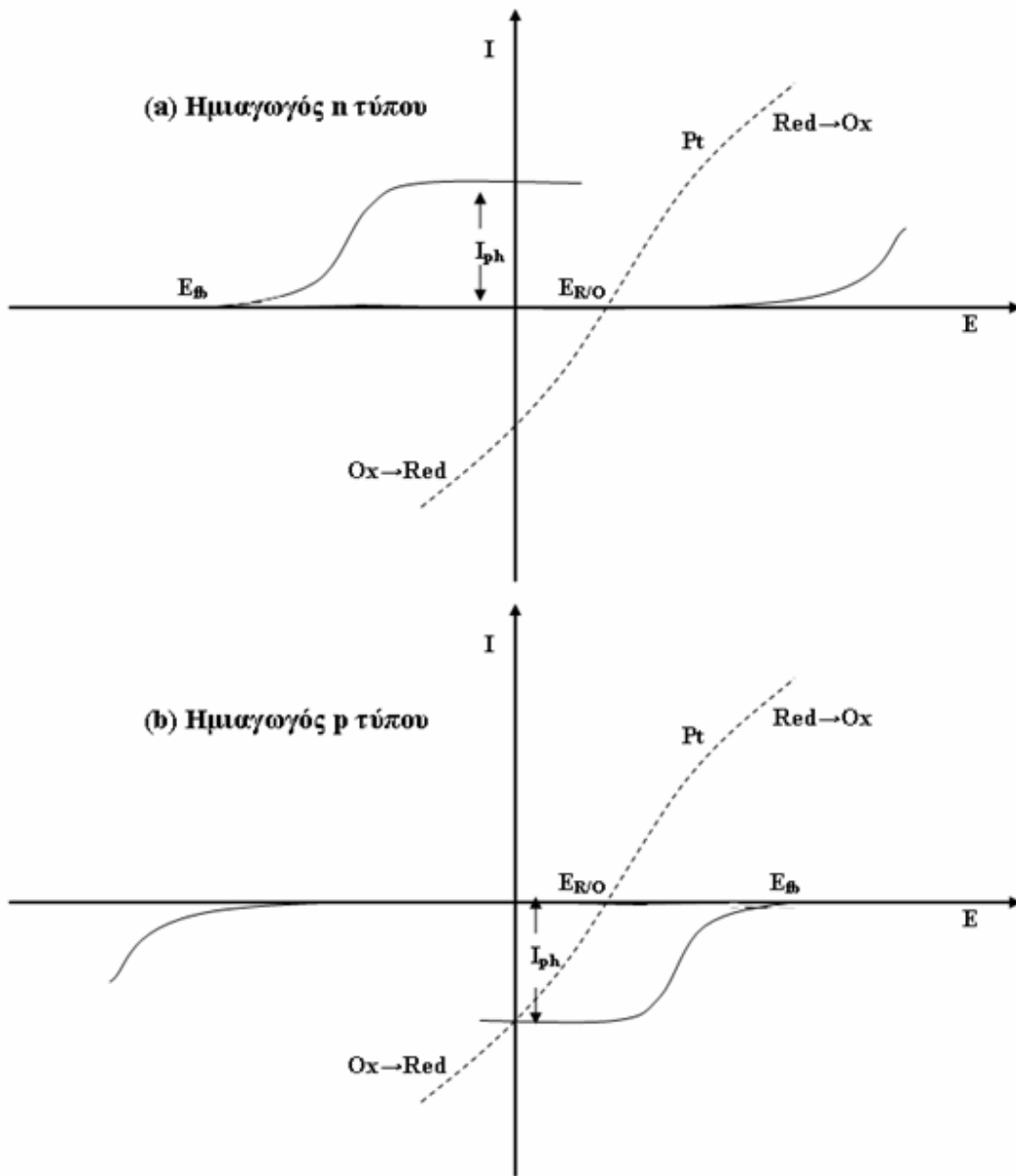
$$J^2 = (q(1 - R)\Phi_0\alpha d_0)^2 (V - V_{fb}) \quad (\text{II-20})$$

Εξάλλου, το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης και επομένως και ο συντελεστής απορρόφησης, σχετίζονται με το ενεργειακό διάκενο μέσω των ακόλουθων σχέσεων [112]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\kappa(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \text{ για άμεσο διάκενο} \quad (\text{II-21})$$

$$\alpha(\lambda) = \kappa' \cdot (h\nu \pm E_p - E_g)^2, \text{ για έμμεσο διάκενο} \quad (\text{II-22})$$

Όπου για τις δύο εξισώσεις ισχύει  $h\nu > E_g$  και  $h\nu > E_g \pm E_p$ ,  $\kappa$  και  $\kappa'$  σταθερές και  $E_p$  η ενέργεια ενός φωνονίου που εκλύεται ('+') ή απορροφάται ('-') κατά την απορρόφηση του φωτονίου.



**Σχήμα II-37:** Απλοποιημένες καμπύλες πόλωσης με την παραδοχή μικρού συντελεστή απορρόφησης (το  $E_{fb}$  ταυτίζεται με το  $E_{OC}$ ). Στο παρόν Σχήμα το δυναμικό αποδίδεται με το σύμβολο  $E$ .

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, που εξετάζονται μόνο ημιαγωγοί αμέσου ενεργειακού διακένου, θα χρησιμοποιηθεί η σχέση II-21. Εισάγοντάς την στην II-20 προκύπτει :

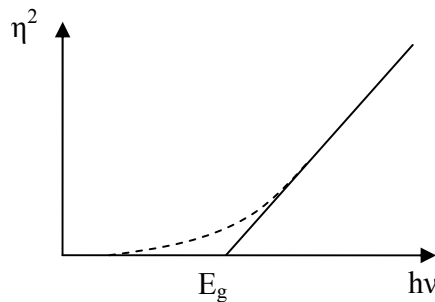


$$\left( \frac{h\nu \cdot J}{q(1-R)\Phi_0} \right)^2 = \kappa^2 d_0^2 \cdot (h\nu - E_g) \cdot (V - V_{fb}) \quad (II-23)$$

ή ισοδύναμα :

$$\eta^2 = (\text{σταθερά}) \cdot (h\nu - E_g) \quad (II-24)$$

Από την στιγμή που οι τιμές της κβαντικής απόδοσης ‘ $\eta$ ’ έχουν υπολογισθεί από τα πειραματικά αποτελέσματα, είναι πλέον απλό να προσδιορισθεί το ενεργειακό διάκενο από ένα διάγραμμα  $\eta^2 = f(h\nu)$ . Σύμφωνα με τα παραπάνω, για τιμές μικρής απορρόφησης, το διάγραμμα αυτό αναμένεται να έχει μια γραμμική περιοχή, όπως δηλώνει η σχέση II-24. Φέρνοντας την παρεμβλλόμενη στα πειραματικά σημεία ευθεία, υπολογίζεται το ενεργειακό διάκενο εύκολα από την αποτέμνουσα στον άξονα της φωτονικής ενέργειας  $h\nu$ . Στο ακόλουθο Σχήμα II-38 γίνεται μια σύγκριση της ιδανικής περίπτωσης άμεσου ενεργειακού διακένου (συνεχής γραμμή) και της πραγματικής αντίστοιχης περίπτωσης (διακεκομμένη).



**Σχήμα II-38:** Ιδανική (συνεχής γραμμή) και πραγματική (διακεκομμένη) καμπύλη  $\eta^2 = f(E)$ , λόγω “band tailing”.

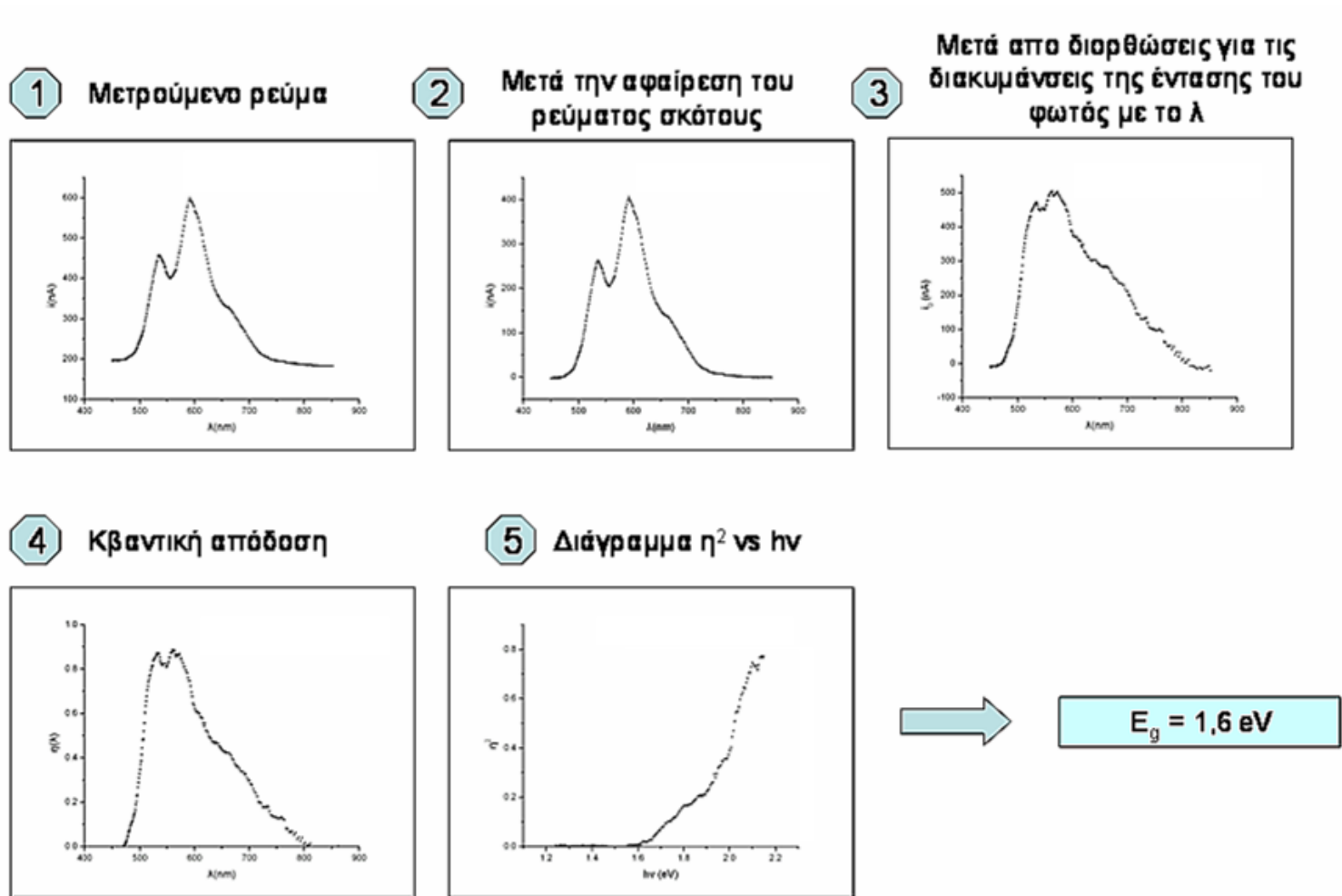
### 3.6 Εφαρμογή της μεθόδου – Σύνοψη σταδίων επεξεργασίας των μετρήσεων

Η συνολική διαδικασία του υπολογισμού του ενεργειακού διακένου από τις μετρήσεις φασμάτων δράσης, εφαρμόζοντας το μοντέλο της ιδανικής διόδου *Schottky* για ημιαγωγό αμέσου ενεργειακού διακένου και χαμηλού συντελεστή απορρόφησης, συνοψίζεται στο ακόλουθο Σχήμα II-39.

Τα στάδια που περιλαμβάνει μια μέτρηση φασματοσκοπίας φωτορεύματος για τον υπολογισμό του ενεργειακού διακένου είναι αναφορικά τα ακόλουθα:

1. Καταγραφή φωτορεύματος βραχυκύκλωσης, καθώς σαρώνεται με σταθερό ρυθμό (με τη βοήθεια μονοχρωμάτορα) το φάσμα του ορατού φωτός, ξεκινώντας από το υπέρυθρο (1000 nm).

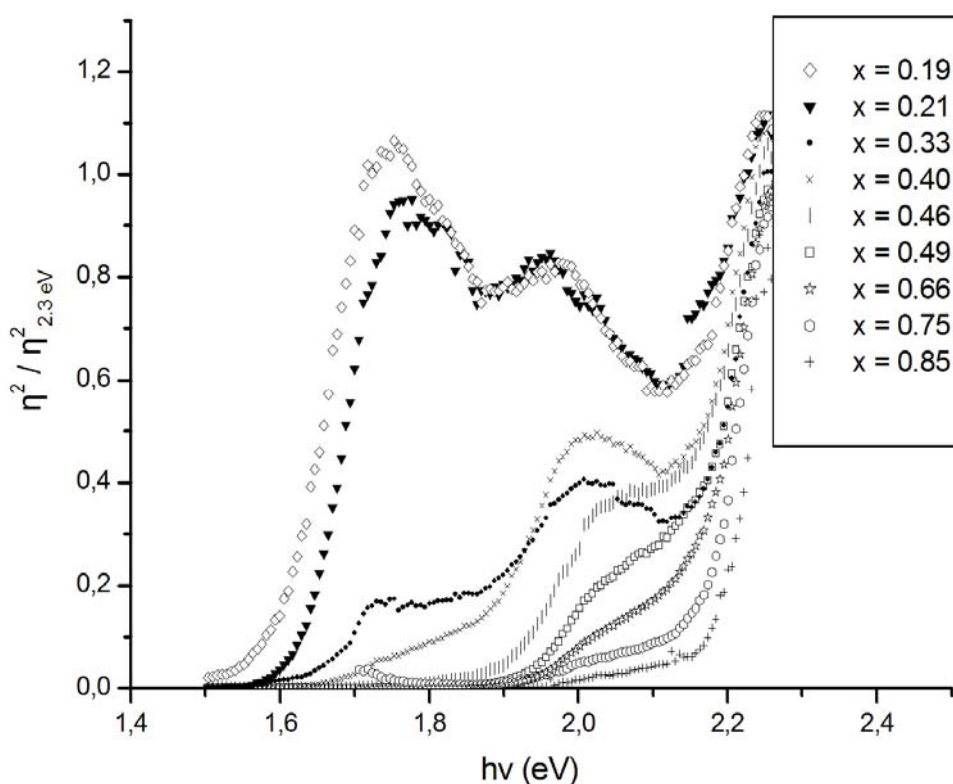
2. Διόρθωση του λαμβανόμενου φάσματος φωτορεύματος, με αφαίρεση του χρονομεταβλητού υποβάθρου του ρεύματος σκότους. Για να βρεθεί η μορφή αυτού (συνήθως είναι εκθετικά φθίνουσα συνάρτηση του χρόνου), γίνεται παλινδρόμηση στα πρώτα και τα τελευταία σημεία του φάσματος, που αντιστοιχούν σε περιοχές υπερύθρου και υπεριώδους, όπου δεν γίνεται απορρόφηση.
3. Δεύτερη διόρθωση του φάσματος φωτορεύματος, ως προς το φάσμα της χρησιμοποιούμενης πηγής φωτός. Επειδή η ένταση της δέσμης που εξέρχεται από τον μονοχρωμάτορα είναι διαφορετική για κάθε μήκος κύματος, η διόρθωση γίνεται υπολογίζοντας το φωτόρευμα όπως θα ήταν εάν το φάσμα της λάμπας ήταν τελείως ευθύγραμμο.
4. Μετατροπή του διορθωμένου φάσματος φωτορεύματος σε φάσμα κβαντικής απόδοσης, με βάση τη σχέση II-15.
5. Μετατροπή του φάσματος κβαντικής απόδοσης, σε φάσμα του τετραγώνου αυτής και υπολογισμός του ενεργειακού διακένου από την αποτέμνουσα της ευθείας που προκύπτει με γραμμική παλινδρόμηση στο όριο απορρόφησης.



**Σχήμα II-39:** Παράδειγμα μέτρησης ενεργειακού διακένου ( $Ni/CdSe_xTe_{(1-x)}/SPS$ ). Διορθώσεις και διαγράμματα που προκύπτουν από εφαρμογή του μοντέλου διόδου Schottky.

### 3.7 Δείγματα $Zn_xCd_{1-x}Se$ – Σχέση ενεργειακού διακένου – σύστασης $x$

Τα φάσματα δράσης που ελήφθησαν για τα ηλεκτροαποθέματα  $Zn_xCd_{(1-x)}Se$ , διαφόρων συστάσεων  $x$ , σε επαφή με οξειδοαναγωγικά διαλύματα SPS ή FFC, ήταν κατάλληλα για τον υπολογισμό του ενεργειακού διακένου. Ωστόσο, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π-40, λόγω της διαφορετικής φωτοαπορροφητικής ικανότητας από δείγμα σε δείγμα (είναι μικρότερη για μεγαλύτερα  $x$ ), για να μπορούν τα αντίστοιχα φάσματα δράσης να απεικονισθούν σε κοινό διάγραμμα, απαραίτητη ήταν η κανονικοποίηση του άξονα του τετραγώνου της κβαντικής απόδοσης, ως προς την τιμή της σε μία καθορισμένη τιμή φωτονικής ενέργειας. Για λόγους ευκολίας επελέγη η τιμή του  $\eta^2$  στα 2.3 eV.



**Σχήμα Π-40:** Φάσματα δράσης, δηλαδή διαγράμματα του τετραγώνου της κβαντικής απόδοσης  $\eta^2$  ως προς την ενέργεια των φωτονίων  $h\nu$ , για τριμερή ηλεκτροαποθέματα  $Zn_xCd_{1-x}Se$  με διάφορες συστάσεις  $x$ . Κανονικοποιημένες τιμές της  $\eta^2$  ως προς την τιμή για  $h\nu = 2.3 \text{ eV}$ . Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε ειδικό PEC δύο ηλεκτροδίων (Pt CE), σε συνθήκες βραχυκύκλωσης, σε επαφή με ηλεκτρολύτη FFC,  $pH = 12$ .

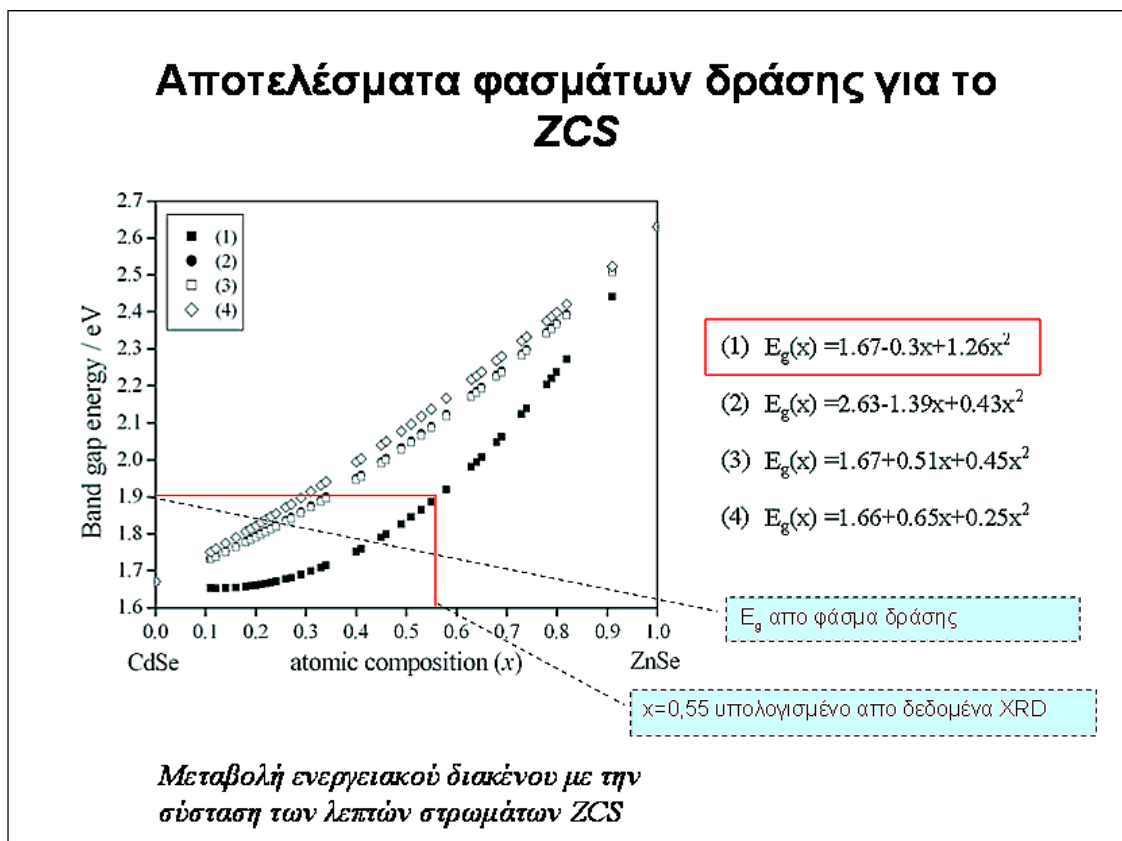
Η συσχέτιση μεταξύ των υπολογιζόμενων τιμών σύστασης  $x$  (Σχήμα Π-39) και του ενεργειακού διακένου  $E_g$  (Σχήμα Π-40) προέκυψε μη γραμμική, όπως φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος Π-41. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά δείχνει μία κάμψη προς χαμηλότερα ενεργειακά διάκενα, απ' ότι συμβαίνει στην γραμμική περίπτωση. Η

συμπεριφορά αυτή έχει καταγραφεί και από πολλούς ερευνητές, οι οποίες κατέληξαν σε κάποια ημιεμπειρικά μοντέλα. Τέσσερα από τα μοντέλα αυτά παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα II-41, μαζί με τις εξισώσεις που αντιστοιχούν σε αυτά. Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν μια συμφωνία με το ημιεμπειρικό μοντέλο που προτάθηκε από τους Gurta et al [113]. Το μοντέλο αυτό προκύπτει ουσιαστικά από τη γενικότερη θεωρητική συσχέτιση των ιδιοτήτων ενός κρυστάλλου με τη σύστασή του, όπως προβλέπει η «εικονική κρυσταλλική προσέγγιση» (*Virtual Crystal Approximation / VCA*) [114]. Η εξίσωση των Gurta et al προκύπτει από την ακόλουθη γενική εξίσωση κράματος δύο συστατικών της μορφής  $A_xB_{1-x}$ , θέτοντας στον συντελεστή κύρτωσης  $b$  την τιμή 1.26:

$$E_g(x) = E_B + (E_A - E_B - b)x + bx^2 \quad (II-25)$$

όπου  $E_A$  και  $E_B$ : End Member Energy Gap Values

Και  $b$ : Συντελεστής κύρτωσης (bowing factor)



**Σχήμα II-41:** Μεταβολή του ενεργειακού διακένου με την σύσταση των λεπτών στρωμάτων  $Zn_xCd_{(1-x)}Se$  (ZCS). Τα πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν με το ημιεμπειρικό μοντέλο (1) των Gurta et al [113].

## **II-4:**

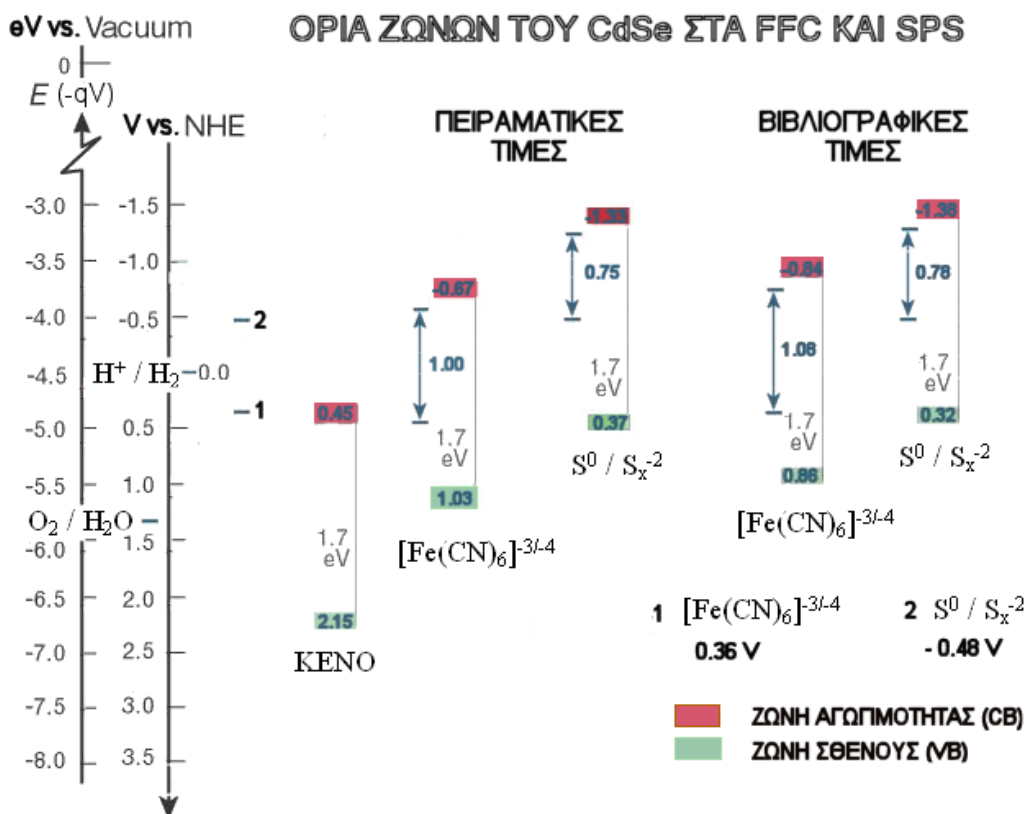
# **Σύγκριση PEC CdSe//SPS και CdSe//FFC – Επίδραση επικαλυπτικού, «παραθυρικού» επιστρώματος ZnSe**

4.1	Γενικά.....	221
4.2	Υπολογισμός συντελεστή ιδανικότητας.....	222
4.2.1	Πρότυπο μη ιδανικής διόδου – εξισώσεις.....	222
4.2.2	Πειραματικές μετρήσεις και αποτελέσματα.....	224
4.3	Προσθήκη «παραθυρικού» επιστρώματος ZnSe επί του CdSe.....	227
4.4	Σύγκριση ηλεκτροαποθεμάτων CdSe και CdSe/ZnSe (SEM - XRD)..	227
4.5	Υπολογισμός πάχους του επιστρώματος ZnSe με τη μέθοδο LIXD ( <i>Depth profile analysis</i> ).....	230
4.6	Σχετική θέση ορίων ζωνών των CdSe και ZnSe.....	232
4.7	Σταθεροποιητική δράση του ZnSe έναντι της φωτοδιάβρωσης του CdSe.....	234
4.8	Χρονοαμπερομετρία φωτορεύματος CdSe και CdSe/ZnSe.....	237
4.8.1	Γενικά.....	237
4.8.2	Διάλυμα πολυθειοανιόντων (SPS).....	238
4.8.3	Διάλυμα σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχων ιόντων (FFC).....	239
4.9	Επιφανειακή τροποποίηση μετά από πειράματα χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος.....	240
4.9.1	Γενικά.....	240
4.9.2	Διάλυμα πολυθειοανιόντων (SPS).....	241
4.9.3	Διάλυμα σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχων ιόντων (FFC).....	242
4.10	Φωτοδιάβρωση CdSe και CdSe/ZnSe στο διάλυμα FFC – Αναλυτική εξέταση.....	243

4.10.1	Ανάλυση SEM – EDAX απλών και διπλών επιστρωμάτων....	243
4.10.2	Παρουσία άμορφου Se στα διαβρωμένα δείγματα – Σφαιροειδείς σχηματισμοί.....	246
4.10.3	Επίδραση συνθηκών διεξαγωγής των πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος στη φωτοδιάβρωση και τη μορφή των καμπυλών $I - t$ .....	248
4.10.3.1	Επίδραση επιβαλλόμενου δυναμικού.....	248
4.10.3.2	Επίδραση χρήσης RDE ( <i>Rotating Disc Electrode</i> )....	249
4.10.3.3	Επίδραση του pH.....	251
4.10.3.4	Επίδραση σύστασης του διαλύματος FFC.....	253
4.10.3.5	Επίδραση διαβίβασης αδρανούς ατμόσφαιρας Ar...	254
4.10.3.6	Επίδραση του χρόνου – Περίθλαση ακτινών X φωτοδιαβρωμένων δειγμάτων.....	255
4.10.4	Σύγκριση των παραπροϊόντων διάβρωσης των CdSe και ZnSe με αυτά επί μεταλλικών ηλεκτροδίων Cd και Zn.....	259
4.10.5	Θεωρητική περιγραφή - Αντιδράσεις εντός του PEC CdSe//FFC.....	261

#### 4.1 Γενικά

Με ένα θεωρητικό μέγιστο κάμψης ζωνών 1.06 V σε ισορροπία με το CdSe και μια πολύ καλή επικάλυψη της ενεργειακής κατανομής της ανηγμένης μορφής με τη ζώνη σθένους, ο οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης των σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχων ιόντων (FFC) αποτελεί ένα κατάλληλο διάλυμα για τον σχηματισμό αποδοτικής δίοδου – ετεροεπαφής υγρής μορφής – με το CdSe, εντός αναγεννητικού φωτοηλεκτροχημικού κελίου (PEC). Το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης θεωρητικής κάμψης ζωνών, σε σχέση με τα 0.78V του διαλύματος πολθειοανιόντων (SPS), φαίνεται από τη σύγκριση των διαγραμμάτων ενεργειακών ζωνών του CdSe στα δύο διαλύματα (Σχήμα II-42 & Κεφ. II-1, Σχήμα II-2). Η μέγιστη κάμψη ζωνών αντιστοιχεί στην διαφορά μεταξύ της στάθμης  $Fermi E_F$  σε μονάδες δυναμικού και του δυναμικού  $V_{R/O}$  του διαλύματος.



**Σχήμα II-42:** Πειραματικές και βιβλιογραφικές τιμές ορίων ζωνών ηλεκτροδίων CdSe στα διαλύματα SPS και FFC. Οι μέγιστες κάμψεις ζωνών απεικονίζονται με μπλε βέλη.

Εκτός από την δυνατότητα μεγάλης κάμψης ζωνών στο FFC, γεγονός που οδηγεί στον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και οπών εντός της στοιβάδας φορτίου χώρου, τα κυανιούχα σύμπλοκα του σιδήρου καταναλώνουν γρήγορα



της επιφανειακές οπές του CdSe με ταχύτερες δράσεις ανταλλαγής ενός ηλεκτρονίου, υπερτερώντας κινητικά άλλων οξειδοαναγωγικών διαλυμάτων. Σημαντικό ρόλο σε αυτό παίζει και η πολύ καλή επικάλυψη μεταξύ της ζώνης σθένους του CdSe και της ενεργειακής κατανομής της ανηγμένης μορφής του διαλύματος. Ωστόσο, η σημασία των πλεονεκτημάτων του FFC, σε σχέση με διαλύματα, όπως το SPS ( $V_{R/O} = -0.48V$  vs. NHE), υποβαθμίζεται από τον έντονα οξειδωτικό χαρακτήρα του (αρκετά θετικό δυναμικό  $V_{R/O} = 0.36V$  vs. NHE) και την συνεπαγόμενη έντονη διάβρωση που προκαλεί στην επιφάνεια του CdSe. Η υποβοηθούμενη από το φως ανοδική διάβρωση (φωτοδιάβρωση) του CdSe, οδηγεί στον σχηματισμό διηλεκτρικού στρώματος στοιχειακού Se επί του ηλεκτροδίου, καθώς και σύμπλοκων ενώσεων της γενικής μορφής  $M_x[CdFe(CN)_6]^{-x}$ ,  $x = 1, 2$ . ( $M =$  αλκάλιο) [113], που προκαλούν σημαντική επιφανειακή τροποποίηση. Επίσης, ένα επιπρόσθετο μειονέκτημα, που ελαττώνει την ταχύτητα των επιθυμητών δράσεων οξείδωσης του Red στο FFC, αποτελεί το φαινόμενο της ιοντικής σύζευξης (*ion pairing*), καθώς έχει σαν αποτέλεσμα μικρότερους ρυθμούς μεταφοράς μάζας.

Όπως θα αναλυθεί στις επόμενες ενότητες, τα πειράματα σταθερότητας των μελετώμενων PEC έδειξαν ότι ο μηχανισμός (φωτο)διάβρωσης του διαλύματος πολυθειοανιόντων (SPS), λόγω της εύκολης χημικής διάλυσης του Se, οδηγεί σε πολύ ηπιότερη χρονική αλλοίωση της επιφάνειας του CdSe και της φωτοαπορροφητικής του ικανότητας, σε σχέση με το διάλυμα FFC. Επίσης, η προσθήκη δεύτερου ημιαγωγικού στρώματος ZnSe επί του CdSe παίζει σταθεροποιητικό ρόλο έναντι της (φωτο)διάβρωσης και στα δύο διαλύματα, όπως θα περιγραφεί στις επόμενες ενότητες.

## 4.2 Υπολογισμός συντελεστή ιδανικότητας

Αντικείμενο της ενότητας αυτής είναι η σύγκριση των ημιστοιχείων CdSe//SPS και CdSe//FFC στη βάση του θεωρητικού προτύπου της μη ιδανικής διόδου pn που χρησιμοποιούνται στα φωτοβολταϊκά στερεάς κατάστασης. Η απόκλιση των παρασκευασθέντων φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων από αυτό εκτιμήθηκε με βάση την υπολογιζόμενη τιμή του συντελεστή ιδανικότητας, όπως περιγράφεται ακολούθως.

### 4.2.1 Πρότυπο μη ιδανικής διόδου – εξισώσεις

Η διαφορά της μη ιδανικής διόδου από την ιδανική δίοδο pn έγκειται στο γεγονός ότι εντός της στοιβάδας φορτίου χώρου συμβαίνουν επανασυνδέσεις και δημιουργία ηλεκτρονίων και οπών ακόμη και όταν η δίοδος δεν φωτίζεται. Η περίπτωση αυτή ανταποκρίνεται καλύτερα στην πραγματικότητα απ' ότι η ιδανική δίοδος, αφού υπό ανάστροφη πόλωση οι συγκεντρώσεις ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών στην στοιβάδα φορτίου χώρου πέφτουν πολύ χαμηλότερα από αυτές της θερμικής ισορροπίας,

προκαλώντας δημιουργία φορέων. Στην ορθή πόλωση οι συγκεντρώσεις υπερβαίνουν αυτές της θερμικής ισορροπίας και γίνονται επανασυνδέσεις.

Είναι προφανές ότι στην έκφραση του ρεύματος της ιδανικής διόδου θα πρέπει να προστεθεί ένας όρος ρεύματος επανασύνδεσης ή δημιουργίας, με αποτέλεσμα τα συνολικά ρεύματα στην περίπτωση ορθής και ανάστροφης πόλωσης να δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις, αντίστοιχα (για δίοδο p<sup>+</sup>n) [49]:

$$I_F = q \cdot \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \cdot \frac{n_i^2}{N_D} \cdot \exp(qV/kT) + \frac{qWn_i}{2\tau_r} \cdot \exp(qV/2kT) \quad (\text{II-26})$$

$$I_R = q \cdot \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \cdot \frac{n_i^2}{N_D} + \frac{qn_iW}{\tau_g} \quad (\text{II-27})$$

Στην περίπτωση της ορθής πόλωσης είναι φανερό ότι το ρεύμα είναι ανάλογο της ακόλουθης ποσότητας :

$$I_F \sim \exp\left(\frac{qV}{\eta \cdot kT}\right) \quad (\text{II-28})$$

όπου ο παράγοντας ιδανικότητας (*ideality factor*)  $\eta = 1$  όταν υπερिशύει ο όρος του ρεύματος διάχυσης στις ουδέτερες ζώνες (ρεύμα ιδανικής διόδου),  $\eta = 2$  όταν υπερिशύει ο όρος του ρεύματος επανασύνδεσης στην στοιβάδα φορτίου χώρου και  $1 < \eta < 2$  στις ενδιάμεσες περιπτώσεις.

Συνεπώς η σχέση που δίνει το συνολικό ρεύμα που διαρρέει την δίοδο στην γενικότερη περίπτωση είναι η ακόλουθη :

$$I = I_L - I_s \cdot \left[ \exp\left(\frac{eV}{\eta \cdot kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{II-29})$$

Σημειώνεται ότι η τιμή του ρεύματος κορεσμού εξαρτάται από τον μηχανισμό μεταφοράς φορτίου που ακολουθείται.

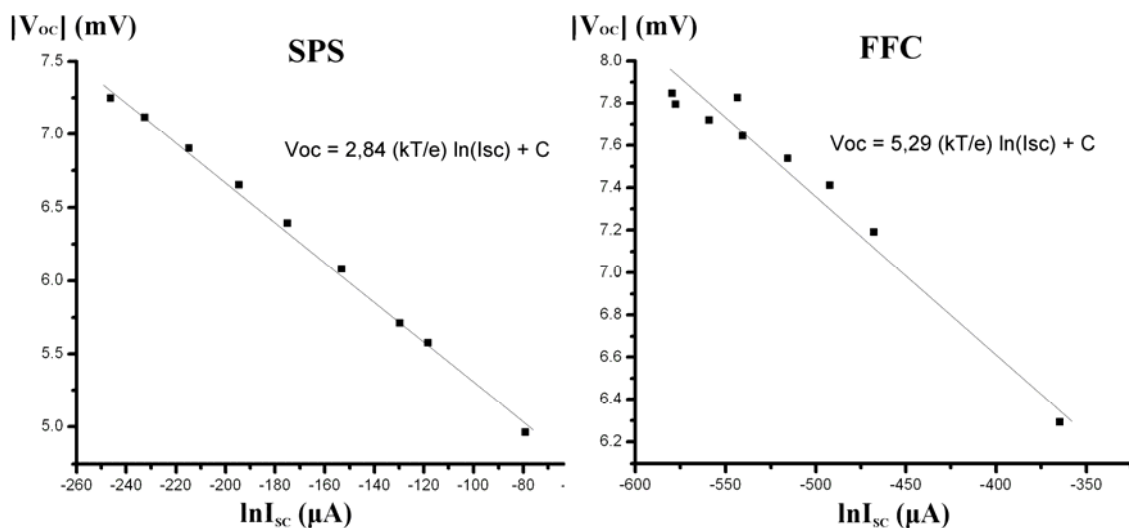
Από την γενική αυτή σχέση του ρεύματος, θέτοντας  $V = 0$ , προκύπτει ότι  $I_L = I_{sc}$ . Αντικαθιστώντας στην γενική εξίσωση το  $I_L$  με το  $I_{sc}$  και θέτοντας  $V = V_{oc}$  (προφανώς ισχύουν:  $I = 0$  και  $V_{oc} > 3(\eta kT / e) \Rightarrow [\exp(eV_{oc} / \eta kT) - 1] \sim \exp(eV_{oc} / \eta kT)$ ) προκύπτει η ακόλουθη γραμμική σχέση μεταξύ  $V_{oc}$  και  $I_{sc}$  :

$$V_{oc} \approx \frac{\eta \cdot kT}{e} \cdot \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_s}\right) \quad (\text{II-30})$$

Είναι φανερό ότι από την εξίσωση αυτή γνωρίζοντας τα  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  και  $I_s$ , όπως προκύπτουν από μια χαρακτηριστική  $I - V$  υπό φωτισμό, υπολογίζεται εύκολα ο συντελεστής ιδανικότητας της διόδου. Επειδή, τα μεγέθη « $\eta$ » και « $I_s$ » είναι χαρακτηριστικά της διόδου και ανεξάρτητα της έντασης του προσπίπτοντος φωτός, ο ακριβέστερος υπολογισμός του συντελεστή ιδανικότητας επιτυγχάνεται λαμβάνοντας περισσότερα ζεύγη ( $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ ), ένα για κάθε τιμή έντασης φωτός. Συνεπώς, καθότι ο συντελεστής ιδανικότητας είναι μια σταθερά, όπως και το ρεύμα κορεσμού  $I_s$ , ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα διαγράμματα  $V_{oc} - \ln I_{sc}$ , τα οποία είναι γραμμικά και από την κλίση τους υπολογίζεται ο « $\eta$ » ( $\eta = (\text{κλίση}) / V_t$ , όπου  $V_t = kT/e$ ).

#### 4.2.2 Πειραματικές μετρήσεις και αποτελέσματα

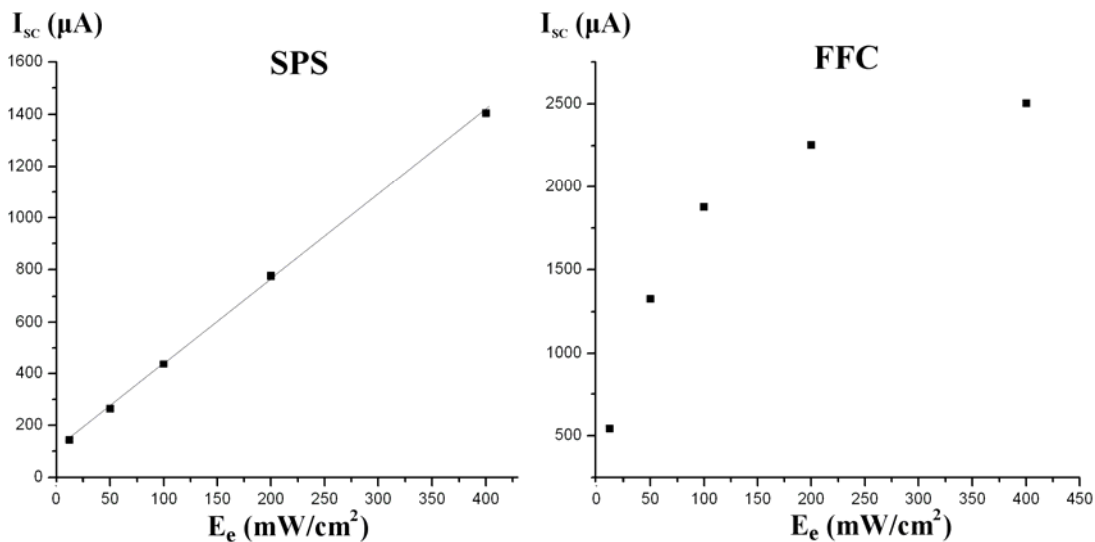
Οι πειραματικές μετρήσεις για τον υπολογισμό του συντελεστή ιδανικότητας δεν είναι παρά μετρήσεις φωτοβολταμμετρίας με διαδοχικούς κύκλους σάρωσης δυναμικού, κάθε ένας σε διαφορετική ένταση φωτός. Οι εντάσεις φωτισμού κυμάνθηκαν από 12.5 mW/cm<sup>2</sup> έως 400 mW/cm<sup>2</sup> και ρυθμίστηκαν με πηγή φωτός ελεγχόμενης έντασης. Όπως διαπιστώθηκε από πολλές μετρήσεις για κάθε σύστημα, στην περίπτωση του διαλύματος SPS οι συντελεστές κυμαίνονται μεταξύ 2.6 και 3.0, ενώ για το διάλυμα FFC μεταξύ 5.0 και 5.3. Παρόλο που οι τιμές αυτές απέχουν σημαντικά από την οριακή ανώτατη τιμή 2 της μη ιδανικής διόδου p-n και συνεπώς δεν είναι δυνατόν να ερμηνευθούν με βάση αυτό το θεωρητικό πρότυπο, παρατηρήθηκε ότι η σχέση μεταξύ  $V_{oc}$  και  $\ln(I_{sc})$  ήταν γραμμική, επιτρέποντας τον υπολογισμό συντελεστών ιδανικότητας. Οι υψηλές τιμές των συντελεστών αυτών δικαιολογούνται λόγω των αυξημένων ρυθμών επανασυνδέσεων ηλεκτρονίων και οπών στα περατωτικά όρια των κρυστάλλων.



**Σχήμα II-43:** Σχέση μεταξύ της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και του ρεύματος βραχυκύκλωσης για την εξαγωγή του συντελεστή ιδανικότητας στην διεπαφή CdSe//SPS (αριστερά) και CdSe//FFC (δεξιά).

Όπως είναι γνωστό, επειδή  $I_{SC} \sim I_L$  και η σχέση μεταξύ  $I_L$  και της έντασης του προσπίπτοντος φωτός  $\Phi_0(\lambda)$  είναι γραμμική ( $I_L \sim I_{dr} = e \Phi_0(\lambda)(1 - R(\lambda))\exp(-\alpha(\lambda)x)[1 - \exp(-\alpha(\lambda)w)]$ ), αναμένεται και η σχέση μεταξύ  $I_{SC}$  και  $\Phi_0(\lambda)$  να είναι επίσης γραμμική, με αποτέλεσμα, ο συντελεστής ιδανικότητας να υπολογίζεται και από την κλίση της ευθείας  $V_{OC} = f(\ln\Phi_0)$ . Επειδή, όμως, οι μετρήσεις της έντασης του φωτός  $\Phi_0$  έχουν πολύ μικρότερη ακρίβεια από τις μετρήσεις του ρεύματος βραχυκύκλωσης  $I_{SC}$  κρίθηκε προτιμότερο να γίνει η εξαγωγή του συντελεστή ιδανικότητας από την συσχέτιση του  $V_{OC}$  με το τελευταίο.

Συγκρίνοντας την συμπεριφορά του ρεύματος βραχυκύκλωσης καθώς μεταβάλλεται η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης φωτός, παρατηρήθηκε ότι μόνο με το διάλυμα των πολυθειοανιόντων είναι δυνατόν να παρατηρηθεί η θεωρητικά προβλεπόμενη γραμμική συμπεριφορά, ενώ με το διάλυμα των σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχων ιόντων παρατηρούνται φαινόμενα κορεσμού του ρεύματος. Η συμπεριφορά αυτή του ρεύματος βραχυκύκλωσης αποτυπώνεται και στον εξαρτώμενο από αυτό συντελεστή απόδοσης, ο οποίος ενώ στην περίπτωση του διαλύματος SPS παραμένει ουσιαστικά ανεξάρτητος της έντασης του φωτός, για το διάλυμα FFC αυξανόμενη της έντασης φθίνει εκθετικά. Τα παρατηρούμενα φαινόμενα αυτά κορεσμού οφείλονται στον χρονικό περιορισμό του ρεύματος από τη διαβρωτική, επιφανειακή τροποποίηση του ηλεκτροδίου, όπως θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα (Κεφ. II-4.8). Για την αύξηση του ρεύματος κορεσμού και την επέκταση της γραμμικής περιοχής, θα μπορούσε να αυξηθεί η ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας, ώστε να διευκολυνθεί η απομάκρυνση των παραπροϊόντων της (φωτο)διάβρωσης.



Σχήμα II-44: Μεταβολή του ρεύματος βραχυκύκλωσης με την ένταση της προσπίπτουσας δέσμης φωτός στην διεπαφή CdSe//SPS (αριστερά) και CdSe//FFC (δεξιά).

Σχετικά με το μοντέλο της μη ιδανικής διόδου και τα φαινόμενα κορεσμού του φωτορεύματος μπορούν να αναφερθούν, επίσης, τα ακόλουθα.

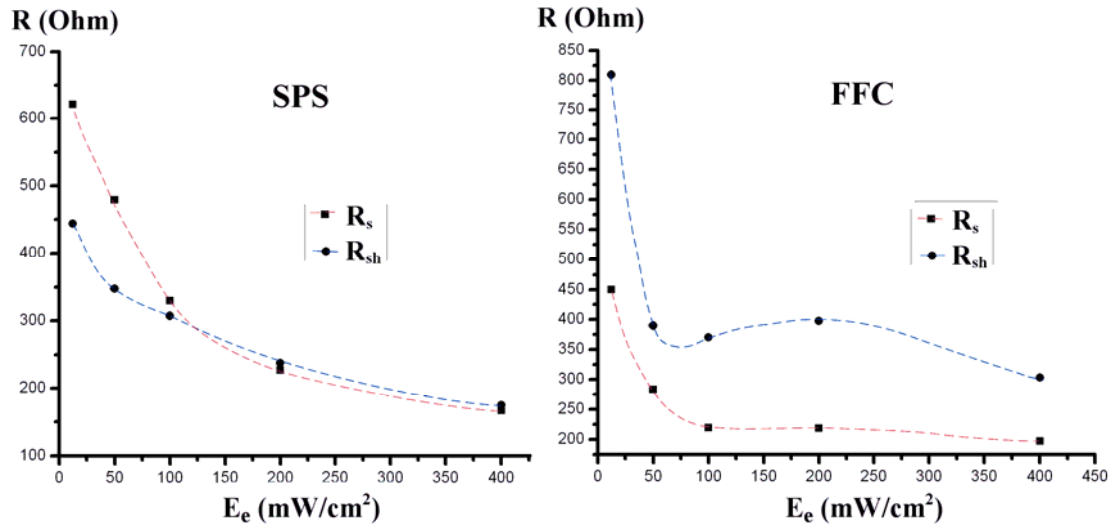
Σύμφωνα με τους W.P. Gomes και F. Cardon και άλλους ερευνητές, ένα ποσοστό των σταθμών εντός του ενεργειακού διακένου ενδέχεται να λειτουργούν ως «στάθμες - κέντρα ευαισθητοποίησης», ενώ άλλες στάθμες να λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών [75]. Και τα δύο είδη σταθμών συναντώνται εντός της στοιβάδας φορτίου χώρου των ναοκρυσταλλικών ημιαγωγών, με αποτέλεσμα να έχουν καθοριστική επίδραση στη λειτουργία της διόδου *Schottky*. Πιο συγκεκριμένα, οι στάθμες με ρόλο ευαισθητοποιητή ουσιαστικά παγιδεύουν επιλεκτικά μόνο τις οπές (μεγάλη διατομή παγίδευσης οπών) και όχι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, αποτρέποντας έτσι την επανασύνδεσή τους. Αυξάνοντας την ένταση του προσπίπτοντος φωτός, αρχικά υπερισχύει η δράση των κέντρων ευαισθητοποίησης, οδηγώντας σε υπερβολική ή εκθετική αύξηση του ρεύματος βραχυκύκλωσης  $I_{SC}$  με την ένταση του φωτός  $E_e$  (*superlinear photoconductivity*). Σε μεγαλύτερες εντάσεις φωτός, όμως, σταδιακά υπερισχύει η δράση των κέντρων επανασύνδεσης, καθώς έχουν καταληφθεί όλες οι θέσεις των κέντρων ευαισθητοποίησης με οπές, μεταβάλλοντας την μορφή της  $I_{SC} = f(E_e)$  σε καμπύλη κλίσης μικρότερης από τη γραμμική (*sublinear photoconductivity* [115]).

Η ποσοτική εκτίμηση της απόκλισης των μελετώμενων συστημάτων από το θεωρητικό πρότυπο της μη ιδανικής διόδου pn έγινε και με τον υπολογισμό της σειριακής  $R_s$  και της παράλληλης αντίστασης  $R_{sh}$ , οι οποίες αντιπροσωπεύουν, αντίστοιχα: α) Τις ενεργειακές απώλειες στις ωμικές αντιστάσεις του ημιαγωγού, του διαλύματος και της ωμικής επαφής ημιαγωγού/υποστρώματος και β) Τις ενεργειακές απώλειες για παράπλευρες φαρανταϊκές δράσεις, όπως η φωτοδιάβρωση του ημιαγωγού, αντίστοιχα. Στην ιδανική περίπτωση είναι  $R_{sh} = \infty$  και  $R_s = 0$ . Οι τιμές των δυο αυτών αντιστάσεων υπολογίστηκαν από τις κλίσεις των καμπυλών πόλωσης στα σημεία τομής με τους άξονες της τάσης και του ρεύματος, δηλαδή από τις ακόλουθες παραγώγους:

$$R_s = -\left(\frac{dV}{dI}\right)_{V=V_{oc}} \quad (II-31)$$

$$R_{sh} = -\left(\frac{dV}{dI}\right)_{I=I_{sc}} \quad (II-32)$$

Όπως παρατηρήθηκε, και οι δύο αυτές αντιστάσεις εξαρτώνται σημαντικά από την ένταση του φωτός και μάλιστα φθίνουν όσο αυτή γίνεται μεγαλύτερη, γεγονός που ισοδυναμεί με φυσιολογική αύξηση της αγωγιμότητας, καθώς αυξάνεται ο πληθυσμός των φορέων στον κύριο όγκο του ημιαγωγού ( $R_s$ ) και διευκόλυνση της φωτοδιάβρωσης ( $R_{sh}$ ).



**Σχήμα II-45:** Μεταβολή της σειριακής και της παράλληλης αντίστασης με την ένταση της προσπίπτουσας δέσμης φωτός στην διεπαφή CdSe//SPS (αριστερά) και στην διεπαφή CdSe//FFC (δεξιά).

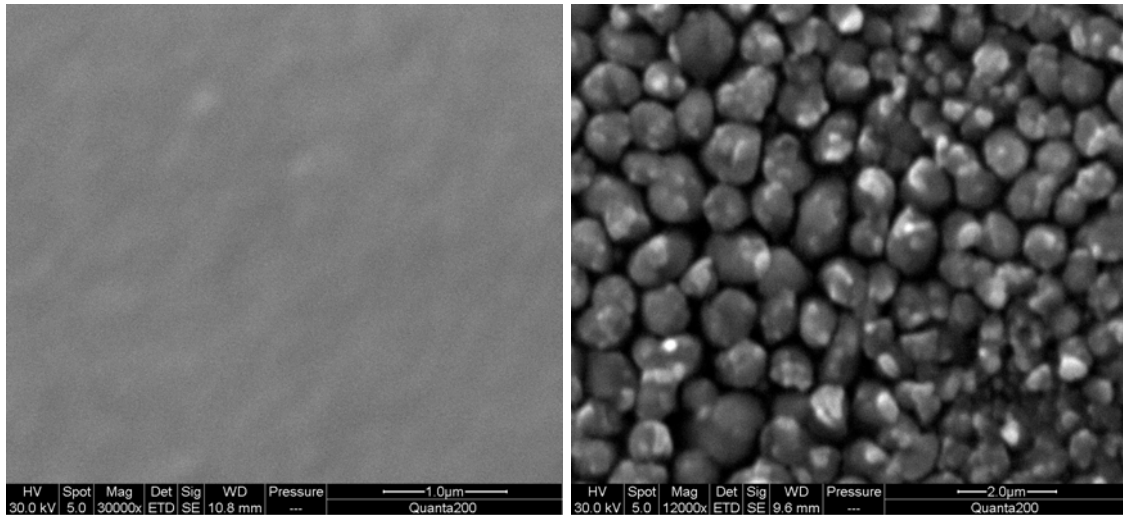
#### 4.3 Προσθήκη «παραθυρικού» επιστρώματος ZnSe επί του CdSe

Ο σεληνιούχος ψευδάργυρος ZnSe είναι μία ημιαγώγιμη ένωση ευρέος ενεργειακού διακένου 2.7 eV, που επιτρέπει τη διέλευση των φωτονίων του ορατού φωτός, η οποία μαζί με το τελουριούχο κάδμιο CdTe είναι οι μόνες ενώσεις της κατηγορίας II – VI που μπορούν να παρασκευασθούν τόσο ως n-τύπου, όσο και ως p-τύπου. Η ενσωμάτωση του ZnSe ως επιφανειακού, παραθυρικού στρώματος στις επαφές CdSe – ηλεκτρολύτη, αποτελεί ένα πιθανό δρόμο για τη σταθεροποίηση των συστημάτων αυτών έναντι της φωτοδιάβρωσης, καθώς το ευρύ ενεργειακό διάκενο αντιστοιχεί σε ισχυρότερο κρυσταλλικό χημικό δεσμό και αυξημένη αντοχή στη διάβρωση [58]. Ταυτόχρονα, η συγγενική φύση της ένωσης αυτής προς το CdSe (δομή σφαλερίτη) και η δυνατότητα ηλεκτραπόθεσης από όξινα υδατικά διαλύματα, οδήγησαν στην επιλογή της για την επικάλυψη των ηλεκτροαποθεμάτων CdSe.

#### 4.4 Σύγκριση ηλεκτροαποθεμάτων CdSe και CdSe/ZnSe (SEM - XRD)

Τα απλά και διπλά ηλεκτροαποθέματα CdSe και CdSe/ZnSe παρασκευάστηκαν επί μεταλλικών υποστρωμάτων Ni, στις πειραματικές συνθήκες που περιγράφονται στο Κεφ. II-2.2.1. Όπως φαίνεται από τα μικρογραφήματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM του Σχήματος II-46, επί του συμπαγούς, φωτοαπορροφητικού στρώματος CdSe ( $E_g = 1.7$  eV) αποτίθεται το μικρής συνεκτικότητας, κοκκόμορφο, παραθυρικό επίστρωμα ZnSe ( $E_g = 2.7$  eV). Η μορφολογία της επιφάνειας του ZnSe χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό

συσσωματωμάτων κρυσταλλιτών σε κόκκους μεγέθους περί το 1  $\mu\text{m}$ , μεταξύ των οποίων δημιουργούνται κενά. Ωστόσο, το στρώμα αυτό χαρακτηρίζεται από υψηλή ομοιογένεια και καλύπτει ολόκληρη την επιφάνεια του υποκείμενου CdSe, σε αντίθεση με τα ανομοιογενή ηλεκτροαποθέματα ZnSe επί μεταλλικού Ti [Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία Δ. Καρούσου (2004) σελ. 127].

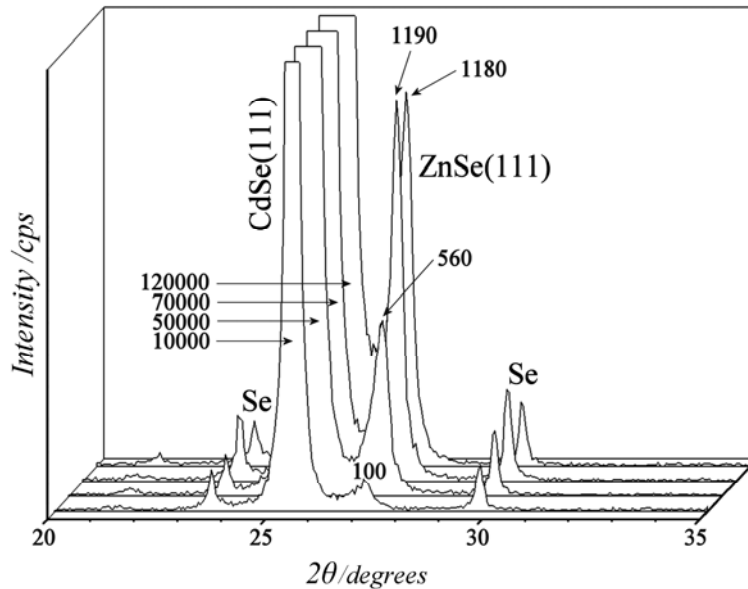


Σχήμα II-46: Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαποθεμάτων Ni/CdSe και Ni/CdSe/ZnSe.

Ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) των απλών και διπλών επιστρωμάτων, έδειξε ότι τα στρώματα αυτά έχουν προσανατολισμένη (111) κυβική κρυσταλλική δομή σφαλερίτη, με μεγέθη κρυστάλλων της τάξης των 100 nm (*Debye - Scherrer*). Επίσης, όπως φαίνεται στα διαγράμματα περίθλασης XRD του Σχήματος II-47, ηλεκτροαποθέματα ZnSe ίσου φορτίου απόθεσης (2C), επί στρωμάτων CdSe υψηλότερης κρυσταλλικότητας (υψηλότερη κορυφή CdSe (111)), έχουν την τάση να αναπτύσσουν υψηλότερες κορυφές του προσανατολισμού (111). Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η κρυσταλλική ανάπτυξη του επιστρώματος ZnSe ακολουθεί την προσανατολισμένη κρυσταλλική δομή του υποστρώματος CdSe, φαινόμενο που συνιστά κρυσταλλική επίταξη. Αποτελεί, ωστόσο, ιδιαίτερη μορφή επίταξης, καθώς το φαινόμενο αυτό στη διεθνή βιβλιογραφία χρησιμοποιείται συνήθως σε περιπτώσεις ανάπτυξης μονοκρυστάλλων και όχι ναοκρυσταλλικών υλικών ([95] / σελ.159). Σημειώνεται ότι το φαινόμενο της επίταξης παρατηρείται όταν η κρυσταλλική ασυμβατότητα (*misfit* ή *mismatch*), που δίνεται από την ακόλουθη σχέση, έχει μικρές τιμές:

$$\text{Mismatch (\%)} = \frac{\alpha_{\text{Substrate}} - \alpha_{\text{Epilayer}}}{\alpha_{\text{Epilayer}}} \cdot 100 = 6.3\%, \text{ για κυβικής δομής CdSe} \quad (\text{II-33})$$

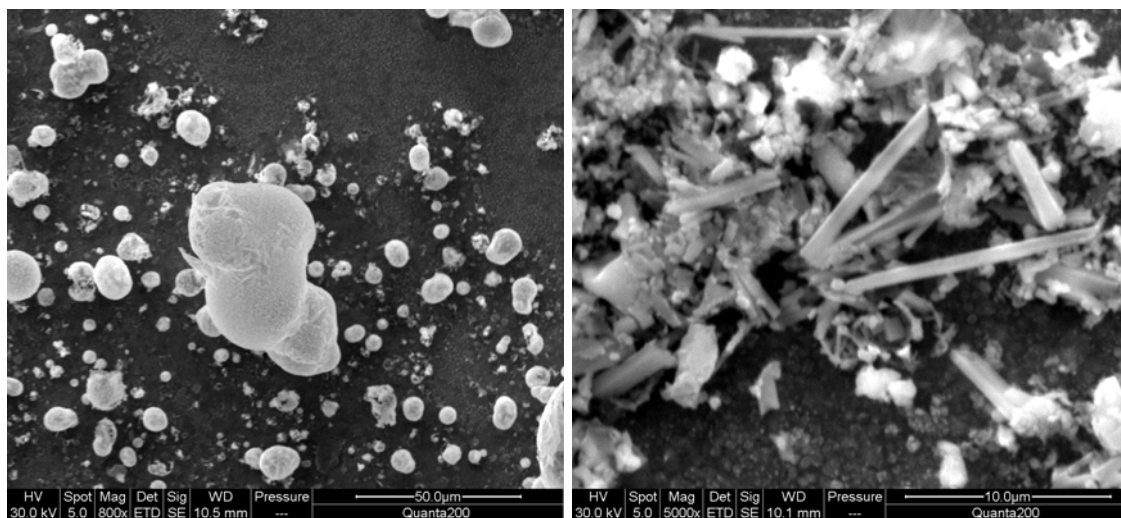
όπου με  $a$  παριστάνεται η πλεγματική παράμετρος του κυβικού πλέγματος (διαστάσεις στοιχειώδους κυψελίδας, όπως δίνονται από Handbook).



**Σχήμα II-47:** Διαγράμματα περίθλασης XRD ηλεκτροαποθεμάτων Ni/CdSe/ZnSe. Η ενίσχυση της κορυφής του CdSe προκαλεί αντίστοιχη ενίσχυση της κορυφής του ZnSe, γεγονός που φανερώνει φαινόμενα κρυσταλλικής επίταξης.

Τέλος, στα διαγράμματα περίθλασης των διπλών, κυρίως, επιστρωμάτων, παρατηρούνται έντονες κορυφές κρυσταλλικού, στοιχειακού σεληνίου, τριγωνικής κρυσταλλικής δομής (t-Se), ενδεικτικές της χαμηλής απόδοσης ηλεκτραπόθεσης ZnSe και της απόθεσης περίσσειας Se. Η περίσσεια Se στα διπλά στρώματα CdSe/ZnSe, ωστόσο, όπως δείχνουν τα μικρογραφήματα SEM του Σχήματος II-48, έχει δύο, κυρίως, μορφές: Την ραβδόμορφη, κρυσταλλική (κορυφές XRD) και την σφαιροειδή, άμορφη (άμορφο σελήνιο, που δεν δίνει κορυφές περίθλασης). Η μορφή του σφαιροειδούς σεληνίου, δηλαδή του επιφανειακού σεληνίου που έχει τη μορφή συσσωματωμάτων σε σχήμα μπάλας, οφείλεται στην τάση του σεληνίου να σχηματίζει ατομικές αλυσίδες  $Se_x$ , κατά αναλογία με το θείο, οι οποίες έχουν υδρόφοβη φύση. Οι ατομικές αυτές αλυσίδες σεληνίου συχνά αναφέρονται και ως κολλοειδές σελήνιο, λόγω των κολλοειδούς φύσης συσσωματωμάτων που δημιουργούν.





**Σχήμα Π-48:** Μικρογραφήματα SEM ηλεκτροαποθεμάτων Ni/CdSe/ZnSe – Οι δύο μορφές περίσσειας σεληνίου: Αριστερά: Κολλοειδές, άμορφο σελήνιο αλυσίδων  $Se_x$ , δεξιά: Κρυσταλλικό τριγωνικό ή μονοκλινές  $Se^0$ .

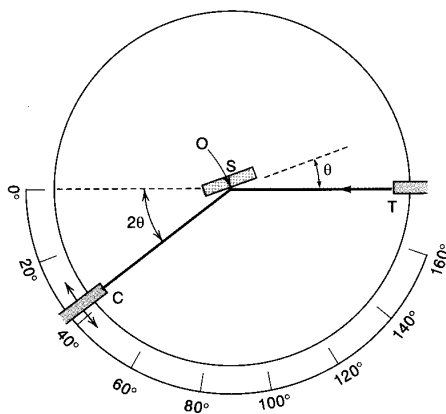
#### 4.5 Υπολογισμός πάχους του επιστρώματος ZnSe με τη μέθοδο LIXD (*Depth profile analysis*)

Για τον προσεγγιστικό υπολογισμό του πάχους του επιστρώματος ZnSe χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X υπό σταθερή, μικρή γωνία πρόσπτωσης  $\alpha$  (*Low Incidence angle XRD / LIXD* βλ. και Κεφ. Π-6.8). Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, η προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X διατηρείται σταθερή κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης, ενώ ο ανιχνευτής σαρώνει μια περιοχή γωνιών Bragg, η οποία περιλαμβάνει τις κύριες κορυφές περίθλασης του υποστρώματος ((111) CdSe) και του επιστρώματος ((111) ZnSe).

Εκτελώντας μια σειρά από μετρήσεις υπό διαφορετικές, μικρές γωνίες πρόσπτωσης, προκύπτει το ακόλουθο σύνθετο διάγραμμα περίθλασης (Σχήμα Π-50). Όπως φαίνεται καθαρά, υπάρχει μια γωνία πρόσπτωσης  $\alpha = 0.6^\circ$ , κάτω της οποίας εξαφανίζεται η κορυφή του υποστρώματος. Η γωνία αυτή αντιστοιχεί στο σημείο όπου πραγματοποιείται ολική ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης στη διεπιφάνεια CdSe/ZnSe και πλέον αυτή δεν εισέρχεται στο στρώμα CdSe. Από το μέτρο της γωνίας ολικής ανάκλασης μπορεί να υπολογισθεί με μια πρώτη προσέγγιση το πάχος του επιστρώματος ZnSe ίσο με 290 nm [116]. Η ίδια μέθοδος, μπορεί να εφαρμοσθεί ακριβέστερα, με σύγκριση πειραματικών δεδομένων και θεωρητικού μοντέλου, που προβλέπει την εξάρτηση του λόγου των κορυφών επιστρώματος/υποστρώματος από τη γωνία πρόσπτωσης (Σχήμα Π-51). Είναι φανερό ότι ο λόγος αυτός βαίνει μειούμενος καθώς αυξάνεται η γωνία  $\alpha$  και η δέσμη διέρχεται όλο και περισσότερο από το υπόστρωμα.

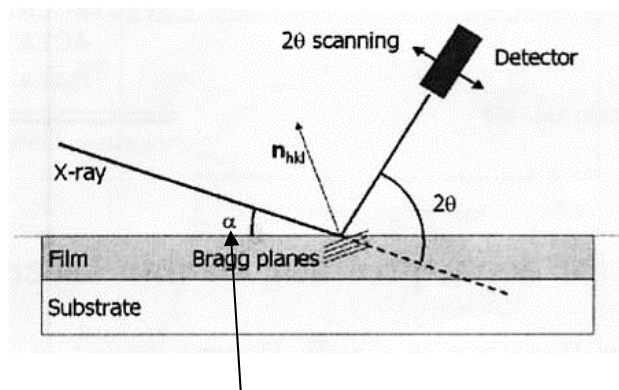
Η δυνατότητα ηλεκτραπόθεσης επιταξιακού στρώματος ZnSe επί του CdSe, σε συνδυασμό με την θεωρητικά προβλεπόμενη, με βάση την ισχύ των δεσμών, υψηλότερη ανθεκτικότητά του απέναντι στην διαβρωτική επίδραση των οπών (Κεφ. I-3.9, Σχήμα I-56), οδήγησαν στην περαιτέρω εξέταση της δυνατότητας λειτουργίας του ως προστατευτικό επίστρωμα.

XRD – Γεωμετρία Bragg



Γωνία πρόσπτωσης =  
γωνία ανάκλασης

XRD - LIXD



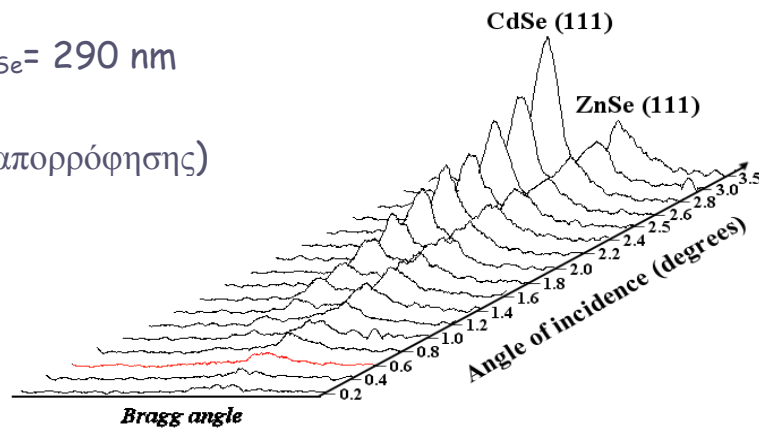
Σταθερή γωνία  
πρόσπτωσης  $\alpha < 2^\circ$

Σχήμα II-49: Μέθοδος περίθλασης ακτινών X. Γεωμετρία Bragg (XRD) και μικρής γωνίας πρόσπτωσης (LIXD).

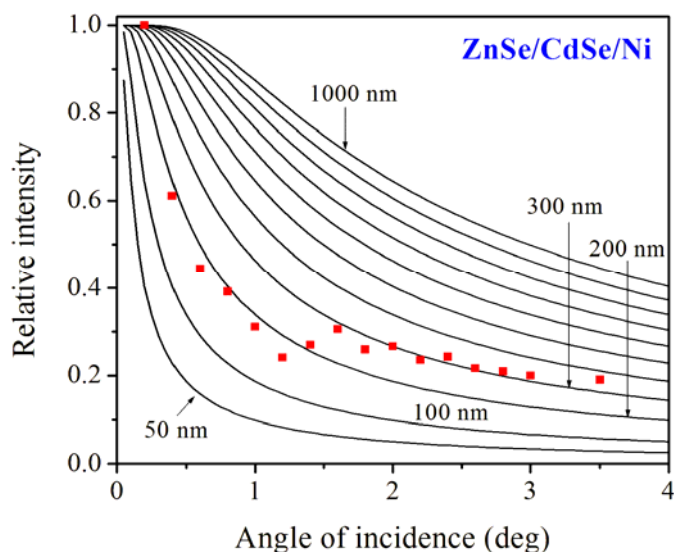
$$d_{\text{ZnSe}} = \sin \alpha / \mu_{\text{ZnSe}} = 290 \text{ nm}$$

$$\mu_{\text{ZnSe}} = 361 \text{ cm}^{-1}$$

( $\mu$ : συντελεστής απορρόφησης)



Σχήμα II-50: Διαγράμματα περίθλασης LIXD υπό διαφορετικές μικρές γωνίες πρόσπτωσης. Υπολογισμός πάχους του στρώματος ZnSe με βάση τη γωνία ολικής ανάκλασης στο CdSe.



Σχήμα II-51: Σχέση μεταξύ της κανονικοποιημένης έντασης των κορυφών ZnSe των διαγραμμάτων περίθλασης LIXD και της γωνίας πρόσπτωσης (βλ. Κεφάλαιο II-6.8). Υπολογισμός πάχους του στρώματος ZnSe με βάση τη σύγκριση πειραματικών σημείων και θεωρητικών καμπύλων.

#### 4.6 Σχετική θέση ορίων ζωνών των CdSe και ZnSe

Ο ακόλουθος Πίνακας II-20 αφορά βιβλιογραφικές τιμές του δυναμικού επίπεδης ζώνης και των ορίων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για το ZnSe ( $E_g = 2.7 \text{ eV}$ ,  $\zeta = E_{CB} - E_F = 0.17 \text{ eV}$  [117]).

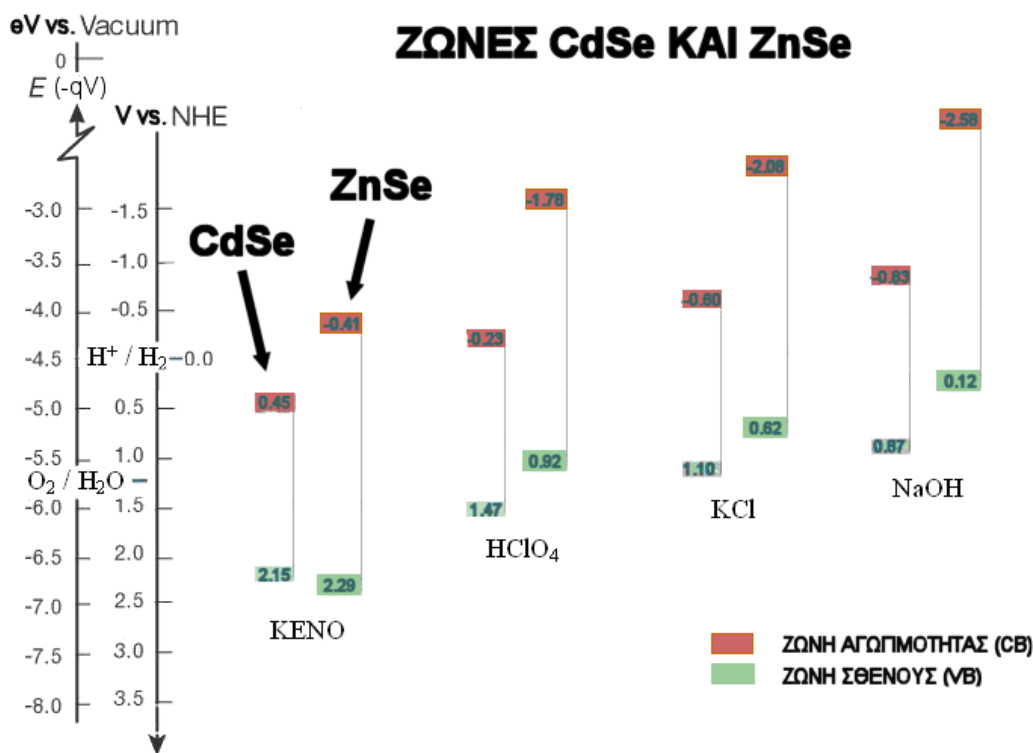
Πίνακας II-20: Όρια ζωνών και δυναμικό επίπεδης ζώνης ZnSe σε διάφορα περιβάλλοντα			
ΔΙΑΛΥΜΑ	$V_{FB}$ (V vs. SHE)	$V_{CB}$ (V vs. SHE)	$V_{VB}$ (V vs. SHE)
KENO	-0.24 <sup>b</sup>	-0.41 <sup>b</sup>	2.29 <sup>b</sup>
KCl (EIS)	-1.96 <sup>a</sup>	-2.08	0.62
KCl (onset)	-0.66 <sup>a</sup>	-0.83	1.87
KCl	-0.58 <sup>c</sup>	-0.75	1.95
HClO <sub>4</sub> (EIS)	-1.66 <sup>a</sup>	-1.78	0.92
HClO <sub>4</sub> (onset)	-0.46 <sup>a</sup>	-0.63	2.07
KOH (EIS)	-2.46 <sup>a</sup>	-2.58	0.12
KOH (onset)	-0.96 <sup>a</sup>	-1.13	1.57

[a] J. Gautron, Ph. Lemasson, F. Rabago, R. Triboulet, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1868.

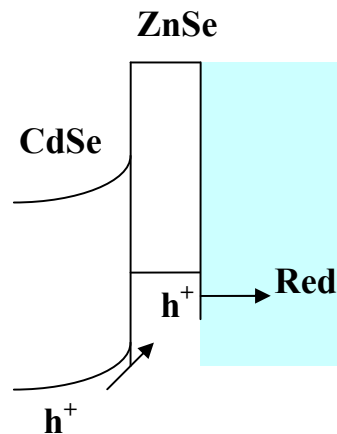
[b] R. K. Swank, Phys. Rev. 153 (1967) 844.

[c] Yu. V. Pleskov, Yu. Ya. Gurevich: “Semiconductor photoelectrochemistry”, Consultants Bureau, New York & London, 1986.

Σύμφωνα με το ενεργειακό διάγραμμα ζωνών του Σχήματος II-52, που προκύπτει από τις τιμές των Πινάκων II-7 του Κεφ. II-1.3 και II-22 του παρόντος Κεφ. II-4.6, το ZnSe δεν εμποδίζει την μεταφορά των φωτοεπαγόμενων οπών του CdSe να φθάσουν στο διάλυμα και να οξειδώσουν την ανηγμένη μορφή Red αυτού. Το γεγονός αυτό βασίζεται στην παρατήρηση ότι τα όρια ζωνών του CdSe βρίσκονται περίπου στις θέσεις που θα βρισκότουσαν και χωρίς το ZnSe, λόγω της μικρής συνεκτικότητας του τελευταίου και της δυνατότητας διείσδυσης του διαλύματος μέχρι το CdSe (τιμές Πίνακα II-7 του Κεφ. II-1.3), ενώ τα όρια ζωνών του ZnSe, ανεξαρτήτως διαλύματος, φαίνεται ότι βρίσκονται πάντα σε αρνητικότερα δυναμικά από αυτά του CdSe. Συνεπώς, οι δημιουργούμενες εντός του CdSe οπές μπορούν να μεταπηδούν προς τη ζώνη σθένους του ZnSe ανεμπόδιστα και μέσω αυτής να μεταφέρονται στο διάλυμα (Σχήμα II-53).



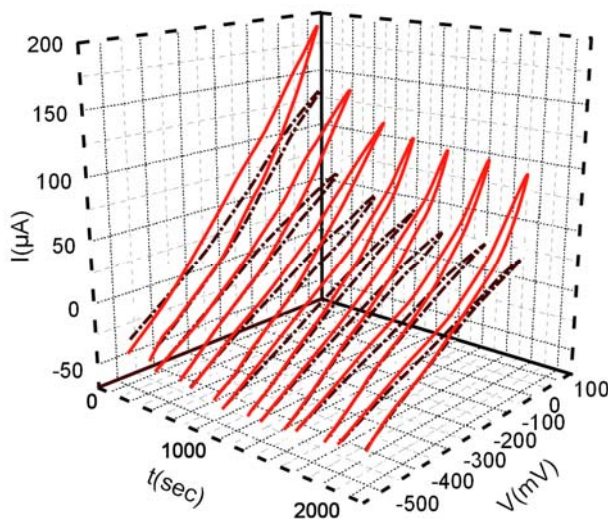
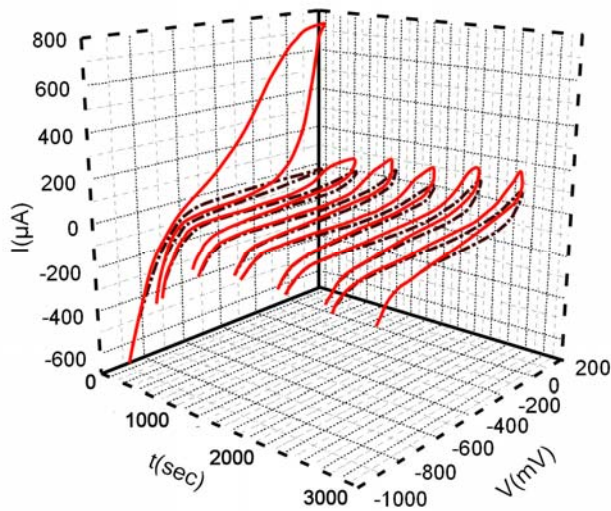
**Σχήμα II-52:** Σχετική θέση των ορίων ζωνών του CdSe και του ZnSe (βιβλιογραφικές τιμές Πινάκων II-7 του Κεφ. II-1.3 και II-22 του παρόντος Κεφ. II-4.6, αντίστοιχα). Η θέση των επιφανειακών ορίων των ζωνών σε όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα, επιτρέπει την ανεμπόδιστη μετακίνηση των οπών προς το διάλυμα, προς οξείδωση του Red.



**Σχήμα II-53:** Λόγω της μη συνεκτικής δομής του επιστρώματος ZnSe, πιστεύεται ότι το οξειδοαναγωγικό διάλυμα έρχεται σε επαφή και με το στρώμα CdSe διαμέσου των κόκκων του ZnSe. Έτσι αποκαθίσταται τοπικά ισορροπία της στάθμης Fermi του CdSe και του  $E_{R/O}$  του διαλύματος και τοπικά μεταξύ ZnSe και διαλύματος. Τα όρια ζωνών του CdSe αντιστοιχούν σε αυτά του μη επικαλυμμένου υλικού, σε επαφή με το εκάστοτε διάλυμα (τιμές Πίνακα II-7 του Κεφ. II-1.3).

#### 4.7 Σταθεροποιητική δράση του ZnSe έναντι της φωτοδιάβρωσης του CdSe

Τα ηλεκτρόδια CdSe//SPS και CdSe//FFC, όπως έδειξαν τα πειράματα διαδοχικών σάρωσεων κυκλικής φωτοβολταμμετρίας, υπόκεινται σε επιφανειακή τροποποίηση λόγω φωτοδιάβρωσης, με συνεπαγόμενη χρονική μείωση του φωτορεύματος. Η προσθήκη του επιταξιακού στρώματος ZnSe, ωστόσο, οδήγησε στην καταγραφή σταθεροποιημένων διαδοχικών κυκλικών βολταμμογραφήματων, αποδεικνύοντας τον προστατευτικό ρόλο του έναντι της φωτοδιάβρωσης. Στο ακόλουθο Σχήμα II-54 παρατίθενται συγκριτικά διαδοχικά κυκλικά βολταμμογραφήματα υπό φωτισμό  $100 \text{ mW/cm}^2$ , για (A) CdSe και (B) CdSe/ZnSe σε επαφή με το διάλυμα FFC, που αποτελεί πιο έντονα διαβρωτικό περιβάλλον σε σχέση με το SPS. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, η προσθήκη του στρώματος ZnSe, δεν εμποδίζει την απορρόφηση φωτονίων από το CdSe (λειτουργία «παραθυρικού» στρώματος), προς παραγωγή φωτορεύματος, ενώ ταυτόχρονα περιορίζει την χρονική επίδραση της φωτοδιάβρωσης, αφού το φωτόρευμα μειώνεται λιγότερο από σάρωση σε σάρωση δυναμικού, σε σχέση με το μη επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο CdSe. Ωστόσο, η προστασία που παρέχεται δεν φαίνεται να είναι πλήρης και το φαινόμενο χρήζει διερεύνησης σε πιο μακρόχρονη βάση, μέσα από πειράματα χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος (βλ. επόμενες ενότητες).



**Σχήμα Π-54:**

Διαδοχικά κυκλικά (φωτο)βολταμμογραφήματα διακοπτόμενης δέσμης φώτος επί του ιδίου δείγματος (κόκκινο: στο φώς, μαύρο: στο σκοτάδι).

Πάνω: Ni/CdSe//FFC

Κάτω: Ni/CdSe/ZnSe//FFC.

Ο σταθεροποιητικός ρόλος του επιστρώματος ZnSe έναντι της φωτοδιάβρωσης του CdSe είναι εμφανής.

Στον ακόλουθο Πίνακα Π-21 παρατίθενται τα βασικά μεγέθη  $I_{SC}$ ,  $V_{OC}$  και  $FF$  (συντελεστής πλήρωσης), όπως προέκυψαν από μετρήσεις φωτοβολταμμετρίας (βλ. Κεφ. I-3.5 για τον τρόπο ανάγνωσης των μεγεθών από τα βολταμμογραφήματα–καμπύλες πόλωσης), για όλους τους υπό εξέταση συνδυασμούς ηλεκτροδίων και διαλυμάτων, σε τρεις εντάσεις φωτισμού. Οι τιμές μετρήθηκαν από σύντομη καταγραφή μίας μοναδικής καμπύλης πόλωσης, πριν γίνει εκτεταμένη διάβρωση των δειγμάτων. Λόγω της επιπλέον σειριακής αντίστασης που προσθέτει το στρώμα ZnSe, τα  $I_{SC}$  και  $V_{OC}$  σε όλες τις περιπτώσεις παρουσιάζονται μειωμένα για τα διπλά επιστρώματα, σε σχέση με τα απλά. Το γεγονός ότι η μείωση με την προσθήκη ZnSe είναι πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση του διαλύματος FFC, σε σύγκριση με το SPS, πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι το ZnSe ουσιαστικά μετατρέπεται σε Se (βλ. επόμενη ενότητα), το οποίο διαλύεται με ταχύ ρυθμό μόνο στο SPS, ελευθερώνοντας την επιφάνεια του CdSe.

<i>Ηλ/δίο</i>	$I_L = 50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$			$I_L = 75 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$			$I_L = 100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$		
	$I_{sc}$ (mA)	$V_{oc}$ (mV)	FF	$I_{sc}$ (mA)	$V_{oc}$ (mV)	FF	$I_{sc}$ (mA)	$V_{oc}$ (mV)	FF
<b>CdSe//SPS</b>	0.47	246	0.30	0.72	272	0.30	0.98	294	0.28
<b>CdSe/ZnSe//SPS</b>	0.51	227	0.24	0.64	239	0.24	0.80	249	0.23
<b>CdSe//FFC</b>	1.33	468	0.27	1.65	492	0.28	1.88	515	0.29
<b>CdSe/ZnSe//FFC</b>	0.08	262	0.26	0.08	260	0.29	0.08	254	0.30

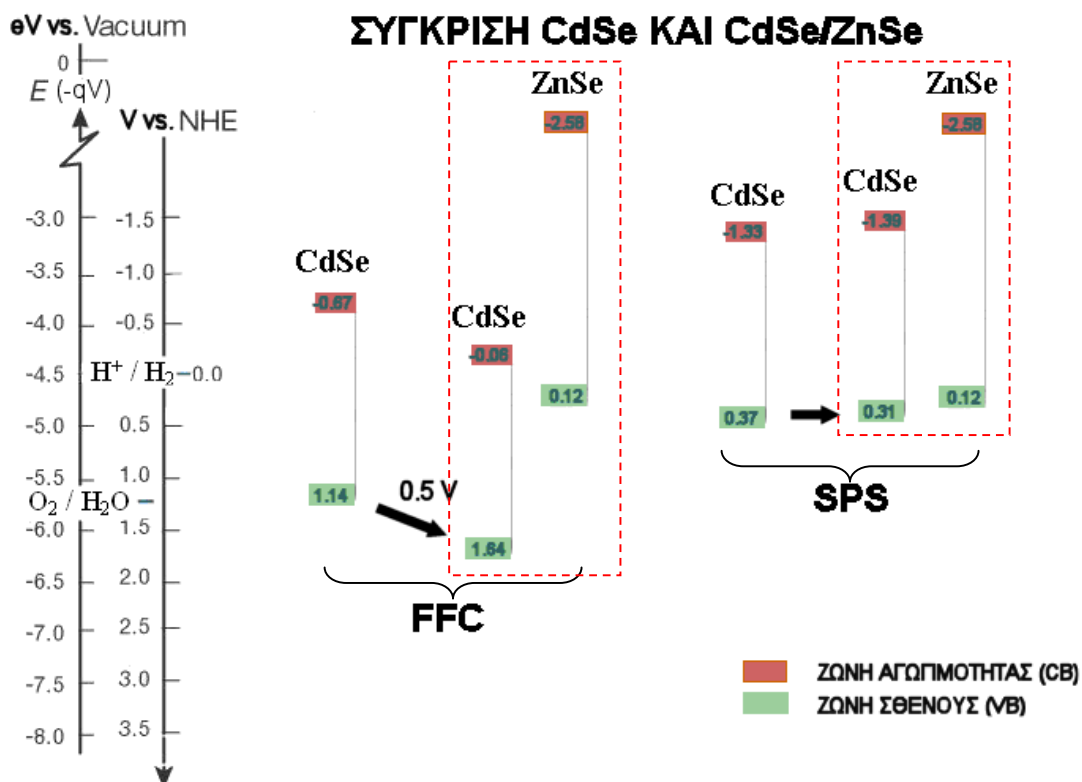
Επίσης, από συγκριτικό υπολογισμό του δυναμικού επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  σε δείγματα CdSe και CdSe/ZnSe (Πίνακας II-22), παρατηρεί κανείς ότι ενώ στην περίπτωση του διαλύματος SPS δεν παρατηρείται ουσιαστική αλλαγή, για το διάλυμα FFC καταγράφεται μετατόπιση του  $V_{FB}$  θετικότερα κατά 500 mV. Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς σχετίζεται με το γεγονός ότι στο SPS το στρώμα ZnSe πρακτικά διαλύεται και το  $V_{FB}$  αντιστοιχεί στο CdSe, ενώ στο FFC η μετατόπιση των 500 mV είναι η ίδια μετατόπιση που παρατήρησαν οι Frese et al για τις ζώνες του CdSe κατά τη φωτοδιάβρωση του (βλ. Σχήμα II-3, Κεφ. II-1.3). Συνεπώς, το επίστρωμα του ZnSe σε αυτή την περίπτωση πιθανώς υποβοηθάει τη θετική φόρτιση των επιφανειακών σταθμών του CdSe μέσω παγίδευσης οπών εκεί, ενώ το μετρούμενο  $V_{FB}$  και πάλι αντιστοιχεί στο CdSe. Το γεγονός ότι και για τα δύο διαλύματα μετράται η τιμή δυναμικού  $V_{FB}$  του CdSe και όχι του CdSe/ZnSe, βρίσκεται σε συμφωνία με την υπόθεση, που διατυπώθηκε στο Κεφ. II-4.6, ότι το μη συνεκτικό στρώμα του ZnSe επιτρέπει στο διάλυμα να έρθει σε επαφή με το CdSe.

<b>Ηλεκτρόδιο</b>	<b><math>V_{FB}</math> (V vs. NHE)</b>
<b>CdSe/SPS</b>	-0.73
<b>CdSe/ZnSe/SPS</b>	-0.79
<b>CdSe/FFC</b>	-0.44
<b>CdSe/ZnSe/FFC</b>	0.06

**Πίνακας II-22:** Δυναμικό επίπεδης ζώνης από μετρήσεις (φωτο)βολταμμετρίας για απλά και διπλά ηλεκτροαποθέματα σε επαφή με τα διαλύματα SPS και FFC.

Σημειώνεται, ότι η αναμενόμενη διαφορά στα  $V_{FB}$  μεταξύ CdSe και ZnSe, με βάση τα ενεργειακά διαγράμματα του Σχήματος II-52 (θεωρητικές–βιβλιογραφικές τιμές), θα έπρεπε να είναι περί το 1.5 V (εφόσον το ZnSe είναι n-τύπου ημιαγωγός, με  $E_F$  κοντά

στη ζώνη αγωγιμότητας), κάτι που δεν συμφωνεί με τις μετρηθείσες πειραματικές τιμές του Πίνακα II-22. Οι τιμές του Πίνακα II-22 απεικονίζονται στο ενεργειακό διάγραμμα ζωνών του Σχήματος II-55, όπου φαίνεται ότι στο διάλυμα FFC η προσθήκη ZnSe ευνοεί τη μετατόπιση των ζωνών του CdSe θετικότερα, ενώ στο SPS δεν έχει καμία επίδραση.



**Σχήμα II-55:** Η προσθήκη του σαθρού επιστρώματος ZnSe (βλ. Κεφ. II-4.6) στο FFC υποβοηθάει τη θετική φόρτιση των επιφανειακών σταθμών του CdSe (μετατόπιση ορίων ζωνών 0.5V θετικά, όπως στο Σχήμα II-3 του Κεφ. II-1.3), ενώ δεν επηρεάζει τα όρια ζωνών του CdSe στο SPS.

## 4.8 Χρονοαμπερομετρία φωτορεύματος CdSe και CdSe/ZnSe

### 4.8.1 Γενικά

Οι καμπύλες χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος, δηλαδή τα διαγράμματα μεταβολής του φωτορεύματος με το χρόνο, υπό σταθερό επιβαλλόμενο δυναμικό, αποτελούν ένδειξη της σταθερότητας ή της αστάθειας του PEC. Η συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος, που θα αναλυθεί σε αυτή την ενότητα, αφορά την μελέτη της φωτοδιάβρωσης απλών και διπλών ηλεκτροαποθεμάτων CdSe και CdSe/ZnSe (CdSe: ενεργό, φωτοαπορροφητικό στρώμα, ZnSe: παραθυρικό στρώμα - window layer)

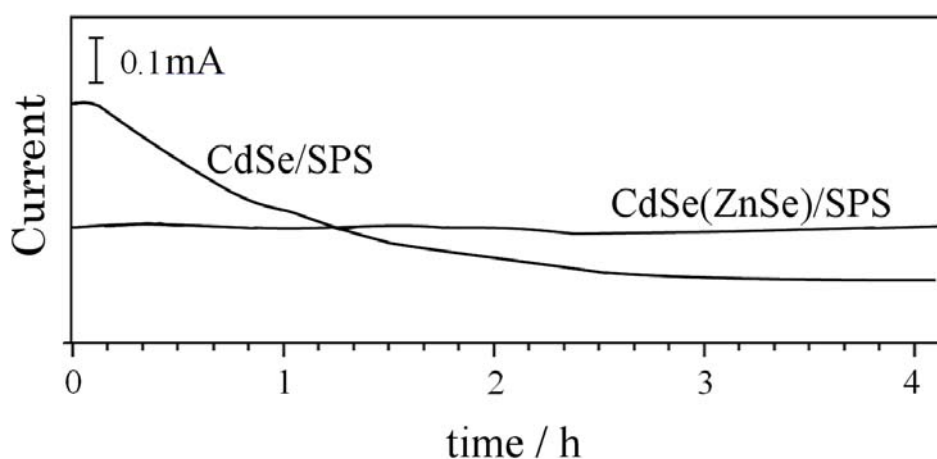


επί μεταλλικών υποστρωμάτων Ni, καθώς έρχονται σε επαφή με διάλυμα πολυθειοανιόντων (SPS), σύστασης 1M S, 1M K<sub>2</sub>S, 1M NaOH και αλκαλικό (pH = 12) ή ουδέτερο (pH = 7) οξειδοαναγωγικό διάλυμα σιδηρο-σιδηρί-κυανιούχων ιόντων (FFC), σύστασης 0.01M K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, 0.01M K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> εντός PEC.

#### 4.8.2 Διάλυμα πολυθειοανιόντων (SPS)

Σε αντίθεση με τις καμπύλες χροοαμπερομετρίας των δειγμάτων CdSe και CdSe/ZnSe σε επαφή με διάλυμα FFC, οι αντίστοιχες καμπύλες για διάλυμα SPS δεν παρουσίασαν απότομη μείωση του φωτορεύματος τα πρώτα λεπτά, ούτε μέγιστο, αλλά μια ομαλή καμπύλη φθίνοντος φωτορεύματος (Σχήμα II-56). Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στην ταχεία χημική διάλυση του, παραγόμενου από τη φωτοδιάβρωση, στοιχειακού Se, ώστε να μην σχηματίζει απότομα διηλεκτρικό στρώμα σημαντικού πάχους στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Όπως θα αναφερθεί και στην επόμενη ενότητα, το φωτόρευμα φθίνει αργά, καθώς στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου το CdSe ( $E_g = 1.7$  eV) σταδιακά μετατρέπεται σε CdS ( $E_g = 2.47$  eV).

Η προσθήκη του προστατευτικού, παραθυρικού στρώματος ZnSe, στη περίπτωση του διαλύματος πολυθειοανιόντων (SPS), σταθεροποίησε ουσιαστικά το καταγραφόμενο φωτόρευμα (βλ. διάγραμμα CdSe(ZnSe)//SPS, Σχήμα II-56). Η σταθεροποίηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι διαβρώνεται το ανώτερο στρώμα ZnSe, χωρίς να επηρεάζεται το φωτοαπορροφητικό CdSe, όπως έδειξε το σχετικό μικρογράφημα SEM του Σχήματος II-58. Επίσης, η παρεμβολή της σειριακής αντίστασης του επιστρώματος ZnSe οδηγεί σε χαμηλότερα αρχικά φωτορέυματα, με αποτέλεσμα και η φωτοδιάβρωση να περιορίζεται.



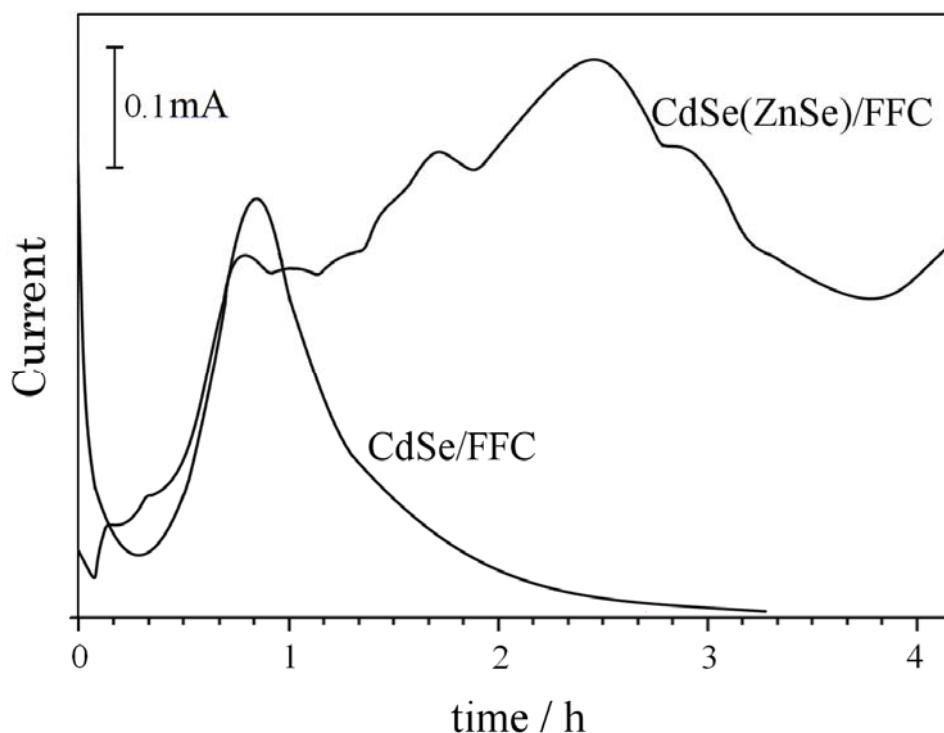
**Σχήμα II-56:** Καμπύλες χροοαμπερομετρίας φωτορεύματος (φωτόρευμα συναρτήσεως του χρόνου) στο σταθερό δυναμικό μέγιστης ισχύος, για απλά και διπλά επιστρώματα σε επαφή με το διάλυμα SPS. Η πολύ καλή σταθεροποίηση έναντι της φωτοδιάβρωσης στο σύστημα Ni/CdSe/ZnSe//SPS είναι εμφανής.

#### 4.8.3 Διάλυμα σιδηρο-σιδηρί-κυανιούχων ιόντων (FFC)

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα του Σχήματος II-57, τόσο τα απλά επιστρώματα CdSe, όσο και τα διπλά στρώματα CdSe/ZnSe είναι εξαιρετικά ασταθή σε επαφή με το διάλυμα των σιδηροκυανιούχων ιόντων (FFC, pH=7). Ο τρόπος μεταβολής του φωτορεύματος με το χρόνο, στη συνήθη περίπτωση, είναι ανεξέλεγκτος, όπως στο διάγραμμα CdSe(ZnSe)/FFC του Σχήματος II-57. Οι τυχαίες αλλαγές στο φωτόρευμα και ο σχηματισμός περισσότερων κορυφών, όπως φανερώνουν τα μικρογραφήματα SEM μετά την εκτέλεση των πειραμάτων, οφείλονται στη δημιουργία ρωγμών και την ολική διάρρηξη των ημιαγωγικών στρωμάτων (Κεφ. II-4.9.3, Σχήμα II-59). Στα σημεία ρήξης πραγματοποιείται οξειδωση των σιδηροκυανιούχων ιόντων προς σιδηρικούανιούχα στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος, με αυξημένο ρυθμό, με αποτέλεσμα να επέρχεται τοπικός κορεσμός και τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα (με κάλιο) να αποτίθενται εκεί, μειώνοντας και πάλι το ρεύμα.

Ωστόσο, όπως θα περιγραφεί σε επόμενες ενότητες, ρυθμίζοντας κατάλληλα τις συνθήκες του πειράματος χρονοαμπερομετρίας (αλκαλικό διάλυμα, διαβίβαση Ag, περιστροφή ηλεκτροδίου), είναι δυνατόν τα απλά και διπλά στρώματα να οδηγηθούν σε πιο ήπια φωτοδιάβρωση, χωρίς να σχηματισθούν ρωγμές και σημεία ολικής αποκόλλησης. Οι καμπύλες φωτορεύματος – χρόνου, που προκύπτουν έτσι, έχουν μορφή όπως το διάγραμμα CdSe/FFC του Σχήματος II-57 και είναι χαρακτηριστικές για τη δημιουργία ομοιογενούς, πορώδους δομής, ακριβώς όπως στην περίπτωση της ποτενσιοστατικής ανοδίσωσης, που θα περιγραφεί σε επόμενο κεφάλαιο (Κεφ. II-5.3.1, Σχήμα II-81). Πράγματι, όπως φαίνεται στο Σχήμα II-62 του Κεφ. II-4.10.1, τα μικρογραφήματα SEM φανέρωσαν το σχηματισμό οργανωμένης, πορώδους δομής στα ήπια διαβρωμένα, απλά επιστρώματα CdSe. Η ένταση του ρεύματος φωτοδιάβρωσης αρχικά μειώνεται σημαντικά, λόγω επικάλυψης του CdSe με Se και ακολούθως αυξάνεται μέχρι μεγίστου, καθώς σχηματίζονται πόροι και αυξάνεται η πραγματική επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Σύμφωνα με την θεώρηση των Frese et al [30, 91], το στρώμα Se επιτρέπει την ανεμπόδιστη διέλευση των οπών του CdSe προς το διάλυμα, μέσω της ζώνης σθένους του Se ή κάποιας στάθμης του, απορροφώντας, όμως, σημαντικό μέρος των φωτονίων ( $E_g = 1.9$  eV) προς δημιουργία βραχύβιων εξιτονίων. Το αποτέλεσμα είναι η αρχική μείωση του φωτορεύματος, λόγω αυτών των επανασυνδέσεων των ηλεκτρονίων και οπών στο Se. Η ηλεκτροχημική διάλυση του Se προς  $SeO_3^{2-}$ , όπως θα αναφερθεί σε επόμενη ενότητα (Κεφ. II-4.10.5), σε συνδυασμό με την φωτοδιάβρωση του CdSe προς σχηματισμό Se, είναι πιθανώς οι υπεύθυνες δράσεις για το σχηματισμό της πορώδους δομής και την δημιουργία μεγίστου φωτορεύματος, μετά την αρχική μείωσή του. Τα διπλά επιστρώματα CdSe/ZnSe πιθανώς έχουν αντίστοιχη πορώδη δομή, όσον αφορά το CdSe, αλλά αυτό δεν ήταν δυνατόν να φανεί καθαρά, λόγω του υπερκείμενου διαβρωμένου στρώματος ZnSe, όπως θα περιγραφεί σε επόμενη ενότητα.



**Σχήμα II-57:** Καμπύλες χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος (φωτόρευμα συναρτήσεως του χρόνου) στο σταθερό δυναμικό μέγιστης ισχύος, για απλά και διπλά επιστρώματα σε επαφή με το διάλυμα SPS. Η κακή σταθεροποίηση έναντι της φωτοδιάβρωσης και στα δύο συστήματα είναι εμφανής. Η μορφή των διαγραμμάτων προδίδει διάρρηξη των ημιαγώγιμων στρωμάτων και δημιουργία οργανωμένης πορώδους δομής (βλ. Κεφ. II-5.3.1, Σχήμα II-81).

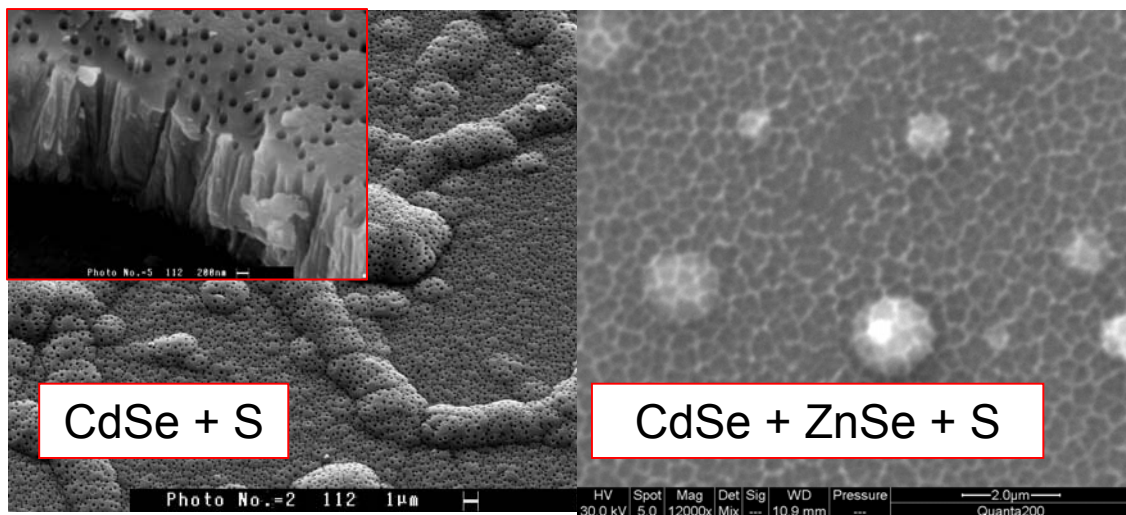
#### 4.9 Επιφανειακή τροποποίηση μετά από πειράματα χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος

##### 4.9.1 Γενικά

Μετά από την εκτέλεση των πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθούν οι επιφάνειες των φωτοηλεκτροδίων με μεθόδους χαρακτηρισμού στερεάς κατάστασης, όπως η μικροσκοπία SEM, η ακτινανάλυση EDAX και η περιθλασιμετρία XRD, με στόχο την εξέταση του αιτίου που προκαλεί τη χρονική μεταβολή του φωτορεύματος. Διαπιστώθηκε σημαντική επιφανειακή τροποποίηση, τόσο σε επίπεδο μορφολογίας, όσο και σύστασης. Το φαινόμενο ήταν πιο έντονο στο περιβάλλον του διαλύματος FFC (σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχων ιόντων), γεγονός που επέβαλλε την εκτενέστερη ανάλυση σε αυτή τη περίπτωση.

#### 4.9.2 Διάλυμα πολυθειοανιόντων (SPS)

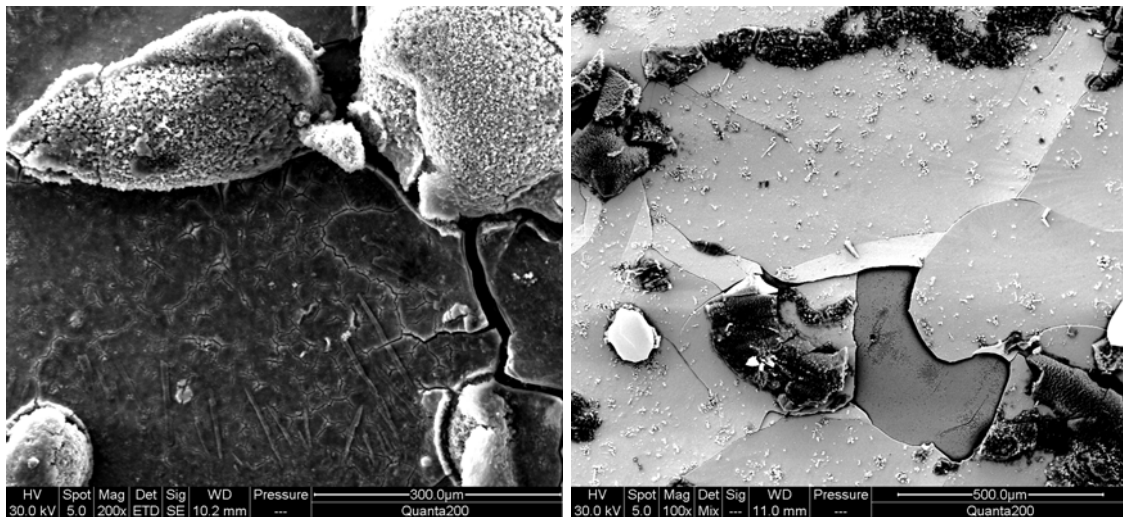
Τα μικρογραφήματα SEM μετά από τα πειράματα χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος έδειξαν ότι υπάρχει διαβρωτική δράση του διαλύματος SPS, χωρίς όμως να δημιουργείται εμφανής πορώδης δομή και απόθεση συμπλόκων παραπροϊόντων διάβρωσης ή  $Se^0$  σε αυτήν. Ωστόσο, λεπτομερέστερη εξέταση των διαβρωμένων στρωμάτων CdSe με μικρογραφήματα SEM υψηλότερης ανάλυσης, έδειξε ότι δημιουργούνται πολύ λεπτοί πόροι, διαμέτρου λίγων nm, οι οποίοι διαπερνούν εις βάθος ολόκληρο το ημιαγώγιο στρώμα (Σχήμα II-58 / ένθετο [152]). Η επιφάνεια των διαβρωμένων διπλών στρωμάτων CdSe/ZnSe παρουσίασε ένα έντονο ανάγλυφο μιας «σκαμμένης» επιφάνειας, στην οποία φανερώνονται τα όρια δομικών σχηματισμών, οι οποίοι πιθανώς αποτελούν διαβρωμένα συσσωματώματα κρυσταλλιτών (*clusters*) ZnSe ή CdSe, μέσου μεγέθους περί τα 300 nm (μέγεθος κρυστάλλων από XRD < 100 nm). Όπως φανερώνουν τα μικρογραφήματα SEM, το επίστρωμα ZnSe διαλύεται και μάλιστα με ταχύτερο ρυθμό στο εσωτερικό των κρυσταλλικών συσσωματωμάτων, παρά στα όρια αυτών. Επίσης, οι μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης EDAX έδειξαν την παρουσία S στις διαβρωμένες επιφάνειες των CdSe και CdSe/ZnSe, γεγονός που επαληθεύει την θεωρία των Allongue et al [18], ότι η διάβρωση στο διάλυμα SPS πραγματοποιείται με τα ακόλουθα στάδια της ηλεκτροχημικής ανοδικής διάβρωσης του CdSe με μετατροπή σε CdS και της χημικής διάλυσης του σχηματισθέντος στοιχειακού  $Se^0$  (βλ. Κεφ. II-1.6, Πίνακας II-12):  $CdSe + S^{-2} + 2h^{+} \rightarrow CdS + Se^0$  και  $Se^0 + S^{-2} \rightarrow SSe^{-2}$ .



**Σχήμα II-58:** Μικρογραφήματα SEM για απλά (αριστερά [152]) και διπλά (δεξιά) επιστρώματα, μετά από τη διεξαγωγή μετρήσεων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος (φωτόρεύμα συναρτήσεως του χρόνου) σε επαφή με το διάλυμα SPS. Οι μετρήσεις EDAX έδειξαν την παρουσία S (CdS), ενώ το διαβρωθέν επικαλυπτικό στρώμα ZnSe παίρνει τη μορφή «μωσαϊκού», όπου φαίνονται τα όρια των κόκκων της προσβληθείσας επιφάνειας.

#### 4.9.3 Διάλυμα σιδηρο-σιδηρί-κυανιούχων ιόντων (FFC)

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, τα πειράματα χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος για ηλεκτροαποθέματα Ni/CdSe και Ni/CdSe/ZnSe σε επαφή με διάλυμα FFC (pH7), οδηγούν στην καταγραφή διαγραμμάτων I – t, ανώμαλης μεταβολής του φωτορεύματος, μετά από μια αρχική απότομη πτώση και επαναύξησή του, όπως στο Σχήμα II-57. Στο παρακάτω Σχήμα II-59 δίνονται τυπικά μικρογραφήματα SEM των δειγμάτων απλού (α) και διπλού (β) επιστρώματος, μετά από τις μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρούνται ρωγμές και σημεία ολικής αποκόλλησης του ημιαγωγού, δικαιολογώντας την ακανόνιστη μορφή του διαγράμματος I – t και καταδεικνύοντας την ανεπάρκεια του «παραθυρικού» στρώματος ZnSe για την προστασία του CdSe.



**Σχήμα II-59:** Μικρογραφήματα SEM για απλά (αριστερά) και διπλά (δεξιά) επιστρώματα, μετά από την διεξαγωγή μετρήσεων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος (φωτόρρευμα συναρτήσεως του χρόνου) σε επαφή με το διάλυμα FFC. Παρατηρείται η θραύση των επιστρωμάτων και στις δύο περιπτώσεις. Οι μετρήσεις EDAX έδειξαν ότι οι δημιουργούμενοι στερεοί σχηματισμοί είναι σιδηροκυανιούχα σύμπλοκα του καλίου, που περιέχουν και Cd όταν δεν έχουν μεγάλο όγκο.

Επίσης, στερεά συσσωματώματα φαίνεται να αναπτύσσονται, τόσο επί του ημιαγωγικού στρώματος, όσο και επί του μεταλλικού υποστρώματος Ni σε σημεία ρωγμών και ολικής αποκόλλησης. Τοπική στοιχειακή ανάλυση EDAX, έδειξε ότι οι στερεοί σχηματισμοί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (ανοιχτόχρωμη φάση στο Σχήμα II-59 αριστερά και σκουρόχρωμη δεξιά) είναι σιδηρικούανιούχα σύμπλοκα, χωρίς Cd, δηλαδή σιδηρικούανιούχο κάλιο  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Η ίδια ανάλυση έδειξε ότι επί της διαβρωμένης επιφάνειας του ημιαγωγού βρίσκονται αντίστοιχα σύμπλοκα, που περιέχουν Cd

$K_x[Cd[Fe(CN)_6]]^{-x}$ , γεγονός που σημαίνει ότι όπου υπάρχει CdSe και σχηματίζονται κατιόντα  $Cd^{+2}$  από την φωτοδιάβρωσή του, αυτά ενσωματώνονται στα σύμπλοκα του διαλύματος. Η τοπικά αυξημένη συγκέντρωση των συμπλόκων σιδηρικού ανιόντος καλίου πλησίον του ηλεκτροδίου (άνοδος), σε συνδυασμό με το χαμηλό pH (= 7) του διαλύματος (η διαλυτότητα των συμπλόκων αυξάνεται με το pH), οδηγεί πιθανώς σε τοπικό κορεσμό των σχηματιζόμενων ενώσεων και στην απόθεσή τους επί του ηλεκτροδίου.

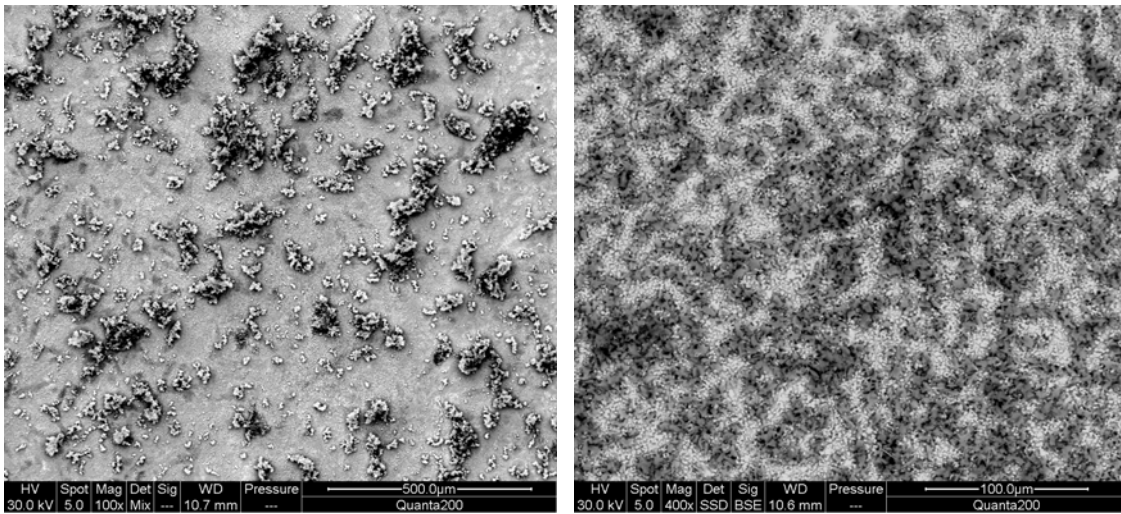
#### 4.10 Φωτοδιάβρωση CdSe στο διάλυμα FFC – Αναλυτική εξέταση

##### 4.10.1 Ανάλυση SEM – EDAX απλών και διπλών επιστρωμάτων

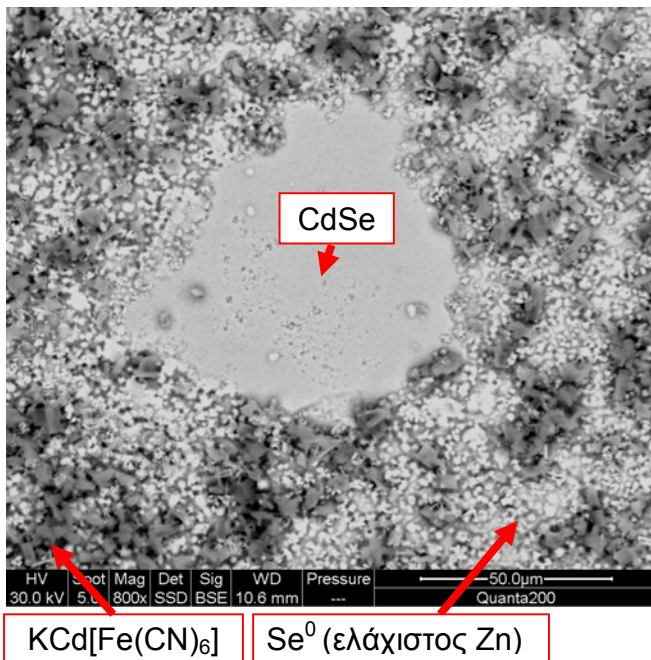
Λόγω της κατά πολύ εντονότερης διάβρωσης των ηλεκτροδίων στο διάλυμα FFC σε σχέση με το SPS, κρίθηκε σκόπιμο να γίνει λεπτομερέστερη εξέταση της επίδρασης του διαλύματος αυτού, με πειράματα χρονοαμετρομετρίας φωτορεύματος υπό διαφορετικές συνθήκες. Στόχος ήταν ο μεγαλύτερος δυνατός περιορισμός της έντασης φωτοδιάβρωσης, ώστε να αποφεύγονται τα φαινόμενα ολοκληρωτικής καταστροφής των ημιαγωγικών στρωμάτων με σχηματισμό ρωγμών και θραύση (Σχήμα II-59). Μελετώντας την επίδραση ποικίλων πειραματικών παραμέτρων, που θα αναλυθούν στις επόμενες ενότητες, τελικά κατέστη δυνατό να φωτοδιαβρωθούν τα εξεταζόμενα ηλεκτρόδια με ηπιότερο τρόπο και να καταγραφούν τα μικρογραφήματα SEM αυτών (Σχήμα II-60).

Όπως έδειξε η στοιχειακή ανάλυση SEM-EDAX, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου έχει μια ανοιχτόχρωμη φάση CdSe/Se και μια σκουρόχρωμη φάση διεσπαρμένων, στερεών συσσωματωμάτων  $K_x[Cd[Fe(CN)_6]]^{-x}$  επί αυτής. Στην ανοιχτόχρωμη φάση, η σχετική αναλογία του στοιχειακού Se στα διαβρωμένα διπλά επιστρώματα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στα απλά επιστρώματα. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την ελάχιστη ανίχνευση Zn, ακόμη και μετά από βωρα πειράματα, φανερώνει ότι ο ZnSe διαβρώνεται και μετατρέπεται σε Se. Η διαμόρφωση των τριών στερεών φάσεων: CdSe / διαβρωμένο ZnSe (Se) /  $K_x[Cd[Fe(CN)_6]]^{-x}$ , επί ενός φωτοδιαβρωμένου, διπλού επιστρώματος, φαίνεται καθαρά στο Σχήμα II-61.

Επιπλέον, η παρατήρηση της ανοιχτόχρωμης φάσης των ίδιων δειγμάτων (CdSe και CdSe/ZnSe) σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, φανέρωσε την ύπαρξη μικροπορώδους δομής. Ιδίως στα απλά επιστρώματα CdSe, η μικροπορώδης δομή είναι οργανωμένη, με πόρους χαμηλής διασποράς διαμέτρων, περί τα 800 nm και εγκάρσιου προσανατολισμού προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Σχήμα II-62). Στα διαβρωμένα διπλά επιστρώματα, επίσης, διακρίνεται πορώδης δομή, η οποία, όμως, έχει πιο άτακτη διαμόρφωση και επικαλύπτεται από κρυστάλλους Se. Αυτό πιθανώς οφείλεται στον τρόπο διάβρωσης της μη συνεκτικής δομής του ZnSe προς Se.

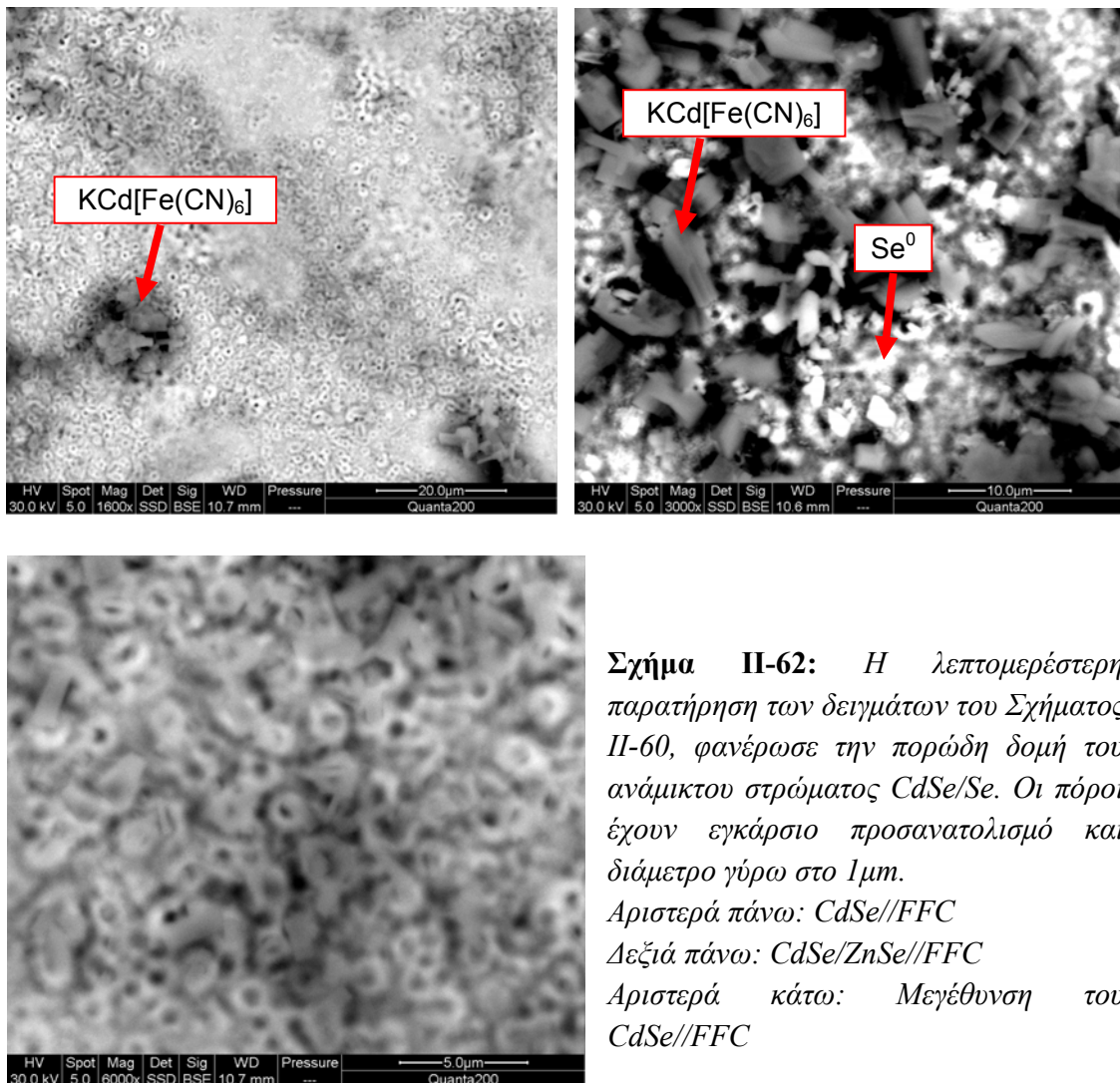


**Σχήμα Π-60:** Μικρογραφήματα SEM για απλά και διπλά επιστρώματα, μετά από την διεξαγωγή μετρήσεων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος (φωτόρευμα συναρτήσει του χρόνου) σε επαφή με αλκαλικό διάλυμα FFC  $pH = 12$ , περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο (RDE) ή/και διαβίβαση αδρανούς ατμόσφαιρας Ar (συνθήκες ήπιας διάβρωσης). Δεν παρατηρείται θραύση των επιστρωμάτων. Οι μετρήσεις EDAX έδειξαν διεσπαρμένα σιδηροκυανιούχα σύμπλοκα του καλίου και του Cd, επί μιας πορώδους επιφάνειας, πλούσιας σε Se. Ο Zn δεν ανιχνεύθηκε στα πειράματα 24h, επιβεβαιώνοντας την διάλυση του ZnSe.



**Σχήμα Π-61:** Μικρογράφημα SEM διπλού επιστρώματος, CdSe/ZnSe, μετά από τη διεξαγωγή μετρήσεων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος (φωτόρευμα συναρτήσει του χρόνου) σε επαφή με αλκαλικό διάλυμα FFC, με  $pH = 12$ , περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο (RDE) ή/και διαβίβαση αδρανούς ατμόσφαιρας Ar (συνθήκες ήπιας διάβρωσης). Σε τυχαίο σημείο του δείγματος φαίνονται καθαρά τα τρία σχηματιζόμενα στρώματα: Διεσπαρμένων συμπλόκων (μαύροι σχηματισμοί), του πλήρως διαβρωμένου στρώματος ZnSe προς Se και του CdSe.

Η δημιουργία μικροπορώδους δομής κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος, δικαιολογεί τη μορφή των διαγραμμάτων I – t (Σχήμα II-57), βάσει ενός μηχανισμού, σε πλήρη αναλογία με τον περιγραφόμενο στο Κεφάλαιο II-5.3.1 μηχανισμό σχηματισμού μικροπορώδους (νανοσωλήνων), ανοδιωμένης τιτανίας. Κατά αναλογία προς αυτόν, όπως το Ti οξειδώνεται προς TiO<sub>2</sub> και το TiO<sub>2</sub> διαλύεται χημικά προς TiF<sub>6</sub><sup>-2</sup>, έτσι το CdSe (ή ZnSe) φωτοδιαβρώνεται προς Se και το Se διαλύεται ηλεκτροχημικά προς SeO<sub>3</sub><sup>-2</sup>. Συνεπώς, η επιφάνεια του φωτοηλεκτροδίου αρχικά παθητικοποιείται από το σχηματισμό συμπαγούς, επιφανειακού στρώματος Se (αδιάλυτο χημικά στο FFC, σε αντίθεση με το SPS), το οποίο στη συνέχεια διαλύεται ηλεκτροχημικά με τρόπο, που σχηματίζει την μικροπορώδη δομή. Σημειώνεται, ότι σε αντίθεση με τη χημική διάλυση του TiO<sub>2</sub>, η ηλεκτροχημική διάλυση του Se παράγει ανοδικό φωτόρρευμα (απορροφώνται οπές, βλ. Κεφ. II-1.6, Πίνακας II-12).



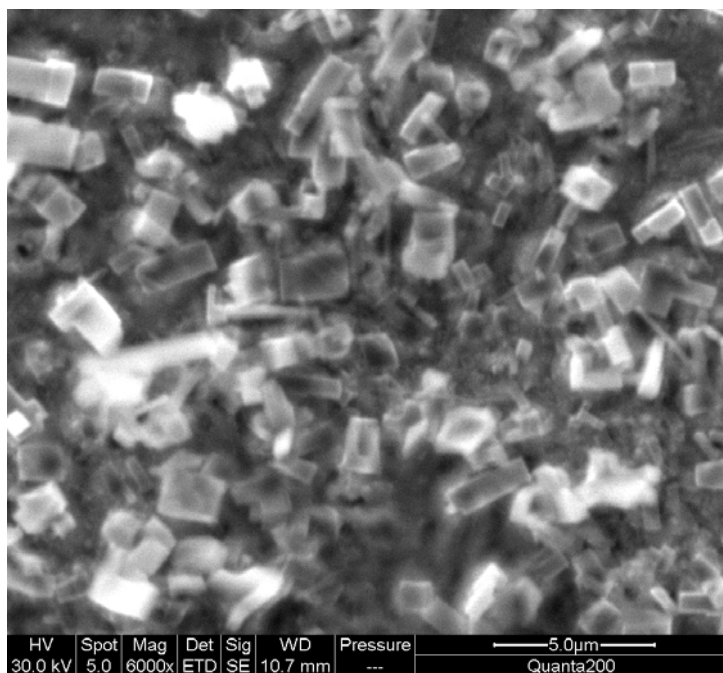
**Σχήμα II-62:** Η λεπτομερέστερη παρατήρηση των δειγμάτων του Σχήματος II-60, φανέρωσε την πορώδη δομή του ανάμικτου στρώματος CdSe/Se. Οι πόροι έχουν εγκάρσιο προσανατολισμό και διάμετρο γύρω στο 1μm.

Αριστερά πάνω: CdSe//FFC

Δεξιά πάνω: CdSe/ZnSe//FFC

Αριστερά κάτω: Μεγέθυνση του CdSe//FFC



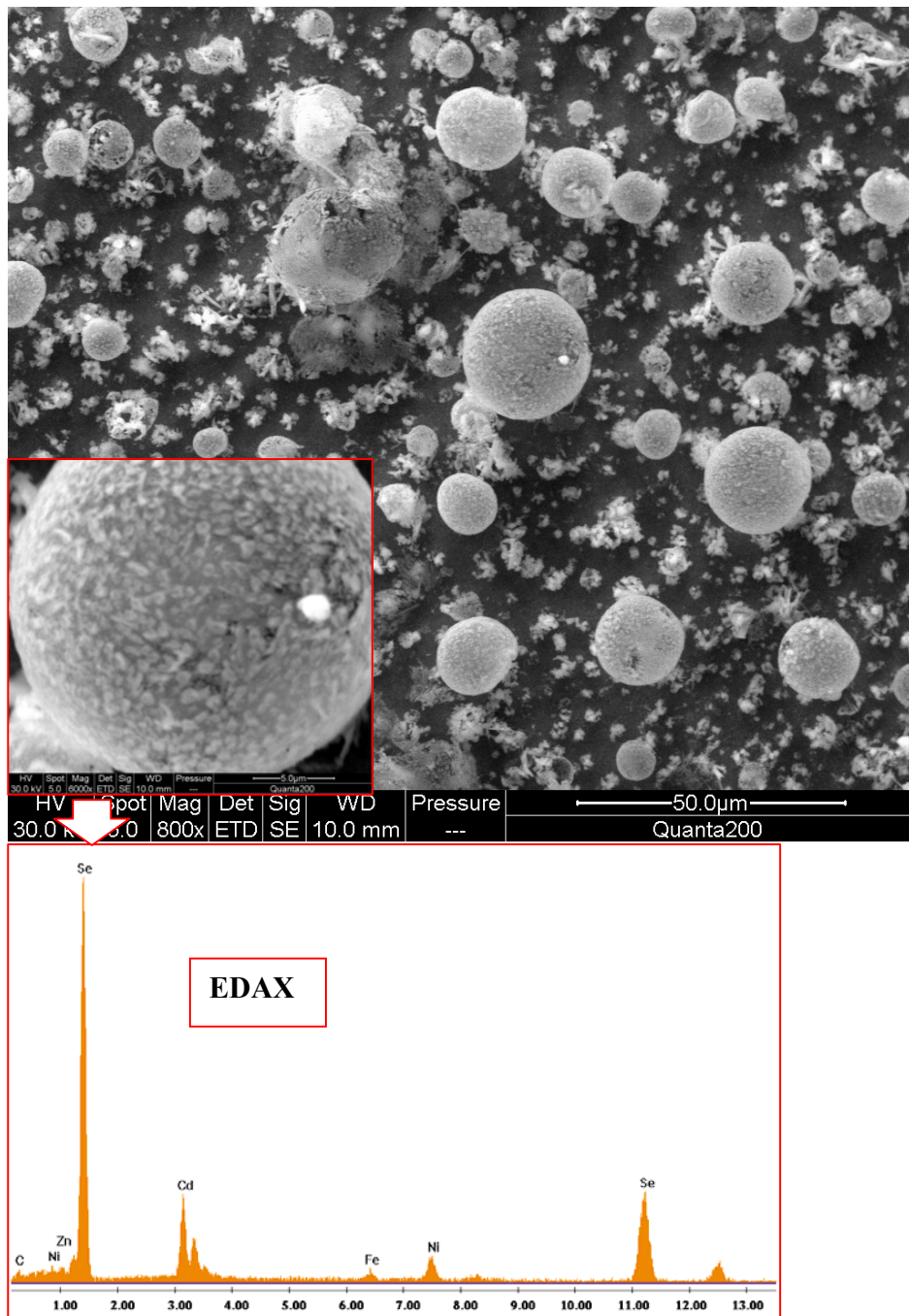


**Σχήμα II-63:** Σχηματισμός κυβικών κρυστάλλων επί δείγματος CdSe//FFC μετά από πείραμα χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος, υπό αδρανή ατμόσφαιρα Ar.

Σε ορισμένα σημεία του φωτοδιαβρωμένου δείγματος CdSe καταγράφηκε, επίσης, με εντυπωσιακό τρόπο, η παρουσία κυβικών κρυστάλλων διαστάσεων 1 με 3  $\mu\text{m}$  (Σχήμα II-63). Οι κρύσταλλοι αυτοί, όπως έδειξε η ανάλυση EDAX, αντιστοιχούν στο CdSe, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με το μέγεθος κρυστάλλων  $< 100 \text{ nm}$  που προέκυψε από μετρήσεις XRD για το CdSe πριν από τη διάβρωση. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι οι κρύσταλλοι κυβικού CdSe (δομή σφαλερίτη) είναι δυνατόν να σχηματίζονται με διαδικασίες διάλυσης-ανακρυστάλλωσης επί του δείγματος, κατά τη διάρκεια της φωτοδιάβρωσης, γεγονός που χρήζει, όμως, περαιτέρω διερεύνησης.

#### 4.10.2 Παρουσία άμορφου Se στα διαβρωμένα δείγματα – Σφαιροειδείς σχηματισμοί

Η περίσσεια Se στα αρχικά, μη διαβρωμένα ηλεκτροαποθέματα (βλ. Κεφ. II-4.4, Σχήμα II-48), όπως και το παραγόμενο από τη διάβρωση του CdSe (και ZnSe) Se, είναι δυνατόν να διαλυθούν χημικά ή ηλεκτροχημικά στο διάλυμα FFC. Η διάλυση του Se οδηγεί στο σχηματισμό μιας ποικιλίας ενώσεων και ιόντων αυτού, όπως τα πολυατομικά ανιόντα του σεληνίου (κολλοειδές σελήνιο  $\text{Se}_x^{2-}$ ). Τα τελευταία, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω (Κεφ. II-4.4), έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και η υδρόφοβη φύση τους τα κάνει να παίρνουν τη μορφή σφαιρικών συσσωματωμάτων, που προσκολλώνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Σχήμα II-64).



**Σχήμα II-64:** Μικρογράφημα SEM διπλού επιστρώματος, μετά από την διεξαγωγή μετρήσεων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος, σε επαφή με αλκαλικό διάλυμα FFC  $pH = 12$ , περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο (RDE) ή/και διαβίβαση αδρανούς ατμόσφαιρας Ar (συνθήκες ήπιας διάβρωσης). Σε κάποια δείγματα ήταν έντονη η παρουσία περίσσειας άμορφου σεληνίου. Η υδρόφοβη φύση των αλυσίδων  $Se_x$  οδηγεί στη δημιουργία σφαιρικών σχηματισμών κolloειδούς, άμορφου σεληνίου (το φάσμα EDAX δείχνει ότι είναι Se).

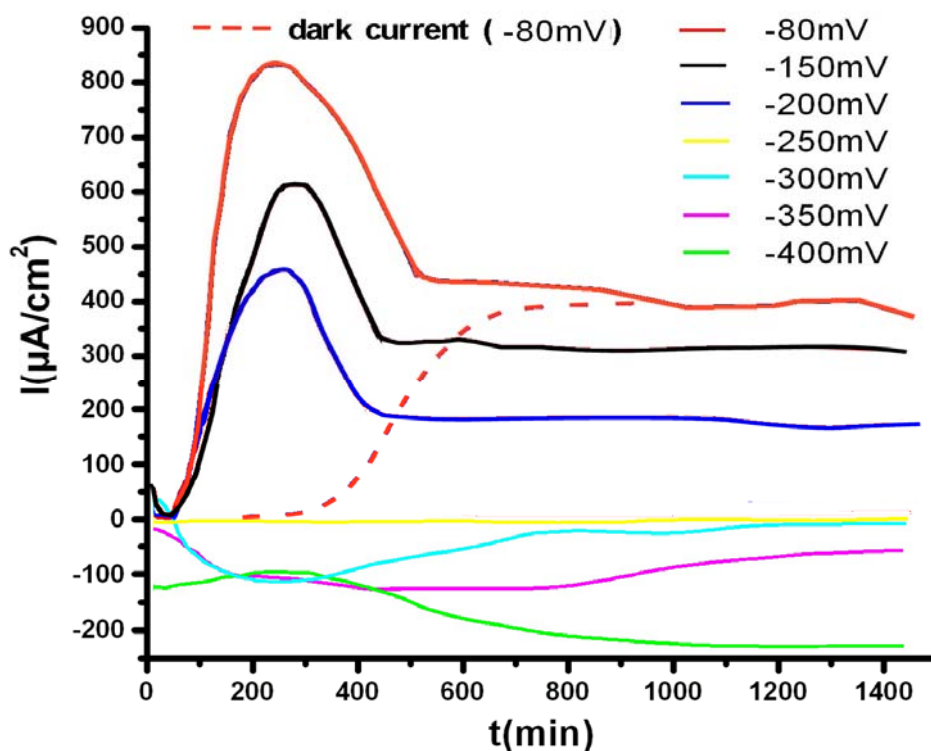
#### 4.10.3 Επίδραση συνθηκών διεξαγωγής των πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος στη φωτοδιάβρωση και τη μορφή των καμπυλών $I - t$

Η επίδραση της μεταβολής των πειραματικών παραμέτρων, που θα αναλυθούν ξεχωριστά στις επόμενες ενότητες, ήταν η ίδια για τα απλά και διπλά στρώματα (CdSe και CdSe/ZnSe).

##### 4.10.3.1 Επίδραση επιβαλλόμενου δυναμικού

Όπως φαίνεται στο Σχήμα II-65, η επιλογή ανοδικότερου δυναμικού οδηγεί στην καταγραφή μεγαλύτερων ανοδικών φωτορευμάτων. Το αποτέλεσμα αυτό είναι κάτι αναμενόμενο, αφού τόσο η αντίδραση οξειδωσης της ανηγμένης μορφής Red προς την οξειδωμένη Ox, όσο και οι αντιδράσεις ανοδικής φωτοδιάβρωσης και οι παράλληλες οξειδωτικές δράσεις (πχ. οξειδωση  $CN^-$  / βλ. Κεφ. II-4.10.5), ευνοούνται με την επιβολή μεγαλύτερης κάμψης ζωνών (αύξηση συγκέντρωσης επιφανειακών οπών). Ωστόσο, ο σχηματισμός κορυφής φωτορεύματος παρατηρείται μόνο για τα δυναμικά, που βρίσκονται θετικότερα του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$  και η ανοδική κορυφή του ρεύματος βρίσκεται πάντα περί του χρόνου των 5 ωρών, ανεξαρτήτως δυναμικού. Στα δυναμικά αρνητικότερα του  $V_{OC}$ , όπου το ρεύμα είναι καθοδικό και το ηλεκτρόδιο δεν υπόκειται σε σημαντική τροποποίηση λόγω φωτοδιάβρωσης, δεν παρατηρείται αντίστοιχη καθοδική κορυφή. Οι τελευταίες παρατηρήσεις αποτελούν ενδείξεις ότι ο σχηματισμός του μεγίστου συνδέεται με επιφανειακή τροποποίηση λόγω φωτοδιάβρωσης.

Πιό συγκεκριμένα, η δημιουργία κορυφής φωτορεύματος, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενες ενότητες, είναι χαρακτηριστική για τη διαμόρφωση οργανωμένης πορώδους δομής (βλ. SEM Σχήμα II-62). Κατά αναλογία με τον μηχανισμό ανοδικής παρασκευής πορώδους τιτανίας, που θα περιγραφεί στο Κεφ. II-5.3.1, *ο χρόνος που αντιστοιχεί στο μέγιστο καθορίζεται από τη σχετική αναλογία των ρυθμών ανάπτυξης και διάλυσης του πορώδους στρώματος*. Επειδή, στην περίπτωση της παραγωγής και ηλεκτροχημικής διάλυσης του Se και οι δύο ρυθμοί ενισχύονται με την αύξηση της συγκέντρωσης των επιφανειακών οπών (βλ. αντιδράσεις του Πίνακα II-12, Κεφ. I-1.6), η σχετική τους αναλογία και ο χρόνος της κορυφής του ρεύματος δεν εξαρτώνται από το επιβαλλόμενο δυναμικό (στην ανοδίωση του Ti, ο ρυθμός χημικής διάλυσης μένει σταθερός και ανεξάρτητος της τάσης).



**Σχήμα II-65:** Καμπύλες χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος για το σύστημα CdSe/ZnSe/FFC, pH 12. Ταχύτητα περιστροφής 450 rpm και φωτισμός 100 mW/cm<sup>2</sup>. Τα δυναμικά που επελέγησαν βρίσκονται στην περιοχή μεταξύ του δυναμικού μεγίστης ισχύος  $V_{MPP} = -80$  mV και του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC} = -250$  mV.

#### 4.10.3.2 Επίδραση χρήσης RDE (Rotating Disc Electrode)

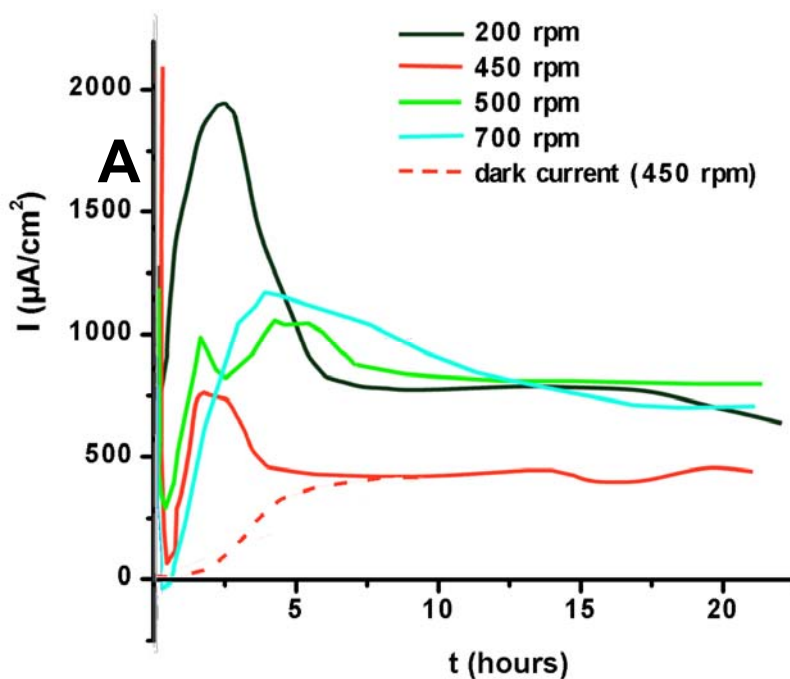
Από τη σύγκριση πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας με και χωρίς περιστροφή του ηλεκτροδίου εργασίας, έγινε φανερό ότι η περιστροφή του ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου οδηγεί στον περιορισμό της έκτασης διάβρωσης της επιφάνειας, επιτρέποντας την καλύτερη παρατήρηση αυτής στα μικρογραφήματα SEM (βλ. Σχήμα II-60, Κεφ. II-4.10.1). Η μικρότερη ποσότητα υποκίτρινων συμπλόκων προϊόντων διάβρωσης στα δείγματα επί RDE, πιθανώς οφείλεται στην ταχύτερη απομάκρυνση του  $[KFe(CN)_6]^{-2}$  από το ηλεκτρόδιο με διάχυση (ελάττωση εύρους στοιβάδας διάχυσης λόγω RDE), ώστε η συχνότητα ένωσής του με τα κατιόντα  $Cd^{+2}$  της επιφάνειας, προς σχηματισμό συμπλόκου, να ελαττώνεται.

Ωστόσο, η αύξηση της ταχύτητας περιστροφής δεν οδηγεί απαραίτητα σε αύξηση του ρεύματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα II-66, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στην πρόσθετη επίδραση της απομάκρυνσης των στερεών συμπλόκων από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου με μηχανικό τρόπο, μέσω της φυγοκέντρου δυνάμεως. Η έγκαιρη απομάκρυνση αυτών, περιορίζει την αύξηση της πραγματικής επιφάνειας του

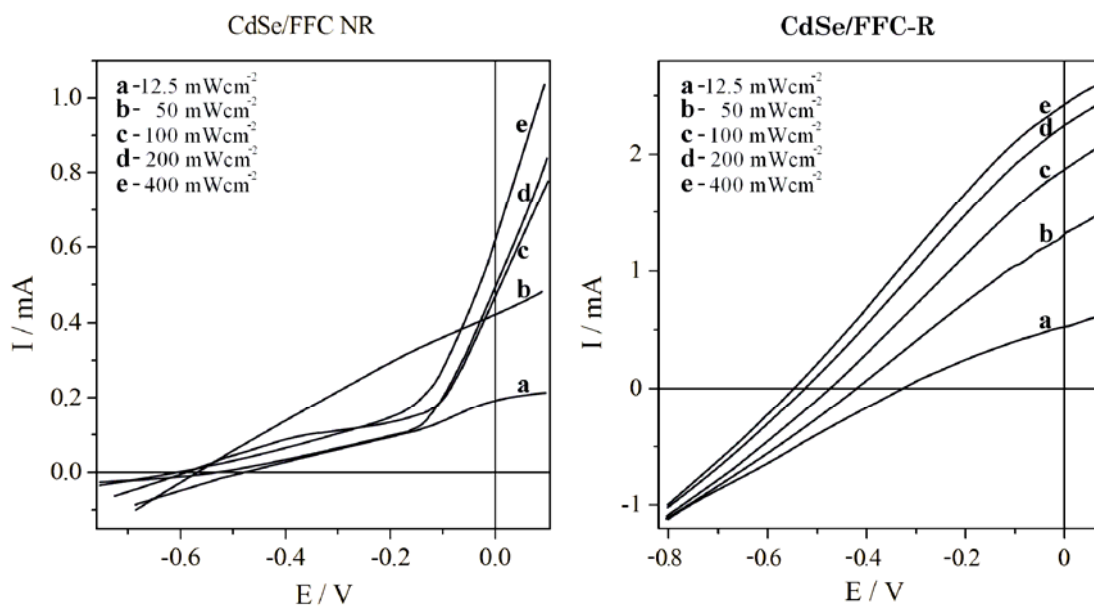
ηλεκτροδίου και επομένως το φωτόρευμα. Ακολουθώντας, με μεγαλύτερη ακόμα αύξηση της ταχύτητας περιστροφής, το φωτόρευμα αυξάνει λόγω αύξησης του ρυθμού διάχυσης, οδηγώντας σε σημείο ελαχίστου στα 450 rpm (βέλτιστη ταχύτητα περιστροφής για την ηπιότερη δυνατή διάβρωση).

Η περιοριστική για τη φωτοδιάβρωση επίδραση της περιστροφής του ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου επιβεβαιώθηκε και από τη μέθοδο της φωτοβολταμμετρίας. Όπως φαίνεται από το Σχήμα II-67, χωρίς περιστροφή (CdSe/FFC NR) οι καμπύλες πόλωσης, για εντάσεις φωτισμού από  $100 \text{ mW/cm}^2$  και πάνω, έχουν την χαρακτηριστική για την φωτοδιάβρωση αλλαγή κλίσης, ενώ οι αντίστοιχες καμπύλες με περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο (CdSe/FFC R) δεν παρουσιάζουν αυτό το χαρακτηριστικό, λόγω περιορισμού του φαινομένου.

Η θετική επίδραση της χρήσης RDE στην απομάκρυνση παραπροϊόντων από την επιφάνεια ηλεκτροδίου Pt σε επαφή με FFC έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία.



**Σχήμα II-66:** Καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – χρόνου (πειράματα μακράς διάρκειας 24h) για δείγμα Ni/CdSe/ZnSe, υπό σταθερό δυναμικό  $-80 \text{ mV vs. Pt}$  (συνθήκες μεγίστης ισχύος), σε επαφή με αλκαλικό διάλυμα FFC ( $\text{pH} = 12$ ). Διακεκομμένη: Καμπύλη σκότους.



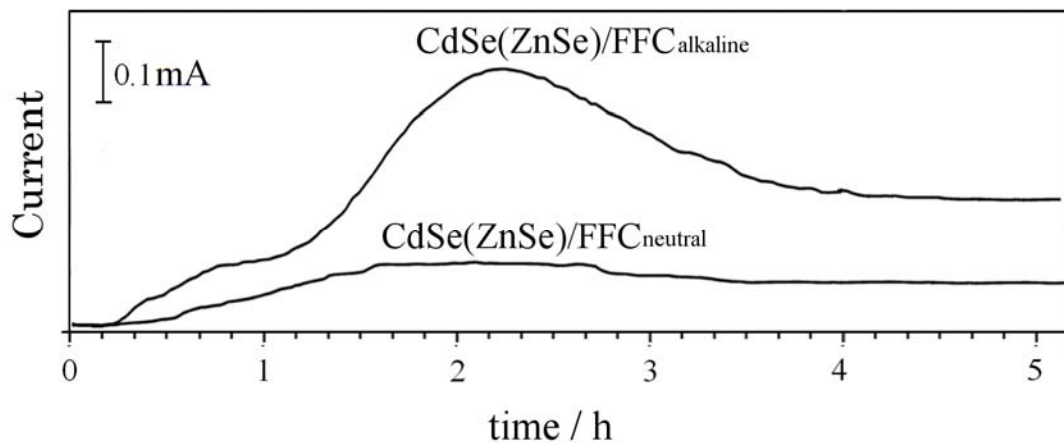
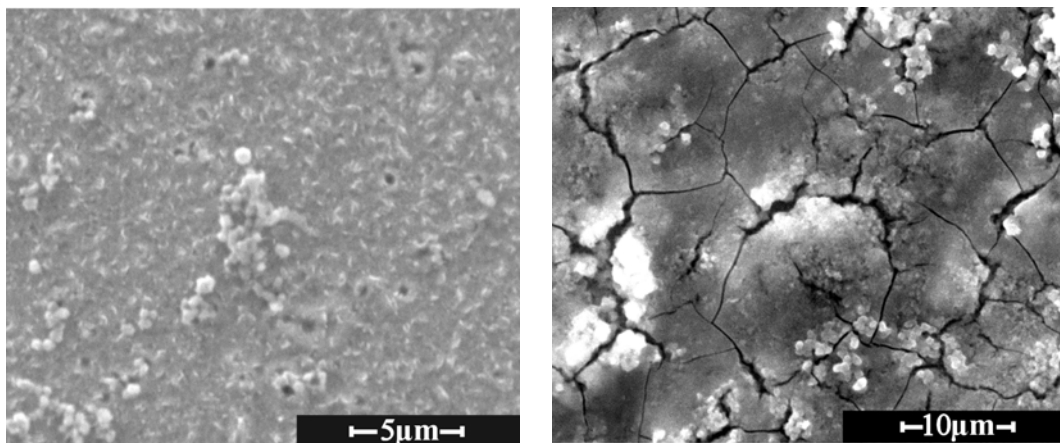
**Σχήμα II-67:** Καμπύλες βολταμετρίας φωτορεύματος ηλεκτροδίων CdSe//FFC χωρίς περιστροφή (αριστερά) και με τη χρήση περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου RDE (δεξιά). Η αλλαγή κλίσης για εντάσεις φωτισμού άνω των  $100 \text{ mW/cm}^2$  στα δείγματα χωρίς περιστροφή είναι ενδεικτική της φωτοδιάβρωσης, φαινόμενο που περιορίζεται με την χρήση RDE.

#### 4.10.3.3 Επίδραση του pH

Εκτός από την θετική επίδραση της περιστροφής του ημιαγωγίου ηλεκτροδίου για τον περιορισμό της ποσότητας των στερεών παραπροϊόντων της διάβρωσης, την ίδια ευνοϊκή επίδραση παρατηρήθηκε ότι είχε και η χρήση διαλυμάτων FFC αλκαλικού pH. Η χρήση αλκαλικότερου pH, φάνηκε να ενισχύει το φωτόρρευμα του μεγίστου της καμπύλης  $I - t$  (Σχήμα II-68), γεγονός που πιθανώς οφείλεται σε δύο λόγους:

- 1) Περιορισμό των κυανιούχων συμπλόκων του σιδήρου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, λόγω αύξησης της διαλυτότητάς τους με το pH. Η απελευθέρωση μέρους της επιφάνειας συνεπάγεται διευκόλυνση της δράσης οξείδωσης της ανηγμένης μορφής  $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$  επί του ηλεκτροδίου. Το φαινόμενο παρατηρείται και με γυμνό μάτι.
- 2) Στην επιτάχυνση της δράσης ηλεκτροχημικής διάλυσης του Se προς  $\text{SeO}_3^{-2}$ , λόγω αύξησης της συγκέντρωσης του αντιδρώντος  $\text{OH}^-$ . Η δράση αυτή, όπως θα περιγραφεί σε επόμενη ενότητα, καταναλώνει οπές, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει τη πραγματική επιφάνεια του ηλεκτροδίου, διότι οδηγεί στην ανάπτυξη πορώδους δομής. Λογικό συνεπακόλουθο είναι η αύξηση του φωτορεύματος (Σχήμα II-68).

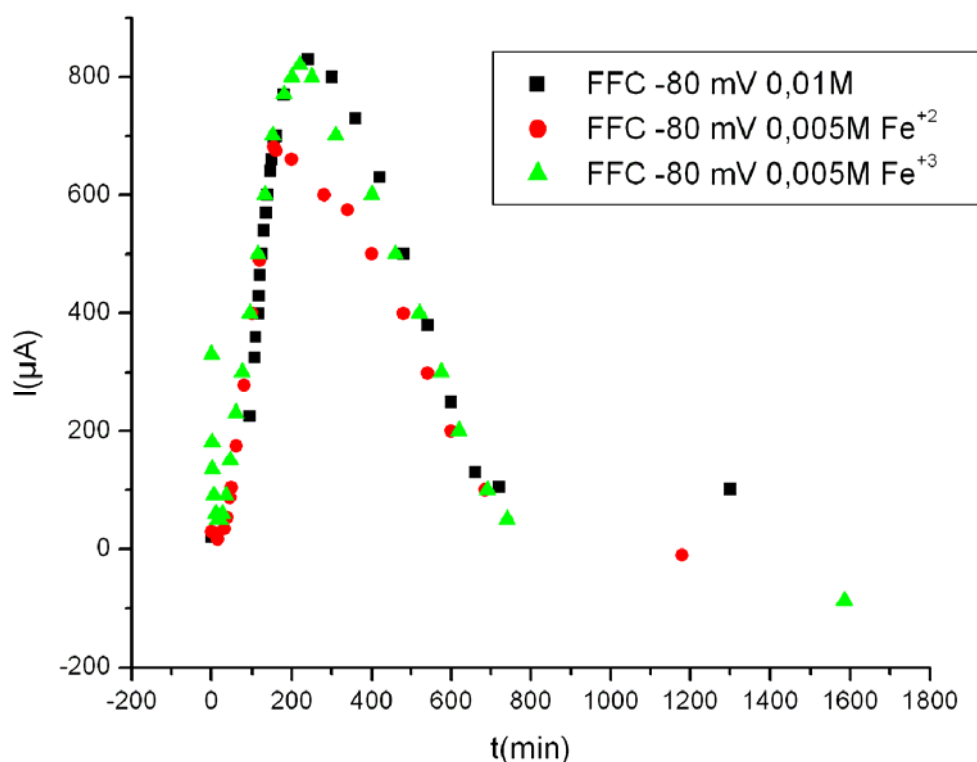
Συνδυάζοντας χρήση περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου RDE και διάλυμα με αλκαλικό pH μπορεί να επιτευχθεί μια κατά πολύ πιο ήπια διάβρωση, που οδηγεί στην ευκολότερη παρατήρηση σχηματιζόμενων μικροδομών. Στο Σχήμα II-68 παρατίθενται συγκριτικά τα μικρογραφήματα SEM ηλεκτροδίων CdSe μετά από μικρής διάρκειας (4h) πειράματα χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος σε συνθήκες μέγιστης ισχύος α) Με ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου και διάλυμα FFC pH = 12 (αριστερά) και β) Στάσιμο ηλεκτρόδιο και διάλυμα FFC pH = 7 (δεξιά). Η κατά πολύ εντονότερη διάβρωση στην περίπτωση (β) είναι εμφανής.



**Σχήμα II-68:** Μικρογραφήματα SEM και αντίστοιχες καμπύλες χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος για δείγματα CdSe/ZnSe σε επαφή με ουδέτερα / pH = 7 (δεξιά πάνω) και αλκαλικά / pH = 12 (αριστερά πάνω) διαλύματα FFC. Τα αλκαλικά pH περιορίζουν την φθορά των ηλεκτροδίων και ταυτόχρονα αυξάνουν το μέγιστο του φωτορεύματος στις καμπύλες I – t.

#### 4.10.3.4 Επίδραση σύστασης του διαλύματος FFC

Πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος σε ηλεκτρόδια CdSe/ZnSe σε επαφή με διαλύματα FFC α) ίσων συγκεντρώσεων ανηγμένης και οξειδωμένης μορφής, β) υποδιπλάσιας συγκέντρωσης ανηγμένης μορφής και γ) υποδιπλάσιας συγκέντρωσης οξειδωμένης μορφής. Όπως φαίνεται στο Σχήμα II-69, η σχηματιζόμενη ανοδική κορυφή του φωτορεύματος μειώθηκε μόνο στην περίπτωση (β), δηλαδή όταν η συγκέντρωση του Red του διαλύματος (σιδηροκυανιούχα ιόντα) είναι μειωμένη. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι το καταγραφόμενο φωτόρευμα της ανοδικής κορυφής οφείλεται κατά ένα ποσοστό στην δράση οξείδωσης του Red προς Ox, που δεν εμποδίζεται πλήρως από την διάβρωση. Ωστόσο, υποδιπλασιασμός της συγκέντρωσης θα έπρεπε να οδηγήσει σε μείωση του ρεύματος στο μισό, εφόσον ελέγχον στάδιο αποτελεί η διάχυση του Red προς το ηλεκτρόδιο. Επειδή, η καταγραφόμενη μείωση του φωτορεύματος είναι μικρότερη της αναμενόμενης, επιβεβαιώνεται ότι το ανοδικό φωτόρευμα της κορυφής αντιστοιχεί στο άθροισμα περισσότερων παράλληλων ανοδικών αντιδράσεων. Πιθανές δράσεις αποτελούν η ανοδική διάβρωση του CdSe, η οξείδωση των  $CN^-$  προς ρίζες  $CN^\cdot$  και η ηλεκτροχημική διάλυση του Se προς  $SeO_3^{2-}$ .



**Σχήμα II-69:** Καμπύλες χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος για δείγματα CdSe/ZnSe//FFC. Μαύρο:  $C_{Ox} = C_{Red}$ , Κόκκινο:  $C_{Red}$  μειωμένη στο ήμισυ, Πράσινο:  $C_{Ox}$  μειωμένη στο ήμισυ. Είναι φανερό ότι μόνο μέρος του φωτορεύματος κορυφής οφείλεται στην οξείδωση του  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  προς  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .



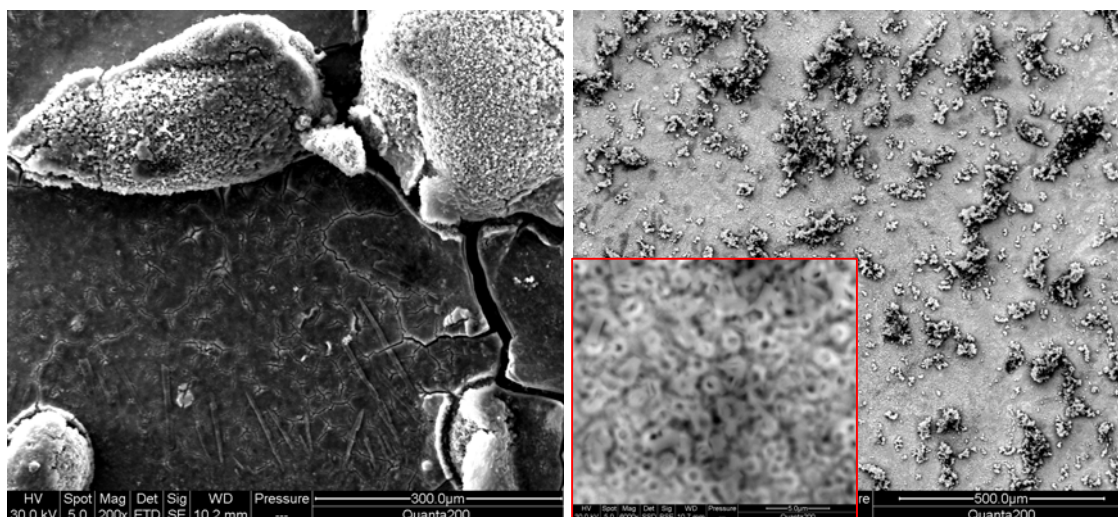
#### 4.10.3.5 Επίδραση διαβίβασης αδρανούς ατμόσφαιρας Ar

Η διαβίβαση Ar οδηγεί σε μια ομοιογενή διαβρωμένη επιφάνεια CdSe, οργανωμένης πορώδους δομής, χωρίς ρωγμές, γεγονός ενδεικτικό για τον περιορισμένο ρυθμό φωτοδιάβρωσης (βλ. Σχήμα II-70). Η παρατήρηση αυτή πιθανώς αποτελεί ένδειξη για τα εξής:

1) Στον σύνθετο μηχανισμό της διάβρωσης συμμετέχουν το O<sub>2</sub> ή/και το CO<sub>2</sub>, γεγονός που δεν έρχεται σε αντίθεση με την ανίχνευση καρβονυλικών συμπλόκων του σιδήρου στα δείγματα, που διαβρώνονται χωρίς διαβίβαση Ar (βλ. ενότητα II-4.10.3.6).

2) Στην διατήρηση του αλκαλικού pH, καθώς το διάλυμα δεν μπορεί να οξινισθεί απορροφώντας CO<sub>2</sub> από τον αέρα. Αλκαλικότερα pH ευνοούν την χημική διαλυτοποίηση των στερεών συμπλόκων και την ηλεκτροχημική διάλυση του Se προς SeO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οδηγώντας στη δημιουργία οργανωμένης πορώδους δομής.

Ωστόσο, απουσία των αερίων O<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>, που βρίσκονται διαφορετικά εν διαλύσει, το φαινόμενο της φωτοδιάβρωσης δεν παύει να εξελίσσεται, οδηγώντας στο σχηματισμό συμπλοκών ενώσεων, που περιέχουν Cd. Οι ενώσεις αυτές καταβυθίστηκαν στον πυθμένα του PEC ως μπλε σκόνη, πλούσια σε Cd (9 ppm), όπως ανιχνεύθηκε με μετρήσεις ατομικής απορρόφησης (AAS). Η καταβύθιση αυτή αποτελεί ένδειξη ότι η διαβίβαση του Ar περιορίζει την προσκόλληση των συμπλόκων ενώσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα παραπάνω φαίνονται στα ακόλουθα μικρογραφήματα SEM, για διαβρωμένα ηλεκτρόδια CdSe με και χωρίς διαβίβαση Ar την ώρα εκτέλεσης των πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος.

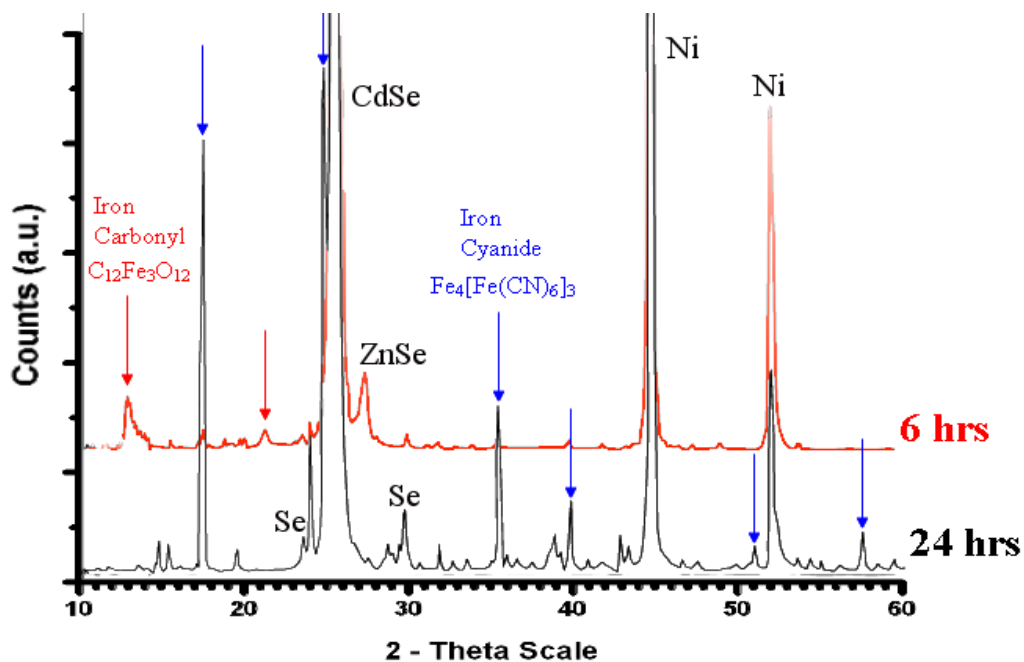


**Σχήμα II-70:** Επίδραση της απαέρωσης και συνεχούς διαβίβασης αδρανούς ατμόσφαιρας Ar κατά τη διάρκεια των μετρήσεων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος. Η φθορά των ηλεκτροδίων CdSe//FFC, λόγω φωτοδιάβρωσης, περιορίζεται σημαντικά και ταυτόχρονα μπορεί να παρατηρηθεί η δημιουργία ομοιογενούς πορώδους δομής.

#### 4.10.3.6 Επίδραση του χρόνου – Περίθλαση ακτίνων X φωτοδιαβρωμένων δειγμάτων

Ο χαρακτηρισμός περίθλασης ακτίνων X δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε πειράματα χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος σχετικά μικρής διάρκειας (6 h) και μακράς διάρκειας (24 h), υπό συνθήκες μέγιστης ισχύος ( $V_{MPP} = -80$  mV vs. Pt) και ένταση φωτισμού 1 SUN, αποκάλυψαν τα εξής (βλ. Σχήμα II-71):

1. Το στρώμα ZnSe υπάρχει ακόμα μετά από τα 6ωρα πειράματα, αλλά έχει διαλυθεί ολικά μετά τα 24ωρα πειράματα.
2. Οι κορυφές του κρυσταλλικού Se γίνονται εντονότερες με την πάροδο του χρόνου, επιβεβαιώνοντας ότι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παράγεται Se, λόγω φωτοδιάβρωσης.
3. Μετά τα 6ωρα πειράματα καταγράφεται μια πολλαπλή κορυφή για  $2\theta = 13^\circ$ , που αντιστοιχεί σε καρβονυλικά σύμπλοκα του σιδήρου. Μετά τα 24ωρα πειράματα αυτή η κορυφή δεν υπάρχει.
4. Μετά τα 24ωρα πειράματα καταγράφονται έντονες κορυφές σιδηροκυανιούχου σιδήρου, οι οποίες δεν υπάρχουν στα δείγματα των 6ωρων πειραμάτων.



**Σχήμα II-71:** Διαγράμματα περίθλασης XRD (CuK $\alpha$ ) διπλών ηλεκτροαποθεμάτων CdSe(ZnSe) μετά από παραμονή 6 h και 24 h σε επαφή με το διάλυμα FFC υπό συνθήκες μέγιστης ισχύος (-80 mV vs. Pt) και φωτισμό έντασης 1 SUN. Ο ZnSe μετατρέπεται εξ' ολοκλήρου σε Se εντός 24 h, ενώ παρατηρείται η εμφάνιση κορυφών καρβονυλίου του σιδήρου και σιδηροκυανιούχο σιδήρου.

Τα παραπάνω τέσσερα σημεία περιγράφονται αναλυτικότερα ακολούθως:

(1) Το ZnSe μετά τα 24ωρα πειράματα δεν ανιχνεύεται με XRD, άρα υπόκειται και αυτό σε μια διαδικασία ανοδικής φωτοδιάβρωσης, κατά αντιστοιχία με το CdSe, μέχρι ολικής διάλυσης. Χαρακτηριστική είναι η βιβλιογραφική αναφορά των Singh et al για τη φωτοδιάβρωση του ZnSe από το  $I_2/I_3^-$ , η οποία προκαλεί απώλεια βάρους [118].

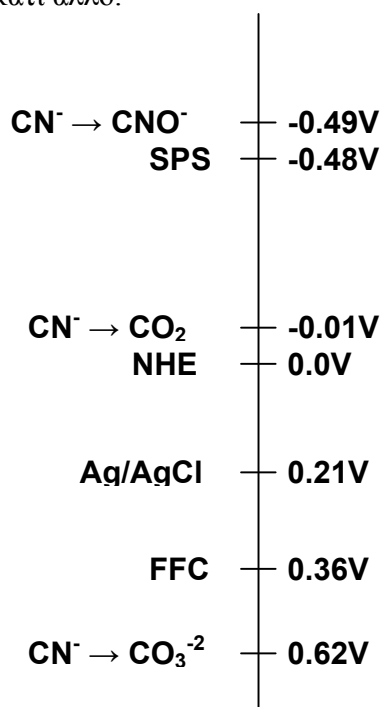
(2) Όπως αναφέρθηκε στο Κεφ. II-1.6 (Πίνακας II-12), για το FFC ισχύει αυτό που συμβαίνει και στα διαλύματα NaOH ή  $Na_2SO_4$ , δηλαδή ότι η αντίδραση της απορρόφησης οπών προς διάβρωση του CdSe και σχηματισμό Se, έχει μεγαλύτερη υπέρταση από το επόμενο στάδιο της ηλεκτροχημικής διάλυσης του Se. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι το παραγόμενο από την αντίδραση σελήνιο συσσωρεύεται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, σχηματίζοντας ένα στρώμα κρυσταλλικού σεληνίου. Επίσης, μέρος του κρυσταλλικού Se διαλύεται και επαναποτίθεται στην επιφάνεια, ως άμορφο ή κρυσταλλικό σελήνιο. Από τις δύο υπάρχουσες μορφές του σεληνίου μόνο το κρυσταλλικό καταγράφεται στα διαγράμματα περίθλασης.

(3) Η πολλαπλή κορυφή περίθλασης για  $2\theta = 13^\circ$ , μετά τα 6ωρα πειράματα, οφείλεται στην παρουσία καρβονυλικών συμπλόκων του σιδήρου επί του ημιαγωγίου ηλεκτροδίου. Αν και η ένωση αυτή βρέθηκε επί της ανόδου του PEC, πιστεύεται ότι ο σχηματισμός της λαμβάνει χώρα πλησίον της καθόδου (βοηθητικό ηλεκτρόδιο Pt), όπου μπορεί να συμβεί η αναγωγή των  $CN^-$  σε  $CO_3^{2-}$  και  $CO^-$  ή στην άνοδο μέσω των δράσεων οξείδωσης των  $CN^-$  προς  $CNO^-$  και  $CO_2$  (το επιβαλλόμενο δυναμικό βρίσκεται λίγο αρνητικότερα του  $V_{R/O} = 0.36V$  του FFC). Τα κανονικά δυναμικά των πιθανών δράσεων ένωσης άνθρακα και οξυγόνου δίνονται στο διάγραμμα του Σχήματος II-72.

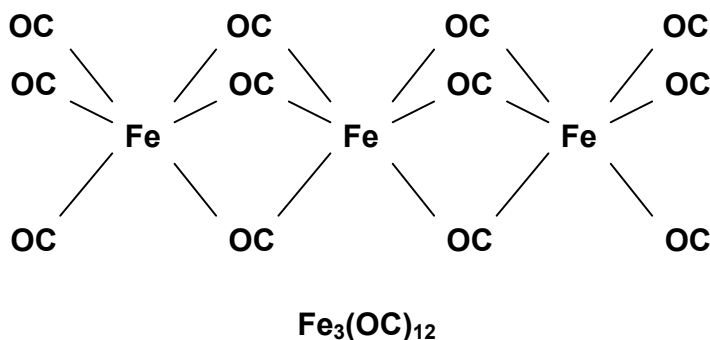
Το γεγονός ότι η κύρια κορυφή για  $2\theta = 13^\circ$  συνοδεύεται από πολλές μικρότερες κορυφές, πιθανώς αποτελεί ένδειξη ότι πρόκειται για περισσότερες, διαφορετικής στοιχειομετρίας, σύμπλοκες ενώσεις του σιδήρου με  $CO^-$ . Πράγματι, όταν η σύμπλοκη ένωση πεντακαρβονυλικού σιδήρου  $Fe(CO)_5$  βρεθεί σε αλκαλικό περιβάλλον, όπως στην περίπτωση των χρησιμοποιούμενων διαλυμάτων FFC με  $pH = 9$ , είναι δυνατόν να γίνει προσβολή αυτού από το υδροξύλιο προς σχηματισμό  $[HFe(CO)_4]^-$ , η οξείδωση του οποίου δίνει  $Fe_3(CO)_{12}$  (Σχήμα II-73).

Μια διαφορετική εκδοχή για την παρουσία του καρβονυλικού σιδήρου στα PEC μπορεί να δοθεί με βάση την παρατήρηση της έντονης απορρόφησης  $CO_2$  από την ατμόσφαιρα για τα αλκαλικά διαλύματα FFC. Κατά την διάρκεια όλων των μετρήσεων χρονοαμπερομετρίας παρατηρήθηκε μια πτώση του  $pH$  από την αρχική τιμή του διαλύματος  $pH = 12$ , μέχρι της τιμής  $pH = 9$ . Η τιμή αυτή είναι και το επίπεδο στο οποίο σταθεροποιείται το  $pH$  κατά την παραμονή του σε επαφή με τον αέρα, καταδεικνύοντας ότι αυτή οφείλεται στην απορρόφηση  $CO_2$ . Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν και κατά πόσο τα καρβονυλικά σύμπλοκα συμμετέχουν στο μηχανισμό διάβρωσης του CdSe, παρά μόνο

ότι η παρουσία τους στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι προσωρινή και συνεπώς, πιθανώς, μετατρέπονται σε κάτι άλλο.



**Σχήμα II-72:** Κανονικά δυναμικά πιθανών δράσεων των ιόντων  $\text{CN}^-$  που απελευθερώνονται με τη διάσπαση των κυανιούχων συμπλόκων.



Ανώτατο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO): -0.230 eV

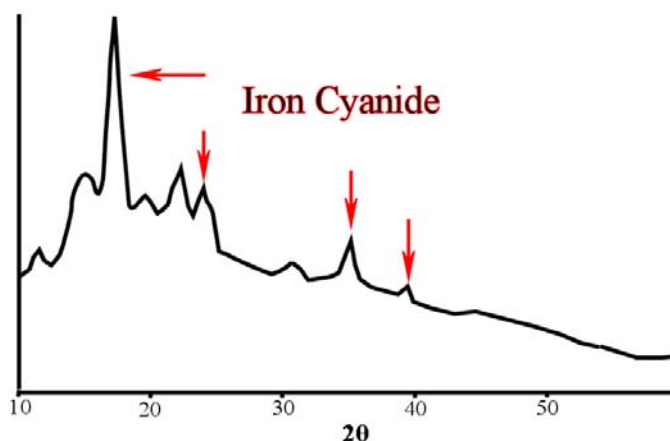
**Σχήμα II-73:** Τριμερές σύμπλοκο καρβονυλίου του σιδήρου. Αποτέλεσμα ιοντικής σύζευξης.

(4) Στα πειράματα μακράς διάρκειας (24 h), ωστόσο, δεν ανιχνεύθηκε η ύπαρξη καρβονυλικών συμπλόκων του σιδήρου επί του ημιαγωγικού ηλεκτροδίου, αλλά η επιφάνεια του δείγματος χαρακτηρίζεται από την έντονη παρουσία σιδηροκυανιούχου σιδήρου (κύρια κορυφή για  $2\theta = 26^\circ$ ). Ο σιδηροκυανιούχος σίδηρος ανιχνεύθηκε, επίσης,

επί του βοηθητικού ηλεκτροδίου λευκοχρύσου, μετά από μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος (Σχήμα II-74).

Ο σχηματισμός στερεών ενώσεων, όπως τα σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχα σύμπλοκα του σιδήρου (πχ. κυανού του Βερολίνου), έχει καταγραφεί από πολλούς ερευνητές, που πραγματοποίησαν πειράματα βολταμμετρίας με αδρανή μεταλλικά ηλεκτρόδια Au και Pt σε περιβάλλον FFC [119, 120]. Μάλιστα, κάποιιοι από αυτούς κατέφυγαν στη χρήση μικροηλεκτροδίων Pt για την υποβοήθηση της απομάκρυνσης των στερεών αυτών παραπροϊόντων [125]. Η πιθανότερη εξήγηση που έχει δοθεί για να ερμηνεύσει, ειδικότερα, τον σχηματισμό των στερεών συμπλόκων του σιδήρου, είναι η παρουσία μη συμπλοκοποιημένων κατιόντων σιδήρου στο διάλυμα. Η τελευταία παρατήρηση συνεπάγεται ότι τα σιδηρο-σιδηρί-κυανιούχα σύμπλοκα του διαλύματος FFC αποικοδομούνται, με δράσεις που κατά πολλούς πειραματιστές εντοπίζονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (από πειράματα σε μεταλλικά ηλεκτρόδια) [126, 122, 127, 128, 125].

Βάσει των, σχετικών με τα παραπάνω, βιβλιογραφικών αναφορών και της πειραματικής ανίχνευσης σιδηροκυανιούχου σιδήρου επί του βοηθητικού ηλεκτροδίου Pt, πιστεύεται ότι η απελευθέρωση των κατιόντων  $Fe^{+3}$  πιθανώς να λαμβάνει χώρα εκεί, κατά την αναγωγή του προς σιδηροκυανιούχο σίδηρο. Το αρνητικό δυναμικό της καθόδου του Pt πιθανώς πολώνει έντονα το σύμπλοκο, απωθώντας τους υποκαταστάτες  $CN^-$  και έλκοντας το κεντρικό κατιόν  $Fe^{+3}$ , με αποτέλεσμα την αποικοδόμηση του συμπλόκου  $[Fe(CN)_6]^{-3}$ .



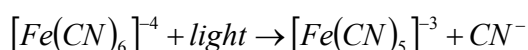
**Σχήμα II-74:** Διάγραμμα περίθλασης ακτινών X αποτιθέμενης σκόνης επί του βοηθητικού ηλεκτροδίου Pt μετά από τα 24ωρα πειράματα χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος δειγμάτων CdSe σε αλκαλικό διάλυμα FFC. Οι κορυφές αντιστοιχούν σε σιδηροκυανιούχο σίδηρο, ενδεικτικό της διάσπασης των συμπλόκων προς απελευθέρωση σιδήρου.

Παράλληλα με τον τρόπο αυτό αποικοδόμησης επί μεταλλικών ηλεκτροδίων, ωστόσο, τα σύμπλοκα του διαλύματος FFC αποικοδομούνται και με αντιδράσεις φωτοχημικής διάσπασης. Η περίπτωση αυτή, που είναι πολύ πιθανή, παρουσία του έντονου φωτισμού των πειραμάτων φωτοβολταμμετρίας, πιστεύεται ότι είναι η κύρια αιτία αποικοδόμησης και περιγράφεται στην επόμενη ενότητα.

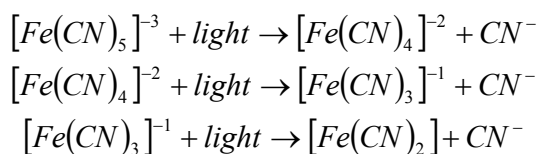
#### 4.10.4 Σύγκριση των παραπροϊόντων διάβρωσης των CdSe και ZnSe με αυτά επί μεταλλικών ηλεκτροδίων Cd και Zn

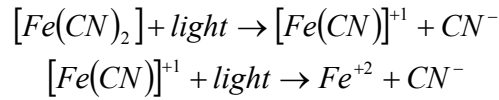
Τα παραπροϊόντα διάβρωσης που σχηματίστηκαν επί ηλεκτροδίων μεταλλικού Cd και Zn, μετά από σύντομα πειράματα χρονοαμπερομετρίας υπό φωτισμό, όπως δείχνουν τα διαγράμματα XRD του Σχήματος II-75, ήταν όμοια με αυτά που ανιχνεύθηκαν επί των διαβρωμένων ημιαγωγικών ηλεκτροδίων. Το γεγονός αυτό φανερώνει ότι η διεργασία σχηματισμού τους δεν σχετίζεται με την φύση του ηλεκτροδίου εργασίας (Zn, Cd, CdSe ή CdSe/ZnSe). Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία σιδηροκυανιούχου σιδήρου (III), υδροξειδίου του σιδήρου (III) και καρβονυλίου του σιδήρου ( $C_6Fe_2O_{12}$ ), μεταξύ των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν, αποτελεί ένδειξη για την φωτοχημική αποικοδόμηση του  $[Fe(CN)_6]^{-3}$ , για φωτισμό με  $\lambda < 500$  nm, όπως αναφέρουν οι Ašperger et al [129]. Σύμφωνα με τους τελευταίους, ο μηχανισμός αποικοδόμησης οδηγεί και στη δημιουργία  $Fe(OH)_3$ , παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, όπως και ανιχνεύθηκε στην περίπτωση πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας επί ηλεκτροδίου Cd (Σχήμα II-75). Επίσης, στη βιβλιογραφία αναφέρονται ενώσεις, που δεν ανιχνεύθηκαν, όπως ο  $Fe(CN)_3$  [121, 122, 123, 124] και οξείδια του σιδήρου [127, 130].

Επίσης, σύμφωνα με τους Eisenberg et al [131], το σύμπλοκο του εξακυανιούχου σιδήρου II αποσυντίθεται και αυτό φωτοχημικά, χάνοντας έναν υποκαταστάτη ανιόντος κυανίου. Η φωτοχημική αντίδραση που περιγράφει την διάσπαση του συμπλόκου είναι η ακόλουθη:

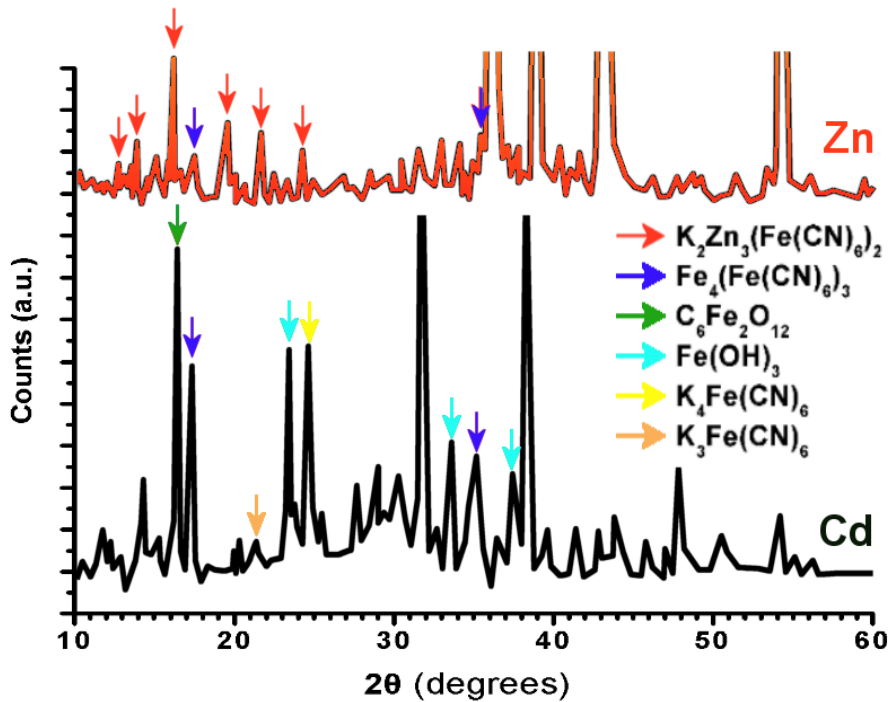
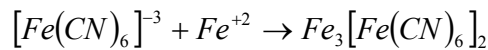


Η αντίδραση αυτή πιθανώς αποτελεί το πρώτο στάδιο του συνολικού μηχανισμού της σύνθετης φωτοδιάβρωσης που παρατηρήθηκε στα παρασκευασθέντα ηλεκτροχημικά στοιχεία. Γενικεύοντας, σε μια υποτιθέμενη δράση σταδιακής αποικοδόμησης του σιδηροκυανιούχου συμπλόκου, σύμφωνα με το πρότυπο του προαναφερόμενου πρώτου σταδίου φωτοχημικής διάσπασης, η αποκοπή υποκαταστατών  $CN^{-}$  θα μπορούσε να συνεχισθεί μέχρι τελικά να παραμείνουν μη συμπλοκοποιημένα ιόντα σιδήρου  $Fe^{+2}$  στο διάλυμα.





Στη συνέχεια τα ιόντα  $Fe^{+2}$  συνδεόμενα με σιδηρικούανιούχα σύμπλοκα, τα οποία είναι θερμοδυναμικά σταθερότερα, αλλά διασπώνται και αυτά φωτοχημικά, μπορούν να σχηματίσουν και να δικαιολογήσουν την πειραματική παρατήρηση της παρουσίας κυανού του Βερολίνου στο PEC, βάσει της ακόλουθης αντίδρασης:



**Σχήμα II-75:** Διαγράμματα περίθλασης XRD (CuKα) ηλεκτροδίων μεταλλικού Cd και Zn, μετά την διάβρωσή τους για 5 min σε ηλεκτροχημικό κελίο σε επαφή με διάλυμα FFC υπό δυναμικό  $-80\text{ mV vs. Pt}$ . Οι κορυφές περίθλασης αντιστοιχίζονται με τις ενώσεις που ανιχνεύθηκαν με χρωματιστά βέλη.

Συνεπώς, με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, πιστεύεται ότι η αποικοδόμηση – διάσπαση των σιδηρό-σιδηρί-κυανιούχων συμπλόκων οφείλεται κυρίως σε φωτοχημική αντίδραση στο εσωτερικό του διαλύματος και όχι τόσο σε διάσπαση επί των ηλεκτροδίων. Η δράση διάσπασης ελευθερώνει  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  και  $CN^-$  στο διάλυμα, από τα οποία τα δύο πρώτα σχηματίζουν αδιάλυτα σύμπλοκα σιδηροκυανιούχου σιδήρου και τα  $CN^-$  μπορούν να οξειδωθούν με απορρόφηση  $h^+$ , συνεισφέροντας στο συνολικό φωτόρευμα (βλ. επόμενη ενότητα).

#### 4.10.5 Θεωρητική περιγραφή - Αντιδράσεις εντός του PEC CdSe//FFC

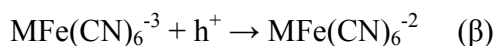
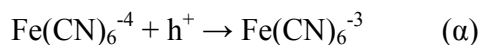
Στο διάλυμα των σιδηροκυανιούχων ιόντων το οξειδοαναγωγικό ζεύγος παρουσιάζεται διαφοροποιημένο ανάλογα με το pH. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα σύμπλοκα  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  και  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  ενδέχεται να υφίστανται στο διάλυμα με την συνοδεία ενός ή περισσότερων αντιθέτων ιόντων, τα οποία είναι δυνατόν να αντικαθίστανται από πρωτόνια  $\text{H}^+$ . Το αντίθετο ιόν στη συνήθη περίπτωση είναι ένα μεταλλοκατιόν  $\text{M}^+$  προερχόμενο από τους κρυστάλλους του άλατος που χρησιμοποιήθηκε κατά τη παρασκευή του διαλύματος (εδώ  $\text{K}^+$  από το σιδηροκυανιούχο κάλιο). Έχει παρατηρηθεί ότι η αντικατάσταση των αντίθετων ιόντων  $\text{M}^+$  από  $\text{H}^+$  συμβαίνει ευκολότερα στα ανιόντα  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , παρά στα  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  και εννοείται σε χαμηλότερα pH.

Αναλυτικότερα, σε όξινα  $\text{pH} < 4$  συμβαίνει πρωτονίωση του συνόλου των συμπλόκων ιόντων του Fe (II) και καθόλου για τα σύμπλοκα του Fe (III). Το αποτέλεσμα είναι τα σύμπλοκα του Fe (II) να υφίστανται εντός του διαλύματος στις μορφές  $\text{HFe}(\text{CN})_6^{-3}$ ,  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{-2}$  και  $\text{KHF}(\text{CN})_6^{-2}$ , ενώ τα σύμπλοκα του Fe (III) ως  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  και  $\text{MFe}(\text{CN})_6^{-2}$ . Αντιθέτως, σε  $\text{pH} > 6$  συμβαίνει μόνο προσθήκη μεταλλοκατιόντων  $\text{M}^+$ , τόσο στα σύμπλοκα ιόντα του Fe (II) όσο και του Fe (III), με αποτέλεσμα εντός του διαλύματος να συναντώνται οι ακόλουθοι συνδυασμοί συμπλόκου / αντίθετου ιόντος:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ ,  $\text{MFe}(\text{CN})_6^{-3}$ ,  $\text{M}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{-2}$  και  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ ,  $\text{MFe}(\text{CN})_6^{-2}$ . Παρατηρείται, επομένως, ότι σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός από την εξαφάνιση των  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  στα χαμηλά pH, εξακολουθούν να υπάρχουν ιόντα  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  και  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  τα οποία δεν συνοδεύονται από αντίθετο ιόν.

Με βάση τα παραπάνω, στο διάλυμα FFC αλκαλικού pH συμβαίνουν δύο αντιστρεπτές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου ενός  $\text{e}^-$ :



Αντίστοιχα, σε φωτιζόμενο ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο:

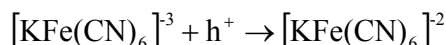


Η αντίδραση (β) είναι η κυρίαρχη αντίδραση, αλλά παράλληλα συμβαίνει και η (α). Είναι φανερό ότι, επειδή κυρίαρχη αντίδραση είναι η (β), το είδος του κατιόντος που προσαρτάται στα σιδηροκυανιούχα ιόντα επιδρά καθοριστικά στις φωτοβολταϊκές ιδιότητες. Οι D.J. Blackwood et al [132] παρατήρησαν ότι η προσθήκη μεταλλικών κατιόντων σε διάλυμα ανιόντων εξακυανιούχου σιδήρου II και III, προκαλεί μετατόπιση

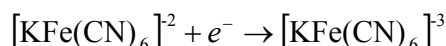


στις κορυφές του φάσματος υπερύθρου (FT-IR) μόνο στην περίπτωση του Fe(II), αποτελώντας ένδειξη για την επιλεκτική προσάρτηση των μεταλλικών κατιόντων στα σύμπλοκα  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Επίσης, οι Beriet και Pletcher [133] ανέφεραν ότι αυξάνοντας την συγκέντρωση προστιθέμενων μεταλλικών κατιόντων στο ίδιο διάλυμα, παρατηρείται επιλεκτική σταθεροποίηση των, υψηλότερου αρνητικού φορτίου, ανιόντων  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (ανηγμένη μορφή Red του οξειδοαναγωγικού ζεύγους) μέσω προσάρτησης κατιόντων, γεγονός που μετατοπίζει το δυναμικό οξειδοαναγωγής  $V_{\text{R/O}}$  προς θετικότερες τιμές (βλ. Κεφ. I-1.3). Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε χρησιμοποιώντας ένα δισθενές κατιόν ( $\text{Sr}^{2+}$ ) αντί για το μονοσθενές  $\text{K}^+$ , καταδεικνύοντας ότι μεγαλύτερο φορτίο κατιόντος σταθεροποιεί περισσότερο την ανηγμένη μορφή. Μεταξύ κατιόντων ίδιου σθένους, το δυναμικό  $V_{\text{R/O}}$  γίνεται ανοδικότερο για προσαρτημένο κατιόν κατά σειρά:  $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Li}^+ = \text{Na}^+$  και επομένως, σε επαφή με CdSe, το δυναμικό  $V_{\text{OC}}$  μεγαλύτερο κατά σειρά  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$  (διαφορές 30 mV), με αντίστοιχη αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου (κατά σειρά  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ ).

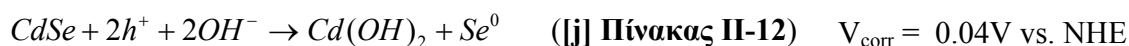
Συνεπώς, στην συγκεκριμένη περίπτωση της αναγεννητικής λειτουργίας του PEC, με αλκαλικό διάλυμα FFC προσαρτημένων ιόντων  $\text{K}^+$ , προβλέπεται η κατανάλωση των φωτοεπαγόμενων οπών στη διεξαγωγή της ακόλουθης κύριας δράσης, επί του ηλεκτροδίου εργασίας (ημιαγωγός τύπου n – άνοδος):



Η καταναλισκόμενη στο ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο ανηγμένη μορφή του διαλύματος, αναγεννάται με την ακόλουθη αντίδραση αναγωγής της οξειδωμένης μορφής στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου (Pt - κάθοδος):



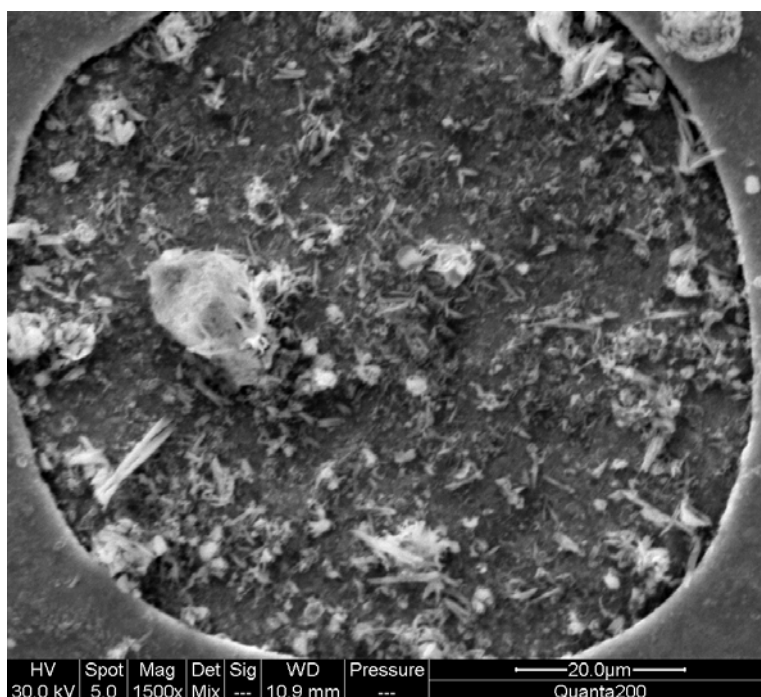
Ωστόσο, στην πραγματική περίπτωση διεπαφών CdSe//FFC, όπως έχει αναφερθεί εκτενώς στο Κεφ. II-1.6, ένα μέρος των επιφανειακών οπών καταναλώνεται και σε αντιδράσεις ανοδικής (φωτο)διάβρωσης του CdSe, με κυριότερη την ακόλουθη:



Η παραπάνω αντίδραση φωτοδιάβρωσης του CdSe οδηγεί στο σχηματισμό άμορφου  $\text{Se}^0$ , το οποίο έχει χαμηλή διαλυτότητα στο διάλυμα FFC και συνεπώς επικάθεται στο ηλεκτρόδιο, καλύπτοντας την επιφάνειά του. Η απότομη πτώση του φωτορεύματος εντός των πρώτων 10 min, με αποτέλεσμα την πλήρη παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου, οφείλεται στη δημιουργία διηλεκτρικού στρώματος  $\text{Se}^0$  (βλέπε ανοιχτόχρωμη φάση στο μικρογράφημα SEM/EDAX του Σχήματος II-60 & 61). Η ένδειξη αυτή, ωστόσο, με μια

πρώτη ματιά, φαίνεται να έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα πολλών πειραματιστών [30, 91], που υποστήριξαν ότι η αγωγή των οπών διαμέσου του στρώματος  $Se^0$  επιτρέπει την ανεμπόδιση εξέλιξη της δράσης οξειδωσης της ανηγμένης μορφής Red προς Ox με τον ίδιο ρυθμό, ενώ ταυτόχρονα περιορίζεται ο ρυθμός της φωτοδιάβρωσης, καθώς αυξάνει η αντίσταση στην ιοντική αγωγή των ιόντων  $Cd^{+2}$  μέσα από το όλο και παχύτερο στρώμα του  $Se^0$  (βλ. Σχήμα II-129, Κεφ. II-7). Η παρέκκλιση από την παραπάνω συμπεριφορά ίσως οφείλεται στον πολυκρυσταλλικό-άμορφο χαρακτήρα των μελετώμενων ηλεκτροαποθεμάτων, σε αντίθεση με τους τέλειους μονοκρυστάλλους που μελέτησαν οι Frese et al.

Παρόλο που το παραγόμενο από την φωτοδιάβρωση  $Se^0$  έχει χαμηλή διαλυτότητα στο διάλυμα FFC, μια ποσότητα αυτού διαλύεται και επαναποτίθεται επί της ανόδου. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από την προσεχτική παρατήρηση διαβρωμένων δειγμάτων με ρωγμές – σημεία όπου το ημιαγωγίμο επίστρωμα έχει σπάσει, αποκαλύπτοντας το μεταλλικό υπόστρωμα. Όπως έδειξαν τα μικρογραφήματα SEM και τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης EDAX, στις ακάλυπτες αυτές περιοχές πραγματοποιείται απόθεση άμορφου και κρυσταλλικού σεληνίου (βλ. Σχήμα II-76).



**Σχήμα II-76:** Στοιχειακό  $Se^0$  σε μεταλλική περιοχή του ηλεκτροδίου Ni/CdSe//FFC (σημείο θραύσης / SEM - EDAX). Το γεγονός αυτό αποτελεί απόδειξη ότι το Se διαλύεται ηλεκτροχημικά και επαναποτίθεται, λόγω οξειδωτικής απόθεσης ανιόντων σεληνίου από  $Se^{-2}$  προς  $Se^0$  ή αναγωγικής απόθεσης των  $SeO_3^{-2}$  προς  $Se^0$ , τοπικά.

Επίσης, σύμφωνα με το διάγραμμα *Pourbaix* του σεληνίου (βλ. Κεφ. II-2.2.6, Σχήμα II-25 και Πίνακα II-12, Κεφ. II-1.6), στα επιβαλλόμενα δυναμικά, που βρίσκονται ελαφρώς αρνητικότερα του  $V_{R/O} = 0.36V$  vs. NHE (δυναμικό του ψευδοηλεκτροδίου αναφοράς Pt), είναι δυνατή η ακόλουθη οξειδωτική δράση ηλεκτροχημικής διάλυσης του  $Se^0$ :



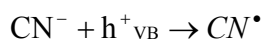
Η επαναπόθεση του στοιχειακού σεληνίου στις μεταλλικές περιοχές του ηλεκτροδίου, πιθανώς οφείλεται και στο λιγότερο θετικό δυναμικό τοπικά σε αυτά τα σημεία, γεγονός που θα μπορούσε να οδηγήσει στην αναστροφή της παραπάνω δράσης, ή στην οξειδωτική απόθεση ανιόντων σεληνίου (οξείδωση από  $Se^{-2}$  προς  $Se^0$ ). Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, η αντίδραση της ηλεκτροχημικής διάλυσης του Se προς  $SeO_3^{2-}$  ευνοείται σε αλκαλικότερα pH, δηλαδή μεγαλύτερες συγκεντρώσεις  $OH^-$ . Η διαβίβαση αδρανούς ατμόσφαιρας Ar, πιθανώς εμποδίζει την, προκαλούμενη από την απορρόφηση του  $CO_2$  της ατμόσφαιρας, ελάττωση του pH από την αρχική τιμή 12 στο 9, με αποτέλεσμα να υποβοηθείται έτσι έμμεσα η διάλυση του Se και ο σχηματισμός οργανωμένης πορώδους δομής.

Εκτός από τις προαναφερθείσες δράσεις της οξείδωσης την ανηγμένης μορφής  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  του διαλύματος, της φωτοδιάβρωσης του CdSe προς σχηματισμό Se και της ανοδικής διάλυσης του τελευταίου, το συνολικό φωτόρευμα φαίνεται ότι έχει μία ακόμη συνιστώσα, παράπλευρη αντίδραση. Πιο συγκεκριμένα, τα ελεύθερα ανιόντα κυανίου, που έχουν παραχθεί από την διάσπαση του σιδηροκυανιούχου συμπλόκου (βλ. Κεφ. II-4.10.4), είναι δυνατόν να καταναλωθούν σε μια μη αντιστρεπτή ηλεκτροχημική δράση οξείδωσης, η οποία έχει αρνητικότερο κανονικό δυναμικό οξείδωσης από αυτό της κύριας δράσης οξείδωσης των συμπλόκων του σιδήρου και επομένως ευνοείται θερμοδυναμικά. Η δράση αυτή είναι η ακόλουθη οξείδωση των κυανιούχων ιόντων προς ισοκυανιούχα:



Η παραπάνω συνολική αντίδραση, σύμφωνα με τους Seshadri et al [8], πραγματοποιείται στα δύο ακόλουθα στάδια:

1) Πρόσληψη μίας οπής από τη ζώνη σθένους του ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου:



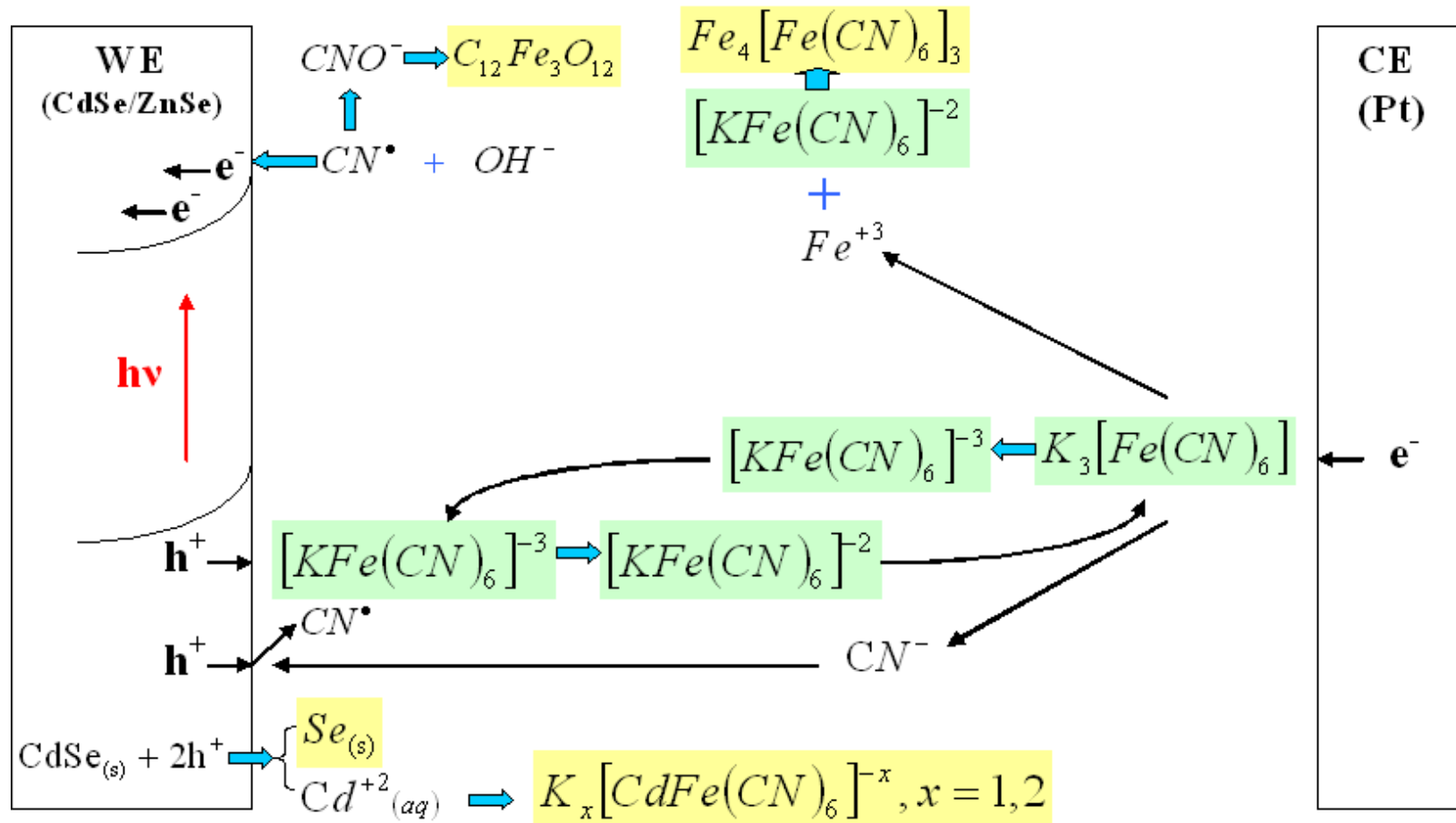
2) Αντίδραση του ενδιάμεσου (ελεύθερη ρίζα κυανίου) με το υδροξύλιο, αποδίδοντας ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού:



Η παρατηρούμενη αύξηση του φωτορεύματος στα πειράματα χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος θα μπορούσε, εν μέρει, να εξηγηθεί ως αποτέλεσμα της παραπάνω δράσης, αφού σε αυτήν συμμετέχουν οι παραγόμενες από το φως οπές της επιφάνειας του ημιαγωγού. Ωστόσο, όπως παρατήρησαν οι G.Seshadri et al [8], προσθέτοντας ανιόντα κυανίου με τη μορφή KCN στο διάλυμα των σιδηρό-σιδηρί-κυανιούχων ιόντων, η δράση αυτή είναι μονόδρομη και επομένως η επιφερόμενη αύξηση του φωτορεύματος (διπλασιασμός φωτορεύματος λόγω μετάβασης από δράση ενός  $e^-$  σε δράση δύο  $e^-$ ) είναι προσωρινή και άνευ σημασίας, αφού το φωτοηλεκτροχημικό κελίο παύει να είναι αναγεννητικό.

Επίσης, σύμφωνα με το δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, στο οποίο συμμετέχει το ανιόν του υδροξυλίου, πιο αλκαλικά διαλύματα πρέπει να ευνοούν αυτή την αντίδραση. Πράγματι, αυτό δεν έρχεται σε αντίθεση με την πειραματική παρατήρηση ότι σε πιο υψηλά pH η φωτοδιάβρωση φαίνεται να είναι λιγότερο καταστρεπτική για την επιφάνεια του ημιαγωγού, γεγονός που συνδέεται με τον περιορισμό της ανταγωνιστικής δράσης κατανάλωσης των οπών από τον ίδιο τον ημιαγωγό προς σχηματισμό  $\text{Cd}^{+2}$  και  $\text{Se}^0$ .

Όλες οι αντιδράσεις που διεξάγονται παράλληλα εντός του PEC CdSe//FFC, σύμφωνα με τις πειραματικές ενδείξεις που αναλύθηκαν παραπάνω, συνοψίζονται στο ακόλουθο Σχήμα II-77. Λόγω των παράλληλων αντιδράσεων, το σύστημα αποκλίνει σημαντικά από την ιδανική αναγεννητική λειτουργία.



Σχήμα II-77: Πιθανές αντιδράσεις εντός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου CdSe(ZnSe)//FFC//Pt. Παραπροϊόντα φωτοδιάβρωσης και απόκλιση από την αναγεννητική λειτουργία.

## **ΜΕΡΟΣ Β:**

### **PEC ενεργών ηλεκτροδίων ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί υποστρωμάτων τιτανίας (TiO<sub>2</sub>)**

Σε μια προσπάθεια εξέτασης της δυνατότητας φωτοευαισθητοποίησης υποστρωμάτων τιτανίας με ηλεκτροαπόθεση CdSe επί αυτών, στο πειραματικό Μέρος Β εξετάζεται επισταμένως το σύστημα «ανοδιωμένης τιτανίας»/CdSe. Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στη μελέτη των φωτοηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών του, συναρτήσει της μορφολογίας του ανοδικού TiO<sub>2</sub> (συμπαγούς ή πορώδους), όπως καθορίστηκε από τις συνθήκες ανοδίωσης των ηλεκτροδίων Ti. Η μέθοδος της παρασκευής TiO<sub>2</sub> με ανοδίωση υπερτερεί της συνηθέστερα χρησιμοποιούμενης μεθόδου sol-gel, λόγω της ακρίβειας στον έλεγχο των πειραματικών παραμέτρων, καθώς και λόγω της δυνατότητας σχηματισμού οργανωμένης πορώδους δομής με εγκάρσιους στην επιφάνεια πόρους (όχι δαιδαλώδες πορώδες). Για τον χαρακτηρισμό των φωτοηλεκτροδίων CdSe επί ομοιογενούς, πορώδους τιτανίας «Por-TiO<sub>2</sub>»/CdSe, που αποδείχθηκαν τα καταλληλότερα για φωτοευαισθητοποίηση με CdSe, εκτός από τη μέθοδο της φωτοβολταμμετρίας, χρησιμοποιήθηκαν και οι μέθοδοι του φθίνοντος φωτοδυναμικού (*Open Circuit Voltage Decay*; OCVD) και της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), με σκοπό την εκτίμηση του χρόνου ζωής των φωτοεπαγόμενων φορέων και την μελέτη των διαγραμμάτων *Mott-Schottky*, αντίστοιχα.



## II-5:

### Εισαγωγή – Βιβλιογραφικά δεδομένα

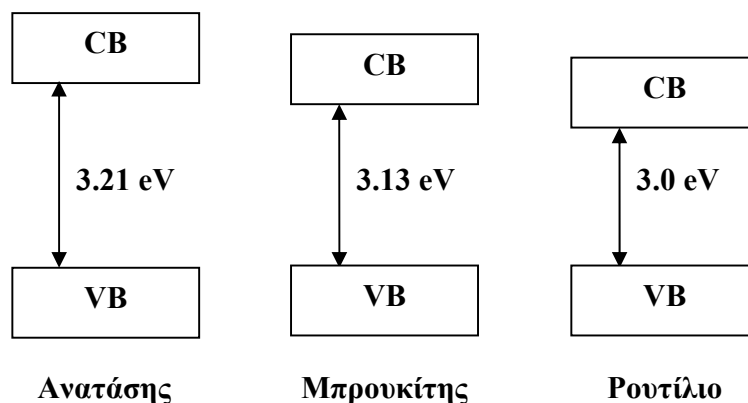
5.1	Οξείδιο του τιτανίου $TiO_2$ – Ενεργειακές ζώνες.....	269
5.2	Φωτοευαισθητοποίηση $TiO_2$ με CdSe – Σχετική θέση ορίων ζωνών	272
5.3	Ποτενσιοστατική ανοδίωση του Ti προς παρασκευή νανοσωλήνων $TiO_2$ .....	274
5.3.1	Μηχανισμός ανοδίωσης και ρεύμα ανοδίωσης.....	274
5.3.2	Επίδραση συνθηκών ανοδίωσης στη μορφολογία των νανοσωλήνων $TiO_2$ .....	280
5.3.3	Κρυσταλλική δομή νανοσωλήνων $TiO_2$ – επίδραση θερμικής κατεργασίας.....	282
5.3.4	Ένας τρόπος μέτρησης του πάχους του στρώματος νανοσωλήνων τιτανίας.....	288

#### 5.1 Οξείδιο του τιτανίου $TiO_2$ – Ενεργειακές ζώνες

Οι τρεις αλλοτροπικές μορφές του  $TiO_2$  είναι αυτές του ανατάση (τετραγωνική πλεγματική δομή), του ρουτιλίου (τετραγωνική δομή) και του μπρουκίτη (ορθορομβική δομή). Οι ζώνες σθένους των τριών μορφών βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο ενέργειας, ενώ οι ζώνες αγωγιμότητας βρίσκονται σε μεγαλύτερη ενέργεια κατά σειρά ρουτίλιο < μπρουκίτης < ανατάσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα II-78. Στην περίπτωση των ηλεκτροδίων τιτανίας που παρασκευάζονται με ανοδίωση, συναντώνται συνήθως μόνο οι μορφές του ρουτιλίου ( $E_g = 3.0$  eV) και του ανατάση ( $E_g = 3.21$  eV). Όπως και στην περίπτωση του CdSe (βλ. Κεφ. II-1, Σχήμα II-2), έτσι και στην τιτανία, τα όρια ζωνών σθένους και αγωγιμότητας εξαρτώνται ισχυρά από το μέσο που έρχεται σε επαφή με αυτή. Ωστόσο, σε αντίθεση με τα χαλκογενίδια, στο οξείδιο του τιτανίου (τα οξείδια γενικότερα), η καθοριστική παράμετρος για την θέση των ζωνών είναι το pH, ανεξαρτήτως διαλύματος (βλ. Σχήμα I-27, Κεφ. I-2.6.2). Στον Πίνακα II-24 δίνονται βιβλιογραφικές τιμές του δυναμικού επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  και των ορίων των ζωνών ( $V_{VB}$  και  $V_{CB}$ ) για τις δύο βασικές μορφές της τιτανίας (ανατάσης και ρουτίλιο). Επίσης, εκτός από τις βιβλιογραφικές, πειραματικές τιμές δυναμικού επίπεδης ζώνης, στον Πίνακα II-24, δίνονται και αντίστοιχες τιμές που προκύπτουν από τις ακόλουθες θεωρητικές



εξισώσεις II-34 και II-35, που περιγράφουν την γραμμική εξάρτηση του δυναμικού επίπεδης ζώνης από το pH, για ρουτίλιο και ανατάση (vs. SHE) [134].



**Σχήμα II-78:** Ενεργειακά διάκενα των τριών κύριων μορφών τιτανίας. Οι ζώνες σθένους βρίσκονται στο ίδιο ενεργειακό επίπεδο, ενώ οι ζώνες αγωγιμότητας σε διαφορετικά.

$$V_{FB} = -0.2 - 0.059 pH \quad , \text{ για το ρουτίλιο} \quad (II-34)$$

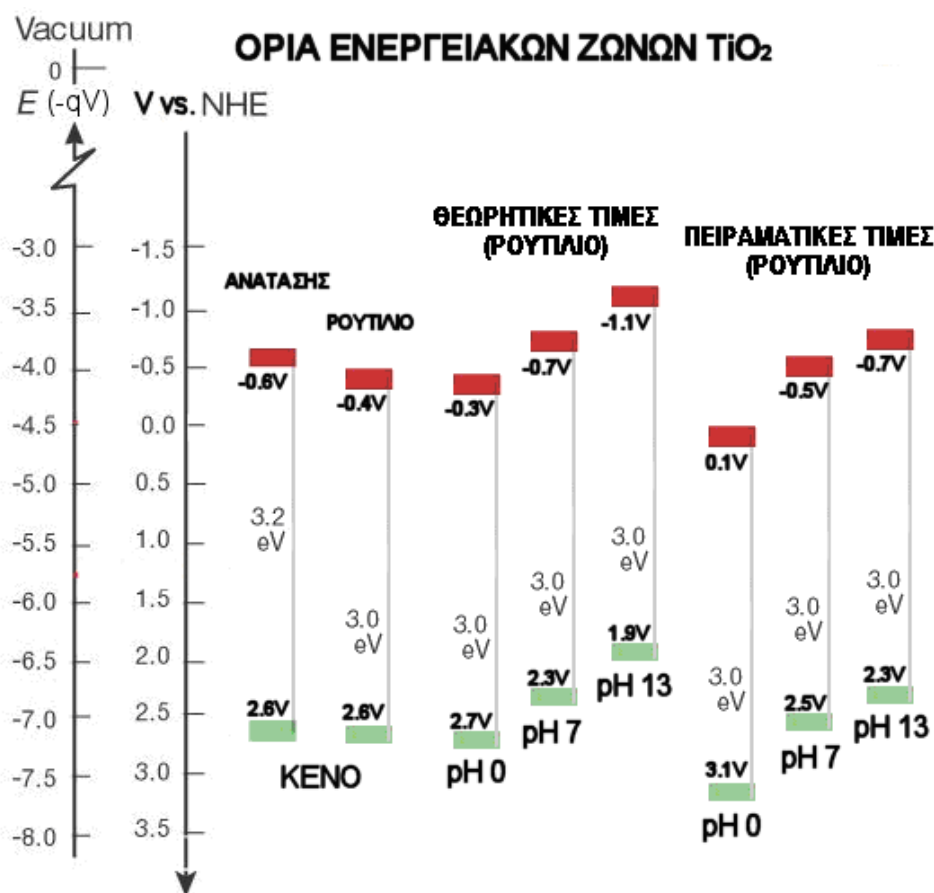
$$V_{FB} = -0.4 - 0.059 pH \quad , \text{ για τον ανατάση} \quad (II-35)$$

Συγκρίνοντας τις, θεωρητικά προβλεπόμενες, από τις εξισώσεις II-34 και II-35, τιμές του  $V_{FB}$  με τις πειραματικές-βιβλιογραφικές τιμές του Πίνακα II-24, παρατηρεί κανείς σημαντικές αποκλίσεις, ιδιαίτερα για υψηλά pH, γεγονός που καταδεικνύει την ευαισθησία και την πολυπλοκότητα της διεπιφάνειας TiO<sub>2</sub>/διαλύματος. Εντούτοις, σε συμφωνία με τη θεωρητικά προβλεπόμενη συμπεριφορά, οι πειραματικές τιμές του Πίνακα II-24 δείχνουν, σε γενικές γραμμές, ότι αλκαλικότερα pH οδηγούν σε μετατόπιση του  $V_{FB}$  αρνητικότερα (βλ. και Σχήμα I-27, Κεφ. I-2.6.2). Στο ακόλουθο Σχήμα II-79 απεικονίζεται η θέση των ζωνών του TiO<sub>2</sub> σε διάφορα περιβάλλοντα, με βάση τον Πίνακα II-24 και τις σχέσεις II-34 & 35. Όπως φαίνεται από την σύγκριση των ορίων ζωνών σε περιβάλλον μέσο και στο κενό, η επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> μπορεί να είναι φορτισμένη θετικά (ζώνες σε θετικότερα δυναμικά σε σχέση με το κενό) ή αρνητικά (ζώνες αρνητικότερα από το κενό), σε αντίθεση με το CdSe (βλ. Κεφ. II-1, Σχήμα II-2), που είναι σε κάθε περίπτωση φορτισμένη αρνητικά. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη φύση των επιφανειακών σταθμών του TiO<sub>2</sub> (βλ. Κεφ. I-2.6.2).

Πίνακας II-24: Όρια ζωνών και $V_{FB}$ πολυκρυσταλλικού n-TiO <sub>2</sub>					
	pH	$V_{FB}^*$ (V vs. SHE)	$V_{FB}$ (V vs. SHE)	$V_{CB}$ (V vs. SHE)	$V_{VB}$ (V vs. SHE)
ανατάσης	Κενό (Ηλεκτρ. Συγγένεια 3.9)	-	-0.5	-0.6 <sup>h</sup>	2.6
ρουτίλιο	Κενό (Ηλεκτρ. Συγγένεια 4.1)	-	-0.3	-0.4 <sup>i</sup>	2.6
	0	-0.20 ή -0.40	0.2	0.1 <sup>e</sup>	
	1	-0.26 ή -0.46	0.1	0 <sup>b</sup>	
ρουτίλιο	2	-0.32	0.05	-0.05 <sup>f</sup>	2.95
ανατάσης	2	-0.52	-0.18	-0.28 <sup>g</sup>	2.92
	2.1	-0.32 ή -0.52	-0.05 <sup>a</sup>	-0.15	
	5.8 (iep)	-0.55 ή -0.75	-0.2	-0.3 <sup>a</sup>	
	7	-0.61 ή -0.81	-0.4	-0.5 <sup>c</sup>	
	7	-0.61 ή -0.81	-0.65	-0.75 <sup>d</sup>	
ρουτίλιο	12	-0.91	-0.50	-0.60 <sup>f</sup>	2.4
	13	-0.97 ή -1.17	-0.60 <sup>a</sup>	-0.70	

\* Υπολογισμός βάσει των εξισώσεων II-34 και II-35.

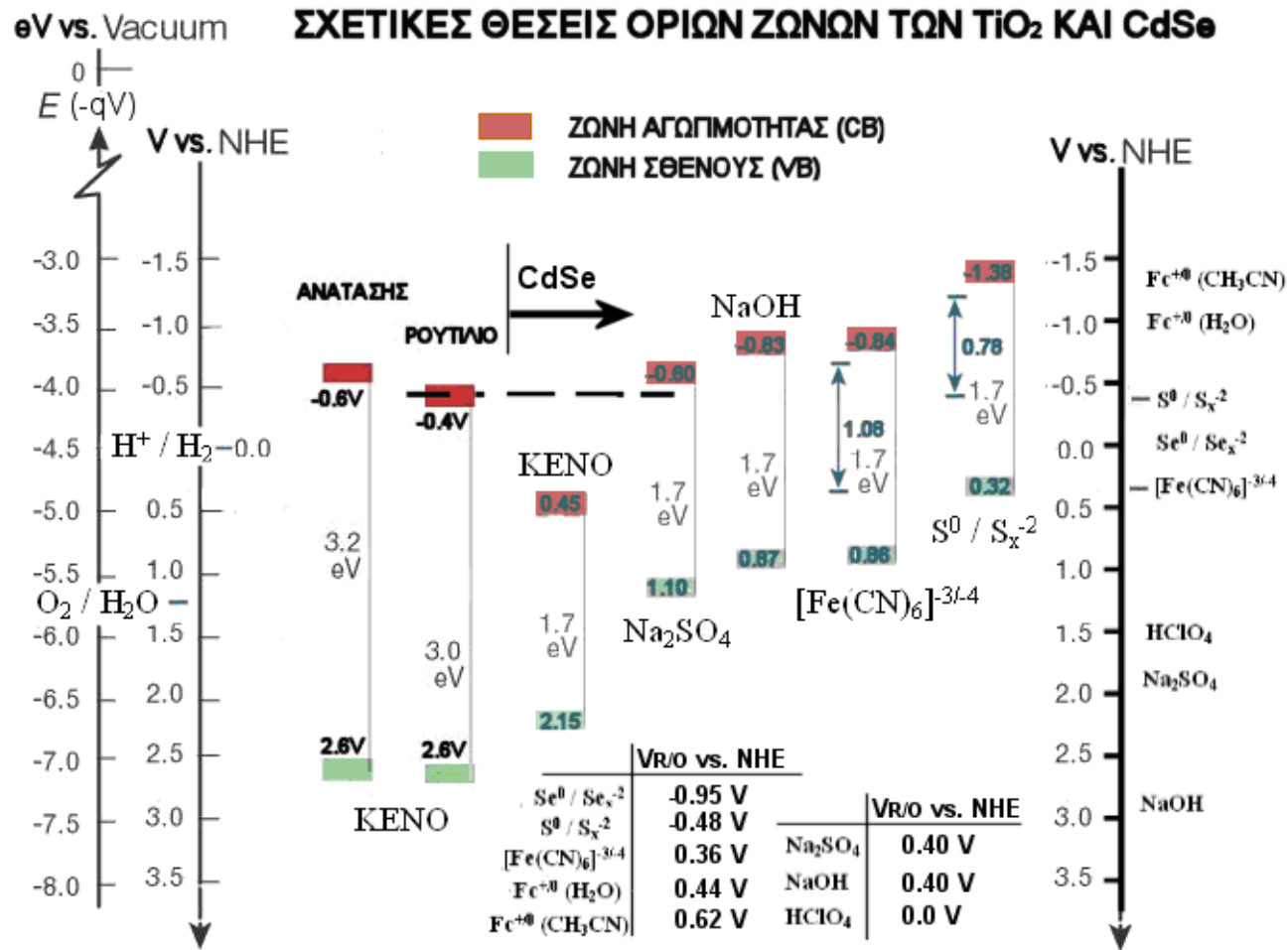
- [a] S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Electrodes*, Plenum Press, New York, 1980.
- [b] M. Gleria, R. Memming, *J. Electroanal. Chem.*, 65 (1975) 167.
- [c] Vi Nu Hoai Nguyena, R. Amal, D. Beydouna, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 179 (2006) 57.
- [d] I-Hsiang Tseng, J. C. –S. Wu, *Catal. Today* 97 (2004) 113.
- [e] A. Mills, M. A. Valenzuela, *Rev. Mex. Fis.* 50 (2004) 287.
- [f] R. R. Bacsa, M. Graetzel, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2185.
- [g] A. Kay, M. Graetzel, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* (1996) 1494.
- [h] R. Koenenkamp, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 11057.
- [i] Thomas J Meyer, Lecture “Our Energy Future: Science, Technology and Policy Challenges for the 21st Century – A US Perspective“, 21/10/2009, “The Photoelectrochemistry Portal”.



**Σχήμα II-79:** Όρια ζωνών ρουτιλίου στο κενό και σε επαφή με ηλεκτρολύτη σε όλο το εύρος τιμών pH. Θεωρητικές τιμές βάσει των εξισώσεων II-34 & 35 και βιβλιογραφικές, πειραματικές τιμές (Πίνακας II-24). Παρατίθενται, για σύγκριση, τα όρια ζωνών του ανατάση στο κενό.

## 5.2 Φωτοευαισθητοποίηση TiO<sub>2</sub> με CdSe – Σχετική θέση ορίων ζωνών

Σε αντίθεση με τα διπλά επιστρώματα CdSe/ZnSe, όπου ο ηλεκτρολύτης διαπερνά το μη συνεκτικό στρώμα ZnSe (βλ. Κεφ. II-4.6), τα παρασκευασθέντα επιστρώματα CdSe επί TiO<sub>2</sub> είναι συμπαγή και αδιαπέραστα από το διάλυμα. Συνεπώς, τα όρια ζωνών του υποστρώματος TiO<sub>2</sub> δεν επηρεάζονται από τον χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολύτη και οι ενεργειακές τους θέσεις εκτιμώνται κοντά σε αυτές που έχουν στο κενό. Στο Σχήμα II-80 τα όρια ζωνών του υποστρώματος TiO<sub>2</sub> τίθενται σε σύγκριση με αυτά του υπερκείμενου στρώματος CdSe, που εξαρτώνται από τη φύση του ηλεκτρολύτη. Όπως φαίνεται από τη σχετική θέση των ζωνών αγωγιμότητας, τα φωτοεπαγόμενα ελεύθερα ηλεκτρόνια του CdSe μπορούν να μετακινηθούν με ολίσθηση προς την χαμηλότερης ενέργειας ζώνη αγωγιμότητας του TiO<sub>2</sub>. Το γεγονός αυτό καθιστά το CdSe κατάλληλο, από πλευράς ενεργειακών ζωνών, για την φωτοευαισθητοποίηση του TiO<sub>2</sub>.



**Σχήμα II-80:** Όρια ζωνών ανατάση και ρουτιλίου και σύγκρισή τους με τα όρια ζωνών του CdSe σε διάφορα περιβάλλοντα. Η ζώνη αγωγιμότητας του CdSe βρίσκεται υψηλότερα από την αντίστοιχη του TiO<sub>2</sub> για όλα τα αναφερόμενα διαλύματα, επιτρέποντας την ολίσθηση ηλεκτρονίων από το CdSe προς το TiO<sub>2</sub> (τιμές από Πίνακα II-2, Κεφ. I-1.3 και Πίνακα II-78 του παρόντος κεφαλαίου).

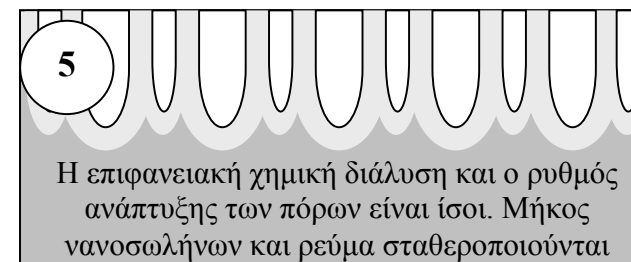
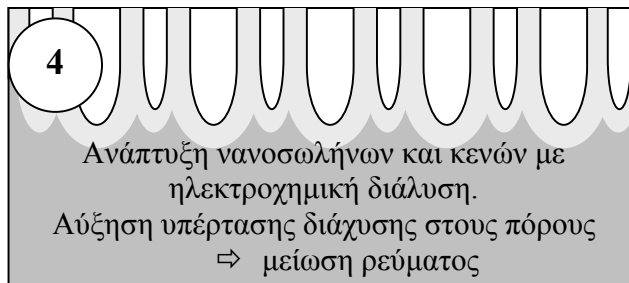
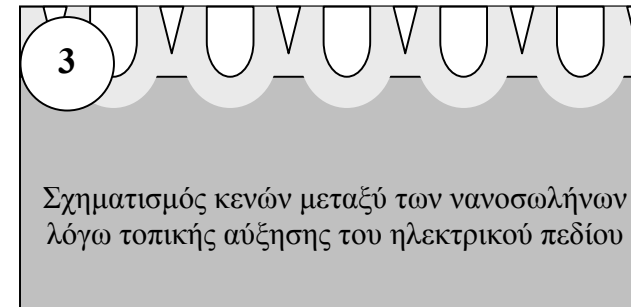
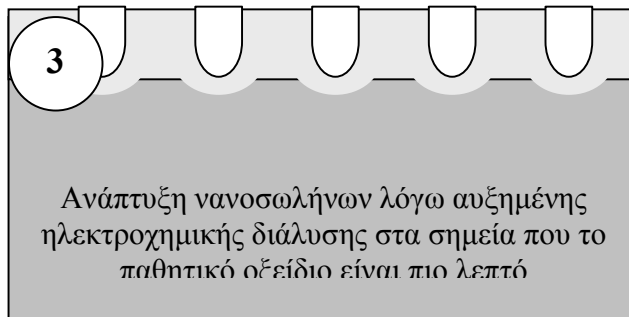
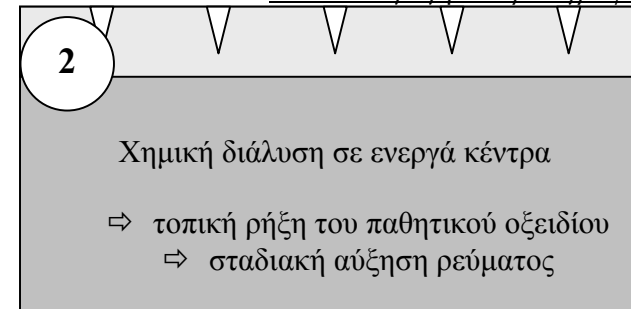
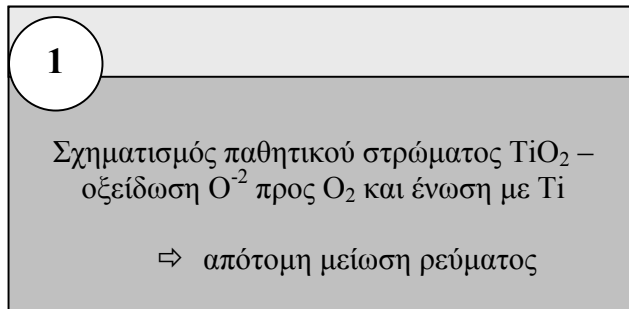
### 5.3 Ποτενσιοστατική ανοδίσωση του Ti προς παρασκευή νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub>

#### 5.3.1 Μηχανισμός ανοδίσωσης και ρεύμα ανοδίσωσης

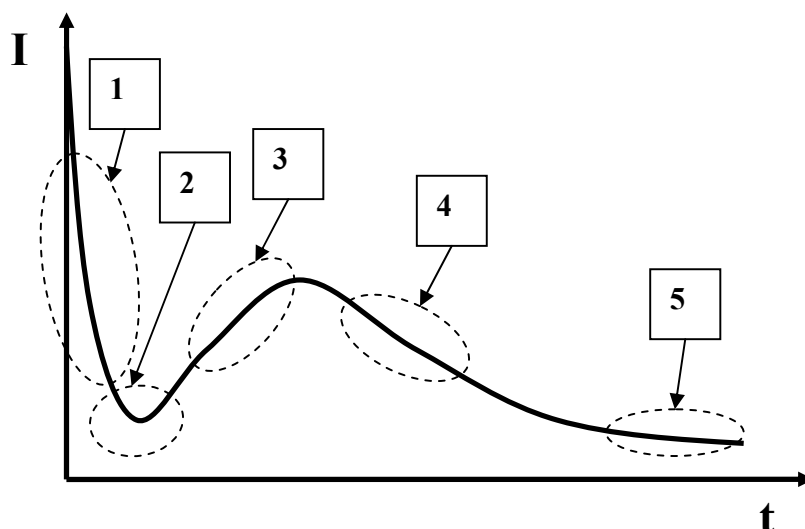
Ο μηχανισμός του σχηματισμού νανοσωλήνων τιτανίας με ανοδίσωση εξελίσσεται στα ακόλουθα πέντε διαδοχικά στάδια, τα οποία αποδίδονται σχηματικά στο Σχήμα II-81:

1. Ανάπτυξη φραγματικού στρώματος συμπαγούς οξειδίου (*barrier layer*).
2. Ρήξη οξειδίου σε σημεία αυξημένης επιφανειακής ενέργειας.
3. Αύξηση αριθμού σημείων ρήξης (τοπική μείωση πάχους του συμπαγούς οξειδίου) και διαμόρφωση αυτών σε δομή πόρων/νανοσωλήνων.
4. Ανάπτυξη νανοσωλήνων. Ελάττωση του ρυθμού ηλεκτροχημικής διάλυσης, καθώς αυξάνεται το μήκος τους.
5. Σταθεροποίηση του μήκους των νανοσωλήνων. Ο ρυθμός ηλεκτροχημικής διάλυσης είναι σταθερός και ίσος με το ρυθμό χημικής διάλυσης.

Τα πέντε αυτά στάδια οδηγούν στη μεταβολή του ρεύματος της ανοδίσωσης σύμφωνα με τη γενική καμπύλη  $I - t$  του Σχήματος II-82 [69]. Όπως φαίνεται, το ρεύμα αρχικά μειώνεται απότομα από το σχηματισμό συμπαγούς στρώματος παθητικού οξειδίου στην επιφάνεια του Ti (παθητικοποίηση / στάδιο 1). Ακολούθως το ρεύμα αυξάνει, λόγω τοπικής χημικής διάλυσης του οξειδίου (δράση των F<sup>-</sup>) προς διαμόρφωση πορώδους δομής και νανοσωλήνων (στάδια 2 και 3). Το ρεύμα στη συνέχεια φθίνει αργά, καθώς αυξάνει το μήκος των πόρων/νανοσωλήνων και αυξάνει η αντίσταση διάχυσης των δραστικών συστατικών μέσω αυτών (στάδιο 4). Όταν οι νανοσωλήνες φθάσουν το τελικό τους μήκος, η υπέρταση διάχυσης δεν μεταβάλλεται και το ρεύμα σταθεροποιείται (στάδιο 5).



Σχήμα II-81: Φάσεις σχηματισμού ομοιογενούς δομής νανοσωλήνων  $\text{TiO}_2$  κατά την διεργασία ποτενσιοστατικής ανοδίωσης.



**Σχήμα II-82:** Καμπύλη ρεύματος – χρόνου κατά τον σχηματισμό ομοιογενούς δομής νανοσωλήνων  $\text{TiO}_2$  με ποτενσιοστατική ανοδίωση. Η διεργασία σχηματισμού των νανοσωλήνων διεξάγεται στις πέντε αριθμημένες φάσεις που περιγράφονται στο Σχήμα II-81.

Κατά τη διάρκεια όλων των σταδίων ανοδίωσης στο ηλεκτρόδιο  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  συμβαίνουν ταυτόχρονα οι ακόλουθες δράσεις, οι οποίες απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα II-83 [69]:

- **Ηλεκτροχημική οξείδωση/διάλυση/μετανάστευση  $\text{O}^{2-}$**

Όταν επιβάλλεται θετικό δυναμικό, κάθε φορά που ένα άτομο  $\text{Ti}$  οξειδώνεται προς  $\text{Ti}^{+4}$  στην διεπιφάνεια  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , στην διεπιφάνεια  $\text{TiO}_2/\text{διαλύμα}$  ένας δεσμός  $\text{Ti} - \text{O}$  σπάει υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, ελευθερώνοντας  $\text{Ti}^{+4}_{(\text{aq})}$  στο διάλυμα και  $\text{O}^{2-}$  που μεταναστεύει προς την διεπιφάνεια  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  με μηχανισμό ιοντικής αγωγής. Εκεί η ένωση  $\text{O}^{2-}$  και  $\text{Ti}^{+4}$  προς  $\text{TiO}_2$  έχει σαν αποτέλεσμα την μετακίνηση της διεπιφάνειας  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  προς το εσωτερικό του  $\text{Ti}$ .

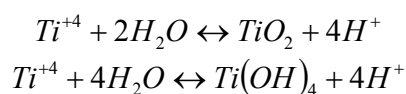
- **Ανάπτυξη οξειδίου**

Το  $\text{Ti}^{+4}_{(\text{aq})}$  που ελευθερώνεται στο διάλυμα από την ηλεκτροχημική διάλυση του  $\text{TiO}_2$  επανασυνδέεται μερικώς με το οξυγόνο ανιόντων  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  του διαλύματος (συγκεντρώνονται στην επιφάνεια της θετικά φορτισμένης ανόδου) προς σχηματισμό οξειδίου. Συνεπώς, ο ρυθμός μετακίνησης της διεπιφάνειας  $\text{TiO}_2/\text{διαλύμα}$  προς το εσωτερικό του οξειδίου, λόγω ηλεκτροχημικής διάλυσης, είναι μικρότερος από τον ρυθμό μετακίνησης της διεπιφάνειας  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , λόγω οξείδωσης. Το γεγονός αυτό

σημαίνει ότι το πάχος του στρώματος  $TiO_2$  συνεχώς αυξάνεται. Τελικά, το πάχος του οξειδίου φθάνει σε ένα μέγιστο, όπου η ωμική πτώση τάσης σε αυτό είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να εμποδίζει την περαιτέρω εξέλιξη της ηλεκτροχημικής οξειδωσης/διάλυσης/μετανάστευσης  $O^{2-}$  και η επιφάνεια παθητικοποιείται.

- **Υδρόλυση**

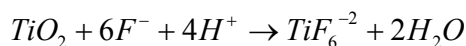
Τα διαλυμένα  $Ti^{+4}_{(aq)}$  είναι δυνατόν να αντιδράσουν με μόρια νερού με δράσεις υδρόλυσης (διάσπασης του νερού), όπως:



Οι δράσεις αυτές οδηγούν στην δημιουργία αδιάλυτων προϊόντων ( $Ti(OH)_4$ ,  $TiO_2$ ) που επικάθονται στην επιφάνεια του οξειδίου. Οι αντιδράσεις υδρόλυσης περιορίζονται όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση των  $H^+$  (χαμηλό pH μετατοπίζει την ισορροπία προς τα αριστερά).

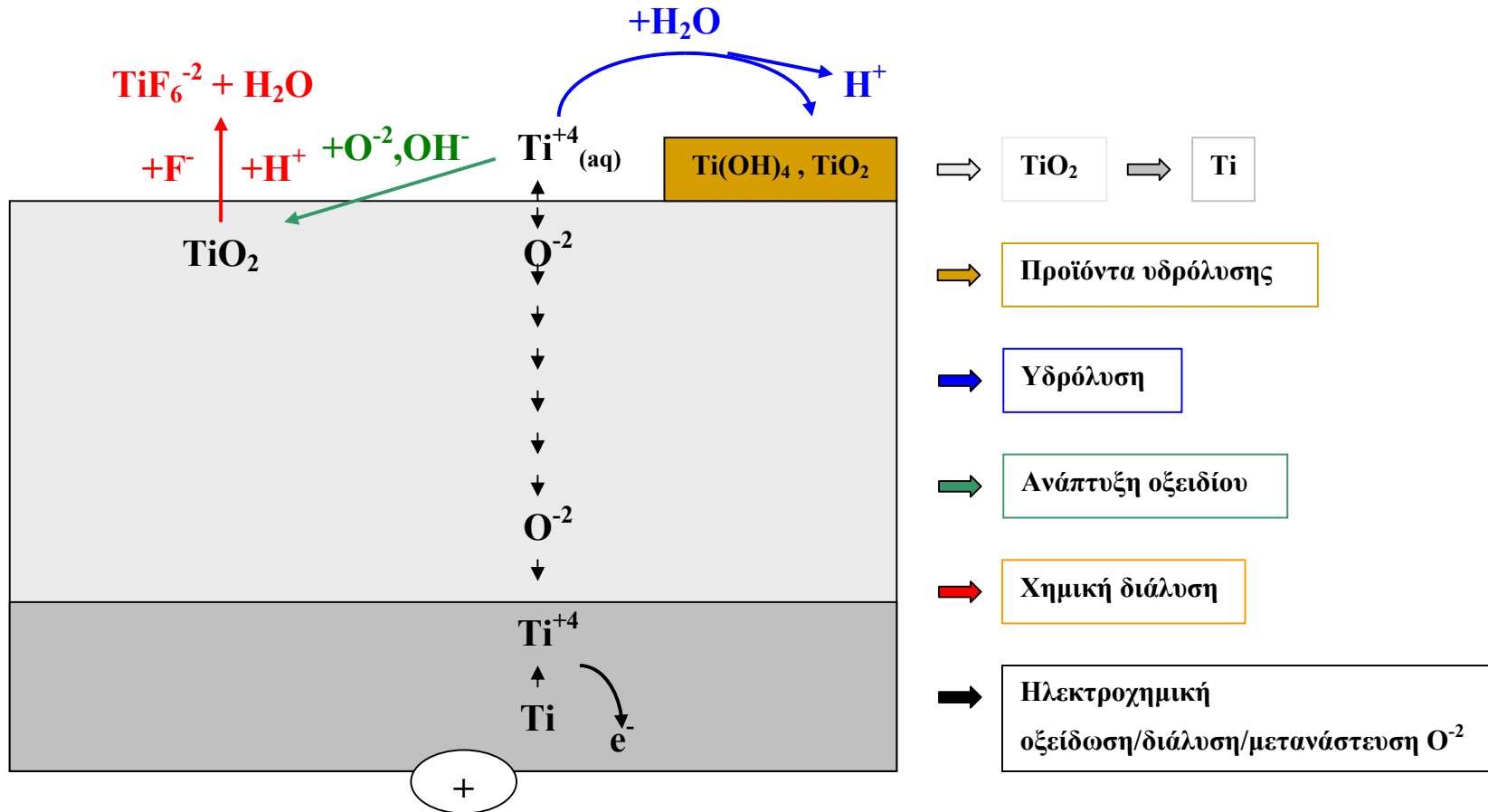
- **Χημική διάλυση**

Πρόκειται για την ακόλουθη χημική αντίδραση διάλυσης του στρώματος  $TiO_2$ , η οποία προϋποθέτει την ύπαρξη  $F^-$  στο διάλυμα, καθώς και όξινο pH :



Ο ρυθμός της δράσης αυτής είναι καθοριστικός για το τελικό πάχος του στρώματος νανοσωλήνων (μήκος νανοσωλήνων). Πιο αργοί ρυθμοί χημικής διάλυσης (λιγότερο όξινο λουτρό ανοδίωσης, δηλαδή λουτρό με άλας του F), οδηγούν σε μεγαλύτερο μήκος νανοσωλήνων, καθώς πρέπει να αναπτυχθεί παχύτερο στρώμα νανοσωλήνων, ώστε να αναπτυχθεί η κατάλληλη ωμική αντίσταση, που θα μειώσει τον ρυθμό ηλεκτροχημικής οξειδωσης του Ti προς  $TiO_2$  στα επίπεδα της χημικής διάλυσης (βλ. Σχήματα II-84 & II-85).

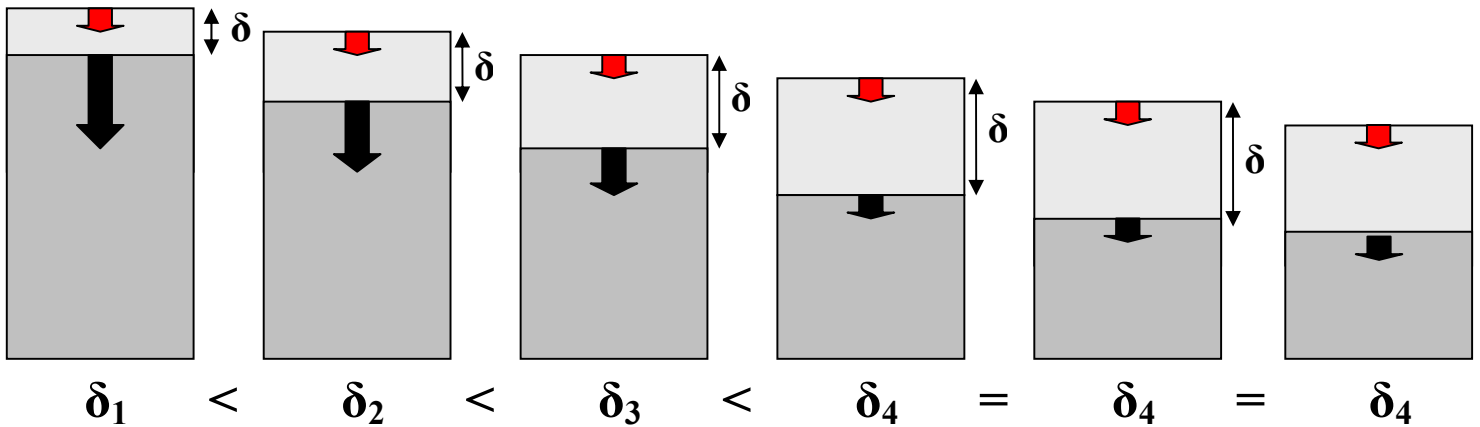




**Σχήμα II-83:** Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία ποτενσιοστατικής ανοδίωσης, προς σχηματισμό ομοιογενούς δομής νανοσωλήνων  $\text{TiO}_2$ . Η ηλεκτροχημική οξείδωση μεταλλικού  $\text{Ti}$  προς  $\text{Ti}^{+4}$  έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό  $\text{TiO}_2$  στην επιφάνεια του μετάλλου και την απελευθέρωση ενός  $\text{Ti}^{+4}$  στο διάλυμα, το οποίο μπορεί να υδρολυθεί σχηματίζοντας στερεά κατάλοιπα (οξείδια, υδροξείδια) μέσα στους νανοσωλήνες ή να επανενταχθεί στο πλέγμα του  $\text{TiO}_2$ . Οι πόροι δημιουργούνται λόγω της παράλληλης χημικής διάλυσης του  $\text{TiO}_2$  προς σχηματισμό  $\text{TiF}_6^{-2}$ . Η αντίδραση σχηματισμού του στερεού οξειδίου συντηρείται με τη διάχυση  $\text{O}^{2-}$  μέσω του στρώματος  $\text{TiO}_2$  προς τη μετατοπιζόμενη διεπιφάνεια  $\text{Ti/TiO}_2$ .

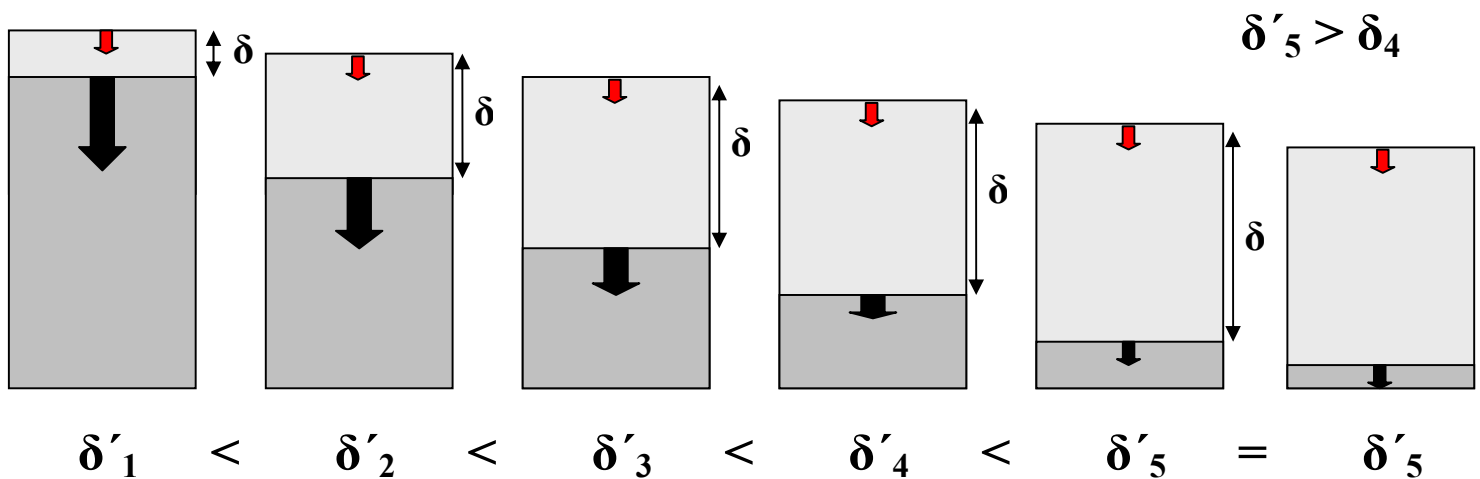
## Υψηλός ρυθμός χημικής διάλυσης (χαμηλό pH, HF)

→ Χημική διάλυση του  $\text{TiO}_2$

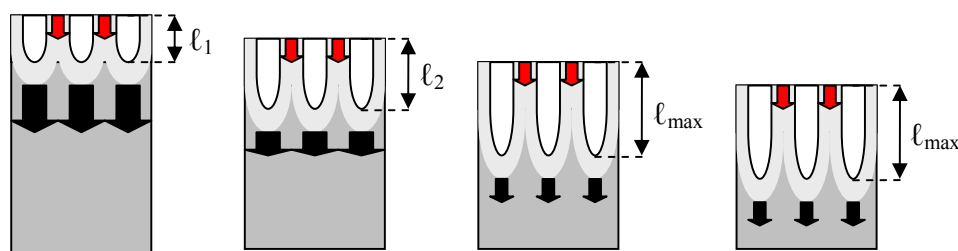


→ Ηλεκτροχημική οξείδωση/διάλυση/μετανάστευση  $\text{O}^{2-}$

## Χαμηλός ρυθμός χημικής διάλυσης (υψηλό, όξινο pH, KF)



**Σχήμα II-84:** Ανταγωνιστική δράση ηλεκτροχημικής οξείδωσης και χημικής διάλυσης του  $\text{TiO}_2$ . Οι ρυθμοί απεικονίζονται με μαύρα και κόκκινα βέλη, αντίστοιχα. Πιο όξινο pH (δλμ HF) ευνοεί τη χημική διάλυση και οδηγεί σε μικρότερο τελικό πάχος  $\delta$  του οξειδίου.



**Σχήμα II-85:** Ανταγωνιστική δράση ηλεκτροχημικής οξείδωσης (μαύρα βέλη) και χημικής διάλυσης (κόκκινα βέλη) του  $TiO_2$ . Η χημική διάλυση έχει σταθερό ρυθμό, εξαρτώμενο από το pH, ενώ η ηλεκτροχημική οξείδωση έχει ελαττούμενο ρυθμό, καθώς αυξάνει το πάχος του πορώδους στρώματος  $TiO_2$  και αυξάνει η υπέρταση διάχυσης των δραστικών ειδών διαμέσου των νανοσωλήνων. Οι τελευταίοι αποκτούν το τελικό, μέγιστο μήκος τους, όταν οι ρυθμοί χημικής διάλυσης και ηλεκτροχημικής οξείδωσης εξισωθούν.

### 5.3.2 Επίδραση συνθηκών ανοδίωσης στη μορφολογία των νανοσωλήνων $TiO_2$

Ο σχηματισμός οργανωμένης δομής, προσανατολισμένων νανοσωλήνων κατά την ανοδίωση του  $Ti$ , συμβαίνει μόνο εφόσον στο λουτρό ανοδίωσης βρίσκονται διαλυμένα ανιόντα φθορίου  $F^-$  και μάλιστα σε περιορισμένη συγκέντρωση (0.25% έως 1% κ.β.), ώστε να μην είναι υπερβολικά αυξημένος ο ρυθμός χημικής διάλυσης του οξειδίου. Επιπλέον, απαιτούνται όξινα διαλύματα ( $pH < 6$ ) και δυναμικά ανοδίωσης εντός παραθύρου δυναμικού  $\sim 10$  έως 20 V, εκτός του οποίου η πορώδης δομή αποχτά σπογγώδη μορφολογία. Επίσης, η χρήση όξινων διαλυμάτων υψηλότερου pH (χρήση  $KF$  αντί για  $HF$ ), οδηγεί σε μεγαλύτερο τελικό μήκος νανοσωλήνων, αλλά και λιγότερο καθαρούς νανοσωλήνες, λόγω του σχηματισμού προϊόντων υδρόλυσης (σε  $pH > 3$ ). Κατά αντιστοιχία με την επίδραση του pH στο μήκος των νανοσωλήνων, υψηλότερα δυναμικά, εντός των επιτρεπόμενων ορίων, προκαλούν αύξηση της διαμέτρου τους (και μικρή μείωση του μήκους τους, λόγω ενίσχυσης της χημικής διάλυσης / βλ. Πίνακας II-25 [69]).

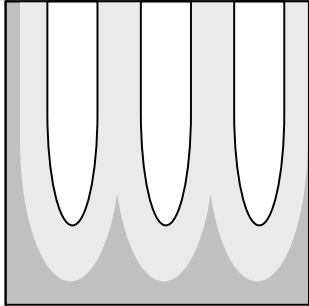
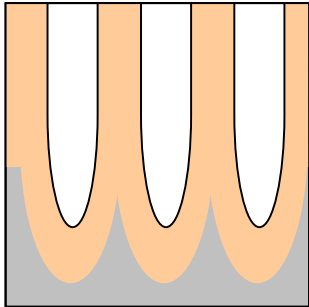
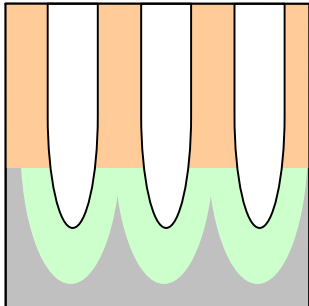
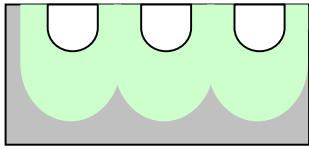




Πίνακας II-25: Επίδραση συνθηκών ανοδίωσης & σχηματισμός νανοσωλήνων	
<p><b>Δυναμικό</b></p>	
<p>Δυναμικό ↑ συνεπάγεται εξασθένιση του Ti-O δεσμού και χημική διάλυση ↑ [135]</p>	
<p><b>pH</b></p>	
<p><b>Συγκέντρωση HF</b> (καθορίζει και το παράθυρο δυναμικού)</p>	
<p><b>Χρόνος ανοδίωσης</b></p>	
<p><b>Θερ/σία λουτρού ανοδίωσης</b> (5 °C &lt; T &lt; 50 °C)</p>	<p>T↓ → πάχος τοιχωμάτων και μήκος νανοσωλήνων ↑ Ίδια διάμετρος</p>
<p><b>Προσθήκη τρίτου οξέος</b> (HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)</p>	<p>Μεγάλη διασπορά διαμέτρων (20 – 120 nm) + κατακρημνίσματα</p>

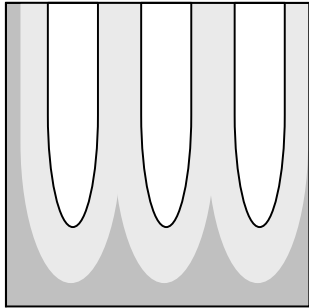
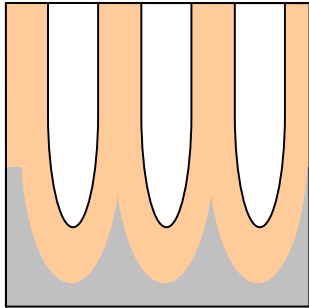
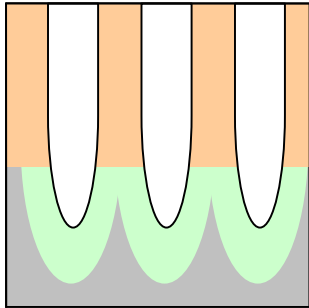




<p style="text-align: center;"><b>Οργανικός διαλύτης (glycerol)</b></p>	<p style="text-align: center;">Ελάττωση συντελεστή διάχυσης D                  → μικρότερη διακύμανση pH                  → ΟΧΙ στερεά παραπροϊόντα υδρόλυσης                  ούτε με το διάλυμα NH<sub>4</sub>F</p>
<p style="text-align: center;"><b>Ανόπτηση</b></p>	<p style="text-align: center;">Αύξηση αγωγιμότητας →</p> <p style="text-align: center;">400°C                      600°C</p> <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> <p style="text-align: center;">                 Φραγματικό στρώμα ρουτιλίου &amp; άμορφα τοιχώματα                      Φραγματικό στρώμα ρουτιλίου &amp; τοιχώματα σωλήνων ανατάση                      Ρουτίλιο &amp; κατάρρευση δομής σωλήνων             </p>

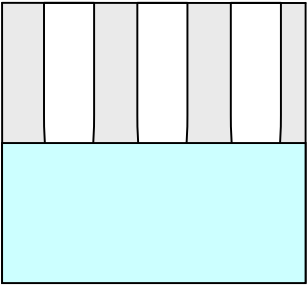
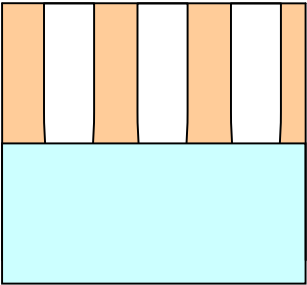
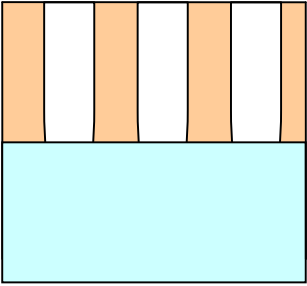



### 5.3.3 Κρυσταλλική δομή νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> – επίδραση θερμικής κατεργασίας

Οι κύριες κρυσταλλικές δομές που συναντώνται στα στρώματα πορώδους, νανοκρυσταλλικού TiO<sub>2</sub>, αλλά και νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub>, είναι αυτές του ανατάση και του ρουτιλίου. Ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής και την επακόλουθη θερμική κατεργασία ανόπτησης είναι δυνατόν τα στρώματα αυτά να αποτελούνται αποκλειστικά από ανατάση (χαμηλές θερμοκρασίες ανόπτησης) ή να περιέχουν ανατάση και ρουτίλιο ως ανάμικτες φάσεις (υψηλές θερμοκρασίες ανόπτησης).

Όπως φαίνεται ακολούθως, στους τρεις Πίνακες II-26, II-27 και II-28 απεικονίζονται, αντίστοιχα, οι περιπτώσεις θερμικής ανόπτησης ανοδικά παρασκευασμένων στρωμάτων νανοσωλήνων τιτανίας από: α) λουτρό ανοδίωσης χαμηλού pH (HF) και μεταλλικό υπόστρωμα Ti (μεγάλο πάχος Ti, δηλ φύλλο Ti ή παχύ sputtered Ti σε ITO) β) λουτρό ανοδίωσης λιγότερο όξινου pH (KF) και μεταλλικό υπόστρωμα φύλλου Ti (όπως πριν) και γ) λουτρό ανοδίωσης χαμηλού pH (HF) και υπόστρωμα αγωγίμης υάλου ITO (λεπτό στρώμα sputtered Ti, που μετατρέπεται ολόκληρο σε οξειδίο/νανοσωλήνες και είναι διαφανές). Όπως φαίνεται, το αρχικό στρώμα νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub>, μετά την ανοδίωση, είναι, κυρίως, άμορφης κρυσταλλικής δομής (ανοιχτόχρωμο γκριζο). Μετά από ανόπτηση σε ήπιες θερμοκρασίες (230 °C) το άμορφο TiO<sub>2</sub> κρυσταλλώνεται σε ανατάση (πορτοκαλί), ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες (430 °C) ο ανατάσης μετατρέπεται στη θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή του ρουτιλίου (πράσινο), στη βάση των νανοσωλήνων και όχι στα τοιχώματα αυτών, όπου αυτή η διεργασία παρεμποδίζεται στερεοχημικά. Επιπλέον αύξηση της θερμοκρασίας (530 °C), αυξάνει το πάχος του παθητικού στρώματος ρουτιλίου (θερμική οξείδωση του Ti), ενώ η πορώδης δομή του ανατάση τείνει να καταρρεύσει. Η κατάρρευση των τοιχωμάτων του ανατάση γίνεται ευκολότερα για τα ανοδιωμένα σε χαμηλό pH στρώματα, αφού αυτά έχουν μικρότερο μήκος πόρων.

<b>Πίνακας II-26: Κρυσταλλική δομή νανοσωλήνων <math>\text{TiO}_2</math> επί <math>\text{Ti}</math> (από δλμ. HF). Επίδραση θερμότητας ανόπτυσης [136]</b>	
<p><b>Μετά την ανοδίωση (HF)</b> <b>(Ti – foil με μεγάλο πάχος ή</b> <b>Sputtered Ti - μεγάλου πάχους σε FTO)</b></p>	
<p><b>&gt; 280 °C</b></p>	
<p><b>&gt; 430 °C</b></p>	
<p><b>&gt; 580 °C</b></p>	<p><b>Κατάρρευση πορώδους δομής</b></p> 
<p> <b>Ti</b></p> <p> <b><math>\text{TiO}_2</math> άμορφο</b></p>	<p> <b><math>\text{TiO}_2</math> ρουτίλιο</b></p> <p> <b><math>\text{TiO}_2</math> ανατάσης</b></p>


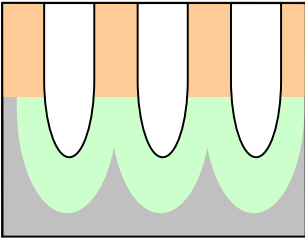
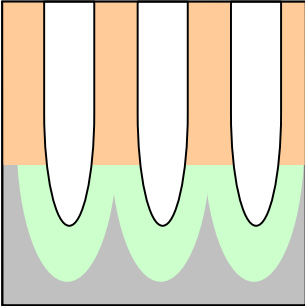




<p>Πίνακας II-27: Κρυσταλλική δομή νανοσωλήνων <math>\text{TiO}_2</math> επί <math>\text{Ti}</math> (από δλμ. KF). Επίδραση θερ/σίας ανόπτυσης [137, 138]</p>	
<p>Μετά την ανοδίωση (KF) (Ti – foil με μεγάλο πάχος ή Sputtered Ti - μεγάλου πάχους σε FTO)</p>	
<p>&gt; 280 °C</p>	
<p>&gt; 530 °C * ρουτίλιο ↑ με T ↑</p>	
<p> Ti</p> <p> <math>\text{TiO}_2</math> άμορφο</p>	<p> <math>\text{TiO}_2</math> ρουτίλιο</p> <p> <math>\text{TiO}_2</math> ανατάσης</p>
<p>Δεν παρατηρείται κατάρρευση της πορώδους δομής</p>	

<b>Πίνακας II-28: Κρυσταλλική δομή νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> επί FTO (από δλμ. HF). Επίδραση θερμότητας ανόπτησης [139]</b>	
<p><b>Μετά την ανοδίωση (HF)</b> <b>(Sputtered Ti - μικρού πάχους σε FTO /</b> <b>όλο το Ti γίνεται TiO<sub>2</sub>)</b></p>	
<p><b>&gt; 280 °C</b></p>	
<p><b>&gt; 500 °C</b></p>	<p>Δεν σχηματίζεται ρουτίλιο</p> 
<p>  FTO   TiO<sub>2</sub> άμορφο         </p>	<p>  TiO<sub>2</sub> ανατάσης         </p>



Αξίζει να σημειωθεί ότι, ενώ η θερμοκρασία μετάπτωσης του ανατάση προς την θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή του ρουτιλίου είναι στους 915°C, η εμφάνιση αυτού στην πράξη παρατηρείται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι Cullity et al παρατήρησαν ότι ανόπτηση νανοσωλήνων ανατάση στους 550 °C οδηγεί ήδη στην εμφάνιση φάσης ρουτιλίου και μάλιστα ότι η αναλογία του ρουτιλίου στη σχηματιζόμενη ανάμικτη δομή είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο αυξάνει το μήκος των νανοσωλήνων. Η παρατήρηση αυτή τους οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το ρουτίλιο σχηματίζεται μόνο στη βάση των νανοσωλήνων, ενώ ο ανατάσης των τοιχωμάτων δεν μετατρέπεται σε ρουτίλιο, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης [140]. Το γεγονός ότι το μεταλλικό Ti στην ίδια θερμοκρασία οξειδώνεται θερμικά απευθείας σε ρουτίλιο, ευνοεί την θεώρηση ότι η φάση του ρουτιλίου σχηματίζεται στη βάση των νανοσωλήνων. Τα παραπάνω συνοψίζονται στον Πίνακα II-29.

Κάποιοι πειραματιστές, μεταξύ των οποίων οι T. Toyoda et al [141] παρατήρησαν ότι η εμφάνιση και των δυο κρυσταλλικών δομών με τη μορφή δυο φάσεων στα υποστρώματα TiO<sub>2</sub> φωτοευαίσθητοποιημένων ηλεκτροδίων, οδηγεί στη βελτίωση της φωτομετατροπής. Μια εξήγηση σε αυτή την παρατήρηση δόθηκε από τον Thomas J Meyer [142], σύμφωνα με τον οποίον η διαφορά ενέργειας των 0.2 eV μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας του ανατάση και του ρουτιλίου (οι ζώνες σθένους βρίσκονται στην ίδια ενέργεια, βλ. Σχήμα II-79) έχει ως αποτέλεσμα την εκλεκτική παγίδευση ελευθέρων ηλεκτρονίων στην φάση του ρουτιλίου (μικρότερο ενεργειακό διάκενο), περιορίζοντας τις επανασυνδέσεις με τις χρήσιμες για την φωτομετατροπή οπές [143]. Η χρήση οξειδίου ανάμικτης κρυσταλλικής δομής σε αναλογία ανατάση / ρουτιλίου = 75 : 25 έχει καθιερωθεί ενδεχομένως για τον ίδιο λόγο ως βιομηχανικό πρότυπο φωτοκαταλύτη από την Degussa (Degussa P25 [142]).

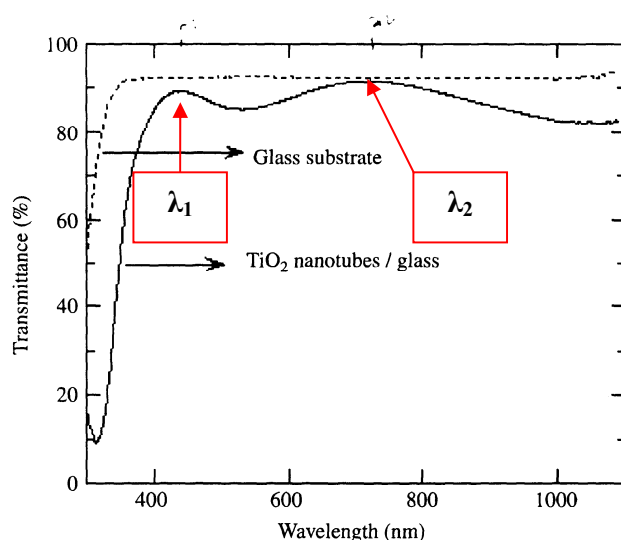
<p><b>Πίνακας II-29: Κρυσταλλική δομή νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> και ανόπτηση. Το ρουτίλιο σχηματίζεται στη βάση των νανοσωλήνων [140]</b></p>	
<p>Μετά από θερμική οξείδωση Ti στους 550 °C</p>	<p>≈ 100% ρουτίλιο</p> 
<p>Μετά από ανοδίωση σε HNO<sub>3</sub>-HF και ανόπτηση στους 550 °C</p>	<p>97.5% ρουτίλιο</p> 
<p>Μετά από ανοδίωση σε H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub>-HF και ανόπτηση στους 550 °C</p>	<p>63.6% ρουτίλιο</p> 
<p> Ti</p> <p> TiO<sub>2</sub> άμορφο</p>	<p> TiO<sub>2</sub> ρουτίλιο</p> <p> TiO<sub>2</sub> ανατάσης</p>

### 5.3.4 Ένας τρόπος μέτρησης του πάχους του στρώματος νανοσωλήνων τιτανίας

Ένας εύκολος τρόπος μέτρησης του πάχους ενός επιστρώματος νανοσωλήνων τιτανίας επί αγωγίμου υάλου είναι αυτός μέσω της μέτρησης του φάσματος οπτικής διαπερατότητας (*transmittance spectrum*) [69]. Το τελευταίο παρουσιάζει μία χαρακτηριστική ταλάντωση στην περιοχή του ορατού και του υπερόθρου, λόγω φαινομένων συμβολής (*interference*). Το πάχος  $d$  υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2[\lambda_2 n(\lambda_1) - \lambda_1 n(\lambda_2)]} \quad (\text{II-36})$$

Όπου  $\lambda_1$  και  $\lambda_2$  τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν σε δύο διαδοχικά μέγιστα ή ελάχιστα της ταλάντωσης του φάσματος, ενώ  $n_1$  και  $n_2$  οι δείκτες διάθλασης του στρώματος νανοσωλήνων τιτανίας σε αυτά τα μήκη κύματος.



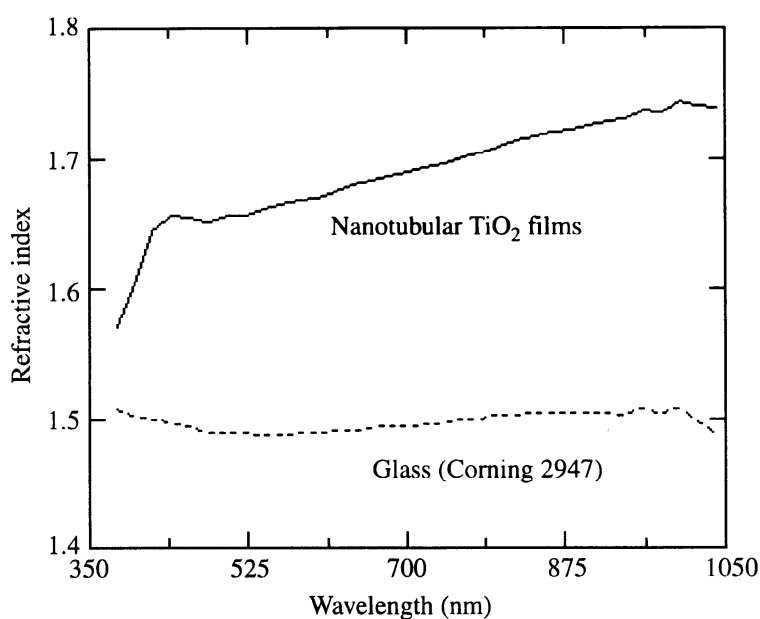
**Σχήμα II-86:** Διαπερατότητα συναρτήσει μήκους κύματος για δείγμα  $\text{TiO}_2$  επί ITO (αγωγή υάλος). Από τα μήκη κύματος των κορυφών συμβολής μπορεί να υπολογισθεί το πάχος του στρώματος νανοσωλήνων (εξίσωση II-36).

Σύμφωνα με την υπολογιστική μέθοδο των Manificier et al [144] ο δείκτης διάθλασης νανοσωλήνων τιτανίας επί αγωγίμου υάλου, που έχει υποστεί ανόπτηση στους  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , μεταβάλλεται με το μήκος κύματος όπως φαίνεται στο Σχήμα II-87 και έχει μέση τιμή  $n = 1.66$  στην περιοχή του ορατού φώτος από 380 έως 800 nm. Γνωρίζοντας την αντίστοιχη μέση τιμή  $n_d = 2.5$  για ένα συμπαγές στρώμα ανατάση (τα τοιχώματα των νανοσωλήνων είναι από ανατάση) είναι επίσης δυνατός ο υπολογισμός του πορώδους (%)

όγκος αέρα / συνολικός όγκος) του φιλμ των νανοσωλήνων τιτανίας από την ακόλουθη σχέση [145]:

$$Porosity(\%) = \left[ 1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right] \times 100 \quad (II-37)$$

Τυπικές τιμές πάχους και πορώδους που υπολογίσθηκαν από τους Manificier et al και R. Vogel et al για νανοσωλήνες τιτανίας επί αγωγίμου υάλου (ανόπτηση στους 450 °C) είναι **d = 340 nm** και **πορώδες (%) = 66.5%**.



**Σχήμα II-87:** Δείκτης διάθλασης νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> και υποστρώματος υάλου ITO, συναρτήσει του μήκους κύματος. Για τον υπολογισμό του πάχους του στρώματος νανοσωλήνων χρειάζονται οι τιμές στα μήκη κύματος λ<sub>1</sub> και λ<sub>2</sub> των κορυφών συμβολής του Σχήματος II-86 .

II-5: Εισαγωγή – Βιβλιογραφικά δεδομένα

## **II-6:**

# **Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας**

<b>Γενικά</b> .....	292
6.1 Προ-κατεργασία υποστρώματος.....	292
6.2 Συνθήκες προετοιμασίας ανοδιωμένων υποστρωμάτων Ti/TiO <sub>2</sub> .....	294
6.3 Εξέταση μορφολογίας των κατεργασμένων υποστρωμάτων Ti (SEM).....	295
6.4 Ηλεκτροχημική απόθεση CdSe επί ανοδιωμένου υποστρώματος τιτανίου.....	298
6.5 Χαρακτηρισμός SEM ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδιωμένου Ti.....	299
<b>Μη πορώδη ανοδιωμένα υποστρώματα οξειδίου του τιτανίου</b> .....	302
6.6 Χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτινών X, γεωμετρίας Bragg–Brentano.....	302
6.7 Χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτινών X χαμηλής γωνίας πρόσπτωσης (LIXD).....	304
6.8 Υπολογισμός πάχους του λεπτού επιφανειακού οξειδίου με την μέθοδο LIXD (Depth profile analysis).....	305
6.9 Ηλεκτροαποθέματα CdSe επί λεπτών, μη πορωδών υποστρωμάτων TiO <sub>x</sub> .....	309
6.10 Φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί συμπαγούς οξειδίου.....	314
<b>Πορώδη ανοδιωμένα υποστρώματα οξειδίου του τιτανίου</b> .....	317
6.11 Μη ομοιογενή, γαλβανοστατικά ανοδιωμένα υποστρώματα οξειδίου του τιτανίου.....	317

6.12 Ηλεκτροαποθέματα CdSe επί ανομοιογενών πορωδών υποστρωμάτων TiO <sub>2</sub> .....	318
6.13 Ομοιογενή, πορώδη ανοδιωμένα υποστρώματα οξειδίου του τιτανίου Por-TiO <sub>2</sub> .....	319
6.14 Χαρακτηρισμός ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί ομοιογενούς, πορώδους τιτανίας με περίθλαση ακτινών X και μικροσκοπία SEM ..	322
6.15 Φωτοηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO <sub>2</sub> /CdSe.....	327

## **Γενικά**

### **6.1 Προ-κατεργασία υποστρώματος**

#### ***A) Μηχανική προ-κατεργασία υποστρώματος***

Κυλινδρικά δοκίμια (Ø 12mm) μεταλλικού Ti ASTM Grade 2 μετατράπηκαν σε ηλεκτρόδια ηλεκτροαπόθεσης μετά από κατάλληλη κατεργασία της μίας βάσης τους (επιφάνεια δίσκου Ø 12mm) και επικάλυψη της παράπλευρης επιφάνειας του κυλίνδρου με μονωτικό πλαστικό. Η κατεργασία περιελάμβανε διαδοχικά στάδια λείανσης με λειαντικό χαρτί κόκκων SiC (αρχικά χονδρόκοκκο και σταδιακά πιο λεπτόκοκκο. Grades: 400, 800, 1200, 2000 και τελικά 2500) και στη συνέχεια στίλβωση με κόνια αλούμινας (μέγεθος κόκκων 0.3 µm) επί περιστρεφόμενης βελούδινης επιφάνειας. Πιθανές ακαθαρσίες, όπως λίπη, απομακρύνθηκαν με καθαρισμό της στίλβωμένης επιφάνειας με ακετόνη και ακολούθως υπερκαθαρό νερό (18 MΩ cm<sup>-1</sup>), ενώ τα υπολείμματα των κόκκων αλούμινας από τη στίλβωση απομακρύνθηκαν με σύντομη εμβάπτιση των ηλεκτροδίων σε λουτρό υπερήχων (τρεις διαδοχικές πεντάλεπτες εμβάπτισεις: υδατικό διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης 10% κ.ο. και δύο φορές σε υπερκαθαρό νερό 18 MΩ cm<sup>-1</sup>).

#### ***B) Χημική προ-κατεργασία υποστρώματος***

Μετά από κάθε διαδικασία στίλβωσης και καθαρισμού των δειγμάτων Ti, λόγω της επαφής με τον αέρα, αναπόφευκτα, η επιφάνειά του καλύπτεται άμεσα με ένα λεπτό, συμπαγές στρώμα εγγενούς οξειδίου TiO<sub>x</sub>. Η ηλεκτροχημική απόθεση CdSe επί των ηλεκτροδίων Ti δυσχεραίνεται παρουσία του εγγενούς οξειδίου, καθώς χάνεται η συνάφεια επιστρώματος - υποστρώματος. Ποικίλες μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αντιμετωπισθεί αυτό. Κατά τη πειραματική διαδικασία που

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

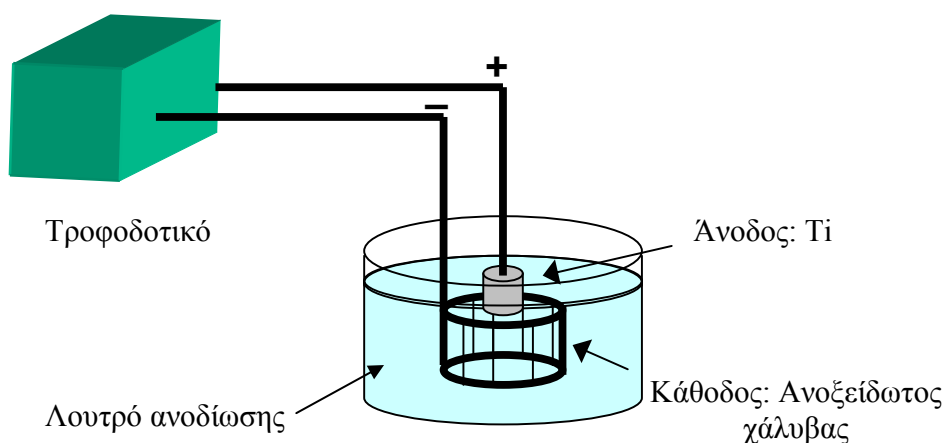
ακολουθήθηκε, πριν από κάθε επόμενο στάδιο ηλεκτροαπόθεσης ή περαιτέρω κατεργασίας, προκειμένου να γίνει διάλυση του επιφανειακού αυτού στρώματος οξειδίου, έγινε εμβάπτιση (διάρκειας από λίγα δευτερόλεπτα, μέχρι κάποια λεπτά) της επιφάνειας κάθε δοκιμίου σε διάλυμα ενός ή περισσότερων οξέων. Οι συνδυασμοί διαλυμάτων οξέων - διάρκειας εμβάπτισης που χρησιμοποιήθηκαν και οι ακόλουθοι:

- α) Υδατικό διάλυμα 10% κ.β. HF για 10s
- β) Υδατικό διάλυμα 20% HNO<sub>3</sub> - 4% HF για 10s
- γ) Θερμό υδατικό διάλυμα 50-60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> για 3 έως 30 min
- δ) Υδατικό διάλυμα 10% HF για 10s και ακολούθως θερμό διάλυμα 50-60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> για 3 έως 30 min.

Μετά από το στάδιο της επιφανειακής διάλυσης με οξύ, τα δείγματα τοποθετήθηκαν και πάλι σε λουτρό υπερήχων προς καθαρισμό με υπερκαθαρό νερό 18 MΩ cm<sup>-1</sup> για 60 s.

**Γ) Ηλεκτροχημική προ-κατεργασία υποστρώματος**

Με σκοπό την παραγωγή λεπτών στρωμάτων επιφανειακού οξειδίου TiO<sub>x</sub> και την χρήση τους ως υποστρωμάτων, τα κατεργασμένα με τις παραπάνω μεθόδους δείγματα μεταλλικού Ti υποβλήθηκαν σε ηλεκτροχημική κατεργασία ανοδίωσης, τόσο υπό σταθερό επιβαλλόμενο δυναμικό (ποτενσιοστατική ανοδίωση), όσο και διατηρώντας σταθερό ρεύμα (γαλβανοστατική ανοδίωση). Όλες οι ανοδιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτροχημικό κελίο δύο ηλεκτροδίων (άνοδος: δείγμα Ti, κάθοδος: ανοξειδωτος χάλυβας), εντός διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ή HNO<sub>3</sub> ή H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ή κατόπιν προσθήκης μικρής ποσότητας HF στο τελευταίο. Η πειραματική διάταξη απεικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα II-88.



**Σχήμα II-88:** Πειραματική διάταξη ανοδίωσης.



*II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας*

6.2 Συνθήκες προετοιμασίας ανοδιωμένων υποστρωμάτων Ti/TiO<sub>2</sub>

Στον ακόλουθο Πίνακα II-30 συνοψίζονται όλα τα στάδια κατεργασίας που οδήγησαν στην παρασκευή των διαφόρων υποστρωμάτων. Στις ποτενσιοστατικές ανοδιώσεις, το δυναμικό που επιβλήθηκε μεταξύ ανόδου και καθόδου ήταν 5-100 V και οι χρόνοι ανοδίωσης από 15min έως 24h, ενώ στις αμπεροστατικές ανοδιώσεις η επιβαλλόμενη σταθερή πυκνότητα ρεύματος 5-10 mA/cm<sup>2</sup> με χρόνους ανοδίωσης 1 – 4 h.

<b>Πίνακας II-30: Προ-κατεργασία υποστρωμάτων Ti</b>					
<b>Τύπος κατεργασίας</b>	<b>Τάση/Πυκνότητα ρεύματος</b>	<b>Χρόνος</b>	<b>Διάλυμα</b>	<b>Θ [°C]</b>	<b>Κατεργασία</b>
Χημική προσβολή με οξύ	-	10 s	10% HF	Θερ/σία δωματίου	<b>A</b>
	-	10 s	4% HF 20% HNO <sub>3</sub>	Θερ/σία δωματίου	<b>B</b>
	-	3 - 30 min	~50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>1</sup>	65-100	<b>C</b>
Ανοδίωση	5, 10, 20, 50, 75, 100 V	15 min ή 2 h	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2</sup>	Θερ/σία δωματίου	<b>D</b>
	5 or 10 mAcm <sup>-2</sup>	1-3 h	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2</sup>	Θερ/σία δωματίου	<b>E</b>
	10, 20V	1-24 h	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.17% HF	Θερ/σία δωματίου	<b>F</b>
	20V	3h	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.5% HF	Θερ/σία δωματίου	<b>Por-TiO<sub>2</sub></b>
Ανοδίωση & ακόλουθη χημική προσβολή	100 V	2 h	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Θερ/σία δωματίου	<b>G</b>
	-	~1 min	4% HF 20% HNO <sub>3</sub>	Θερ/σία δωματίου	
Ανοδίωση & ακόλουθη χημική προσβολή	5 mA	1 h	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Θερ/σία δωματίου	<b>H</b>
	-	~1 min	4% HF 20% HNO <sub>3</sub>	Θερ/σία δωματίου	

<sup>1</sup> A με ή χωρίς προκατεργασία

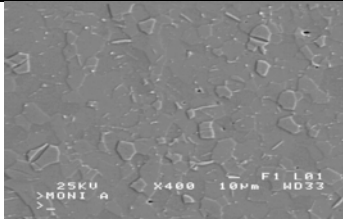
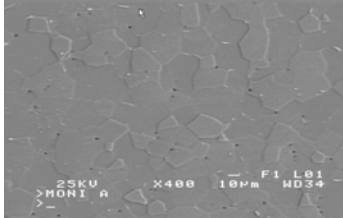
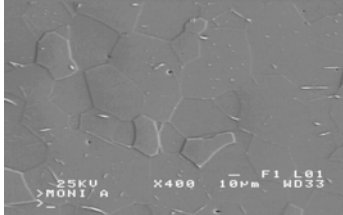
<sup>2</sup> A ή B με ή χωρίς προκατεργασία

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

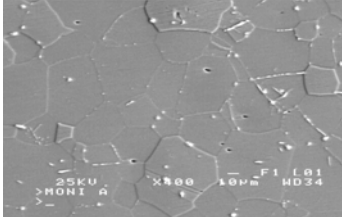
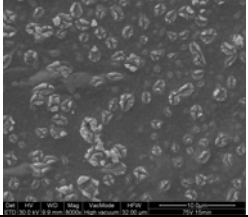
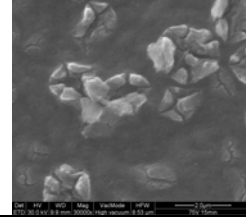
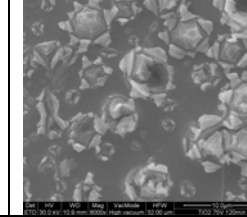
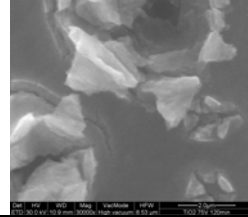
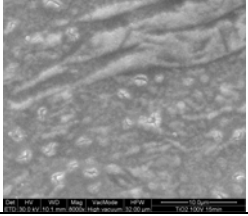
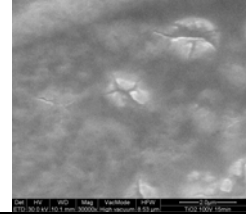
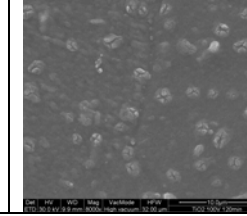
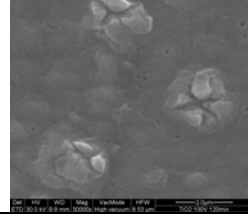
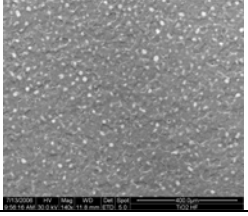
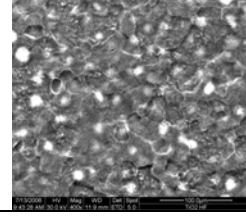
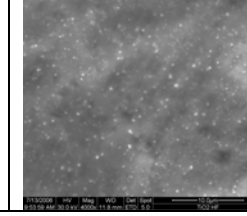
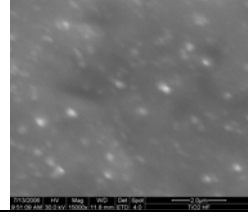
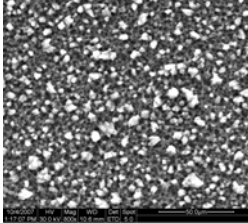
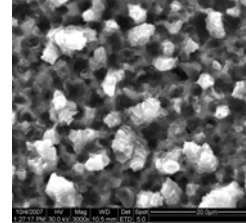
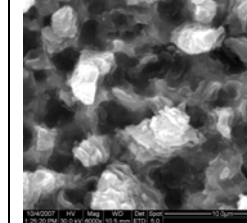
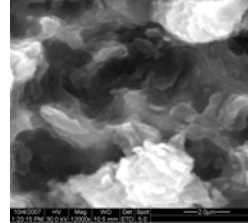
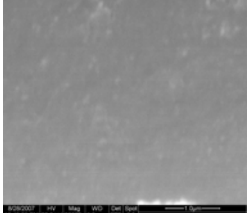
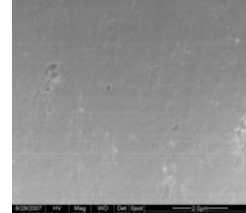
Στο ξεκίνημα κάθε ποτενσιοστατικής ανοδίωσης, η τάση αυξανόταν με σταθερό ρυθμό  $1\text{ V s}^{-1}$  από 0V μέχρι την σταθερή επιθυμητή τιμή, όπου παρέμενε για τον επιλεγμένο χρόνο. Μετά την ανοδίωση, πραγματοποιήθηκε έκπλυση με υπερκαθαρό νερό και διαβίβαση ρεύματος αδρανούς ατμόσφαιρας  $\text{N}_2$  ή  $\text{Ar}$  πάνω από την ανοδιωμένη επιφάνεια. Για κάποια από τα δείγματα ακολούθησε και ένα τελευταίο στάδιο επιφανειακής κατεργασίας με διάλυμα 20%  $\text{HNO}_3$ , 4%  $\text{HF}$  με σκοπό την πλήρη ή μερική απομάκρυνση του παραχθέντος από την ανοδίωση οξειδίου.

### 6.3 Εξέταση μορφολογίας των κατεργασμένων υποστρωμάτων Ti (SEM)

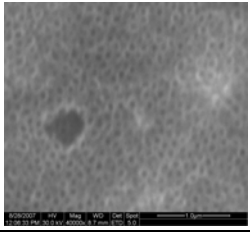
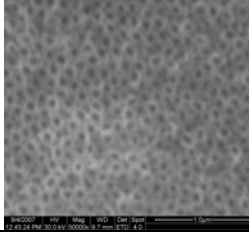
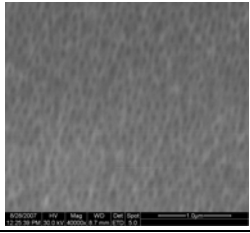
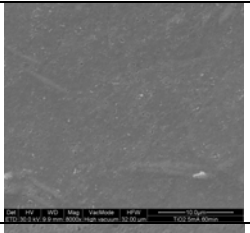
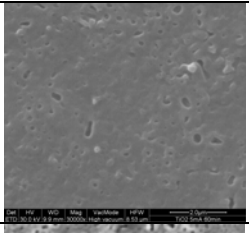
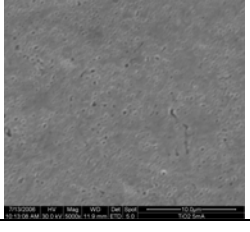
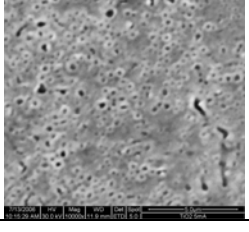
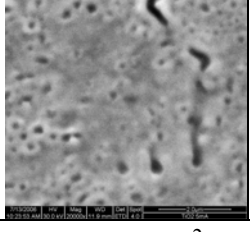
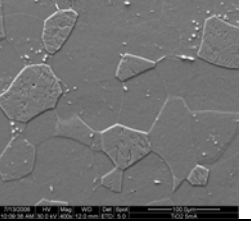
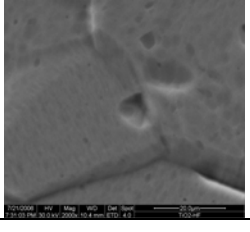
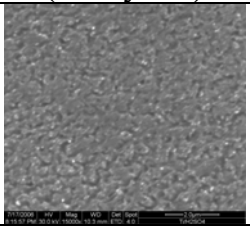
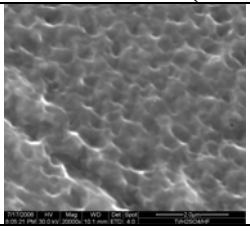
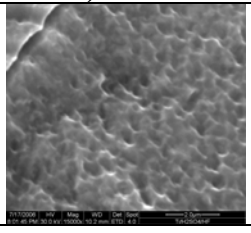
Η μορφολογία των κατεργασμένων υποστρωμάτων Ti, η τοπολογία των πόρων του οξειδίου και η κατανομή μεγεθών αυτών εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM. Ιδίως στην περίπτωση των ανοδιωμένων υποστρωμάτων υψηλών χρόνων ανοδίωσης, ανεξαρτήτως μορφολογίας του οξειδίου, για την λήψη ευκρινών μικρογραφημάτων SEM απαραίτητη ήταν η επιχρύσωση της επιφάνειας των δειγμάτων. Στον ακόλουθο Πίνακα II-30 παρατίθενται επιλεγμένες φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για κάθε περίπτωση.

<b>Πίνακας II-31: Μικρογραφήματα SEM κατεργασμένων υποστρωμάτων Ti</b>			
<b>Ποτενσιοστατική ανοδίωση σε διάλυμα 1M <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> (κατεργασίες A + D)</b>			
$V_{\text{anod}}$	Χρόνος ανοδίωσης: 15 min		Χρόνος ανοδίωσης: 2h
5 V			
10 V			
20 V			

*II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας*

50 V				
75 V				
100 V				
<p><b>Ποτενσιοστατική ανοδίσωση σε διάλυμα 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> &amp; 0.17% (κ.β.) HF για 20h (κατεργασία τύπου F)</b></p>				
20 V				
<p><b>Ποτενσιοστατική ανοδίσωση σε διάλυμα 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> &amp; 0.17% (κ.β.) HF για 72h (τύπος δείγματος “F”)</b></p>				
40 V				
<p><b>Ποτενσιοστατική ανοδίσωση σε διάλυμα 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> &amp; 0.1 - 1% (κ.β.) HF για 3h (τύπος “Por-TiO<sub>2</sub>”)</b></p>				
0.1 & 0.2% HF				

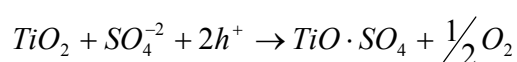
*II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας*

0.3, 0.5 & 1% HF				
<b>Γαλβανοστατική ανοδίωση σε διάλυμα 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (τύπος δειγμάτων “A + E”)</b>				
t <sub>A</sub>	I <sub>A</sub> = 5 mAcm <sup>-2</sup>			
1h				
3h				
<b>Γαλβανοστατική ανοδίωση σε διάλυμα 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (I<sub>A</sub> = 5 mAcm<sup>-2</sup> για 1h) &amp; χημική προσβολή με 20% HNO<sub>3</sub>/4% HF (για 1 min) – τύπος δείγματος “A + H”</b>				
1h				
<b>Χημική προσβολή σε θερμό διάλυμα ~18M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> για 3min</b>				
<b>Χωρίς προ-κατεργασία σε 10% HF (τύπος “C”)</b>		<b>Με προ-κατεργασία σε 10% HF (τύποι “A + C”)</b>		
				

Όπως φαίνεται από τα μικρογραφήματα SEM του Πίνακα II-31, η πλειονότητα των δειγμάτων έχει τραχεία επιφάνεια, χωρίς πόρους, ενώ τα δείγματα αμπεροστατικής ανοδίωσης (τύπος E) και ποτενσιοστατικής ανοδίωσης σε διάλυμα 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5% κ.β. HF (τύπος Por-TiO<sub>2</sub>), έχουν δύο διαφορετικές πορώδεις δομές. Πιο συγκεκριμένα, οι πόροι του δείγματος E παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιομορφία, όσον αφορά την διάμετρό

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

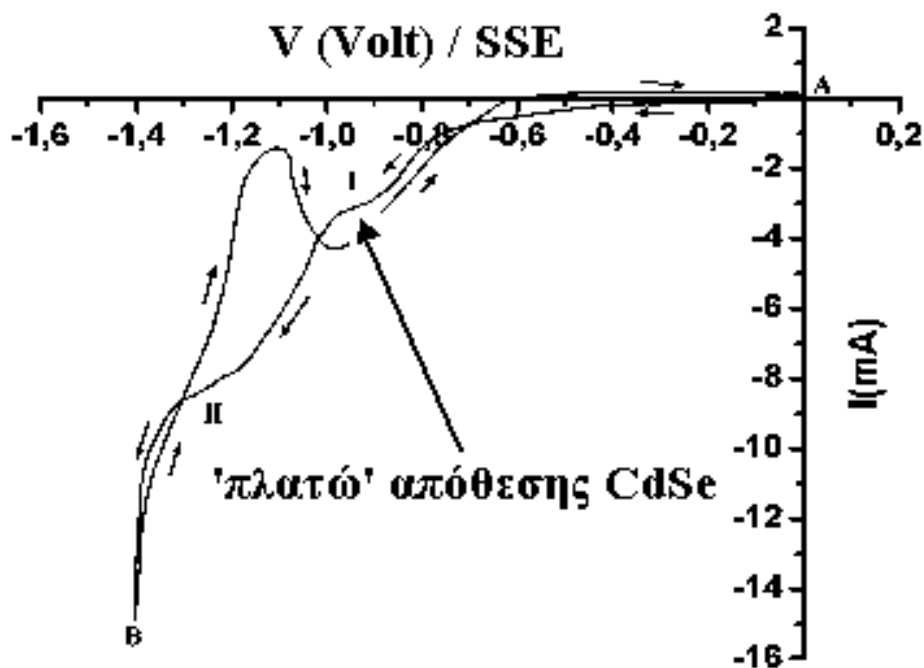
τους και είναι αραιά διεσπαρμένοι στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αντιθέτως, το δείγμα Por-TiO<sub>2</sub> χαρακτηρίζεται από μια πυκνή και ομοιόμορφη πορώδη δομή νανοσωλήνων διαμέτρου ~120nm, όταν η συγκέντρωση του HF είναι άνω του 0.3% κ.β. και έως 1% κ.β.. Επίσης, δαιδαλώδη πορώδη μορφολογία φαίνεται ότι έχει και η επιφάνεια των δειγμάτων “τύπου F”, ειδικότερα όταν πραγματοποιήθηκε μακρόχρονη (72h) ποτενσιοστατική ανοδίωση σε δυναμικό 40V εντός διαλύματος 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.17% κ.β. HF. Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας το λουτρό ανοδίωσης είχε αποκτήσει ένα βαθύ πράσινο χρώμα, πιθανώς λόγω της παρουσίας του συμπλόκου TiO·SO<sub>4</sub>, το οποίο σύμφωνα με τους Sugiyama et al [146] σχηματίζεται κατά την ποτενσιοστατική ανοδίωση σε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και μάλιστα με την ακόλουθη φωτοκαταλυόμενη δράση:



Από το πλήθος των κατεργασμένων υποστρωμάτων του Πίνακα II-31 επελέγησαν δύο είδη επιφανειακού οξειδίου TiO<sub>2</sub>, πορώδες (τύποι H και Por-TiO<sub>2</sub>, βλ. Πίνακας II-30) και μη πορώδες (τύπος D), καθώς και τα μεταλλικά υποστρώματα τιτανίου, που υπέστησαν χημική προσβολή με HF (τύπος A). Τα δείγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την ηλεκτροαπόθεση CdSe με στόχο την ευαισθητοποίησή τους, δηλαδή την ενίσχυση της απορρόφησης φωτός του TiO<sub>2</sub> ώστε το σύστημα TiO<sub>2</sub>/CdSe να χρησιμοποιηθεί ως ενεργό ηλεκτρόδιο σε φωτοηλεκτροχημικό κελί. Όπως θα αναλυθεί στις επόμενες ενότητες, όλα τα επιλεγμένα υποστρώματα χαρακτηρίστηκαν με τις μεθόδους της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM και της περιθλασιμετρίας XRD, πριν και μετά την ηλεκτροαπόθεση CdSe επί αυτών, ενώ ειδικότερα για τα ευαισθητοποιημένα δείγματα λεπτών, μη πορώδων και ομοιογενώς πορώδων στρωμάτων τιτανίας, πραγματοποιήθηκε φωτοηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός.

#### 6.4 Ηλεκτροχημική απόθεση CdSe επί ανοδιωμένου υποστρώματος τιτανίου

Τα υποστρώματα τιτανίας που αποδείχθηκαν κατάλληλα για ηλεκτροχημική απόθεση CdSe ήταν τα συμπαγή στρώματα μικρού πάχους (τύπου D με χρόνο ανοδίωσης 15 min) και τα πορώδη στρώματα, ανεξαρτήτως πάχους (τύποι A + E και Por. TiO<sub>2</sub>). Τα επιστρώματα CdSe αποτέθηκαν επί αυτών ηλεκτροχημικά από όξινο λουτρό απόθεσης, σύστασης 0.2 M CdSO<sub>4</sub>, 1mM SeO<sub>2</sub>, ρυθμιζόμενου σταθερού pH=1.9 και θερμοκρασίας 85°C. Ένα τυπικό κυκλικό βολταμμογράφημα με το «πλατώ» (“Γ”) υποτασικής, καθοδικής ηλεκτραπόθεσης του CdSe επί πορώδους τιτανίας Por-TiO<sub>2</sub> δίνεται στο ακόλουθο Σχήμα II-89 και παρουσιάζει μεγάλες ομοιότητες με το αντίστοιχο επί μεταλλικών ηλεκτροδίων Ti ή Ni. Συνεπώς, η θεωρητική περιγραφή του μηχανισμού απόθεσης είναι αυτή που περιγράφεται στο Κεφ. II-2.2.1. Βάσει του βολταμμογραφήματος (Σχήμα II-89), για απόθεση σε ποτενσιοστατικές συνθήκες επελέγη το δυναμικό απόθεσης των -0.9V ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς SSE (MSE).



**Σχήμα II-89:** Κυκλικό βολταμμογράφημα για την ηλεκτροαπόθεση CdSe επί υποστρώματος Por-TiO<sub>2</sub>. Σύσταση λουτρού: 0.2M CdSO<sub>4</sub>, 1 mM SeO<sub>2</sub>, pH = 2.

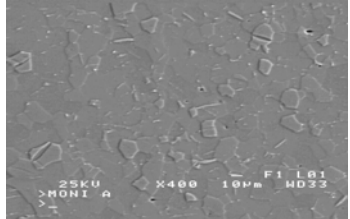
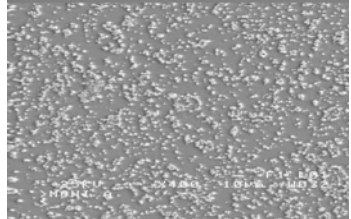
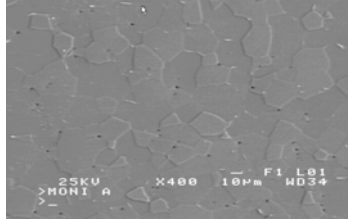
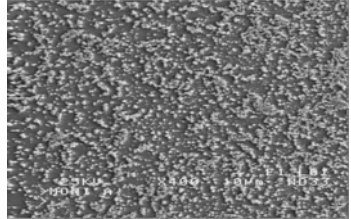
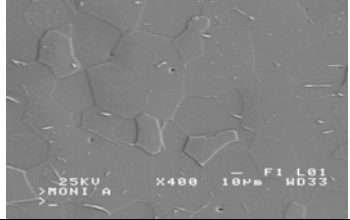
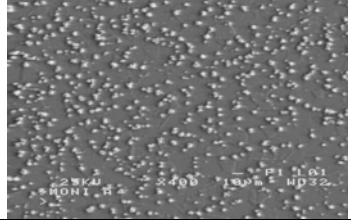
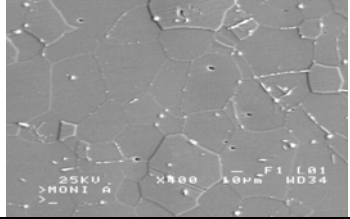
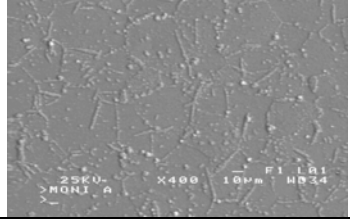
Όπως θα περιγραφεί αναλυτικότερα σε επόμενη ενότητα (Κεφ. II-6.14), ειδικότερα στα πορώδη υποστρώματα τιτανίας πραγματοποιήθηκε ηλεκτροαπόθεση CdSe με επιβολή παλμικού δυναμικού μεταξύ των τάσεων 0V και -0.9V ως προς SSE, με ευνοϊκά αποτελέσματα στις φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των παρασκευαζόμενων ηλεκτροδίων.

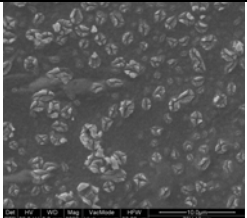
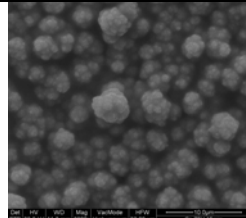
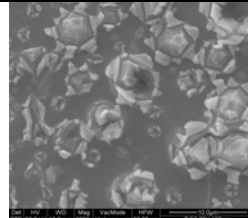
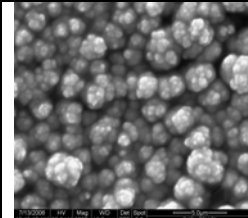
### 6.5 Χαρακτηρισμός SEM ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδιωμένου Ti

Η ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση του CdSe τόσο επί συμπαγών, όσο και επί πορωδών στρωμάτων οξειδίου, σύμφωνα με τα μικρογραφήματα SEM, οδηγεί σε συμπαγή στρώματα ηλεκτροαποθεμάτων, που έχουν καλή συνάφεια με το υπόστρωμα (σε αντίθεση με ηλεκτροαποθέματα επί φυσικού οξειδίου). Στους παρακάτω Πίνακες II-33 και II-34 παρατίθενται συγκριτικά μικρογραφήματα SEM, ίδιας μεγέθυνσης, πριν και μετά την ηλεκτροαπόθεση. Σε γενικές γραμμές, σε όλα τα δείγματα είναι εμφανής ο τρισδιάστατος τρόπος κρυστάλλωσης, που οδηγεί σε σφαιρικούς σχηματισμούς-συσσωματώματα κρυσταλλιτών, μορφολογίας ανθοκράμβης (*Cauliflower*). Ωστόσο, κατέστη εμφανής η επίδραση της μορφολογίας και τοπολογίας του υποστρώματος στην δομή και σύσταση του επιστρώματος, επιβάλλοντας την ακόλουθη ξεχωριστή ανάλυση,

*II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας*

από πλευράς μικροδομής και φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς, για λεπτά συμπαγή και πορώδη υποστρώματα οξειδίου.

<b>Πίνακας II-32: Μορφολογία ηλεκτροαποθεμάτων και υποστρωμάτων</b>			
<b>Υπόστρωμα: Ποτενσιοστατικά ανοδιωμένο (κατεργασίες A+D)</b>			
$V_a$	Χρόνος ανοδίωσης: 15 min		
	Υπόστρωμα	Επίστρωμα	
5 V			
10 V			
20 V			
50 V			

<b>Πίνακας II-33: Μορφολογία ηλεκτροαποθεμάτων CdSe και υποστρωμάτων</b>				
<b>Υπόστρωμα: Ποτενσιοστατικά ανοδιωμένο (A+D)</b>				
$V_a$	Χρόνος ανοδίωσης: 15 min		Χρόνος ανοδίωσης: 2h	
	Υπόστρωμα	Επίστρωμα	Υπόστρωμα	Επίστρωμα
75 V				

Π-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

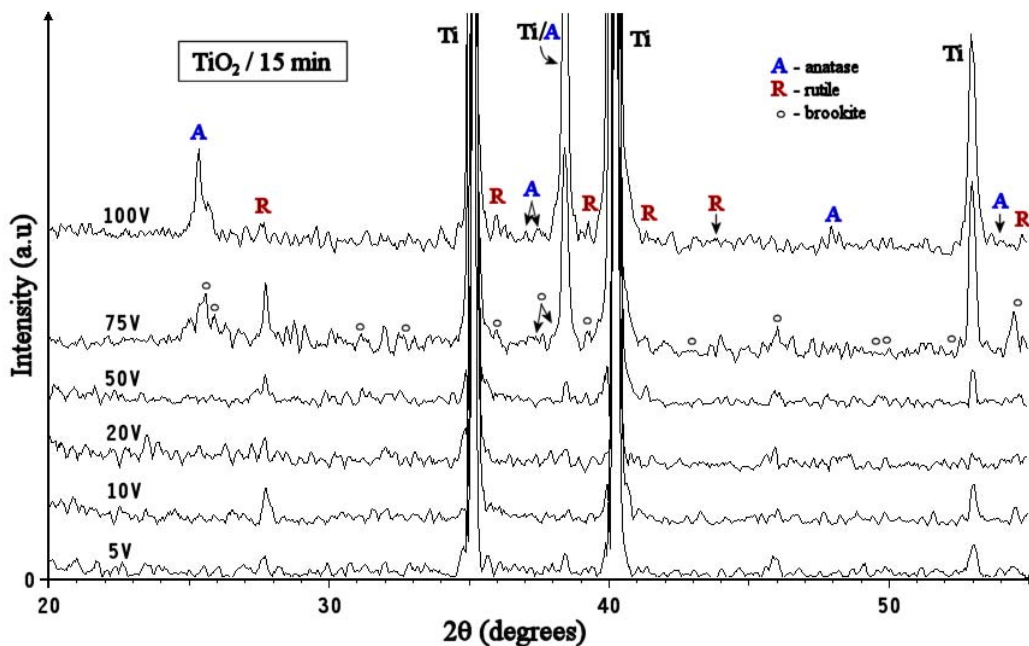
100 V				
<b>Υπόστρωμα: Γαλβανοστατικά ανοδιωμένο, <math>I_A = 5\text{mAcm}^{-2}</math> για 1h (A+E)</b>				
	Υπόστρωμα	Επίστρωμα	Υπόστρωμα	Επίστρωμα
<b>Υπόστρωμα: Ποτενσιοστατικά ανοδιωμένο, <math>V = 20\text{V}</math> για 3h (Por-TiO<sub>2</sub>)</b>				
	Υπόστρωμα	Επίστρωμα	Υπόστρωμα	Επίστρωμα



## Μη πορώδη ανοδιωμένα υποστρώματα οξειδίου του τιτανίου

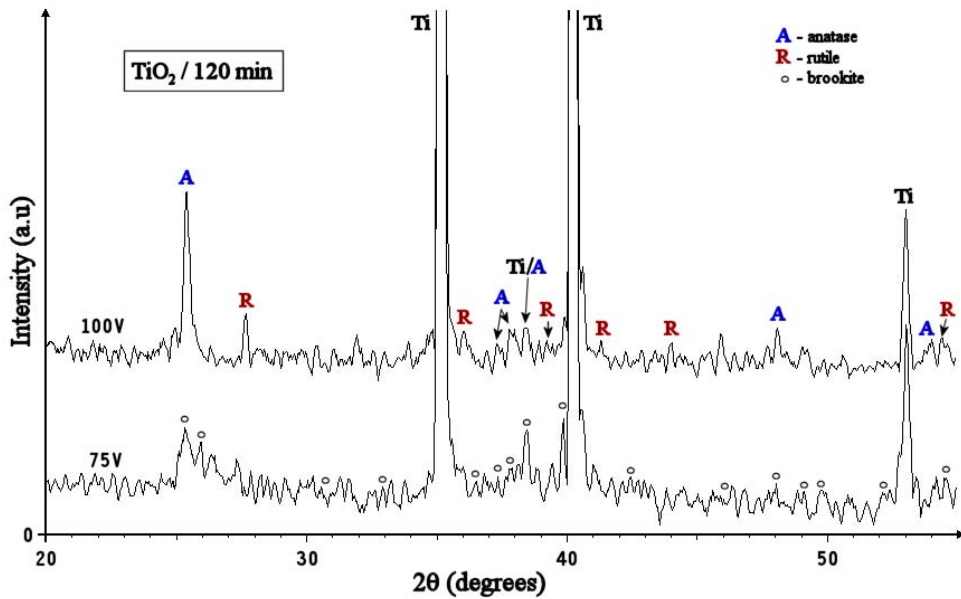
### 6.6 Χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων Χ, γεωμετρίας Bragg–Brentano

Όλα τα στρώματα οξειδίου που παρασκευάστηκαν, με ποτενσιοστατική ανοδίωση σε υψηλά εφαρμοζόμενα δυναμικά (άνω των 50V) ή με αμπεροστατική ανοδίωση, παρατηρήθηκε ότι αποτελούν μίγμα οξειδίων του τιτανίου. Όπως φαίνεται και στα Σχήματα II-90, 91 και 92, το μίγμα αυτό αποτελείται κυρίως από ανατάση, ρουτίλιο και μπρουκίτη. Στα πρώτα στάδια της ανοδίωσης (για χαμηλούς χρόνους ανοδίωσης), φάνηκε ότι σχηματίζονται μόνο οι φάσεις του ανατάση και του μπρουκίτη, γεγονός που φανερώνει ότι η δημιουργία του ρουτιλίου λαμβάνει χώρα, πιθανώς, με αργή κρυσταλλική μετάπτωση του ανατάση προς αυτή, μέσω της ανάπτυξης υψηλών θερμοκρασιών στο στρώμα του οξειδίου. Αντιθέτως, σε χαμηλότερα δυναμικά ανοδίωσης (κάτω των 50V), δεν παρατηρούνται ευκρινείς κορυφές κρυστάλλωσης, αλλά σχηματίζονται μόνο μη στοιχειομετρικά οξείδια, όπως φανέρωσε η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων Χ υπό μικρή γωνία πρόσπτωσης LIXD.

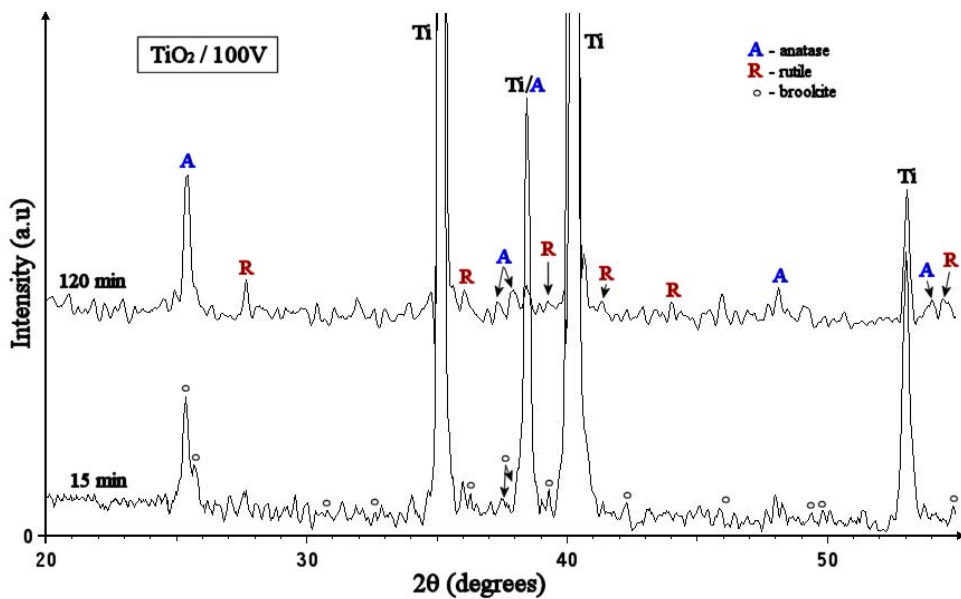


Σχήμα II-90: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ (πηγή ακτίνων Χ: CuK<sub>α</sub>) ποτενσιοστατικά ανοδιωμένων δειγμάτων Ti σε 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 25°C και χρόνο ανοδίωσης 15 min (τύπος δειγμάτων «A + D»). Επίδραση του δυναμικού ανοδίωσης στο σχηματισμό των φάσεων του οξειδίου (δυναμικά 5V, 10V, 20V, 50V, 75V και 100V).

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας



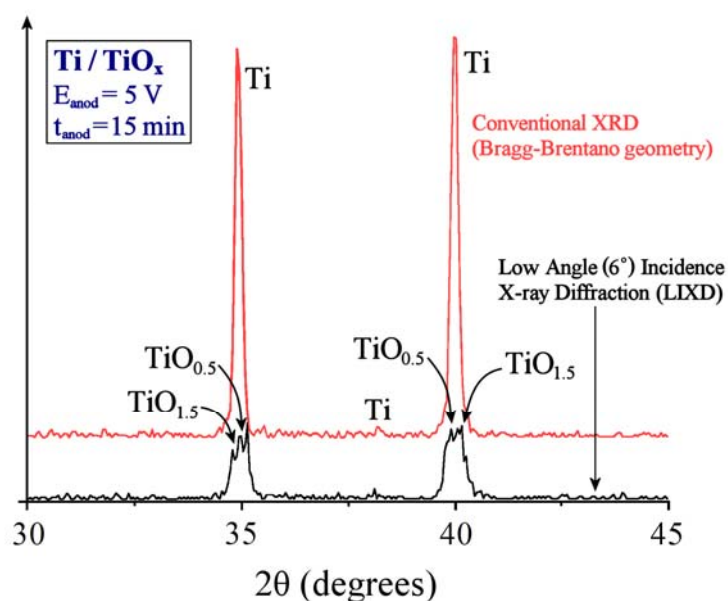
Σχήμα II-91: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (πηγή ακτίνων X: CuK<sub>α</sub>) ποτενσιοστατικά ανοδιωμένων δειγμάτων Ti σε 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 25°C και χρόνο ανοδίωσης 2h (τύπος δειγμάτων «A + D»). Επίδραση του δυναμικού ανοδίωσης στο σχηματισμό των φάσεων του οξειδίου (δυναμικά 75V και 100V).



Σχήμα II-92: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (πηγή ακτίνων X: CuK<sub>α</sub>) ποτενσιοστατικά ανοδιωμένων δειγμάτων Ti σε δυναμικό 100V, λουτρό 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και θερ/σία 25°C (τύπος δειγμάτων «A + D»). Επίδραση του χρόνου ανοδίωσης στο σχηματισμό των φάσεων του οξειδίου (χρόνοι ανοδίωσης: 15 min και 120 min).

### 6.7 Χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων X χαμηλής γωνίας πρόσπτωσης (LIXD)

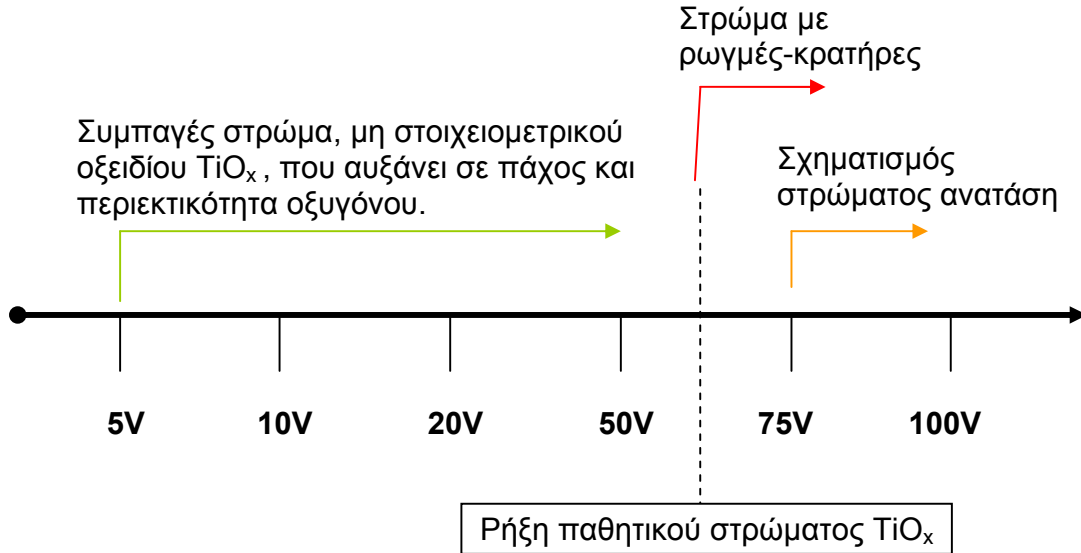
Μια πιο λεπτομερή εικόνα της μικροδομής των πολύ λεπτών, συμπαγών στρωμάτων οξειδίου (τύπου A + D), που σχηματίστηκαν σε μικρούς χρόνους ανοδίωσης 15 min, παρείχε η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία πρόσπτωσης LIXD. Τα ληφθέντα διαγράμματα περίθλασης φανέρωσαν την ύπαρξη υπό-οξειδίων του τιτανίου, δηλαδή μορφές οξειδίου με στοιχειομετρία οξυγόνου προς Ti κάτω της μονάδας ή μεταξύ 1 και 2, όπως οι  $Ti_2O$  και  $Ti_2O_3$ . Αυτά τα μη στοιχειομετρικά οξείδια ελλιπούς οξυγόνου συναντήθηκαν σε όλα τα δείγματα που ανοδιώθηκαν υπό ήπιες συνθήκες και είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, όσο μεγαλύτερο ήταν το δυναμικό ανοδίωσης (ποτενσιοστατικά και σε δυναμικά έως 50V). Συγκριτικά διαγράμματα περίθλασης γεωμετρίας *Bragg – Brentano* και LIXD επί του ίδιου δείγματος απεικονίζονται στο Σχήμα II-93. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στα μη στοιχειομετρικά οξείδια στην περίπτωση της συμβατικής περίθλασης ακτίνων X καλύπτονται από τις κορυφές του Ti (Σχήμα II-93, κόκκινο διάγραμμα). Αντιθέτως, υπό μικρή γωνία πρόσπτωσης (μεγαλύτερη από την γωνία ολικής ανάκλασης), όπου η προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X διεισδύει λιγότερο ή καθόλου στο υποκείμενο του οξειδίου Ti, οι κορυφές περίθλασης του Ti τείνουν να εξαφανισθούν, αποκαλύπτοντας τις κορυφές των οξειδίων  $Ti_2O$  και  $Ti_2O_3$  (Σχήμα II-93, μαύρο διάγραμμα) [3].



**Σχήμα II-93:** Συμβατική (XRD) και χαμηλής γωνίας πρόσπτωσης (LIXD) ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (πηγή ακτίνων X:  $CuK_{\alpha}$ ) ποτενσιοστατικά ανοδιωμένων δειγμάτων Ti σε δυναμικό 5V, λουτρό 1M  $H_2SO_4$ , θερ/σία 25 °C και χρόνο ανοδίωσης 15 min (τύπος δειγμάτων «A + D»). Η μέθοδος LIXD επιτρέπει την ανίχνευση των υπό-οξειδίων  $TiO_{0.5}$  και  $TiO_{1.5}$ .

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

Τα συμπεράσματα σχετικά με τη μικροχημική δομή των συμπαγών ανοδιωμένων στρωμάτων οξειδίων του τιτανίου, όπως προέκυψαν από τις μεθόδους SEM, XRD και LIXD, συνοψίζονται στο παρακάτω Σχήμα II-94.



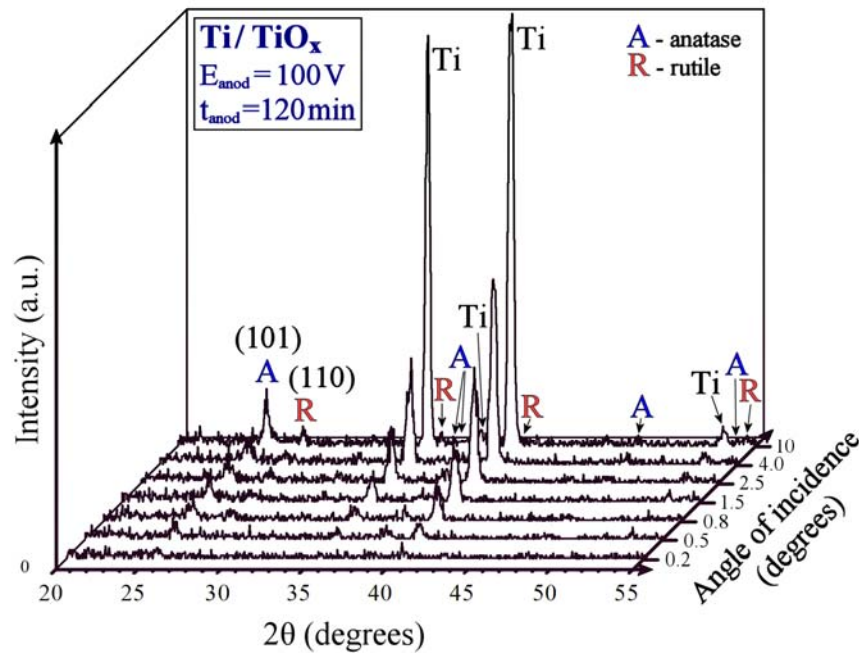
**Σχήμα II-94:** Μορφολογία και μικροχημική δομή του σχηματιζόμενου συμπαγούς οξειδίου (τύπος “A + D”) συναρτήσει του δυναμικού ποτενσιοστατικής ανοδίωσης.

### 6.8 Υπολογισμός πάχους του λεπτού επιφανειακού οξειδίου με την μέθοδο LIXD (*Depth profile analysis*)

Η ύπαρξη ενός λεπτού επιφανειακού στρώματος οξειδίων αποδεικνύεται για όλα τα δείγματα τύπου D, μικρού χρόνου ανοδίωσης 15min, με την πλήρη εξαφάνιση των κορυφών περίθλασης του Ti κάτω μιας οριακής γωνίας πρόσπτωσης  $\alpha$  (*glancing angle*) των ακτίνων X (βλ. Κεφ. II-4.5, Σχήμα II-50). Στο Σχήμα II-95, που αφορά δείγματα ανοδιωμένα στα 100V, η γωνία αυτή είναι 0.2°. Το πάχος του στρώματος υπολογίζεται προσεγγιστικά εφαρμόζοντας ένα απλό μαθηματικό μοντέλο (*Neuman–Spallart*) κατά το οποίο η απόκριση περίθλασης ακτίνων X εξισώνεται με το ποσό της απορροφώμενης ακτινοβολίας, όπως το ορίζει ο εκθετικός νόμος των *Lambert – Beer*. Τελικά προκύπτει η σχέση:

$$d(\text{TiO}_x) = \frac{\sin \alpha}{\mu} \approx 600\text{nm} \quad (\text{II-38})$$

Όπου  $\alpha$  η οριακή γωνία πρόσπτωσης και  $\mu$  ο συντελεστής απορρόφησης του ανατάση (488 cm<sup>-1</sup>) ή του ρουτιλίου (532 cm<sup>-1</sup>) για πηγή ακτίνων X CuK $\alpha$ . Το πάχος εκτιμάται στα 600nm.

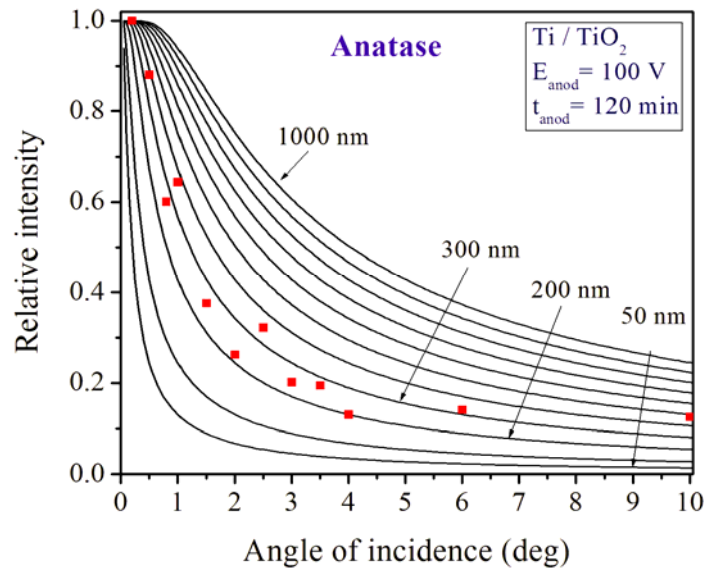


**Σχήμα II-95:** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (πηγή ακτίνων X:  $CuK_{\alpha}$ ) χαμηλής γωνίας πρόσπτωσης (LIXD) ποτενσιοστατικά ανοδιωμένων δειγμάτων Ti σε δυναμικό 100V, λουτρό 1M  $H_2SO_4$ , θερ/σία 25 °C και χρόνο ανοδίωσης 2h (τύπος δειγμάτων «A + D»). Παρατηρείται εξαφάνιση των κορυφών περίθλασης του Ti για γωνία πρόσπτωσης  $\alpha = 0.2^\circ$ .

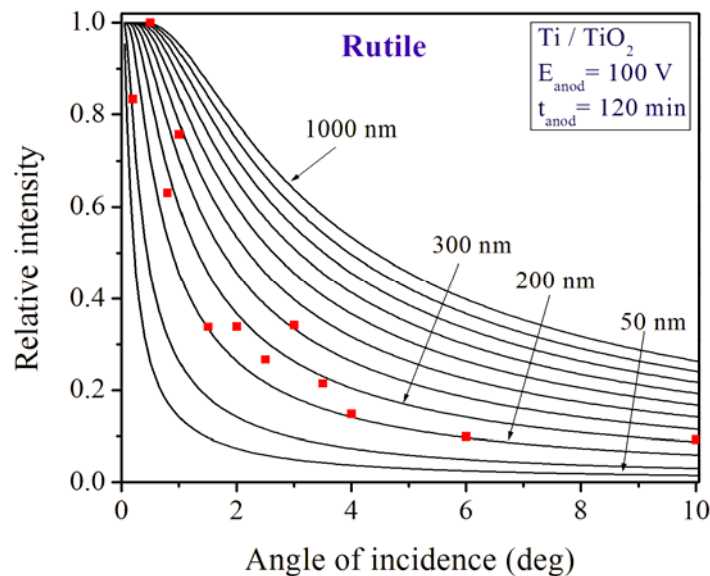
Μια πιο σύνθετη μέθοδος, βασισμένη στην ίδια βασική αρχή, συνδέει μια κανονικοποιημένη ένταση περιθλόμενης δέσμης **I** με την γωνία πρόσπτωσης  $\alpha$  ( $0.2 - 10^\circ$ ) για διάφορες τιμές πάχους ( $d = 50-1000$  nm) του επιφανειακού στρώματος οξειδίου. Η εξάρτηση των δυο μεγεθών προβλέπεται από τη σχέση:

$$I = 1 - \exp\left(\frac{-\mu \cdot d}{\sin \alpha}\right) \quad (II-39)$$

Το διάγραμμα έντασης κορυφής – γωνίας πρόσπτωσης, που αντιστοιχεί στην παραπάνω εξίσωση δίνεται στα ακόλουθα Σχήματα II-96 και 97, για διαφορετικά πάχη του οξειδίου.



**Σχήμα II-96:** Σχέση έντασης κορυφής περίθλασης LIXD ως προς τη γωνία πρόσπτωσης για διάφορα πάχη στρώματος οξειδίου, όπως προβλέπει η εξίσωση II-39. Κόκκινα τετράγωνα: Πειραματικά σημεία της κορυφής ανατάση (101) σε  $2\theta=25.3^\circ$  όπως προέκυψαν από διαδοχικές σαρώσεις στην περιοχή της εξεταζόμενης κορυφής υπό διάφορες γωνίες πρόσπτωσης. Ποτενσιοστατικά ανοδιωμένο δείγμα Ti σε δυναμικό 100V, λουτρό 1M  $H_2SO_4$ , θερ/σία 25 °C και χρόνο ανοδίωσης 2h (τύπος δειγμάτων «A + D»). Το πάχος του οξειδίου υπολογίζεται περί τα 300nm.



**Σχήμα II-97:** Αντίστοιχο διάγραμμα με το Σχήμα II-96, για κορυφή ρουτιλίου (110) σε  $2\theta=27.5^\circ$ . Ποτενσιοστατικά ανοδιωμένο δείγμα Ti σε δυναμικό 100V, λουτρό 1M  $H_2SO_4$ , θερ/σία 25 °C και χρόνο ανοδίωσης 2h (τύπος δειγμάτων «A + D»). Το πάχος του οξειδίου υπολογίζεται περί τα 300nm.

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

Οι πειραματικά μετρηθείσες τιμές έντασης της περιθλώμενης δέσμης, όπως προέκυψαν από τις κορυφές περίθλασης του ανατάση (101) ( $2\theta = 25.3^\circ$ ) και του ρουτίλιου (110) ( $2\theta=27.5^\circ$ ) για διάφορες γωνίες πρόσπτωσης, συγκρίθηκαν με τις προβλεπόμενες από το παραπάνω μαθηματικό μοντέλο, ακολουθώντας τα παρακάτω βήματα:

i) Κανονικοποίηση της πειραματικά μετρηθείσας τιμής έντασης  $I_a$  ως προς την ένταση της αντίστοιχης κορυφής σε γεωμετρία *Bragg – Brentano*:

$$I_1 = \frac{I_a(\text{low angle})}{I(\text{bragg})} \quad (\text{II-40})$$

ii) Διόρθωση για τη μείωση της έντασης της προσπίπτουσας δέσμης καθώς μικραίνει η γωνία πρόσπτωσης  $\alpha$ . Αυτό συμβαίνει διότι μείωση της γωνίας πρόσπτωσης συνεπάγεται διεύρυνση της ελλειψοειδούς επιφάνειας πρόσπτωσης της δέσμης επί του δοκιμίου και επομένως αντιστοιχεί σε μικρότερη ένταση ανά  $\text{cm}^2$ .

$$I_2 = \frac{I_1}{\sin \alpha} \quad (\text{II-41})$$

iii) Κανονικοποίηση ως προς το μέγιστο της έντασης  $I_2$ , το οποίο αντιστοιχεί σε ένταση κοντά σε συνθήκες ολικής ανάκλασης της προσπίπτουσας δέσμης (σε πολύ χαμηλή γωνία πρόσπτωσης).

$$I(\text{diagram}) = \frac{I_2}{I_2(\text{max})} \quad (\text{II-42})$$

Οι υπολογισθείσες τιμές πάχους που προέκυψαν με την παραπάνω μέθοδο, τόσο για τον ανατάση, όσο και για το ρουτίλιο, ήταν σε ασυμφωνία με την αρχική προσεγγιστική εκτίμηση. Π.χ. στο παράδειγμα των ποτενσιοστατικά ανοδιωμένων δειγμάτων σε 100V το πάχος μετρήθηκε κοντά στα 400nm, ενώ η αρχική προσέγγιση ήταν 600nm. Το γεγονός αυτό εξηγείται αν σκεφθεί κανείς ότι η περίπτωση των εξεταζόμενων δειγμάτων είναι σύνθετη, καθώς τα στρώματα οξειδίου είναι σύνθεση περισσότερων φάσεων.

## 6.9 Ηλεκτροαποθέματα CdSe επί λεπτών, μη πορωδών υποστρωμάτων TiO<sub>x</sub>

Όπως φαίνεται από τα μικρογραφήματα SEM του Πίνακα II-32 (Κεφ. II-6.5), καθώς αυξάνεται το δυναμικό ανοδίωσης  $V_A$  μέχρι 50V παρατηρείται εξομάλυνση της μορφολογίας της επιφάνειας του ηλεκτροαποθέματος. Η αραιότερη εμφάνιση σχηματισμών δενδριτικής φύσης (κυρίως περίσσεια σεληνίου) πιθανώς συνδέεται με την αύξηση του πάχους του οξειδίου ή με την αύξηση της περιεκτικότητας του οξειδίου σε οξυγόνο. Όπως θα αναφερθεί παρακάτω, η εξομάλυνση της επιφανειακής μορφολογίας συνοδεύεται και από αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του CdSe.

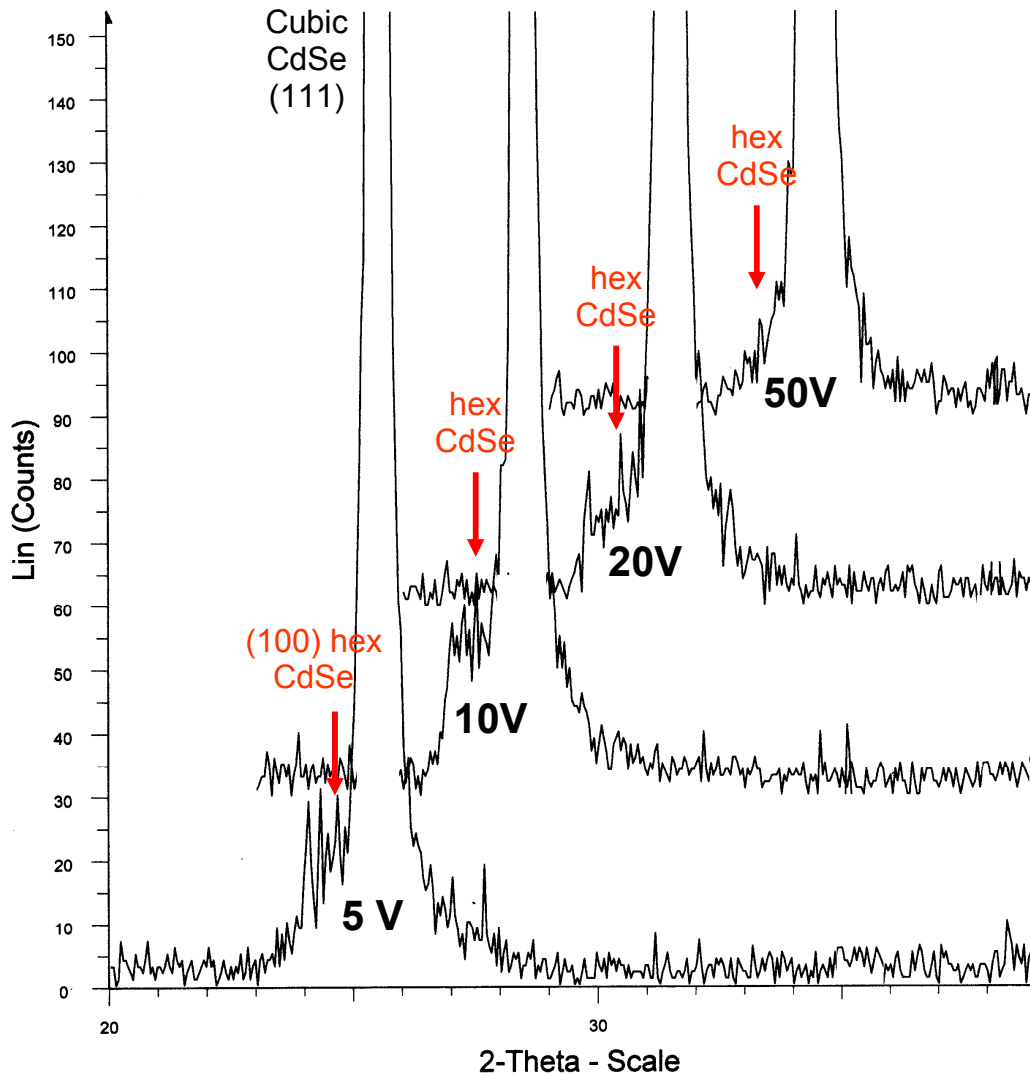
Όταν το δυναμικό υπερβεί το όριο των 70V, το παθητικό στρώμα των οξειδίων διαρρηγνύεται, κατά κύριο λόγο της έντονης θέρμανσης και θερμικής διαστολής κατά την ανοδίωση. Η ρήξη του οξειδίου παρατηρήθηκε με τη μορφή κρατήρων και ρωγμών που μοιάζουν με κόκκους καφέ, στα δείγματα ποτενσιοστατικής ανοδίωσης υπό έντονες συνθήκες (δυναμικό άνω των 75V), ενώ περαιτέρω άνοδος της επιβαλλόμενης τάσης ευνοεί την ανάπτυξη ενός ανάμικτου στρώματος οξειδίου ανατάση/ρουτιλίου (TiO<sub>2</sub>), που δημιουργείται μετά την διάρρηξη. Στην περίπτωση των 100V οι ρωγμές φαίνεται να επικαλύπτονται από αυτό το στρώμα του νέου οξειδίου εξομαλύνοντας σε κάποιο βαθμό την επιφάνεια. Έτσι, παρατηρώντας και συγκρίνοντας τα υποστρώματα ανοδίωσης στα 75V και στα 100V, διαπιστώνεται ότι στα πρώτα οι σχηματισμοί διάρρηξης του οξειδίου είναι εντονότεροι. Τα επιστρώματα CdSe επί των δύο υποστρωμάτων φαίνεται να ακολουθούν την μεταβολή του ανάγλυφου, με αποτέλεσμα επί του υποστρώματος ανοδίωσης στα 75V η μορφολογία ανθοκράμβης (Cauliflower) να παρουσιάζεται πιο άτακτη, με μορφή «δενδρυλλίων», ενώ στο πιο ομαλό υπόστρωμα των 100V παρατηρούνται κυρίως σφαιροειδείς σχηματισμοί (*clusters*) και σε μικρότερη αναλογία μορφές «δενδρυλλίων». Μια εξήγηση για το φαινόμενο αυτό είναι ότι στα σημεία διάρρηξης του οξειδίου ελευθερώνεται η μεταλλική επιφάνεια του Ti, προκαλώντας υψηλούς ρυθμούς κρυστάλλωσης εκεί, σε αντίθεση με την υπόλοιπη επιφάνεια. Ο μεγαλύτερος ρυθμός κρυστάλλωσης αντιστοιχεί στην ευνοϊκότερη ανάπτυξη δενδριτικών μορφών. Τα σημεία των κρατήρων, ωστόσο, φράσσονται μερικώς από το νέο οξείδιο που αναπτύσσεται στο Ti εντός των κρατήρων-ρωγμών και μάλιστα φράσσονται περισσότερο για μεγαλύτερα δυναμικά ανοδίωσης. Έτσι η δενδριτική ανάπτυξη είναι πιο περιορισμένη πχ στο δείγμα των 100V (βλ. Πίνακας II-33).

Όπως έδειξαν τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X, τα ηλεκτροαποτεθημένα στρώματα CdSe είναι πολυκρυσταλλικά, αποτελούμενα τόσο από κρυσταλλίτες κυβικής δομής σφαλερίτη (δομή ηλεκτροαποθεμάτων επί μεταλλικού Ti ή Ni), όσο και από κρυσταλλίτες εξαγωνικής δομής βουρτσιτή και έχουν τυχαίο προσανατολισμό. Κύρια δομή είναι η κυβική, αλλά και η εξαγωνική φάση είναι περισσότερο ή λιγότερο σημαντική, ανάλογα με το δυναμικό ανοδίωσης του υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή (100) της εξαγωνικής δομής φαίνεται να σχετίζεται με την ανομοιομορφία της επιφάνειας του CdSe. Όπως φαίνεται στο Σχήμα II-98, όσο αυξάνεται το δυναμικό



II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

ανοδίωσης του υποστρώματος μέχρι τα 50V (πριν τη διάρρηξη του οξειδίου) και η επιφάνεια του επιστρώματος γίνεται πιο ομαλή (σύμφωνα με τα μικρογραφήματα SEM), η κορυφή για  $2\theta \sim 24^\circ$ , που αντιστοιχεί στην εξαγωνική φάση του CdSe τείνει να εξαφανισθεί. Κάτι ανάλογο παρατηρήθηκε στα δείγματα αυτά και με βάση τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών από την μέθοδο *Debye - Scherrer*, όπως αναλύεται ακολούθως.



**Σχήμα II-98:** Κορυφές περίθλασης ακτινών X ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί λεπτών συμπαγών οξειδίων τύπου «A + D» ( $t_A = 15\text{min}$ ). Εκτός από την κύρια κορυφή περίθλασης κυβικού CdSe (1 1 1) δομής σφαλερίτη, διακρίνεται και η ύπαρξη φάσης εξαγωνικού CdSe, δομής βουρτσιτή, προσανατολισμού (1 0 0).

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

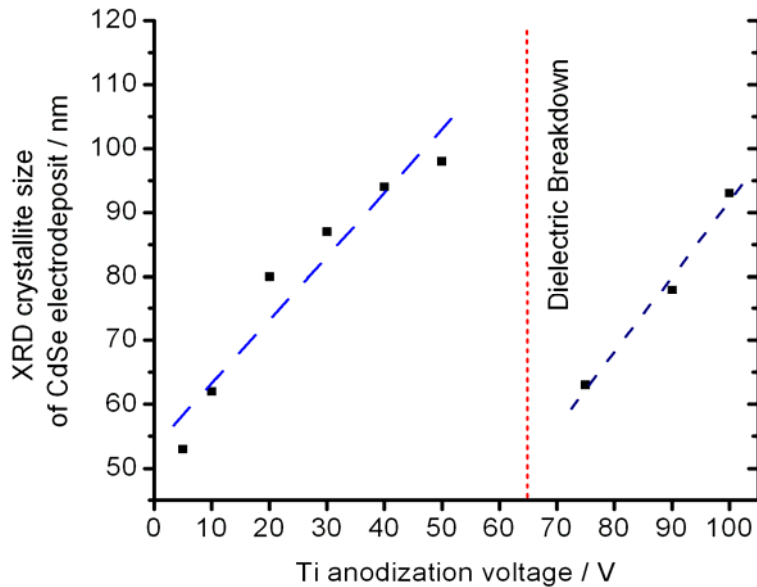
Τα μέσα μεγέθη κρυσταλλιτών για κάθε ηλεκτροαπόθεμα, όπως προέκυψαν από υπολογισμό *Debye-Scherrer* στις κύριες κορυφές περίθλασης (1 1 1) του κυβικού CdSe, συνοψίζονται στον Πίνακα II-34. Οι κρυσταλλίτες έχουν μέσα μεγέθη που κυμαίνονται μεταξύ 50 και 120 nm, με μια τάση για καλύτερη κρυστάλλωση (μεγαλύτεροι κρυσταλλίτες) στα υποστρώματα με πόρους και μικρούς χρόνους ανοδίωσης.

<b>Πίνακας II-34: Μέγεθος κρυσταλλιτών CdSe [nm]</b>			
<b>Ποτενσιοστατική ανοδίωση σε 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (A+D)</b>			
V <sub>A</sub> [V]	Χρόνος ανοδίωσης		
	15 min	2 h	
5	53		
10	51		
20	81		
50	99		
75	63	51	
100	92	60	
<b>Ποτενσιοστατική ανοδίωση σε 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> &amp; 0.17% (κ.β.) HF (υπόστρωμα "A+F")</b>			
V <sub>A</sub> [V]	Χρόνος ανοδίωσης		
	1 h	15 h	24 h
10		103	
20	111		79
<b>Γαλβανοστατική ανοδίωση σε 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ("A+E")</b>			
I [mAcm <sup>-2</sup> ]	Χρόνος ανοδίωσης		
	1 h	4 h	
5	125	99	
10	94		
<b>Χημική προσβολή σε θερμό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (υπόστρωμα "A+C")</b>			
Χρόνος (min)	18 M	~36 M	
3	81		
30	99		

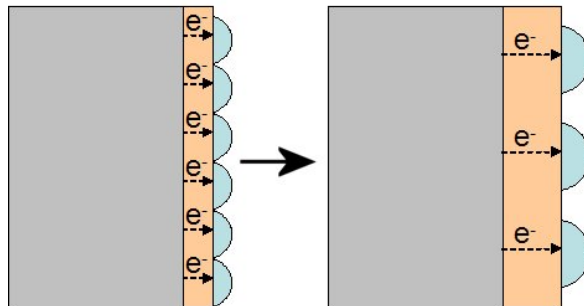
Επίσης, εάν συγκεντρωθούν οι τιμές μεγέθους που αντιστοιχούν μόνο στα ηλεκτροαποθέματα CdSe επί λεπτών οξειδίων ποτενσιοστατικής ανοδίωσης 15min (τύπος A+D) και αντιστοιχηθούν στα δυναμικά ανοδίωσης του υποστρώματος, προκύπτει το διάγραμμα του ακόλουθου Σχήματος II-99. Όπως φαίνεται, διακρίνονται δύο περιοχές γραμμικής εξάρτησης του μεγέθους των κρυστάλλων του CdSe από το δυναμικό ανοδίωσης. Οι περιοχές αυτές αφορούν τα δυναμικά κάτω του ορίου των 70V, όπου έγινε διάρρηξη του οξειδίου και τα δυναμικά άνω αυτού. Η γενική τάση που

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

παρατηρείται είναι αυτή της αύξησης του μεγέθους με το δυναμικό ανοδίωσης, με μία ασυνέχεια απότομης ελάττωσης αυτού λόγω του φαινομένου της διάρρηξης. Ακολούθως περιγράφεται ένα μοντέλο κρυστάλλωσης που εξηγεί την παρατηρούμενη συμπεριφορά, με βάση το πάχος του οξειδίου (Σχήμα II-100).



**Σχήμα II-99:** Μέγεθος κρυσταλλιτών CdSe (από XRD / *Debye - Scherrer*) ως προς το δυναμικό ανοδίωσης του τιτανίου σε διάλυμα 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και χρόνο 15 min (“A + D”).



**Σχήμα II-100:** Μοντέλο κρυσταλλικής ανάπτυξης επί δειγμάτων λεπτού, συμπαγούς οξειδίου τύπου “A + D”. Μεγαλύτερα δυναμικά ανοδίωσης σχηματίζουν παχύτερο στρώμα οξειδίου, που έχει λιγότερους αγώγιμους «δρόμους» για την πυρηνογένεση κρυστάλλων CdSe στην επιφάνειά του. Λόγω της μεγαλύτερης ελεύθερης επιφάνειας και της μικρότερης στερεοχημικής παρεμπόδισης από γειτονικούς κρυσταλλίτες, οι αραιά διεσπαρμένοι κρύσταλλοι CdSe αναπτύσσονται σε μεγαλύτερους κρυστάλλους, σε σχέση με αυτούς επί λεπτότερων οξειδίων.

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

Για χαμηλά δυναμικά ποτενσιοστατικής ανοδίωσης (5V) το σχηματιζόμενο στρώμα οξειδίου είναι μικρού πάχους και μειωμένης περιεκτικότητας οξυγόνου (σχηματισμός υπό-οξειδίων  $Ti_2O$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ). Κατά την ηλεκτροαπόθεση πάνω σε αυτό, τα ηλεκτρόνια βρίσκουν πολλούς διαδρόμους να περάσουν διαμέσου του λεπτού οξειδίου και να φθάσουν την διεπιφάνεια με το διάλυμα, δημιουργώντας έτσι πλήθος κέντρων πυρινογένεσης-κρυστάλλωσης για το CdSe. Λόγω του πλήθους των κέντρων κρυστάλλωσης η απόσταση μεταξύ τους είναι μικρή, οδηγώντας σε στερεοχημική παρεμπόδιση της ανάπτυξης των κρυστάλλων και επομένως, τελικά, σε μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών. Αντιθέτως, αυξάνοντας το δυναμικό ποτενσιοστατικής ανοδίωσης, χωρίς όμως να ξεπεραστεί το όριο διάρρηξης του οξειδίου (< 75V), τα στρώματα έχουν μεγαλύτερο πάχος και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο ( $TiO_2$ ). Αυτό οδηγεί σε λιγότερους δρόμους διόδου των ηλεκτρονίων προς τη διεπιφάνεια με το διάλυμα ηλεκτροαπόθεσης, αραιότερους πυρήνες κρυστάλλωσης και συνεπώς ανάπτυξη μεγαλύτερων κρυστάλλων CdSe. Υπενθυμίζεται ότι ο σχηματισμός των μεγαλύτερων κρυστάλλων, συνοδεύεται από λιγότερο έντονο ανάγλυφο της επιφάνειας των αποθεμάτων και μικρότερη παρουσία εξαγωνικής φάσης.

Ωστόσο, η μείωση του μεγέθους κρυσταλλιτών με τον χρόνο ανοδίωσης σε όλα τα δείγματα δείχνει την ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά από αυτή που προβλέπει το παραπάνω μοντέλο, δηλαδή ότι αύξηση του πάχους οδηγεί σε μικρότερους κρυσταλλίτες. Μία εξήγηση για αυτό είναι ότι καθώς αυξάνει το πάχος του οξειδίου στο ίδιο δείγμα, αυξάνουν τα ενεργά κέντρα πυρινογένεσης στην επιφάνεια και οι αγώγιμοι «δρόμοι» που οδηγούν ηλεκτρόνια σε αυτά. Τα μικρογραφήματα SEM αμπεροστατικά ανοδιωμένων υποστρωμάτων (τύπος A + E) για χρόνους ανοδίωσης 1h και 3h δείχνουν την δημιουργία πιο έντονου ανάγλυφου, καθώς αυξάνει ο χρόνος ανοδίωσης (Σχήμα II-104). Το εντονότερο ανάγλυφο του υποστρώματος, όπως έχει αναφερθεί ήδη, οδηγεί σε πιο άτακτη δομή στο επίστρωμα και μικρότερους κρυσταλλίτες [3].

## 6.10 Φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί συμπαγούς οξειδίου

Η δυνατότητα απορρόφησης ορατού φωτός από τα ηλεκτρόδια ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί ποτενσιοστατικά ανοδιωμένων υποστρωμάτων εξετάστηκε εντός PEC σε επαφή με οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη πολυθειοανιόντων ( $S_x^{-2}$ ,  $S^0$ ). Οι μετρήσεις βολταμμετρίας φωτορεύματος για την καταγραφή των καμπυλών πόλωσης I – V των σχηματισθέντων διεπαφών πραγματοποιήθηκαν υπό φωτισμό στην περιοχή του πράσινου, φιλτράροντας το φάσμα λάμπας αλογόνου με διχροϊκό φίλτρο (500nm). Η χρήση πράσινου φωτός απέκλεισε την οπτική απορρόφηση από το υπόστρωμα του  $TiO_2$  ( $E_g \sim 3 \text{ eV}$ ), ώστε να μελετηθεί η δυνατότητα φωτοευαισθητοποίησης από το επίστρωμα του CdSe.

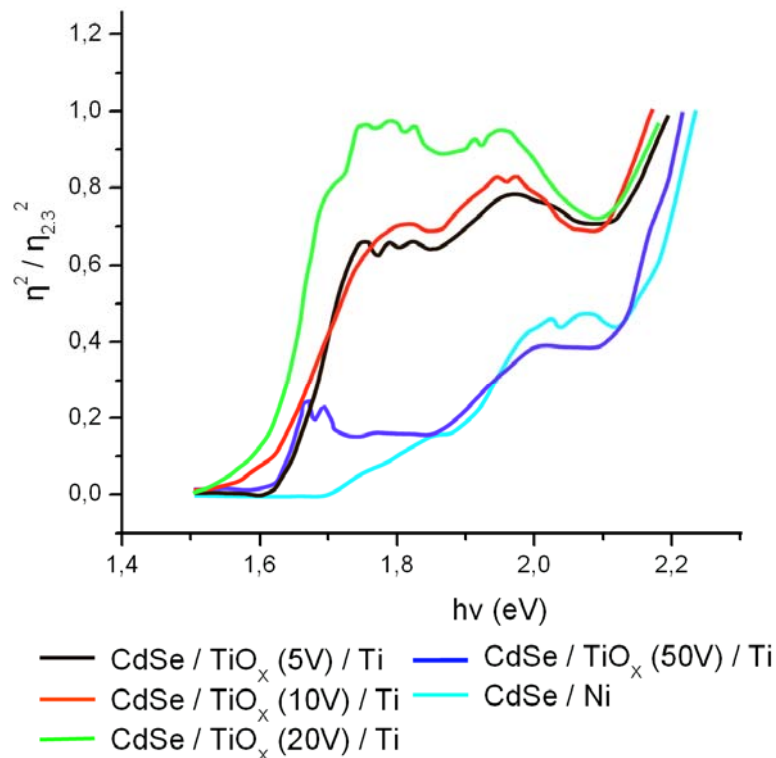
Όπως έδειξαν οι μετρήσεις, οι καταγραφείσες καμπύλες πόλωσης δεν διαφέρουν ουσιαστικά από εκείνες αντίστοιχων ηλεκτροαποθεμάτων επί μεταλλικών υποστρωμάτων Ni και Ti, φανερώνοντας ότι η φωτοευαισθητοποίηση είναι εφικτή. Ωστόσο, το στρώμα του συμπαγούς οξειδίου  $TiO_x$  περιορίζει σημαντικά το ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$ , λόγω της επιπλέον σειριακής αντίστασης που εισάγει. Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του οξειδίου, δηλαδή όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος ανοδίωσης, τόσο μεγαλύτερη γίνεται η σειριακή αντίσταση που προσθέτει στο PEC και τόσο χαμηλότερο είναι το καταγραφόμενο ρεύμα. Τελικά, πρακτικά μόνο τα υποστρώματα λεπτών οξειδίων, που ανοδιώθηκαν σε μικρούς χρόνους (15 min) οδήγησαν σε καμπύλες συγκρίσιμες με εκείνες των δειγμάτων με μεταλλικά υποστρώματα.

Σε αντίθεση με τις μετρήσεις βολταμμετρίας φωτορεύματος, οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτορεύματος έδειξαν ότι υπάρχει μια σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των δειγμάτων CdSe επί μεταλλικού υποστρώματος και CdSe επί υποστρώματος λεπτού, συμπαγούς οξειδίου  $TiO_x$ . Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα του τετραγώνου της κβαντικής απόδοσης  $\eta^2$  συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων  $h\nu$  της προσπίπτουσας δέσμης φωτός (Σχήμα II-101), τα φάσματα απορρόφησης όλων των ηλεκτροαποθεμάτων επί λεπτών οξειδίων είναι μετατοπισμένα σε σχέση με αυτά επί μεταλλικών υποστρωμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η απορρόφηση των δειγμάτων CdSe/ $TiO_x$  αντιστοιχεί σε ενεργειακό διάκενο μεταξύ 1.59 eV και 1.63 eV, δηλαδή τιμή κατά 0.1 eV μικρότερη από τα 1.7 eV των δειγμάτων CdSe/Ti ή CdSe/Ni. Αυτή η συνδεδεμένη με την φύση του υποστρώματος, ελάττωση του ενεργειακού διακένου, παρατηρήθηκε σε όλα τα υποστρώματα λεπτού οξειδίου, ανεξαρτήτως του δυναμικού ανοδίωσης. Αντιθέτως, δεν παρατηρήθηκε καμία διαφοροποίηση του ενεργειακού διακένου δειγμάτων επί οξειδίου μεγαλύτερου πάχους (ανοδιώσεις > 30min), πορώδους ή συμπαγούς, ως προς τα δείγματα μεταλλικού υποστρώματος.

Παρατηρώντας τις καμπύλες  $\eta^2$  ως προς  $h\nu$  του Σχήματος II-101 και συνδέοντας αυτές με τα μέσα μεγέθη κρυσταλλιτών CdSe των αντίστοιχων δειγμάτων (Πίνακας II-35 και Σχήμα II-102), γίνεται εμφανές ότι το λιγότερο ατελούς δομής δείγμα CdSe/ $TiO_x$

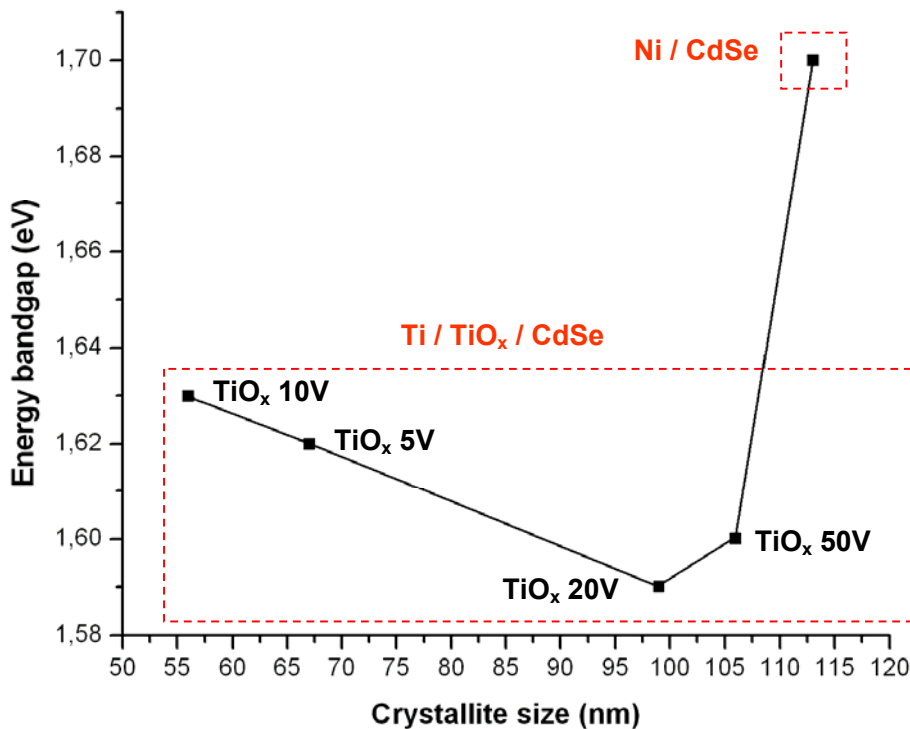
II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

(50V) (βλ. SEM, XRD και μέγεθος κρυσταλλιτών) σε σχέση με τα άλλα δείγματα επί  $\text{TiO}_x$ , έχει αισθητά χαμηλότερη απορρόφηση στην περιοχή μεταξύ 1.6 eV και 1.7 eV. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η μετατόπιση του ορίου απορρόφησης οφείλεται, πιθανώς, στο πλήθος ενεργειακών σταθμών εντός του ενεργειακού διακένου, που εισάγουν οι δομικές ατέλειες των ηλεκτροαποθεμάτων. Ως γνωστόν, στα άμορφα-νανοκρυσταλλικά ημιαγώγιμα υλικά, τα όρια των ζωνών είναι ασαφή (βλ. Σχήμα I-14, Κεφ. I-1) και μπορεί κανείς να μιλήσει μόνο για οριακές ενέργειες ευκινησίας (*mobility edges* [32]) ελεύθερων ηλεκτρονίων (όριο ζώνης αγωγιμότητας  $E_{CB}$ ) και οπών (όριο ζώνης σθένους  $E_{VB}$ ). Οι επαγόμενες από το υπόστρωμα του  $\text{TiO}_x$  δομικές διαταραχές μπορούν να μεταβάλουν αυτές τις οριακές ενέργειες ευκινησίας, ελαττώνοντας το ενεργειακό διάκενο, μέσω της εισαγωγής επιπλέον σταθμών σε αυτές τις ενεργειακές περιοχές. Εντούτοις, η ελάττωση του ενεργειακού διακένου στα δείγματα επί λεπτού  $\text{TiO}_x$  δεν συνοδεύεται από αυξημένη φωτομετατροπή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, καθώς η ατελής δομή αυξάνει και τις επανασυνδέσεις ηλεκτρονίων και οπών.



**Σχήμα II-101:** Φάσματα δράσης (τετράγωνο της κβαντικής απόδοσης  $\eta^2$  ως προς την ενέργεια φωτονίου  $h\nu$ ) ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί δειγμάτων λεπτού, συμπαγούς οξειδίου, τύπου “A + D” (βλ. Κεφ. II-6.2, Πίνακας II-30). Το τετράγωνο της κβαντικής απόδοσης είναι ανηγμένο στην τιμή  $\eta^2$  για  $h\nu = 2.3$  eV. Λόγω αταξιών δομής, που κάνουν ασαφή τα όρια ζωνών, τα ενεργειακά διάκενα  $E_g$ , όπως προκύπτουν από το όριο απορρόφησης, είναι χαμηλότερα απ’ ό,τι των ηλεκτροαποθεμάτων επί μεταλλικού υποστρώματος Ni ( $E_g = 1.7$  eV).

Πίνακας II-35: CdSe επί TiO <sub>x</sub> τύπου "A + D". Ενεργειακό διάκενο ως προς μέγεθος κρυστάλλων.					
Υπόστρωμα	Ni	TiO <sub>x</sub> 5V	TiO <sub>x</sub> 10V	TiO <sub>x</sub> 20V	TiO <sub>x</sub> 50V
E <sub>g</sub>	1.70 eV	1.62 eV	1.63 eV	1.59 eV	1.60 eV
Μέγεθος Κρυστάλλων	113 nm	67 nm	56 nm	99 nm	106 nm

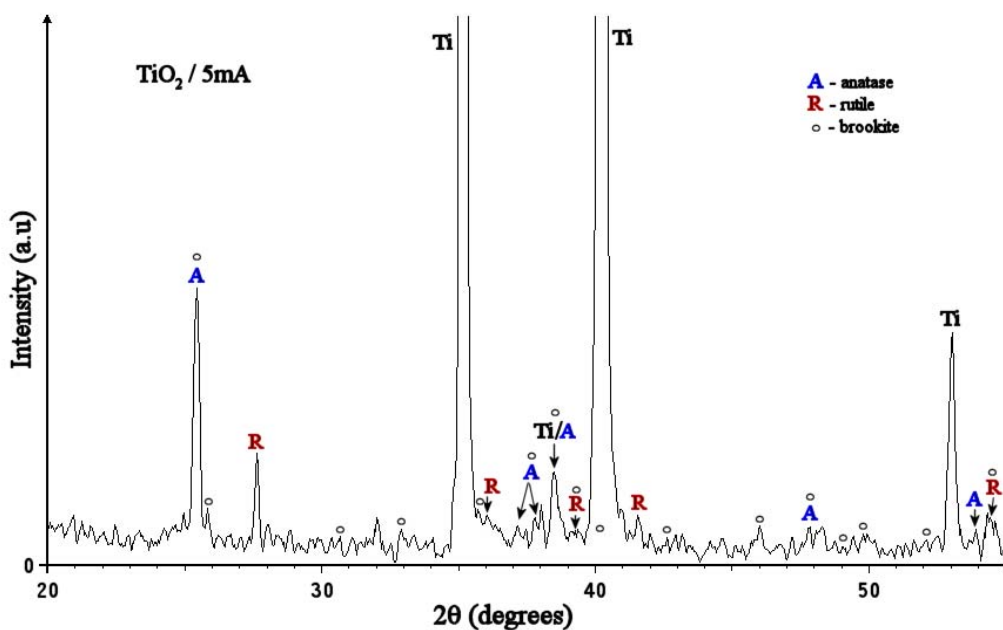


Σχήμα II-102: Ενεργειακό διάκενο ως προς μέγεθος κρυσταλλιτών. Τιμές Πίνακα II-35, για ηλεκτροαποθέματα CdSe επί δειγμάτων λεπτού, συμπαγούς οξειδίου τύπου "A + D". Η κρυσταλλική δομή των CdSe/TiO<sub>x</sub> έχει περισσότερες ατέλειες σε σχέση με αυτήν του CdSe/Ni, οδηγώντας σε ασαφέστερα όρια ζωνών και μικρότερο ενεργειακό διάκενο (βλ. Σχήμα I-14, Κεφ. I-1 / mobility edges [32]).

## Πορώδη ανοδιωμένα υποστρώματα οξειδίου του τιτανίου

### 6.11 Μη ομοιογενή, γαλβανοστατικά ανοδιωμένα υποστρώματα οξειδίου του τιτανίου

Τα μη ομοιογενή πορώδη στρώματα οξειδίου παρασκευάστηκαν με γαλβανοστατική ανοδίωση (τύπος G1 Πίνακας II-30). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα II-105 (αριστερά), το ανάγλυφο της επιφάνειας αυτών των δειγμάτων χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη κάποιων συγκροτημάτων πόρων σχετικά οργανωμένης δομής, σχηματισμών-αρτηριών σύνδεσης πόρων και λίγων κρατήρων διάρρηξης του οξειδίου. Η διάμετρος των πόρων παρουσίασε υψηλή διασπορά, γεγονός που οφείλεται στην μεταβολή του δυναμικού ανοδίωσης τόσο τοπικά, όσο και χρονικά (αύξηση δυναμικού, καθώς το στρώμα του οξειδίου γίνεται παχύτερο, ώστε το ρεύμα να διατηρηθεί το ίδιο). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, μεγαλύτερο δυναμικό ανοδίωσης οδηγεί στην ανάπτυξη πόρων μεγαλύτερης διαμέτρου, ενώ η ύπαρξη σχηματισμών όπως τα κανάλια/κρατήρες εξηγείται με βάση την πειραματική παρατήρηση από τη μελέτη ποτεσιοστατικά ανοδιωμένων δειγμάτων, ότι σε πολύ αυξημένα δυναμικά συμβαίνει διάρρηξη του οξειδίου. Επίσης, σύμφωνα με την ακτινανάλυση ακτίνων X το πορώδες αυτό οξείδιο δεν έχει πολλές κρυσταλλικές ατέλειες και αποτελείται αποκλειστικά από ανατάση και ρουτίλιο.

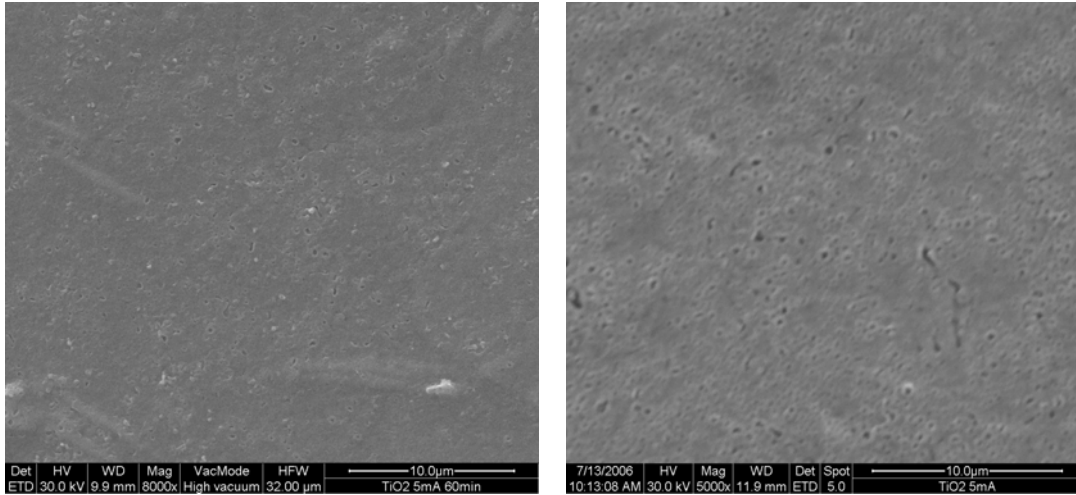


**Σχήμα II-103:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (πηγή ακτίνων X:  $CuK_{\alpha}$ ) γαλβανοστατικά ανοδιωμένων δειγμάτων Ti με πυκνότητα ρεύματος ανοδίωσης  $5 mAcm^{-2}$ , λουτρό  $1M H_2SO_4$ , θερ/σία  $25^{\circ}C$  και χρόνο ανοδίωσης  $1h$  (τύπος δειγμάτων «A + E»).



II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

Τέλος, όπως δείχνει το ακόλουθο Σχήμα II-104, η πορώδης μορφολογία αναπτύσσεται για χρόνους ανοδίωσης άνω των 2h.



**Σχήμα II-104:** Μικρογραφήματα SEM γαλβανοστατικά ανοδιωμένων δειγμάτων Ti (τύπος δειγμάτων «A + E») σε χρόνους 1h (αριστερά) και 3h (δεξιά). Παρατηρείται η σταδιακή δημιουργία πόρων.

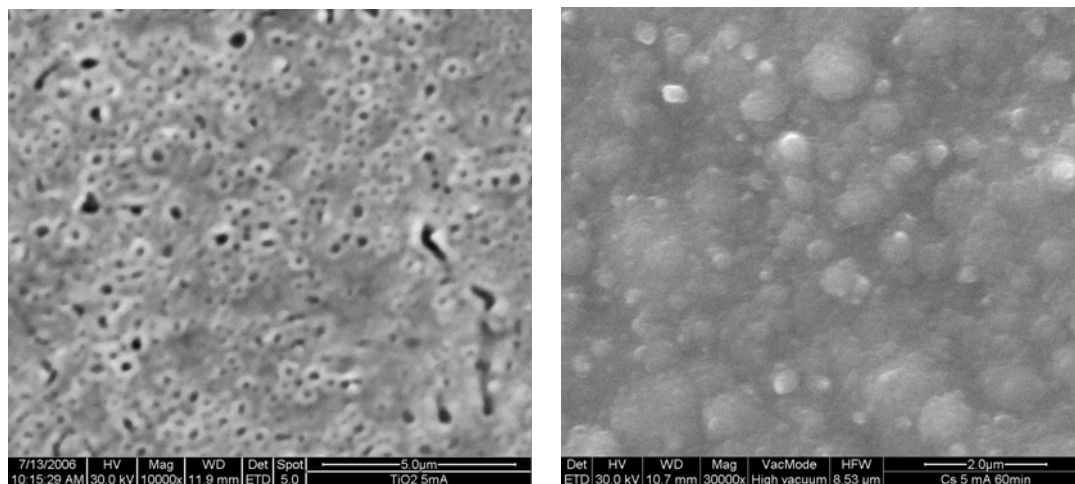
## 6.12 Ηλεκτροαποθέματα CdSe επί ανομοιογενών πορώδων υποστρωμάτων TiO<sub>2</sub>

Τα μικρογραφήματα SEM έδειξαν ότι η πορώδης δομή αυτών των υποστρωμάτων φαίνεται να επηρεάζει την πυρηνογένεση και την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών CdSe θετικά, σε σύγκριση με τα μη πορώδη υποστρώματα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα II-105, η μορφολογία της επιφάνειας του επιστρώματος είναι ομαλή με μεγάλους κρυσταλλίτες, οι οποίοι φθάνουν το μέγεθος των 125 nm, ακόμη και για χρόνους ανοδίωσης 3h. Η τιμή αυτή ξεπερνάει κατά πολύ το μέγιστο των 99 nm στα δείγματα ποτενσιοστατικά ανοδιωμένου Ti σε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (τύπος A + D) και μεταλλικού Ti (τύπος A + C), φανερώνοντας ότι η πορώδης δομή του υποστρώματος ευνοεί την ανάπτυξη συμπαγών και υψηλής κρυστάλλωσης ηλεκτροαποθεμάτων.

Η σύγκριση μεγέθους κρυσταλλιτών μεταξύ επιστρωμάτων CdSe επί αμπεροστατικά ανοδιωμένων υποστρωμάτων σε χαμηλές και υψηλές πυκνότητες ρεύματος ανοδίωσης (5 και 10 mA/cm<sup>2</sup>), έδειξε ότι μεγαλύτεροι ρυθμοί ανοδίωσης (μεγαλύτερο ρεύμα ανοδίωσης) οδηγούν σε ηλεκτροαποθέματα μικρότερων κρυσταλλιτών. Το γεγονός αυτό πιθανώς οφείλεται στην μεγαλύτερη ανομοιογένεια της επιφάνειας του πορώδους οξειδίου, που σχηματίζεται σε μεγαλύτερα ρεύματα ανοδίωσης, καθώς μεγαλύτερα ρεύματα οδηγούν σε μεγαλύτερη μεταβολή του δυναμικού κατά την ανοδίωση και συνεπώς μεγαλύτερο εύρος διαμέτρων πόρων. Η τάση για σχηματισμό μικρότερων κρυσταλλιτών σε μια επιφάνεια πλουσιότερη σε αταξίες, επιβεβαιώνεται και σε αυτή την

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρώματων ανοδικής τιτανίας

περίπτωση, όπως και για υποστρώματα ποτενσιοστατικής ανοδίωσης άνω των 50V, όπου συμβαίνει ρήξη του οξειδίου (βλ. Κεφ. II-6.9, Σχήμα II-99).



**Σχήμα II-105:** Μικρογραφήματα SEM: **(α)** Ανοδιωμένο υπόστρωμα τύπου G:  $I = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $t = 3 \text{ h}$  και **(β)** Ηλεκτροαποτεθημένο επίστρωμα CdSe: Δυναμικό απόθεσης  $-0.9\text{V}$ , σύσταση λουτρού απόθεσης:  $1 \times 10^{-3}\text{M SeO}_2$ ,  $0.2\text{M CdSO}_4$  και  $\text{pH} = 1.9$ . Μέγεθος κρυσταλλιτών CdSe:  $125 \text{ nm}$ .

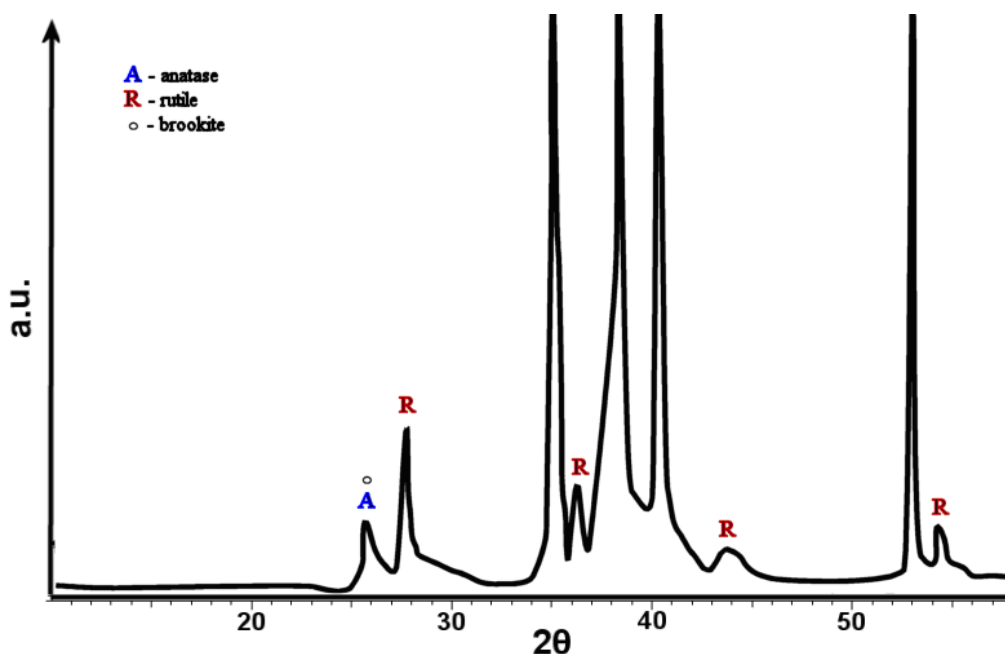
### 6.13 Ομοιογενή, πορώδη ανοδιωμένα υποστρώματα οξειδίου του τιτανίου Por-TiO<sub>2</sub>

Τα υψηλού προσανατολισμού υποστρώματα νανοσωλήνων τιτανίας TiO<sub>2</sub> παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες ήπιας, ποτενσιοστατικής ανοδίωσης (τύπος Por – TiO<sub>2</sub>) δισκίων Ti εντός ηλεκτροχημικού κελίου δύο ηλεκτροδίων (ηλεκτρόδιο εργασίας/άνοδος: Ti, βοηθητικό ηλεκτρόδιο/κάθοδος: ανοξειδωτος χάλυβας). Η ανοδίωση πραγματοποιήθηκε σε δυναμικό 20V και θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε ήταν υδατικό διάλυμα σύστασης 0.5% κ.β. HF, 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ο χρόνος ανοδίωσης που επελέγη ήταν 3 h. Πριν και μετά από την κατεργασία των δοκιμίων διαβιβάστηκε ροή αζώτου στην επιφάνειά τους ώστε να στεγνώσουν σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας. Όπως προέκυψε από μικρογραφήματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σε επιχρυσωμένα δείγματα (για την αύξηση της αγωγιμότητας, ώστε να καταστεί δυνατή η χρήση συμβατικής SEM), τα παραγόμενα σε αυτές τις συνθήκες στρώματα πορώδους τιτανίας παρουσιάζουν μια πορώδη μορφολογία μικρής διασποράς διαμέτρου πόρων  $\sim 120 \text{ nm}$ , ενώ οι όξινες συνθήκες ( $\text{pH} = 2.5$ ) δεν επιτρέπουν τον σχηματισμό προϊόντων υδρόλυσης εντός αυτών. Το συνολικό πάχος του στρώματος της τιτανίας, όπως έδειξε μικρογράφημα SEM σε ανοδιωμένο δοκίμιο που υπέστη μηχανική τομή σε τροχό, ήταν  $1 - 1.5 \mu\text{m}$  (Σχήμα II-107). Ωστόσο, λόγω της έντονης φθοράς κατά

Π-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

τη μηχανική τομή του δείγματος δεν διακρίνεται η μορφή των πόρων για τον ακριβή υπολογισμό του βάθους αυτών. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία και την καταγραφείσα καμπύλη I – t, επίσης, χρόνοι ανοδίωσης μεγαλύτεροι των 3h δεν οδηγούν σε αύξηση του βάθους των πόρων, καθότι το χαμηλό pH οδηγεί σε υψηλούς ρυθμούς χημικής διάλυσης.

Ο χαρακτηρισμός των στρωμάτων πορώδους τιτανίας με περίθλαση ακτίνων X (XRD) έδειξε ότι κυρίαρχη κρυσταλλική δομή είναι αυτή του ρουτιλίου, που είναι και η θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή (Σχήμα Π-106).

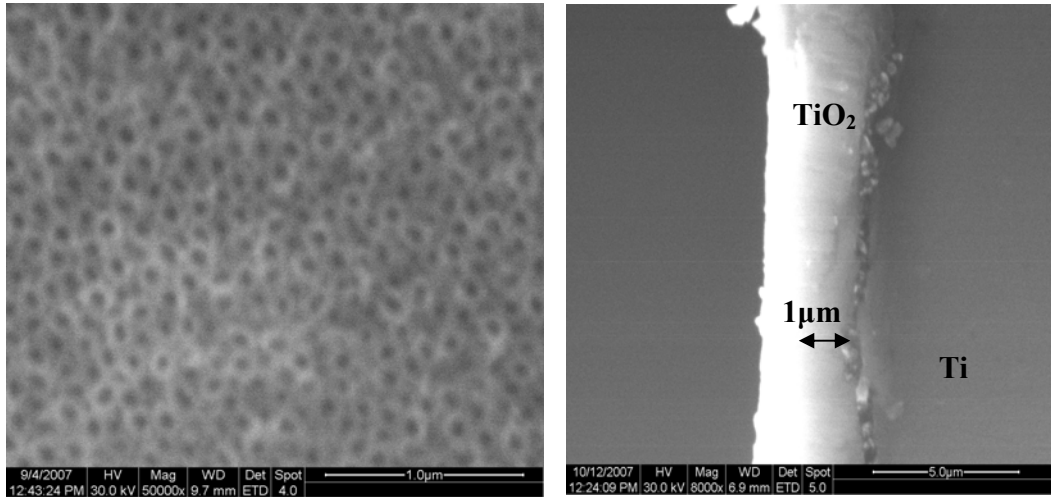


**Σχήμα Π-106:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X στρώματος οξειδίου ( $Por-TiO_2$ ), παρασκευασμένου σε συνθήκες ανοδίωσης: 20V, 1M  $H_3PO_4$  – 0.5% HF, 25 °C. Χρόνος ανοδίωσης: 3h. Σημειώνονται οι κορυφές ρουτιλίου, ανατάση και Ti.

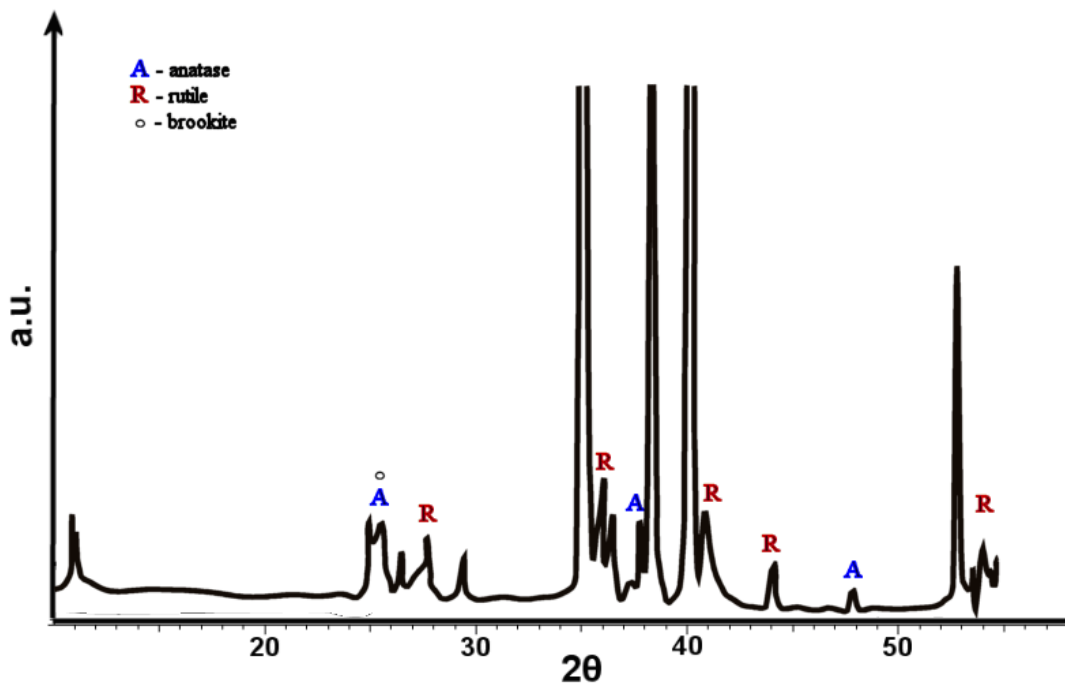
Η φάση του ανατάση ανιχνεύθηκε ως μια κατά πολύ ασθενέστερη κορυφή περίθλασης για  $2\theta = 25^\circ$ , η οποία σε πολλά δείγματα δεν υπήρχε. Σύμφωνα με τους Mor et al, ο ανατάση σχηματίζεται αποκλειστικά από την κρυστάλλωση της άμορφης φάσης του οξειδίου στα τοιχώματα των νανοσωλήνων, όταν αυτά θερμανθούν [144 – 147]. Το ρουτίλιο, αντιθέτως, βρίσκεται στο συμπαγές στρώμα οξειδίου στη βάση των νανοσωλήνων, όπου δεν υπάρχει στερεοχημική παρεμπόδιση και η κρυστάλλωση είναι πιο εύκολη. Πράγματι, η θέρμανση του λουτρού στους 75°C κατά την διάρκεια της ανοδίωσης ευνόησε τον σχηματισμό ανατάση, όπως έδειξε η αύξηση της έντασης της κορυφής περίθλασης για  $2\theta = 25^\circ$  και μάλιστα σε βαθμό ώστε αυτή να ξεπεράσει την κορυφή του ρουτιλίου (Σχήμα Π-108). Επίσης, σημαντική επίδραση στη σύσταση του οξειδίου είχε το δυναμικό ανοδίωσης. Όταν επιβλήθηκαν σταθερά δυναμικά μέχρι 20V παρατηρήθηκαν μόνο οι φάσεις του ρουτιλίου και λιγότερο του ανατάση, ενώ η χρήση

Π-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

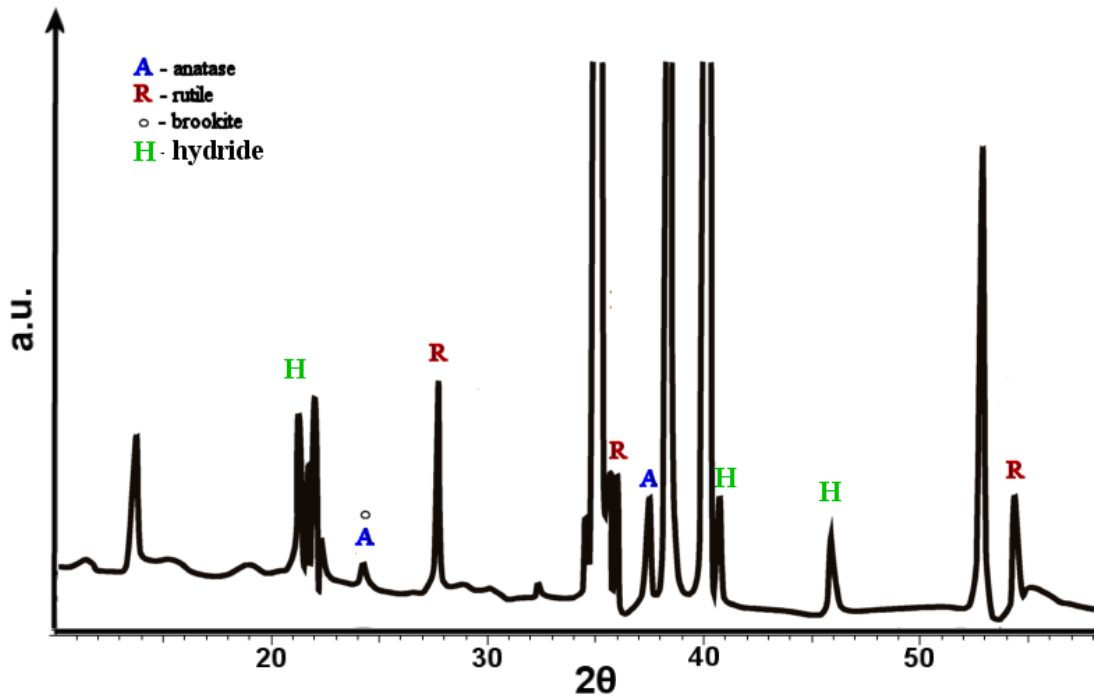
υψηλότερου δυναμικού ανοδίωσης (40V) οδήγησε στο σχηματισμό μικτού οξειδίου – υδριδίου του τιτανίου (Σχήμα Π-109, κορυφή περίθλασης  $2\theta = 21^\circ$ ).



**Σχήμα Π-107:** Μικρογράφημα SEM κάτοψης (αριστερά) και εγκάρσιας τομής (δεξιά) δείγματος Por-TiO<sub>2</sub>, ποτενσιοστατικά ανοδιωμένου Ti σε συνθήκες ανοδίωσης: 20V, 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 0.5% HF, 25 °C. Χρόνος ανοδίωσης: 3h. Το πάχος του οξειδίου είναι περίπου 1μm.



**Σχήμα Π-108:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X στρώματος οξειδίου (Por-TiO<sub>2</sub>), παρασκευασμένου σε συνθήκες ανοδίωσης: 20V, 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 0.5% HF, 75 °C. Χρόνος ανοδίωσης: 3h. Σημειώνονται οι κορυφές ρουτιλίου και ανατάση.



Σχήμα II-109: Διάγραμμα περίθλασης ακτινών X στρώματος οξειδίου ( $Por-TiO_2$ ), παρασκευασμένου σε συνθήκες ανοδίωσης: 40V, 1M  $H_3PO_4 - 0.5\% HF$ , 25 °C. Χρόνος ανοδίωσης: 3h. Σημειώνονται οι κορυφές ρουτιλίου, ανατάση και Ti.

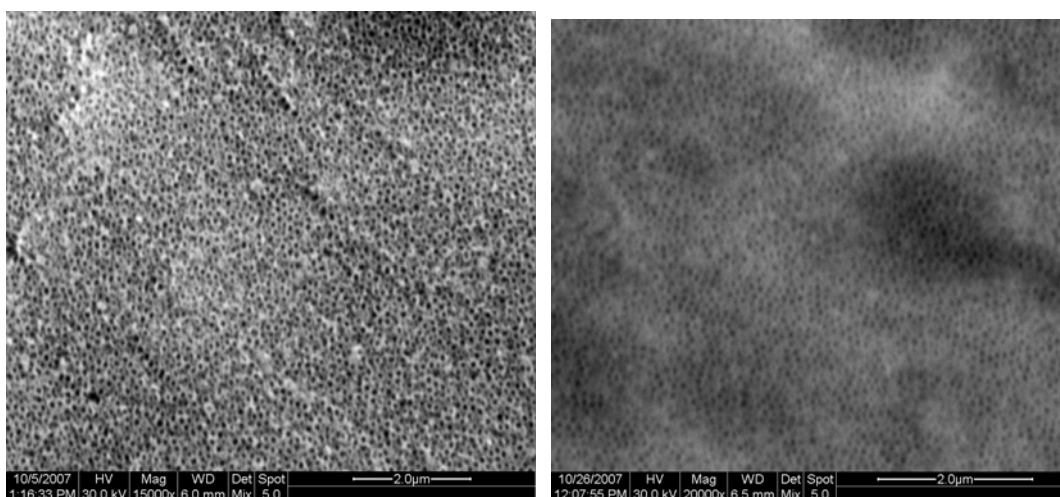
Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι με θέρμανση του λουτρού, κατά την ανοδίωση του Ti, στους 60 °C και δυναμικό ανοδίωσης 40V, σχηματίζεται στρώμα που περιέχει μικτό υδρίδιο – οξείδιο του τιτανίου (Σχήμα II-109), ενώ στους 75 °C και δυναμικό 20V, το σχηματιζόμενο στρώμα είναι καθαρό οξείδιο, αλλά παρουσιάζει μεγαλύτερη κρυστάλλωση, με κύρια κορυφή ανατάση και δευτερεύουσα ρουτιλίου (Σχήμα II-108). Τα δείγματα που επελέγησαν, τελικά, για την ευαισθητοποίηση με CdSe ήταν αυτά που ανοδιώθηκαν χωρίς επιβολή θέρμανσης.

#### 6.14 Χαρακτηρισμός ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί ομοιογενούς, πορώδους τιτανίας με περίθλαση ακτινών X και μικροσκοπία SEM

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, όσον αφορά τη δομή, έδειξαν ότι η ανόπτηση οδηγεί στην καλύτερη κρυστάλλωση τόσο του υποστρώματος, όσο και του επιστρώματος. Τα υποστρώματα τιτανίας, όπως φάνηκε από διαγράμματα περίθλασης ακτινών X (XRD), αμέσως μετά την ανοδίωση έχουν κρυσταλλική δομή ρουτιλίου (θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή), η οποία, όμως, βάσει βιβλιογραφίας [147] αντιστοιχεί στο λεπτό πρώτο στρώμα οξειδίου στη βάση των πόρων (*barrier oxide layer*). Τα πλάγια τοιχώματα των πόρων είναι από άμορφο  $TiO_2$ , το οποίο κρυσταλλώνεται σε ανατάση κατά την ανόπτηση.

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

Η ηλεκτροαπόθεση CdSe επί των δειγμάτων της πορώδους τιτανίας αρχικά επιχειρήθηκε με την επιβολή ενός μοναδικού παλμού δυναμικού  $-0.9\text{ V} / \text{SSE}$  και διάρκειας  $500\text{ ms}$ . Τα διαγράμματα ακτινανάλυσης XRD των λεπτών ηλεκτροαποθεμάτων (φορτίο απόθεσης  $0.2\text{ C}$ ) έδειξαν ότι αυτά έχουν εξαγωνική δομή βουρτσίτη και μάλιστα με ισχυρό προσανατολισμό  $(1\ 0\ 0)$  (Σχήμα II-111). Η παρατήρηση αυτή συνιστά μια σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με τα ηλεκτροαποθέματα CdSe επί μεταλλικού Ti ή Ni, τα οποία έχουν προσανατολισμένη  $(1\ 1\ 1)$  κυβική δομή σφαλερίτη. Μία πιθανή εξήγηση είναι ότι τα πρώτα στρώματα του ηλεκτροαποθέματος ακολουθούν την εξαγωνική δομή του υποστρώματος λόγω του φαινομένου της επίταξης. Το φαινόμενο της νανοκρυσταλλικής επίταξης δικαιολογείται, με βάση την χαμηλή τιμή ( $6.2\%$ ) κρυσταλλικής ασυμβατότητας (*crystallographic misfit*) για επίστρωμα εξαγωνικού CdSe επί υποστρώματος ρουτιλίου (βλ. Κεφ. II-4.4).

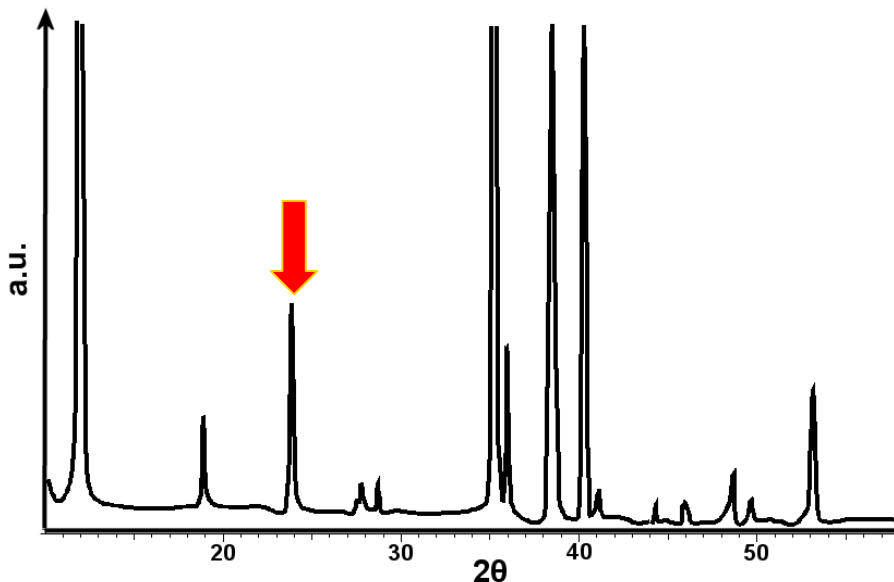


**Σχήμα II-110:** Μικρογραφήματα SEM. **Αριστερά:** Υποστρώματος νανοσωλήνων τιτανίας τύπου «Por – TiO<sub>2</sub>» (διάλυμα  $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ ,  $0.5\%$  κ.β. HF,  $V_A=20\text{V}$ ,  $t_A=3\text{h}$ ), **Δεξιά:** Ηλεκτροαποθέματος CdSe επί του «Por – TiO<sub>2</sub>» (απόθεση  $0.2\text{C}$  με παλμό δυναμικού  $500\text{ ms}$  σε  $-0.9\text{V vs. SSE}$ , λουτρό απόθεσης:  $1 \times 10^{-3}\text{M SeO}_2$ ,  $0.2\text{M CdSO}_4$ ,  $\text{pH} = 1.9$ ,  $T = 85^\circ\text{C}$ ).

Η εξέταση των λεπτών ηλεκτροαποθεμάτων CdSe (του φορτίου απόθεσης των  $0.2\text{C}$ ) επί πορώδους τιτανίας, εντός φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας, έδειξε την ύπαρξη φωτορεύματος, γεγονός που αποδεικνύει ότι η μικρή αυτή ποσότητα είναι ικανή για την φωτοευαισθητοποίηση του TiO<sub>2</sub>. Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με τη διατήρηση της πορώδους μορφολογίας μετά την ηλεκτροαπόθεση, όπως φάνηκε από μικρογραφήματα SEM (Σχήμα II-110), οδηγεί στην εξαγωγή του επιπλέον συμπεράσματος ότι τα πρώτα στάδια κρυστάλλωσης του CdSe συμβαίνουν κυρίως στο εσωτερικό των πόρων. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση την παρατήρηση ότι

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

στον πυθμένα των πόρων το ωμικό φράγμα δυναμικού που προσθέτει το οξείδιο είναι ελάχιστο, καθώς εκεί έχει το μικρότερο πάχος.



**Σχήμα II-111:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ηλεκτροαποθέματος CdSe επί υποστρώματος πορώδους οξειδίου Por – TiO<sub>2</sub> (Συνθήκες ανοδίωσης: 20V, 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 0.5% HF, 25 °C. Χρόνος ανοδίωσης: 3 h). Απόθεση 0.2C με παλμό δυναμικού 500 ms σε -0.9V vs. SSE, λουτρό απόθεσης: 1×10<sup>-3</sup>M SeO<sub>2</sub>, 0.2M CdSO<sub>4</sub>, pH = 1.9, T = 85 °C. Το λεπτό επιταξιακό στρώμα CdSe έχει προσανατολισμένη (1 0 0) εξαγωνική δομή βουρτσίτη (κύρια κορυφή περίθλασης για 2θ = 24°).

Εντούτοις, η απόθεση μεγαλύτερης ποσότητας CdSe επί του υποστρώματος πορώδους τιτανίας έδειξε ότι η επιταξιακή εξαγωνική δομή των πρώτων στρωμάτων σταδιακά χάνεται και τελικά επικρατεί η κυβική δομή σφαλερίτη, χωρίς όμως να εξαφανίζεται εντελώς η εξαγωνική φάση. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών της κυβικής φάσης, όπως υπολογίστηκε με την μέθοδο *Debye – Scherrer* στην κορυφή (1 1 1), είναι 100nm, δηλαδή της τάξης της διαμέτρου των πόρων του υποστρώματος.

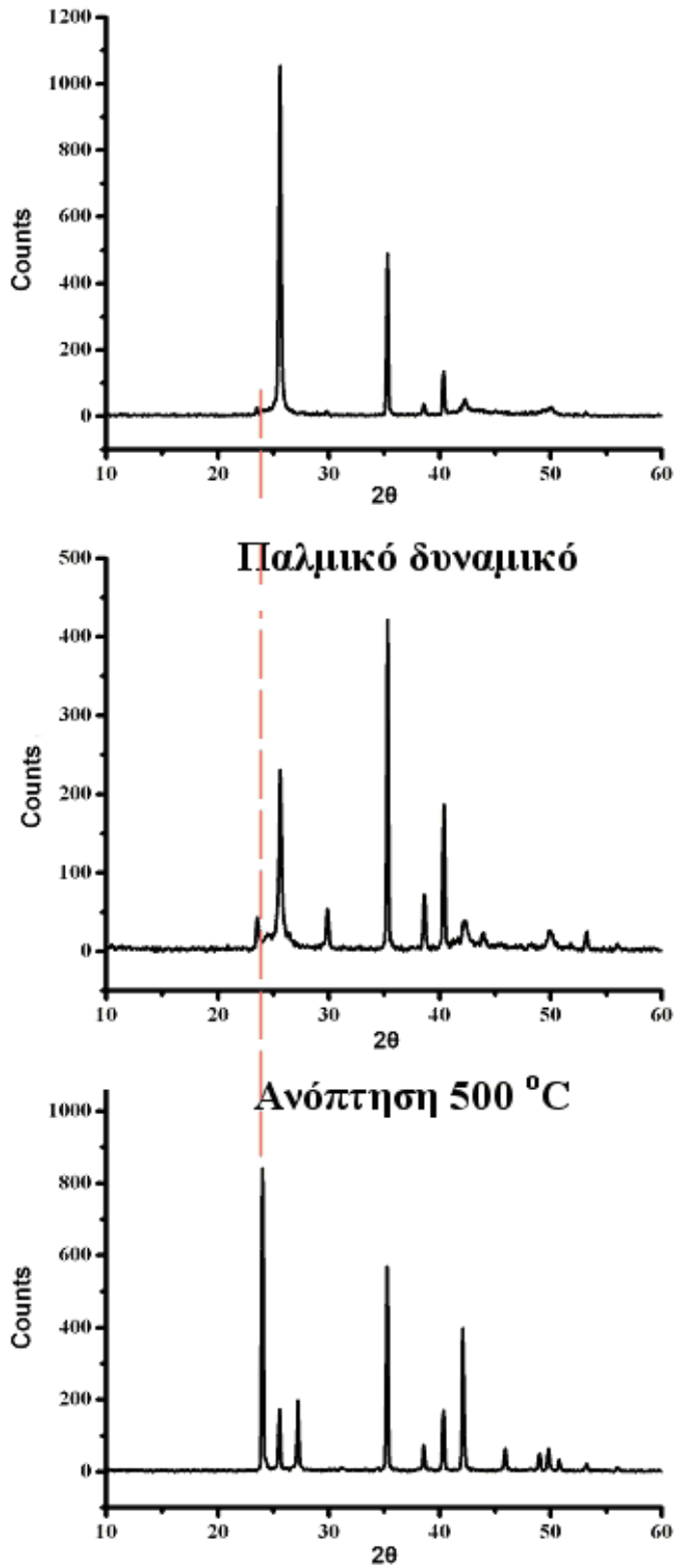
Τελικά, όπως στα ηλεκτροαποθέματα CdSe επί συμπαγούς οξειδίου, έτσι και σε αυτά επί πορώδους οξειδίου, η κρυσταλλική δομή είναι κυρίως κυβική (κύριος προσανατολισμός σφαλερίτη η κορυφή (1 1 1)), με μικρό ποσοστό εξαγωνικού CdSe. Η παρουσία εξαγωνικής δομής φαίνεται στα διαγράμματα ακτινανάλυσης ακτίνων X σαν μια μικρή κορυφή (2θ = 24°) δίπλα στην κύρια κορυφή σφαλερίτη (1 1 1) (Σχήμα II-112). Η θερμική κατεργασία των ηλεκτροαποθεμάτων σε θερμοκρασίες από 200 μέχρι 500 °C κάνει πιο ευκρινή αυτή την κορυφή, ενώ στα δείγματα χωρίς θερμική κατεργασία, η παρουσία της είναι εντονότερη για υποστρώματα πορώδους οξειδίου και μάλιστα όταν γίνεται ηλεκτραπόθεση CdSe με παλμικό δυναμικό (Σχήμα II-112).

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

Η ανάμικτη δομή σφαλερίτη - βουρτσιτή και η παρουσία μικρής κορυφής εξαγωνικού CdSe για  $2\theta = 24^\circ$  παρατηρήθηκε και από τους M.E. Rincon et al μετά από την χημική απόθεση στρώματος CdSe επί πορώδους, ναοκρυσταλλικού TiO<sub>2</sub> (παρασκευασμένου με τεχνική *sol-gel*) [64]. Επίσης, έχει διαπιστωθεί ότι η αύξηση του πάχους των λεπτών, χημικά αποτιθέμενων στρωμάτων CdSe δεν βελτιώνει την φωτομετατροπή, αλλά αντιθέτως την ελαττώνει, καθώς εισάγει μεγαλύτερη σειριακή αντίσταση στην μεταφορά φορτίου. Στην περίπτωση των ηλεκτροαποθεμάτων στην παρούσα εργασία δεν παρατηρήθηκε ελάττωση φωτοαπορρόφησης με αύξηση του πάχους του επιστρώματος CdSe, αλλά αύξηση κατά κύριο λόγο του ρεύματος, μέχρι οριακής τιμής για φορτίο ηλεκτραπόθεσης 2C. Περαιτέρω αύξηση του πάχους δεν επηρέασε την φωτομετατροπή.

Στο ακόλουθο Σχήμα II-112 παρατίθενται ενδεικτικά τα διαγράμματα περίθλασης XRD τριών δειγμάτων κατά σειρά: (α) ηλεκτραπόθεμα CdSe/TiO<sub>2</sub> υπό σταθερό δυναμικό (-0.9V vs. SSE) με ανόπτηση στους 200°C, (β) ηλεκτραπόθεμα CdSe/TiO<sub>2</sub> παλμικού δυναμικού ( $\tau_{on} = 3 \text{ s}$ ,  $V_{on} = -0.9 \text{ V}$ ,  $\tau_{off} = 1 \text{ s}$ ,  $V_{off} = 0 \text{ V}$ ) με ανόπτηση στους 200°C και (γ) ηλεκτραπόθεμα CdSe/TiO<sub>2</sub> υπό σταθερό δυναμικό (-0.9V vs. SSE) με ανόπτηση στους 500°C (σε θερμοκρασίες ανόπτησης άνω των 400°C, η κρυσταλλική δομή του CdSe μετατρέπεται από κυβική δομή σφαλερίτη στη θερμοδυναμικά σταθερότερη εξαγωνική δομή βουρτσιτή). Από την σύγκριση φαίνεται ότι η μικρή κορυφή περίθλασης για  $2\theta = 24^\circ$  αντιστοιχεί στον προσανατολισμό (1 0 0) εξαγωνικού CdSe και ότι η χρήση παλμικού δυναμικού κατά την απόθεση ευνοεί τον σχηματισμό αυτής της φάσης. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την παρατήρηση ότι οι κορυφές περίθλασης του CdSe στο δείγμα παλμικής απόθεσης είναι μικρότερες από αυτές του υποστρώματος Ti/TiO<sub>2</sub>, πιθανώς συνδέεται με την καλύτερη πλήρωση των πόρων και την ευνοϊκότερη ανάπτυξη της εξαγωνικής δομής μέσα σε αυτούς.





Σχήμα II-112:

Κορυφή περίθλασης XRD εξαγωνικού CdSe από πάνω προς τα κάτω:

*Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe*

*Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe*  
παλμικής απόθεσης

*TiO<sub>2</sub>/CdSe* ανόπτησης  
στους 500°C.

### 6.15 Φωτοηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe

Τα επιστρώματα CdSe, που αποτέθηκαν ηλεκτροχημικά επί των ανοδιωμένων ηλεκτροδίων τιτανίου είχαν οπτικές ιδιότητες εξαρτώμενες τόσο από την φύση και μορφολογία του υποστρώματος, όσο και από τις συνθήκες απόθεσης. Έτσι, τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι η ευαισθητοποίηση του πορώδους TiO<sub>2</sub> μέσω CdSe είναι εφικτή, ακόμη και με απόθεση μικρής ποσότητας ευαισθητοποιητή (CdSe), ενώ όταν χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα συμπαγούς οξειδίου και του ίδιου πάχους, το ηλεκτρόδιο δεν ήταν φωτοενεργό. Όπως έδειξαν τα αποτελέσματα των μετρήσεων βολταμετρίας φωτορεύματος ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί συμπαγών οξειδίων, αυτά έχουν περιορισμένη φωτομετατροπή για χρόνους ανοδίωσης άνω των 15 min (Σχήμα II-113, καμπύλη “no pulse, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 C” για ανοδίωση 3 h). Αυτό δεν φάνηκε να συμβαίνει στα ηλεκτροαποθέματα CdSe επί υποστρωμάτων με πορώδη δομή, όπως τα αμπεροστατικά ανοδιωμένα οξείδια “τύπου A + E”, τα οποία, όμως, είχαν ασύμμετρη και μη ελεγχόμενη πορώδη δομή. Με στόχο την αποτελεσματική οπτική ευαισθητοποίηση του οξειδίου του τιτανίου το πρώτο βήμα ήταν η βελτιστοποίηση της πορώδους δομής, μέσω της παρασκευής ενός αναπαραγωγίσιμου, ομοιογενούς στρώματος, καλά προσανατολισμένων πόρων (τύπος Por – TiO<sub>2</sub>), ενώ το δεύτερο βήμα ήταν η εισαγωγή μικροποσοτήτων CdSe εντός αυτών. Για τον καλύτερο έλεγχο της ανάπτυξης του CdSe μέσα στους πόρους εφαρμόστηκε η τεχνική του παλμικού δυναμικού κατά την ηλεκτροαπόθεση.

Αναλυτικότερα, οι μέθοδοι ηλεκτροχημικής απόθεσης που εφαρμόστηκαν για την παρασκευή δειγμάτων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe ήταν η τυπική καθοδική ηλεκτροαπόθεση με επιβολή σταθερού δυναμικού -0.9 V vs. SSE και η παλμική απόθεση με παλμούς δυναμικού μεταξύ -0.9 V και 0 V. Η σύσταση, η θερμοκρασία και το pH του λουτρού διατηρήθηκαν σταθερά στις τιμές 0.2M CdSO<sub>4</sub>, 1mM SeO<sub>2</sub>, 85 °C και pH=1.9, αντίστοιχα, ανεξαρτήτως της μεθόδου απόθεσης, ενώ για όλες τις αποθέσεις χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου για τον καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας και την επίτευξη υψηλότερων ρυθμών απόθεσης. Οι παράμετροι οι οποίες μεταβλήθηκαν ήταν ο χρόνος απόθεσης και ο λόγος των χρόνων απόθεσης ( $\tau_{on}$ ) και μη απόθεσης ( $\tau_{off}$ ) στην περίπτωση της επιβολής παλμών, ενώ κάποια δείγματα ανοπτήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες. Τα δοκίμια χαρακτηρίστηκαν με φωτοηλεκτροχημικές τεχνικές και συγκρίθηκαν με αντίστοιχα ηλεκτροαποθέματα επί συμπαγούς οξειδίου, αλλά και μεταλλικού Ti, όπως περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω.

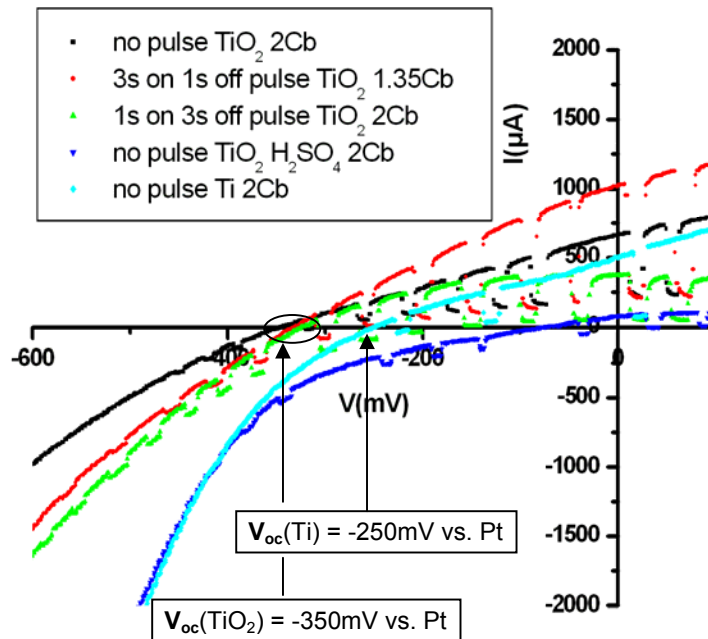
Η μελέτη των ηλεκτροαποθεμάτων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe με περίθλαση ακτινών X (XRD) έδειξε ότι για μικρούς χρόνους απόθεσης (παλμός 3 - 9s) τα λεπτά στρώματα CdSe που σχηματίζονται έχουν προσανατολισμένη εξαγωνική δομή βουρτσίτη. Σύντομα, όμως, για απόθεση λίγο μεγαλύτερων ποσοτήτων, ικανών να παράγουν μετρήσιμο φωτόρρευμα, όπως θα περιγραφεί παρακάτω, η δομή αυτή υποχωρεί και επικρατεί η συνηθισμένη για τα ηλεκτροαποθέματα αυτά κυβική δομή σφαλερίτη. Ωστόσο, η ύπαρξη εξαγωνικής

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

φάσης ακόμη και στα κυβικής δομής αποθέματα είναι εμφανής και φαίνεται να ενισχύεται με θερμική κατεργασία (*annealing*) των δειγμάτων σε θερμοκρασίες  $\sim 400$  °C.

Η δυνατότητα για την αποτελεσματική ευαισθητοποίηση πορώδους  $\text{TiO}_2$  από λεπτά νανοκρυσταλλικά ηλεκτροαποθέματα CdSe εξετάστηκε σε ευαισθητοποιημένο φωτοηλεκτροχημικό κελίο  $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{S}^{-2}, \text{S}_x^{-2}/\text{Pt}$  με μετρήσεις βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης υπό φωτισμό έντασης  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  στην περιοχή του πράσινου (500 nm). Η χρήση διχροϊκού φίλτρου στην περιοχή του πράσινου έγινε με στόχο η απορρόφηση του φωτός της προσπίπτουσας δέσμης να γίνεται αποκλειστικά στο επίστρωμα του CdSe (χαμηλό ενεργειακό διάκενο 1.7 eV) και όχι εντός του  $\text{TiO}_2$  (ευρύ ενεργειακό διάκενο 3.0 eV), ώστε να εξακριβωθεί εάν και κατά πόσο το CdSe μπορεί να προκαλέσει την «φωτοευαισθητοποίηση» της τιτανίας. Πιο συγκεκριμένα, ο φωτοηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των παρασκευασθέντων δοκιμίων πραγματοποιήθηκε εντός κατάλληλης φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας τριών ηλεκτροδίων (ενεργό ηλεκτρόδιο:  $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CdSe}$ , βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ψευδοηλεκτρόδιο αναφοράς: Pt), από την βάση της οποίας διέρχεται δέσμη διακοπτόμενου φωτός ελεγχόμενης έντασης (λυχνία αλογόνου). Στην διάταξη αυτή καταγράφηκαν παράλληλα οι καμπύλες πόλωσης (χαρακτηριστικές τάσης – έντασης) υπό φωτισμό και χωρίς.

Τα διαγράμματα πόλωσης τάσης – έντασης του εξεταζόμενου φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου έδειξαν ότι η φωτοευαισθητοποίηση του  $\text{TiO}_2$  είναι δυνατή. Το γεγονός αυτό έγινε εμφανές μέσω της σύγκρισης των ενεργών ηλεκτροδίων  $\text{Por-TiO}_2/\text{CdSe}$  με ηλεκτρόδια (συμπαγές)  $\text{TiO}_2/\text{CdSe}$  και  $\text{Ti}/\text{CdSe}$  κάτω από τις ίδιες συνθήκες μέτρησης (ίδιος οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης, ίδιος φωτισμός και ίδια ποσότητα αποθεμένου CdSe). Η σύγκριση των διαγραμμάτων πόλωσης των τριών ενεργών ηλεκτροδίων έδειξε ότι τα υποστρώματα συμπαγούς  $\text{TiO}_2$  ελαττώνουν το παραγόμενο φωτόρρευμα σε σχέση με το μεταλλικό Ti και μάλιστα τόσο περισσότερο, όσο αυξάνεται το πάχος τους, ενώ τα υποστρώματα πορώδους  $\text{TiO}_2$  οδηγούν σε ενισχυμένη απόκριση στο φωτισμό σε σχέση με το Ti. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μια αύξηση της τάξης των 100 mV στο φωτοδυναμικό, δηλαδή μια μετατόπιση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$  προς αρνητικότερες τιμές (από -250 mV σε -350 mV vs. Pt). Αυξάνοντας την ποσότητα του CdSe το  $V_{OC}$  παρέμεινε αμετάβλητο, αλλά καταγράφηκαν μεγαλύτερες τιμές φωτορεύματος (ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{SC}$ ) μέχρι μεγίστου για απόθεση 2 C. Απόθεση μεγαλύτερης ποσότητας οδηγεί σε μείωση του ρεύματος λόγω της αναπτυσσόμενης ωμικής αντίστασης στο επίστρωμα. Επιπλέον, βελτίωση του φωτορεύματος και μάλιστα σε τιμές αρκετά υψηλότερες από τις αντίστοιχες των αποθεμάτων επί μεταλλικού Ti πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή παλμικής απόθεσης με κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων αυτής. Τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν για χρόνους απόθεσης  $\tau_{on} = 3$  s και μη απόθεσης  $\tau_{off} = 1$  s.



**Σχήμα II-113:** Σύγκριση καμπυλών πόλωσης διακοπόμενης δέσμης φωτός, έντασης  $100 \text{ mW/cm}^2$ , για φωτοηλεκτρόδια CdSe//SPS επί υποστρωμάτων: Por-TiO<sub>2</sub> (απλή και παλμική απόθεση / μαύρη & κόκκινη, πράσινη γραμμή), συμπαγούς TiO<sub>x</sub> (τύπου A + D,  $t_A = 1 \text{ h}$  / μπλε γραμμή) και μεταλλικού Ti (γαλάζια γραμμή). Το συμπαγές TiO<sub>x</sub> μπλοκάρει το φωτόρευμα, ενώ το πορώδες TiO<sub>2</sub> ενισχύει την φωτοαπορρόφηση σε σχέση με το ηλεκτροαπόθεμα επί Ti.

Οι τιμές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος ( $-0.35 \text{ V}$  για φωτισμό  $100 \text{ mW/cm}^2$ ) και του ρεύματος βραχυκύκλωσης των φωτοευαισθητοποιημένων δειγμάτων ηλεκτροαποτεθημένου CdSe επί νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub>, σε γενικές γραμμές βρίσκονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες μετρηθείσες τιμές των Kamat et al [66] για χημικά αποτεθειμένο CdSe επί νανοκρυσταλλικού, πορώδους TiO<sub>2</sub> (παρασκευασμένο με τεχνική *sol-gel*). Μάλιστα, η χρήση κατάλληλου παλμικού δυναμικού κατά την ηλεκτροαπόθεση του CdSe, φαίνεται να οδηγεί σε διπλάσιες τιμές ρεύματος βραχυκύκλωσης  $I_{SC}$  σε σχέση με τα  $0.55 \text{ mA/cm}^2$ , που ανέφεραν οι Kamat et al (βλ. κόκκινη καμπύλη Σχήματος II-113). Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η χρήση νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> ευνοεί την ευκολότερη μεταφορά φορτίου σε σχέση με τα συνήθη υποστρώματα πορώδους TiO<sub>2</sub> από *sol-gel* και ότι η χρήση παλμικού δυναμικού κατά την απόθεση βελτιστοποιεί το απόθεμα, πιθανώς, μέσω της καλύτερης πλήρωσης των νανοσωλήνων.

Αναλυτικότερα, η χρήση παλμικού δυναμικού κατά την ηλεκτροαπόθεση του CdSe επί πορώδους TiO<sub>2</sub> φάνηκε να έχει καθοριστική επίδραση στο φωτόρευμα του

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

φωτοηλεκτροχημικού κελίου. Παρατηρήθηκε ότι ιδιαίτερα σημαντική ήταν η επιλογή του κατάλληλου χρόνου απόθεσης  $\tau_{on}$  των παλμών. Εντούτοις, η επιλογή του παλμικού δυναμικού απόθεσης δεν είχε καμία επίδραση στα δυναμικά ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{OC}$ ) και επίπεδης ζώνης ( $V_{FB}$ ), τα οποία ωστόσο παρουσιάστηκαν μετατοπισμένα σε πιο αρνητικές τιμές όταν χρησιμοποιήθηκε το πορώδες  $TiO_2$  υπόστρωμα αντί ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου  $Ti$ . Τα καλύτερα αποτελέσματα φωτορεύματος και φωτοδυναμικού αντιστοιχούν σε αποθέματα παλμικής ηλεκτραπόθεσης επί πορώδους  $TiO_2$  με  $\tau_{on} = 3s$  και  $\tau_{off} = 1s$  μεταξύ  $-0.9V$  και  $0V$  vs. SSE. Γενικά, πιστεύεται ότι η επιβολή των κατάλληλων συνθηκών παλμικής ηλεκτραπόθεσης οδηγεί στην καλύτερη πλήρωση των πόρων και συνεπώς στον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό ηλεκτρονίων και οπών, ενώ ταυτόχρονα η θέση των ζωνών του  $TiO_2$  επιβάλλει μια υψηλότερη κάμψη ζωνών στο φωτοενεργό στρώμα CdSe, έναντι του  $Ti$ , μετατοπίζοντας κατά συνέπεια το  $V_{OC}$  αρνητικά. Επιπλέον, η μετατόπιση του  $V_{FB}$  θα μπορούσε να αποδοθεί στην επίδραση του υποστρώματος στην μικροδομή και σύσταση του επιστρώματος CdSe.

Τέλος, οι μετρήσεις βολταμμετρίας φωτορεύματος έδειξαν μια αναμενόμενη βελτίωση της φωτοαπορρόφησης καθώς αυξάνει η θερμοκρασία ανόπτησης (αύξηση του  $V_{OC}$  από  $-350$  mV vs. Pt σε  $-550$  mV vs. Pt για ανόπτηση στους  $500$  °C). Το γεγονός αυτό οφείλεται στη βελτίωση του φωτοαπορροφητικού επιστρώματος CdSe (καλύτερη κρυστάλλωση, μετάπτωση σε βουρτσιτή) και όχι στην κρυστάλλωση των άμορφων περιοχών του υποστρώματος σε ανατάση, όπως φάνηκε από σύγκριση με δείγμα στο οποίο έγινε μόνο ανόπτηση του υποστρώματος. Η καμπύλη πόλωσης του τελευταίου δεν φάνηκε να διαφέρει αισθητά από αυτήν ενός δείγματος χωρίς επεξεργασία ανόπτησης ( $V_{OC} = -350$  mV).

Ακολούθως, παρατίθεται ο συγκριτικός Πίνακας II-36, στον οποίο συνοψίζονται οι βασικές ηλεκτρικές παράμετροι των παρασκευασθέντων φωτοηλεκτροδίων επί των διαφόρων υποστρωμάτων. Τα φωτοηλεκτρόδια  $Por-TiO_2/CdSe//SPS$  και ειδικότερα αυτά που παρασκευάστηκαν με παλμική απόθεση, διακρίνονται για την αυξημένη τους φωτοαπορρόφηση, ακόμη και σε σχέση με ηλεκτροαποθέματα επί μεταλλικών ηλεκτροδίων  $Ti$ . Οι τιμές του δυναμικού επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  που παρατίθενται είναι προσεγγιστικές τιμές με βάση το δυναμικό  $V_{ON}$  του σημείου τομής των καμπυλών πόλωσης σκότους και φωτός. Όλα τα δυναμικά αναφέρονται σε ψευδοηλεκτρόδιο αναφοράς Pt [3].

*Π-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας*

<b>Πίνακας Π-36: Ηλεκτρικές ιδιότητες ηλεκτροδίων CdSe//SPS συναρτήσει του υποστρώματος και των συνθηκών απόθεσης του CdSe</b>				
<b>Δείγμα</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	<b>V<sub>OC</sub> (mV)</b>	<b>I<sub>SC</sub> (mAcm<sup>-2</sup>)</b>	<b>V<sub>FB</sub> (mV)</b>
CdSe/Ti	1.7	-250	0.5	-450
CdSe/TiO <sub>2</sub> t <sub>A</sub> =15min / συμπαγές	1.6	-250	0.5	-450
CdSe/TiO <sub>2</sub> t <sub>A</sub> =3h / συμπαγές	1.7	-50	0.05	-450
CdSe/TiO <sub>2</sub> πορώδες	1.7	-350	0.7	-600
CdSe/TiO <sub>2</sub> πορώδες παλμική απόθεση	1.7	-350	1	-600

II-6: Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων CdSe επί υποστρωμάτων ανοδικής τιτανίας

## **II-7:**

# **Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS**

<b>Μετρήσεις φθίνοντος φωτοδυναμικού – Open circuit voltage decay (OCVD).....</b>	<b>334</b>
7.1 Περιγραφή της τεχνικής.....	334
7.2 Χρόνος ζωής φωτοεπαγόμενων φορέων.....	335
7.3 Πειραματικά αποτελέσματα μετρήσεων OCVD - υπολογισμός της ενεργού τάξης επανασύνδεσης β.....	338
7.4 Πειραματικά αποτελέσματα του χρόνου ζωής τ <sub>n</sub> .....	343
7.5 Συζήτηση αποτελεσμάτων OCVD.....	344
<b>Φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS).....</b>	<b>347</b>
7.6 Πειραματικές συνθήκες στις μετρήσεις εμπέδησης.....	347
7.7 Κριτήρια ισχύος της εξίσωσης Mott – Schottky.....	348
7.8 Πειραματικά αποτελέσματα – Διαγράμματα 1 / C <sup>2</sup> vs. V.....	349
7.8.1 Επίδραση της κρυσταλλικής δομής του CdSe.....	352
7.8.2 Επίδραση της χωρητικότητας της στοιβάδας Helmholtz.....	356
7.8.3 Επίδραση του ηλεκτρολύτη.....	357
7.8.4 Επίδραση της συχνότητας – υπολογισμός N <sub>D</sub> .....	362
7.9 Συμπεράσματα μετρήσεων εμπέδησης.....	371

Κατά την πειραματική διαδικασία χαρακτηρισμού φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe με τις μεθόδους OCVD και EIS, που αναλύονται στο παρόν Κεφ. II-7, παρασκευάστηκαν και συγκρίθηκαν ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες δείγματα: α) Ti/CdSe β) TiO<sub>2</sub>/CdSe με ανόπτηση μόνο του υποστρώματος στους 400 °C και γ) TiO<sub>2</sub>/CdSe με ανόπτηση υποστρώματος και επιστρώματος στους 200 °C, 300 °C, 400 °C και 500 °C. Η ανόπτηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε εντός κυλινδρικού φούρνου με διαβίβαση αδρανούς



αερίου (N<sub>2</sub>) και πρόγραμμα θερμοκρασιακής μεταβολής με γραμμική αύξηση θερμοκρασίας, παραμονή στην επιθυμητή τιμή για 1h και ακόλουθη αργή ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Εισαγωγική θεωρία για την εφαρμογή της μεθόδου EIS σε ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια δίνεται στο Κεφάλαιο I-5 του θεωρητικού μέρους.

## **Μετρήσεις φθίνοντος φωτοδυναμικού – Open circuit voltage decay (OCVD)**

### 7.1 Περιγραφή της τεχνικής

Η μέθοδος αυτή δεν είναι παρά η καταγραφή της χρονικής μεταβολής του φωτοδυναμικού μετά από τη διακοπή της προσπίπτουσας δέσμης φωτός στο ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο εργασίας ενός PEC. Αναλυτικότερα, αρχικά στο εξεταζόμενο ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο, που βρίσκεται σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, προσπίπτει φως η ένταση του οποίου καθορίζει ένα δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC1}$ . Η δέσμη του φωτός διακόπτεται απότομα με παρεμβολή διαφράγματος και καταγράφεται η μείωση του δυναμικού. Στη συνέχεια απομακρύνεται το διάφραγμα και επιβάλλεται εντονότερος φωτισμός που προκαλεί ένα μεγαλύτερο δυναμικό  $V_{OC2}$ . Η προηγούμενη διαδικασία επαναλαμβάνεται σε περισσότερες εντάσεις φωτός, που παράγουν διαφορετικά δυναμικά  $V_{OC}$  και τελικά καταγράφεται ένα διάγραμμα της χρονικής μεταβολής του δυναμικού, όπως αυτό του Σχήματος II-116 / πάνω.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται είναι μια φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων (ηλεκτρόδιο εργασίας: ημιαγώγος, βοηθητικό ηλεκτρόδιο και αναφοράς: Pt) συνδεδεμένη σε ποτενσιοστάτη, ο οποίος λειτουργεί χωρίς να επιτρέπει τη διέλευση ρεύματος από το ηλεκτρόδιο εργασίας (διακόπτης στο  $-V_R$ ). Η έξοδος του δυναμικού του ποτενσιοστάτη καταγράφεται σε υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό.

Η μέθοδος OCVD, όπως περιγράφεται ακολούθως, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του χρόνου ζωής των φορέων πλειονότητας  $\tau$ . Συγκρινόμενη με την μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), που και αυτή παρέχει την δυνατότητα υπολογισμού του  $\tau$  (είναι η σταθερά χρόνου ή χρόνος χαλάρωσης  $\tau = RC$ ), η OCVD πλεονεκτεί στο ότι μπορεί να έχει πολύ υψηλής ανάλυσης διαγράμματα  $\tau = f(V_{OC})$  και ότι δίνει το  $\tau$  σε μεγάλο εύρος τάσεων  $V_{OC}$  (η EIS δεν δίνει πληροφορίες για την περιοχή των χαμηλών τιμών  $V_{OC}$ ). Αντιθέτως, υστερεί ως προς το γεγονός ότι δεν παρέχει πληροφορίες για δράσεις που πραγματοποιούνται σε χρόνους κάτω των 10 ms, όπως η ταχύτητα παγίδευσης ενός ηλεκτρονίου σε μια στάθμη-παγίδα (*trapping*) ή η ταχύτητα αναγωγής του φωτοευαισθητοποιητή στα DSSCs (HOMO/Ox + 3I<sup>-</sup> → HOMO/Red + (I<sub>3</sub>)<sup>-</sup>).

## 7.2 Χρόνος ζωής φωτοεπαγόμενων φορέων

Απουσία ανορθωτικής επαφής, ο χρόνος ζωής  $\tau$  σε έναν ημιαγωγό ταυτίζεται με τη σταθερά χρόνου της εκθετικής μείωσης του πληθυσμού των φορέων μειονότητας  $p$  μετά τη διακοπή του φωτισμού ή ισοδύναμα με τη σταθερά χρόνου της εκθετικής μείωσης της φθίνουσας τάσης όταν επιβάλλεται στον ημιαγωγό σταθερό ρεύμα ή φθίνοντας ρεύματος όταν επιβάλλεται σταθερή τάση (καθώς ελάττωση του  $p$  συνεπάγεται μείωση της αγωγιμότητας). Στην περίπτωση της διόδου ή στην προκειμένη περίπτωση του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου, όπου λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των φορέων στην στοιβάδα φορτίου χώρου, ο αντίστοιχος υπολογισμός γίνεται με βάση το φωτοδυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (μέτρηση OCVD), το οποίο ορίζεται ως η απόσταση της ενέργειας *Fermi* των φορέων πλειονότητας από το  $E_{R/O}$  του ηλεκτρολύτη (σε μονάδες δυναμικού). Συνεπώς, ο χρόνος ζωής  $\tau$  αφορά τους φορείς πλειονότητας, δηλαδή τα ηλεκτρόνια για ημιαγωγό n-τύπου. Ακολουθώς, περιγράφονται θεωρητικά όσα συμβαίνουν στο ημιαγωγό ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια του πειράματος και αναφέρονται τα χρήσιμα μεγέθη που μπορούν να υπολογισθούν.

Σε ένα πείραμα OCVD, καθώς διακόπτεται το φως που προσπίπτει σε μια διεπαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, η οποία βρίσκεται συνεχώς σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, ο ρυθμός παραγωγής επιπλέον φορέων πλειονότητας από το φως μηδενίζεται και το σύστημα από ψευδο-μόνιμη κατάσταση (σταθερό  $V_{OC}$  και συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων  $n$ ) μεταβαίνει σε μη μόνιμες συνθήκες, όπου ο πληθυσμός των ηλεκτρονίων  $n$  ελαττώνεται, λόγω επανασυνδέσεων με οπές, αλλά και με είδη  $O_x$  του διαλύματος (ρεύμα διάχυσης προς την επιφάνεια), μέχρι να πάρει την σταθερή τιμή συγκέντρωσης θερμικής ισορροπίας  $n_0$  στο σκοτάδι. Επειδή η  $n$  είναι ανάλογη της στάθμης *Fermi* των ηλεκτρονίων, άρα και του δυναμικού  $V_{OC}$ , είναι φανερό ότι η απόλυτη τιμή του τελευταίου θα ελαττωθεί με τρόπο που εξαρτάται από το ρυθμό επανασύνδεσης των φορέων  $U$ . Ο ρυθμός επανασύνδεσης  $U$  είναι μέγεθος ανάλογο του  $n$  και εξαρτάται από αυτό με τρόπο γραμμικό ή μη, ανάλογα με τη φύση του ημιαγωγό υλικού.

Αμέσως μετά τη διακοπή του φωτισμού, όπου υπάρχουν ακόμη πολλά ελεύθερα ηλεκτρόνια στο εσωτερικό του ημιαγωγού, ο ρυθμός επανασύνδεσης είναι μεγάλος, η χρονική μείωση του  $V_{OC}$  απότομη και ο χρόνος ζωής  $\tau_n$  μικρός. Αντιθέτως, όσο περνάει ο χρόνος τα ηλεκτρόνια γίνονται λιγότερα, ο χρόνος ζωής τους αυξάνεται και η μείωση του  $V_{OC}$  γίνεται λιγότερο έντονη. Η αντιστρόφως ανάλογη εξάρτηση μεταξύ χρόνου ζωής  $\tau$  και ρυθμού μεταβολής  $dV_{OC}/dt$  ποσοτικοποιείται ακολούθως.

Συνδυάζοντας την εξίσωση συνέχειας των ελευθέρων ηλεκτρονίων στη μη μόνιμη κατάσταση μετά τη διακοπή του φωτός με τη βασική σχέση που συνδέει τον ρυθμό επανασύνδεσης με τον χρόνο ζωής:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -U(n) \\ U(n) &= \frac{n}{\tau_n} \Rightarrow \tau_n^{-1} = -\frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dt} \end{aligned} \quad (\text{II-43})$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις εξισώσεις που δίνουν τις συγκεντρώσεις ελευθέρων ηλεκτρονίων εκτός θερμικής ισορροπίας λόγω φωτισμού ( $\mathbf{n}$ ) και σε ισορροπία στο σκοτάδι ( $\mathbf{n}_0$ ):

$$\begin{aligned} n &= n_i \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_{Fi}}{kT}\right) \\ n_0 &= n_i \cdot \exp\left(\frac{E_{F0} - E_{Fi}}{kT}\right) \end{aligned} \stackrel{(*)}{\Rightarrow} \frac{n}{n_0} = \exp\left(\frac{E_F - E_{F0}}{kT}\right) \Leftrightarrow E_F - E_{F0} = kT \cdot \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) \quad (\text{II-44})$$

$$\Rightarrow V_{OC} = \frac{kT}{e} \cdot \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) \Rightarrow \frac{dV_{OC}}{dt} = \frac{kT}{e} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dt} = \frac{kT}{e} \cdot \left(-\frac{1}{\tau_n}\right) \quad (\text{II-45})$$

$$\Rightarrow \tau_n = \frac{-k_B T}{e} \cdot \left[\frac{dV_{OC}}{dt}\right]^{-1} \quad (\text{II-46})$$

$\mathbf{n}_i, E_{Fi}$ : Η συγκέντρωση ηλεκτρονίων και η στάθμη *Fermi* για ενδογενή ημιαγωγό

$$\begin{aligned} k_B &= 8.617343 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{K} \\ e &= 1.602176487 \cdot 10^{-19} C \end{aligned}$$

Η παραπάνω σχέση προκύπτει χρησιμοποιώντας την  $\mathbf{U}=\mathbf{n}/\tau_n$ , η οποία ισχύει για ρυθμούς επανασύνδεσης που δεν αποκλίνουν πολύ από τη γραμμικότητα και από αυτή υπολογίζεται πειραματικά ο  $\tau_n$  σε κάθε σημείο της πειραματικής καμπύλης  $\mathbf{V}_{OC}(\mathbf{t})$  (δηλαδή από την κλίση της  $\mathbf{dV}_{OC}/\mathbf{dt}$ ). Είναι σαφές ότι ο υπολογισμός γίνεται στα τμήματα της καταγεγραμμένης τάσης, όπου μόλις έχει διακοπεί ο φωτισμός, όπως φαίνεται και από το Σχήμα II-116 (κλίση κόκκινων εφαπτόμενων). Έτσι είναι δυνατόν α) να υπολογισθούν οι χρόνοι ζωής που αντιστοιχούν στην, επιβαλλόμενη από τον φωτισμό, αρχική τάση ( $\mathbf{V}_{OC1}, \mathbf{V}_{OC2}$  κλπ.), με βάση την κλίση  $\mathbf{dV}_{OC}/\mathbf{dt}$  στα πρώτα σημεία της φθίνουσας καμπύλης (κόκκινες εφαπτόμενες γραμμές στο Σχήμα II-116) και β) οι χρόνοι ζωής από εφαπτόμενες στα υπόλοιπα σημεία της καμπύλης  $\mathbf{V}_{OC} = \mathbf{f}(\mathbf{t})$ , που μπορούν να οδηγήσουν σε συμπεράσματα σχετικά με τη γραμμικότητα ή μη του ρυθμού επανασύνδεσης  $\mathbf{U}$ . Ο τελευταίος στη συνηθέστερη περίπτωση φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων είναι μη γραμμικός, δηλαδή συνδέεται μη γραμμικά με το  $\mathbf{n}$  με τη σχέση  $\mathbf{U}=-\mathbf{k}_r \mathbf{n}^\beta$ , όπου  $\mathbf{k}_r$  η σταθερά του ρυθμού επανασύνδεσης και  $\beta$  η ενεργός τάξη

II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

επανασύνδεσης. Σε αυτή την περίπτωση μπορούν να γίνουν οι ακόλουθοι υπολογισμοί, οι οποίοι όμως έχουν σαν προϋπόθεση χαμηλές τιμές του  $\beta$  (<2), δηλαδή μικρές αποκλίσεις από την γραμμικότητα:

$$U = -k_r n^\beta$$

$$U = \frac{n}{\tau_n} \Rightarrow \tau_n = \frac{1}{k_r \cdot n^{(\beta-1)}} \Rightarrow \log \tau_n = (1 - \beta) \cdot \log n + \sigma\tau\alpha\theta. \quad (\text{II-47})$$

$$V_{OC} = \frac{kT}{e} \cdot \ln n + \sigma\tau\alpha\theta. = \frac{kT}{e} \cdot 2.3 \cdot \log n + \sigma\tau\alpha\theta. = 0.059 \cdot \log n + \sigma\tau\alpha\theta. \quad (\text{II-48})$$

$$\Rightarrow \log \tau_n = \frac{1 - \beta}{0.059} \cdot V_{OC} + \sigma\tau\alpha\theta. \quad (\text{II-49})$$

Δηλαδή, προκύπτει ότι η μείωση του χρόνου ζωής με την αύξηση του φωτοδυναμικού είναι εκθετικής μορφής. Η ενεργός τάξη επανασύνδεσης  $\beta$  είναι δυνατό να υπολογισθεί με βάση τις ακόλουθες σχέσεις.

$$U = -k_r n^\beta$$

$$U = \frac{n}{\tau_n} \Rightarrow \tau_n^{-1} = k_r \cdot n^{(\beta-1)} \Rightarrow \ln \tau_n^{-1} = (\beta - 1) \cdot \ln n + \sigma\tau\alpha\theta. \quad (\text{II-50})$$

$$\Rightarrow \beta = 1 + \frac{d \ln \tau_n^{-1}}{d \ln n} \quad (\text{II-51})$$

$$V_{OC} = \frac{kT}{e} \cdot \ln n + \sigma\tau\alpha\theta. \Rightarrow dV_{OC} = \frac{kT}{e} \cdot d \ln n \quad (\text{II-52})$$

$$\Rightarrow \beta = 1 + \frac{kT}{e} \cdot \frac{d \ln \tau_n^{-1}}{dV_{OC}} \quad (\text{II-53})$$

Η τελευταία σχέση υπολογισμού του  $\beta$  είναι ισοδύναμη με την ακόλουθη (βλ. II-46):

$$\beta = 1 + \frac{d\tau_n}{dt} \quad (\text{II-54})$$

Είναι φανερό ότι αν  $\beta=1$ , δηλαδή ο ρυθμός επανασύνδεσης  $U$  είναι γραμμικός, τότε ο χρόνος ζωής των ελευθέρων ηλεκτρονίων  $\tau_n$  παραμένει αμετάβλητος κατά τη διάρκεια

των μετρήσεων ( $d\tau_n/dt=0$ ). Αυτό σημαίνει ότι και η κλίση  $dV_{OC}/dt$  παραμένει σταθερή και συνεπώς ότι η  $V_{OC}(t)$  είναι ευθεία.

Στην περίπτωση σημαντικών αποκλίσεων από τη γραμμικότητα ( $\beta > 2$ ) ο χρόνος ζωής υπολογίζεται από τις παρακάτω σχέσεις [147].

$$\tau_n = \left( \frac{dU}{dn} \right)^{-1} \quad (II-55)$$

$$\tau_n^{-1} = -\frac{e}{kT} \frac{dV_{OC}}{dt} - \left( \frac{dV_{OC}}{dt} \right)^{-1} \frac{d^2V_{OC}}{dt^2} \quad (II-56)$$

### 7.3 Πειραματικά αποτελέσματα μετρήσεων OCVD - υπολογισμός της ενεργού τάξης επανασύνδεσης $\beta$

Ο πειραματικός προσδιορισμός του  $\beta$  απαιτεί την ταχύτατη εκτέλεση πολλών διαδοχικών μετρήσεων καμπυλών φθίνοντος φωτοδυναμικού  $V_{OC}$  σε μικρά διαστήματα  $dV_{OC}$ , ώστε να μπορεί να υπολογισθεί η παράγωγος  $d \ln \tau_n / dV_{OC}$ . Ενδεικτικά αναφέρονται στη βιβλιογραφία χρόνοι δειγματοληψίας 10 – 50 ms για τον υπολογισμό της παραγώγου  $dV_{OC}/dt$  από την οποία προκύπτει ο  $\tau_n$ . Συνεπώς, για κάθε τιμή  $V_{OC}$  καταγράφονται ένας χρόνος  $\tau_n$  και μία τιμή της σταθεράς  $\beta$ .

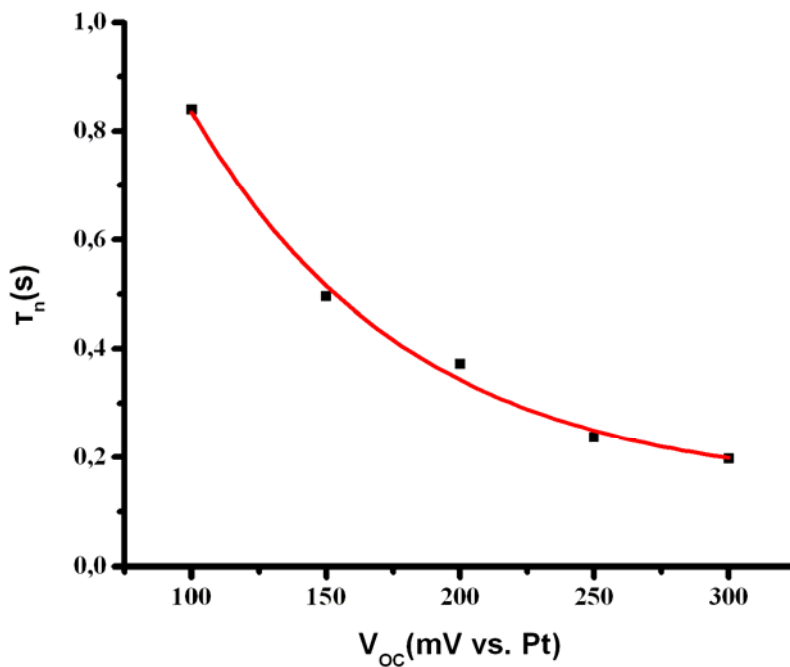
Η διεξαγωγή μετρήσεων σε τόσο μικρούς χρόνους δεν ήταν δυνατή στα πλαίσια της παρούσης εργασίας. Αυτό δεν επέτρεψε την συνεχή καταγραφή των τιμών του  $\beta$  για κάθε δυναμικό  $V_{OC}$ . Εντούτοις, έγινε υπολογισμός των μέσων τιμών της παραμέτρου  $\beta$  για κάθε δείγμα με βάση την διαδικασία που περιγράφεται ακολούθως.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η σχέση που συνδέει τον χρόνο ζωής  $\tau_n$  με το φωτοδυναμικό  $V_{OC}$  στην περίπτωση μη γραμμικού ρυθμού επανασύνδεσης, με ενεργό τάξη επανασύνδεσης  $\beta$  πλησίον της μονάδας, είναι εκθετικής μορφής (II-49). Εάν  $A$  και  $B$  σταθερές τότε από την γενική μορφή της εκθετικής μείωσης του  $\tau_n$  προκύπτει:

$$\begin{aligned} \tau_n &= A \cdot \exp\left(\frac{-V_{OC}}{B}\right) \Rightarrow \tau_n^{-1} = \frac{1}{A} \cdot \exp\left(\frac{V_{OC}}{B}\right) \Rightarrow \ln \tau_n^{-1} = \frac{V_{OC}}{B} + \text{σταθ.} \\ \Rightarrow \frac{d \ln \tau_n^{-1}}{dV_{OC}} &= \frac{1}{B} \Rightarrow \beta = 1 + \frac{kT}{e} \cdot \frac{1}{B} \end{aligned} \quad (II-57)$$

Συνεπώς, κάνοντας παλινδρόμηση φθίνουσας εκθετικής συνάρτησης πρώτης τάξης στα πειραματικά δεδομένα της  $\tau_n=f(V_{OC})$ , είναι δυνατόν να υπολογισθεί η σταθερά  $B$  και επομένως μια μέση ενεργός τάξη επανασύνδεσης  $\beta$ . Τονίζεται ότι η  $\beta$  κανονικά μεταβάλλεται με την τάση και ουσιαστικά αποτελεί ένα μέτρο της απόκλισης από την γραμμικότητα σε κάθε σημείο της  $\tau_n=f(V_{OC})$ . Στην περίπτωση των δειγμάτων που

υπέστησαν ανόπτηση, η παλινδρόμηση των πειραματικών σημείων της  $\tau_n=f(V_{OC})$  με εκθετική καμπύλη πρώτης τάξης ήταν επιτυχής (τυπικές αποκλίσεις  $R^2 > 99.4\%$ ). Ενδεικτικά παρουσιάζεται η εκθετική καμπύλη παλινδρόμησης στην περίπτωση δείγματος κατεργασμένου στους 500 °C (Σχήμα Π-114).



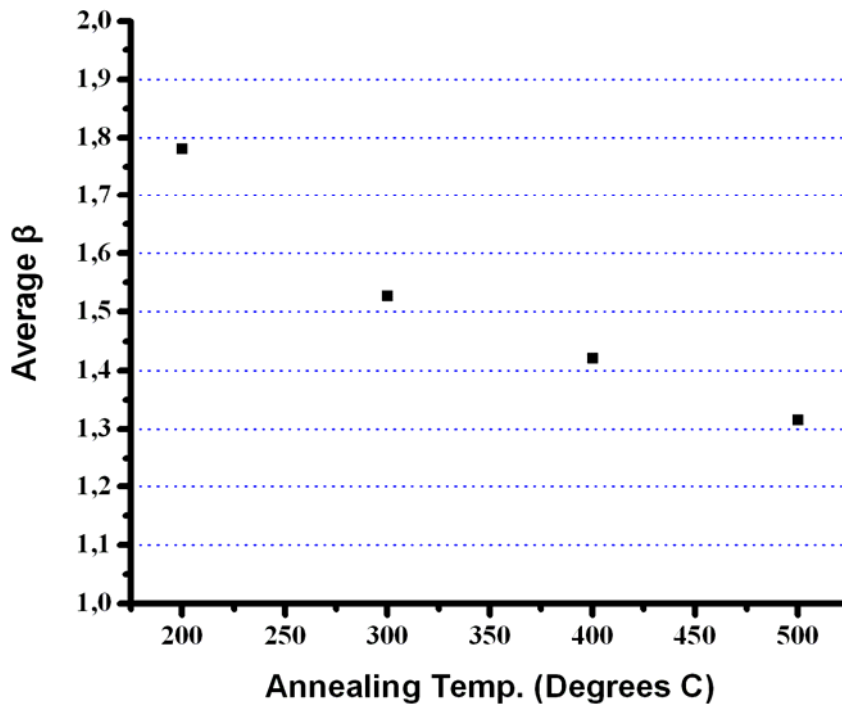
**Σχήμα Π-114:** Πειραματικά σημεία και καμπύλη παλινδρόμησης της σχέσης Π-57, μεταξύ χρόνου ζωής ελευθέρων ηλεκτρονίων  $\tau_n$  και του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$  φωτοηλεκτροδίων Ti/Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS. Περίπτωση δείγματος κατεργασμένου στους 500 °C.

Ακολούθως, φαίνονται οι τιμές της μέσης ενεργούς τάξης επανασύνδεσης που υπολογίσθηκαν, συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης (Σχήμα Π-115). Από το διάγραμμα του Σχήματος Π-115 φαίνεται καθαρά ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης οδηγεί σε ρυθμούς επανασύνδεσης πιο κοντά στο γραμμικό, γεγονός όμως που δεν φαίνεται να συνοδεύεται και από αύξηση του χρόνου ζωής  $\tau_n$ .

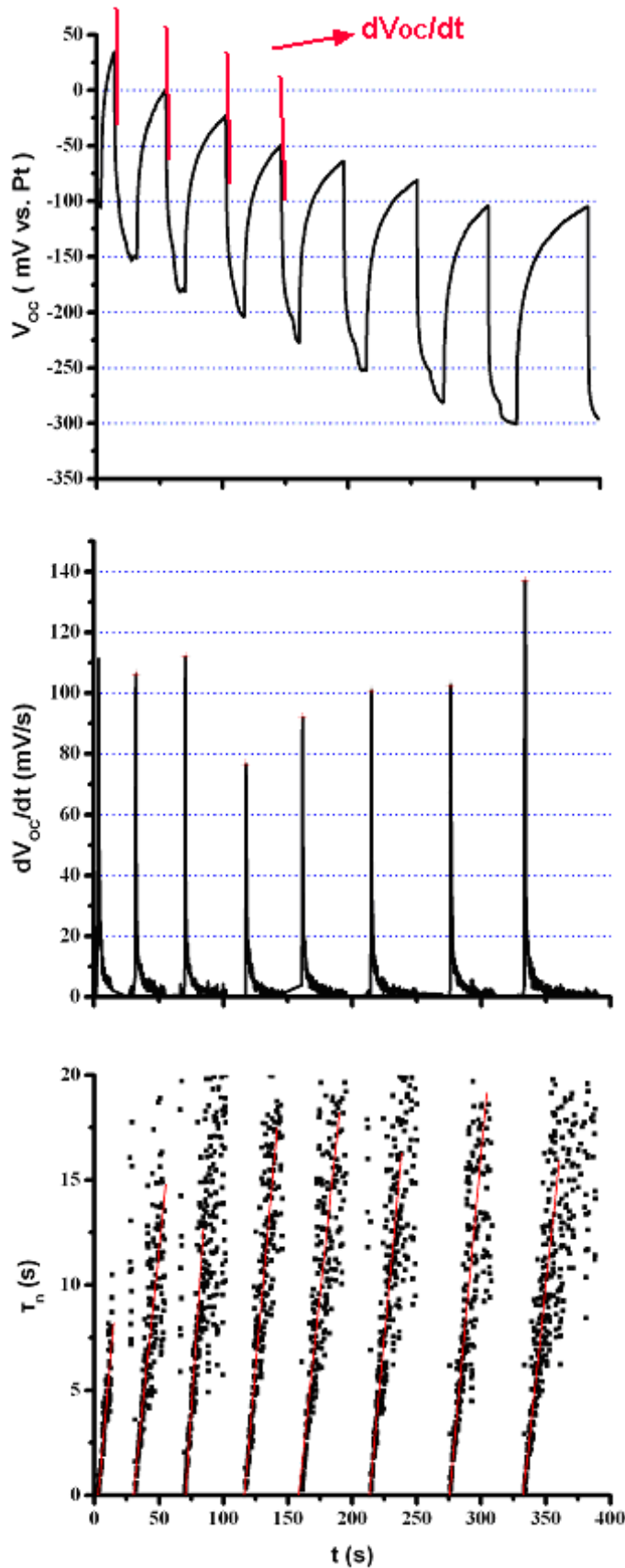
Αντιθέτως, τα δείγματα που δεν υπέστησαν ανόπτηση, δηλαδή τα CdSe/TiO<sub>2</sub> (ανόπτηση του υποστρώματος στους 400°C) και CdSe/Ti, είχαν σημαντικές αποκλίσεις από την εκθετική μορφή της  $\tau_n=f(V_{OC})$  (τυπικές αποκλίσεις  $R^2 < 96\%$ ) και επομένως δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός του  $\beta$  για αυτά με τον τρόπο που προαναφέρθηκε. Εντούτοις, έγινε μια προσπάθεια υπολογισμού των μεμονωμένων τιμών του  $\beta$  για κάθε τάση  $V_{OC}$  όπως περιγράφεται ακολούθως. Οι αρχικές πειραματικές καμπύλες της τάσης ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου παραγωγίζονται και προκύπτουν οι αντίστοιχες καμπύλες της παραγώγου  $dV_{OC}/dt$  (Σχήμα Π-116 / μέση). Μετά από

Π-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

υπολογισμό των χρόνων ζωής  $\tau_n$  προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα αυτών συναρτήσει του χρόνου, από το οποίο με γραμμικές παλινδρομήσεις υπολογίζονται οι τιμές  $d\tau_n/dt$  και στη συνέχεια οι  $\beta=1+ d\tau_n/dt$ . Έτσι υπολογίσθηκαν τελικά οι τιμές του  $\beta$  για τα δείγματα στα οποία δεν έγινε ανόπτηση. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα στο Σχήμα Π-117, η παράμετρος  $\beta$  είχε μεγάλες διακυμάνσεις με την τάση και υψηλές τιμές (>2) σε αντίθεση με τα δείγματα όπου το CdSe υπέστη ανόπτηση. Οι υπολογισθείσες τιμές της  $\beta$  όλων των δειγμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα Π-34. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, η ενεργός τάξη επανασύνδεσης  $\beta$  έχει συνήθως σταθερή τιμή όσον αφορά την εξάρτηση από την τάση και μάλιστα έχει τιμές της τάξης του 1.2 για DSSCs νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> και 1.3 – 1.6 για συνήθη DSSCs πορώδους, νανοκρυσταλλικού TiO<sub>2</sub>, τιμή που συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα των ανοπτηθέντων δειγμάτων [60, 61, 69].



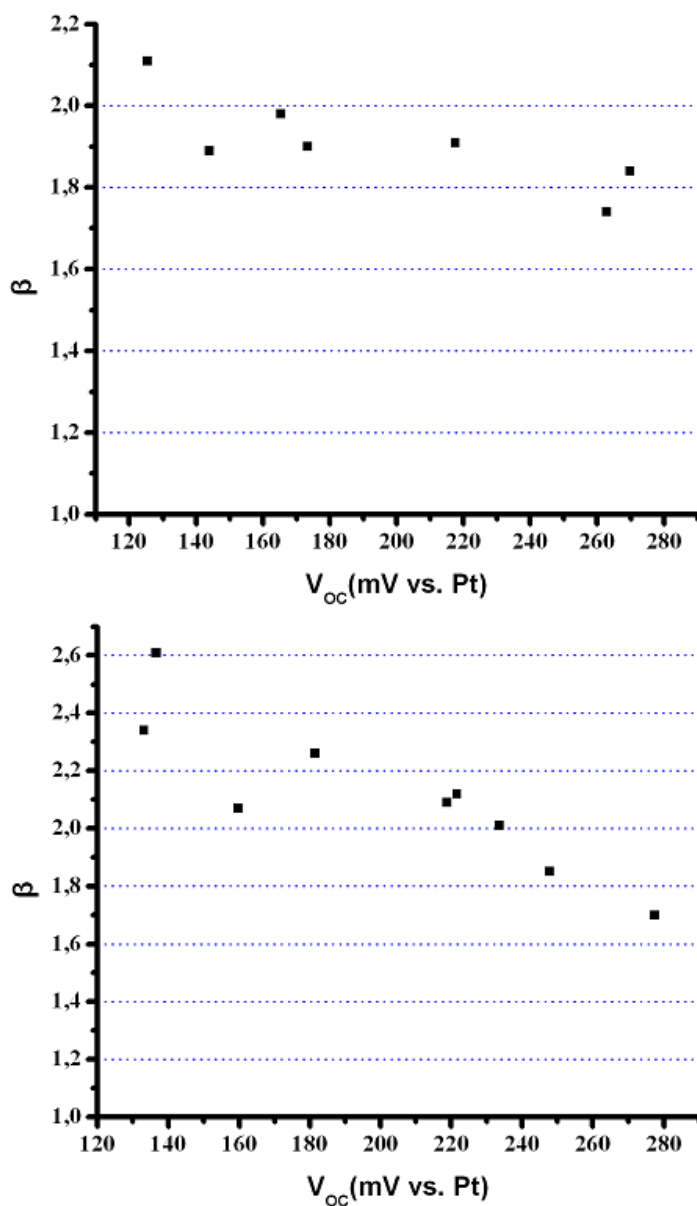
**Σχήμα Π-115:** Πειραματικά σημεία της μέσης ενεργού τάξης επανασύνδεσης  $\beta$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης φωτοηλεκτροδίων Ti/Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS. Η φθίνουσα τάση του  $\beta$  με τη θερμοκρασία ανόπτησης σημαίνει ότι, όσο λιγότερο ατελής είναι η δομή του CdSe, τόσο η σχέση του ρυθμού επανασύνδεσης  $U$  με τη συγκέντρωση των φορέων  $n$  πλησιάζει τη γραμμικότητα.



**Σχήμα II-116:**

Καταγραφόμενη χρονική μεταβολή του  $V_{oc}$ , εξαγόμενη παράγωγος αυτής  $dV_{oc}/dt$  και προκύπτουσα χρονική μεταβολή του χρόνου ζωής  $\tau_n$  από τη σχέση II-46. Οι τιμές του  $\beta$  υπολογίζονται από την κλίση, με βάση τη σχέση II-57.





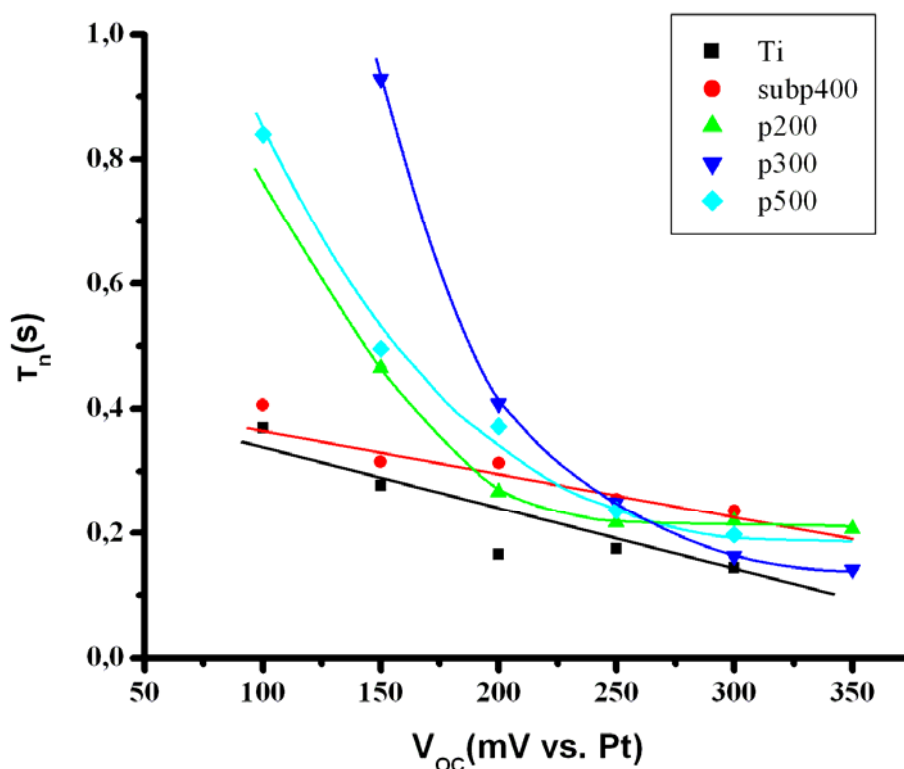
**Σχήμα II-117:**

Πειραματικά σημεία της μέσης ενεργού τάξης επανασύνδεσης  $\beta$ , συναρτήσεως του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος υπό φωτισμό φωτοηλεκτροδίων Ti/Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS (πάνω) και Ti/CdSe//SPS (κάτω). Δείγματα χωρίς ανόπτηση.

Πίνακας II-34: Τιμές ενεργούς τάξης επανασύνδεσης	
Δείγμα	$\beta$
CdSe/Ti	1.7-2.6
CdSe/TiO <sub>2</sub> ανόπτηση TiO <sub>2</sub> μόνο 400 °C	1.7-2.1
CdSe/TiO <sub>2</sub> ανόπτηση 200 °C	1.78
CdSe/TiO <sub>2</sub> ανόπτηση 300 °C	1.52
CdSe/TiO <sub>2</sub> ανόπτηση 400 °C	1.42
CdSe/TiO <sub>2</sub> ανόπτηση 500 °C	1.32

#### 7.4 Πειραματικά αποτελέσματα του χρόνου ζωής $\tau_n$

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φθίνοντος φωτοδυναμικού δεν έδειξαν ότι η ανόπτηση οδηγεί σε βελτίωση των χρόνων ζωής  $\tau_n$  των φορέων πλειοψηφίας, αλλά σε μια διαφοροποίηση στη μορφή της σχέσης μεταξύ  $\tau$  και  $V_{OC}$ . Πιο συγκεκριμένα, μια απόκλιση από την εκθετική σχέση της  $\tau_n = f(V_{OC})$  στα λιγότερο αρνητικά δυναμικά ήταν εμφανής για τα δείγματα στα οποία το φωτοαπορροφητικό στρώμα CdSe δεν είχε υποστεί ανόπτηση (Σχήμα Π-118). Επίσης, τα δείγματα επί υποστρώματος TiO<sub>2</sub> φάνηκε ότι έχουν ελαφρώς μεγαλύτερους χρόνους ζωής από αυτά επί μεταλλικού Ti.



**Σχήμα Π-118:** Πειραματικά σημεία του χρόνου ζωής  $\tau_n$  συναρτήσει του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος υπό φωτισμό φωτοηλεκτροδίων Ti/CdSe//SPS (μαύρο) και Ti/Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS (κόκκινο: χωρίς ανόπτηση TiO<sub>2</sub>, πράσινο, μπλε και γαλάζιο: παλμική απόθεση CdSe και ανόπτηση στους 200°C, 300°C και 500°C αντίστοιχα). Τα δείγματα χωρίς ανόπτηση έχουν αυξημένες κρυσταλλικές ατέλειες και ως εκ τούτου μικρότερους χρόνους ζωής, κυρίως στα χαμηλά  $V_{OC}$ .

## 7.5 Συζήτηση αποτελεσμάτων OCVD

Οι μετρήσεις φθίνοντος φωτοδυναμικού (OCVD) πραγματοποιήθηκαν με στόχο τον υπολογισμό του χρόνου ζωής  $\tau$  των φωτοεπαγόμενων φορέων στα φωτοηλεκτρόδια CdSe/Ti και CdSe/TiO<sub>2</sub>. Μετρήσεις αυτού του τύπου αναφέρονται συχνά στην πρόσφατη, σχετική βιβλιογραφία και κρίνεται σκόπιμη μια σύντομη ανασκόπηση, με έμφαση στα συστήματα νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub>.

Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χρόνου ζωής  $\tau - V_{OC}$ , με τη μέθοδο OCVD, σε διαφορετικούς τύπους φωτοευαίσθητοποιημένων φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων τύπου DSSC, οι οποίοι διέφεραν μεταξύ τους στη μορφολογία του χρησιμοποιούμενου συστήματος υποστρώματος/TiO<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα έδειξαν την σαφώς καλύτερη μεταφορά φορτίου (μεγαλύτεροι χρόνοι ζωής) στα συστήματα νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> σε σχέση με τα πορώδους, νανοκρυσταλλικού TiO<sub>2</sub> (από τεχνική *sol-gel*) και επιπλέον ότι σημαντικό ρόλο παίζει το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα πάνω στο οποίο αναπτύσσονται οι νανοσωλήνες. Για διαφανείς νανοσωλήνες, δηλαδή επί υποστρώματος αγωγίμου υάλου FTO, μετρήθηκαν μικρότεροι χρόνοι ζωής σε σχέση με τα συστήματα μη διαφανών νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> επί λεπτών φύλλων Ti. Αποδείχθηκε, επομένως, ότι η φύση της διεπιφάνειας υποστρώματος/TiO<sub>2</sub> είναι καθοριστικής σημασίας για την αποδοτική μεταφορά φορτίου [60, 61, 69].

Κάτι αντίστοιχο φάνηκε να συμβαίνει και στην περίπτωση της διεπιφάνειας του φωτοαπορροφητικού στρώματος CdSe με το υπόστρωμα πορώδους οξειδίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων OCVD, η σύγκριση των χρόνων ζωής μεταξύ Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe, με ανόπτηση μόνο του υποστρώματος στους 400 °C και Ti/CdSe, έδειξε ότι το υπόστρωμα TiO<sub>2</sub> οδηγεί σε ελαφρώς μεγαλύτερους χρόνους ζωής, άρα αποδοτικότερη μεταφορά φορτίου, γεγονός που δικαιολογεί, εν μέρει, την μετατόπιση του  $V_{OC}$  από -250 mV του Ti/CdSe σε -350 mV του Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe.

Μια εξήγηση για το φαινόμενο αυτό μπορεί να δοθεί με βάση την σημαντική αύξηση του εμβαδού της διεπιφάνειας CdSe/υποστρώματος με την εισαγωγή των πόρων (TiO<sub>2</sub>). Όσο μεγαλύτερη η διεπιφάνεια με το υπόστρωμα, τόσο ευκολότερη η απορρόφηση των διαχεόμενων προς αυτήν ελεύθερων ηλεκτρονίων που έχουν παραχθεί από το φως και επομένως τόσο μικρότερο το ποσοστό αυτών που διαχέονται πίσω προς την κατεύθυνση της διεπιφάνειας με τον ηλεκτρολύτη για να επανασυνδεθούν εκεί με την οξειδωμένη μορφή Ox. Η διευκόλυνση αυτή της μεταφοράς των ελεύθερων ηλεκτρονίων οφείλεται στην καλύτερη κυκλοφορία αυτών και την αποφυγή «συνωστισμού» τους στην διεπιφάνεια. Επειδή, η μεταφορά των ηλεκτρονίων εκτός της στοιβάδας φορτίου χώρου γίνεται με μηχανισμό διάχυσης, είναι προφανές ότι η μεγαλύτερη διαφορά συγκέντρωσης  $\Delta n$  οδηγεί σε ταχύτερη απαγωγή ηλεκτρονίων προς το TiO<sub>2</sub>.

Το γεγονός της σημαντικής απόκλισης των μη θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων από την γραμμικότητα και την εκθετική σχέση  $\tau_n = f(V_{OC})$  φαίνεται να συνδέεται με την παρουσία επιφανειακών και μη σταθμών-παγίδων, εντός του ενεργειακού διακένου του

II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

ημιαγωγού. Σύμφωνα με τους Bisquert et al [148], η παρουσία σταθμών εντός του ενεργειακού διακένου στα DSSCs πορώδους νανοκρυσταλλικού TiO<sub>2</sub> οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές της διαφορικής χωρητικότητας  $C$ , άρα και του χρόνου ζωής  $\tau = RC$ . Βάσει βιβλιογραφικών πηγών, τόσο μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), όσο και OCVD, επιβεβαίωσαν ένα μοντέλο σύμφωνα με το οποίο ο χρόνος ζωής είναι συνάρτηση των ακόλουθων μεγεθών:

- Χωρητικότητα των ελευθέρων ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας  $C_{CB}$ .

$$C_{CB} = \frac{dQ_{CB}}{dV} = \frac{e \cdot dn_C}{dE_F} = e^2 \cdot \frac{n_C}{k_B T} \quad (II-58)$$

$$\text{όπου } n_C = N_C \cdot e^{(E_F - E_C)/k_B T}$$

- Χωρητικότητα των σταθμών-παγίδων εντός του ημιαγωγού  $C_{bt}$ .

$$C_{bt} = e^2 \cdot \frac{d}{dE_F} \left( \int_{E_V}^{E_C} g_{bt}(E) f_{bt}(E, E_F) dE \right) \approx e^2 g_{bt}(E_F) \quad (II-59)$$

- Χωρητικότητα των επιφανειακών σταθμών-παγίδων  $C_{st}$ .

$$C_{st} \approx e^2 g_{st}(E_F) \quad (II-60)$$

- Ρυθμός επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας με την οξειδωμένη μορφή O<sub>x</sub> του διαλύματος ( $C_{CB} \times$  πιθανότητα  $e_{ox}^{CB}(E_C)$ ).
- Ρυθμός επανασύνδεσης των παγιδευμένων σε επιφανειακές στάθμες ηλεκτρονίων με την οξειδωμένη μορφή του διαλύματος ( $C_{CB} \times$  πιθανότητα  $e_{ox}^{st}(E_F)$ ).

Όπως είναι γνωστό στη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) η σταθερά χρόνου, δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση ο χρόνος ζωής  $\tau_n$  δίνεται από το γινόμενο  $RC$ , όπου η αντίσταση  $R$  συνδέεται θεωρητικά με την μεταφορά φορτίου και μάλιστα είναι αντιστρόφως ανάλογη του ρυθμού αυτής. Πολλαπλασιάζοντας την συνολική χωρητικότητα  $C_{CB} + C_{bt} + C_{st}$  (πυκνωτές σε παράλληλη σύνδεση) με το αντίστροφο του συνολικού ρυθμού επανασύνδεσης προκύπτει η ακόλουθη σχέση του χρόνου ζωής.

$$\tau_n = \frac{C_{CB} + C_{bt} + C_{st}}{C_{CB} \cdot e_{OX}^{(CB)}(E_C) + C_{st} \cdot e_{OX}^{(st)}(E_F)} \quad (II-61)$$

II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

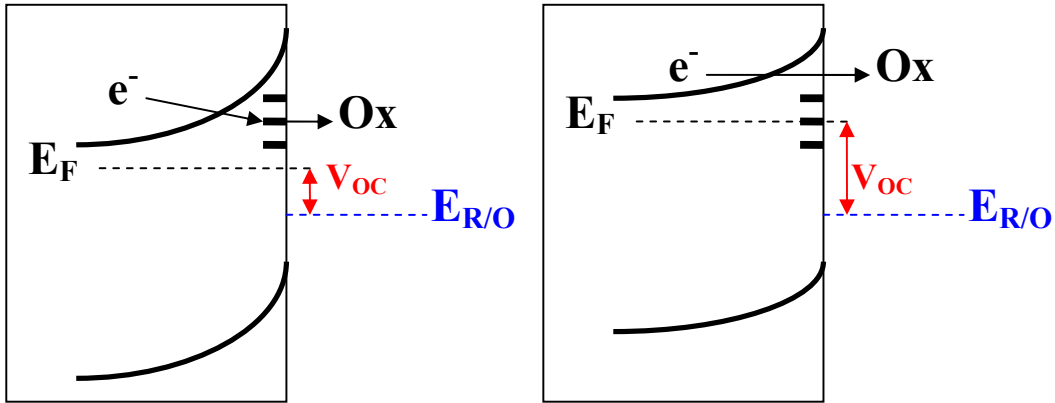
Η παραπάνω σχέση μπορεί να απλοποιηθεί με διαφορετικό τρόπο για τρεις περιοχές δυναμικών  $V_{OC}$ .

- Σε πολύ αρνητικές τιμές του  $V_{OC}$ , δηλαδή όταν η στάθμη *Fermi* των ελεύθερων ηλεκτρονίων βρίσκεται κοντά στο όριο της ζώνης αγωγιμότητας  $E_C$ , οι επανασυνδέσεις γίνονται σχεδόν αποκλειστικά μέσω αυτής, ενώ η χωρητικότητα  $C_{CB}$  είναι πολύ μεγαλύτερη των  $C_{bt}$  και  $C_{st}$ . Ο χρόνος ζωής υπολογίζεται μόνο από τους όρους που αφορούν τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και προκύπτει σταθερός και ίσος με  $1/e_{ox}^{CB}(E_C)$  (οριζόντια ευθεία στο διάγραμμα  $\tau_n - V_{OC}$ ).
- Σε ενδιάμεσες τιμές  $V_{OC}$  υπερισχύει η χωρητικότητα των σταθμών-παγίδων, ενώ κυρίαρχος μηχανισμός επανασύνδεσης εξακολουθεί να είναι αυτός μέσω της ζώνης αγωγιμότητας. Ο χρόνος ζωής έχει εξάρτηση εκθετικής μορφής από την τάση, όπως ακριβώς και στα απλά φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία με στοιβάδα φορτίου χώρου, αλλά αυτό συμβαίνει λόγω εκθετικής κατανομής  $g(E)$  των σταθμών εντός του ενεργειακού διακένου ( $C_{trap}=e^2 g_{trap}(E_F)$ ).
- Σε τιμές  $V_{OC}$  όπου η  $E_F$  βρίσκεται κοντά στο όριο της ζώνης σθένους  $E_V$ . Σε αυτή τη περίπτωση υπερισχύουν τόσο η χωρητικότητα των σταθμών-παγίδων, όσο και ο ρυθμός επανασύνδεσης μέσω των επιφανειακών σταθμών. Ο χρόνος ζωής δεν έχει πια εξάρτηση εκθετικής μορφής από την τάση και μάλιστα η σχέση  $\log\tau=f(V_{OC})$  είναι παραβολικής μορφής με ελάχιστο στο σημείο μέγιστης πυκνότητας καταστάσεων της οξειδωμένης μορφής  $E_{OX}$ , αφού εκεί η πιθανότητα πρόσληψης ηλεκτρονίου των επιφανειακών σταθμών από το  $Ox$   $e_{ox}^{st}(E_F)$  είναι μέγιστη. Σε αρνητικότερα δυναμικά από το ελάχιστο ο χρόνος ζωής αυξάνεται λόγω του φαινομένου της αναστροφής (*Marcus inverted region* [29]), δηλαδή της αύξησης της ενέργειας ενεργοποίησης με την τάση.

Παρόλο που στα κελία τύπου DSSC το σύστημα είναι διαφορετικό, λόγω της μη ύπαρξης στοιβάδας φορτίου χώρου, το μελετώμενο σύστημα Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe έχει κάποια κοινά χαρακτηριστικά με αυτά. Όταν, για παράδειγμα, η ενέργεια *Fermi* των ελεύθερων ηλεκτρονίων πλησιάζει τη ζώνη αγωγιμότητας, η κάμψη των ζωνών, άρα και το «φράγμα» στη διάχυση των ελεύθερων ηλεκτρονίων προς τη διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη ελαττώνεται. Συνεπώς, ο όρος της επανασύνδεσης με την οξειδωμένη μορφή  $Ox$  μέσω της ζώνης αγωγιμότητας ενισχύεται, ακριβώς όπως στη περίπτωση που περιγράφηκε παραπάνω. Επίσης, η ύπαρξη επιφανειακών και μη σταθμών επιδρά στον χρόνο ζωής με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, δηλαδή με μία μη εκθετική εξάρτηση του  $\tau_n$  από το  $V_{OC}$  η οποία μάλιστα γίνεται πιο εμφανής σε θετικότερα δυναμικά όπου τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας δεν διαχέονται εύκολα προς την επιφάνεια και διευκολύνεται η πορεία τους προς αυτήν μέσω των σταθμών εντός του ενεργειακού διακένου. Τα παραπάνω απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα II-119.

Χαμηλά  $V_{OC}$  (<200mV). Χαλάρωση σε χρόνο  $\tau_n$  με επανασύνδεση μέσω σταθμών – παγίδων

Υψηλά  $V_{OC}$  (>200mV). Χαλάρωση σε χρόνο  $\tau_n$  με επανασύνδεση μέσω διάχυσης ηλεκτρονίων



**Σχήμα Π-119:** Θεωρητική εξήγηση για τον μειωμένο χρόνο ζωής  $\tau_n$  των μη ανοπτηθέντων δειγμάτων στα χαμηλά δυναμικά ανοιχτού κυκλώματος. Για μεγαλύτερα  $V_{OC}$  οι στάθμες έχουν πληρωθεί και τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια δεν παγιδεύονται–επανασυνδέονται με οπές σε αυτές.

### Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS)

Σημειώνεται ότι τα πειράματα μέτρησης της εμπέδησης (EIS) για την εξαγωγή των διαγραμμάτων Mott-Schottky, που θα αναλυθούν ακολούθως, πραγματοποιούνται με βηματική σάρωση του δυναμικού (όχι συνεχή, όπως στην βολταμμετρία), διατηρώντας τη συχνότητα του εναλλασσομένου ρεύματος σταθερή.

#### 7.6 Πειραματικές συνθήκες στις μετρήσεις εμπέδησης

Τα ηλεκτροαποθέματα CdSe επί, παραχθέντων με ανοδίωση, στρωμάτων νανοσωλήνων τιτανίας σχημάτισαν οπτικά ενεργά ηλεκτρόδια CdSe/TiO<sub>2</sub>/Ti, τα οποία εξετάστηκαν με μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EI) εντός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου (PEC) τριών ηλεκτροδίων (βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ψευδο-αναφορά Pt). Εντός του PEC τα εξετασθέντα δείγματα ήρθαν σε επαφή κατά περίπτωση με ένα από τα ακόλουθα διαλύματα: Υδατικά διαλύματα οξειδοαναγωγικών ζευγών πολυθειοανιόντων  $S^0/S_x^{-2}$  (SPS / 1 M Na<sub>2</sub>S, 1 M S, 1 M NaOH) και σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχων ιόντων  $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$  (FFC / 0.1 M K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], 0.1 M K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), κανονικών δυναμικών οξειδοαναγωγής -0.48 V και +0.43 V vs. SHE αντίστοιχα, καθώς και τα «τυφλά» διαλύματα 1 M NaOH και 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> αυτών.

II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

Το PEC συνδέθηκε με έναν ποτεσιοστάτη τύπου Voltalab 40 PGZ 301, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ως αναλυτής συχνότητων σε συνδυασμό με λογισμικό σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον έλεγχο όλων των παραμέτρων για την διεξαγωγή των μετρήσεων EI. Όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα σε συνθήκες σκότους ή φωτισμού 100 mW/cm<sup>2</sup> (ένας ήλιος). Για την επιβολή του φωτισμού του ηλεκτροδίου εργασίας εντός του PEC χρησιμοποιήθηκε φωτεινή πηγή αλογονιδίων μετάλλων (*discharge metal-halides source 150 W, color temperature 4200 K*) ρυθμιζόμενης έντασης.

Οι μετρήσεις EIS πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας μια υπερτιθέμενη εναλλασσόμενη τάση  $V_{AC}$  σταθερής συχνότητας, καθώς λάμβανε χώρα βηματική σάρωση του φέροντος συνεχούς δυναμικού  $V_{DC}$  από 0 έως -0.8 V vs. Pt. Η σάρωση του συνεχούς δυναμικού έγινε με αργό ρυθμό μικρών βημάτων 10 mV (ανά ορισμένο αριθμό περιόδων εναλλασσόμενου δυναμικού) και σε κάποιες περιπτώσεις με πιο ταχύ ρυθμό μεγαλύτερων βημάτων 50 mV. Η σταθερή, κατά την διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού, επιβαλλόμενη συχνότητα είχε τιμή 5 kHz στην πλειονότητα των πειραμάτων, ενώ κατά την διεξαγωγή μετρήσεων που αποσκοπούσαν στον υπολογισμό του πληθυσμού των φορέων δότη  $N_D$  των εξεταζόμενων ηλεκτροαποθεμάτων (το CdSe είναι n-τύπου), έλαβε διάφορες, σταθερές για κάθε σάρωση, τιμές από 10 mHz έως 100 kHz.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων εμπέδησης (του πραγματικού και του φανταστικού μέρους αυτής) το χρησιμοποιούμενο λογισμικό παρείχε τη δυνατότητα άμεσου υπολογισμού της ολικής χωρητικότητας  $C$  της εξεταζόμενης διεπαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη σε κάθε βήμα δυναμικού. Οι προκύπτουσες τιμές του αντιστρόφου τετραγώνου της ολικής χωρητικότητας  $1/C^2$ , παρουσιάστηκαν ως διάγραμμα συναρτήσεως του επιβαλλόμενου συνεχούς δυναμικού  $V$  μετά από κάθε σάρωση.

Τα διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$ , που καταγράφηκαν, εξετάστηκαν ως προς την ισχύ της ακόλουθης εξίσωσης *Mott – Schottky*, η οποία βασίζεται στα επτά κριτήρια που περιγράφονται στην ακόλουθη ενότητα.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot N_D} \cdot \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (II-62)$$

### 7.7 Κριτήρια ισχύος της εξίσωσης Mott - Schottky

Η σχέση *Mott – Schottky* I-17 (βλ. και Κεφ. I-2.7) για την ζώνη απογύμνωσης μιας διεπαφής ημιαγωγού / ηλεκτρολύτη εξάγεται βασισμένη στο θεωρητικό πρότυπο της ιδανικής διόδου *Schottky*, το οποίο προϋποθέτει την ισχύ των ακόλουθων επτά παραδοχών:

1. Οι χωρητικότητες της στοιβάδας *Helmholtz*  $C_H$  και πιθανού διηλεκτρικού επιφανειακού στρώματος  $C_a$ , είναι αρκετά μεγαλύτερες από την χωρητικότητα της

II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

στοιβάδας φορτίου χώρου  $C_{SC}$  και επομένως μπορούν να παραλειφθούν (σύνδεση πυκνωτών σε σειρά).

2. Ο κύριος όγκος του ημιαγωγίου στρώματος, οι αγωγίμες επαφές του ηλεκτροδίου και ο ηλεκτρολύτης έχουν αμελητέα ωμική αντίσταση.
3. Ο διαχωρισμός των φορέων στη στοιβάδα φορτίου χώρου είναι πλήρης, ώστε να μην γίνεται διαρροή ηλεκτρονίων διαμέσου αυτής προς το διάλυμα (electron back diffusion). Ο κανόνας αυτός συνήθως παραβιάζεται σε δυναμικά κοντά στο  $V_{FB}$  όπου η κάμψη των ζωνών και το εύρος της ζώνης απογύμνωσης είναι μικρά.
4. Δεν υπάρχουν επιφανειακές στάθμες.
5. Η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού δεν μεταβάλλεται με τη συχνότητα του επιβαλλόμενου εναλλασσόμενου ρεύματος.
6. Υπάρχει μόνο μία στάθμη δότη και τα άτομα δότη είναι ομοιογενώς διεσπαρμένα σε όλο τον όγκο του ημιαγωγίου στρώματος.
7. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι επίπεδη, ώστε η πραγματική επιφάνεια να ταυτίζεται με τη γεωμετρική ή έστω η τραχύτητα να είναι αμελητέα σε σχέση με το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου.

#### 7.8 Πειραματικά αποτελέσματα – Διαγράμματα $1/C^2 = f(V)$

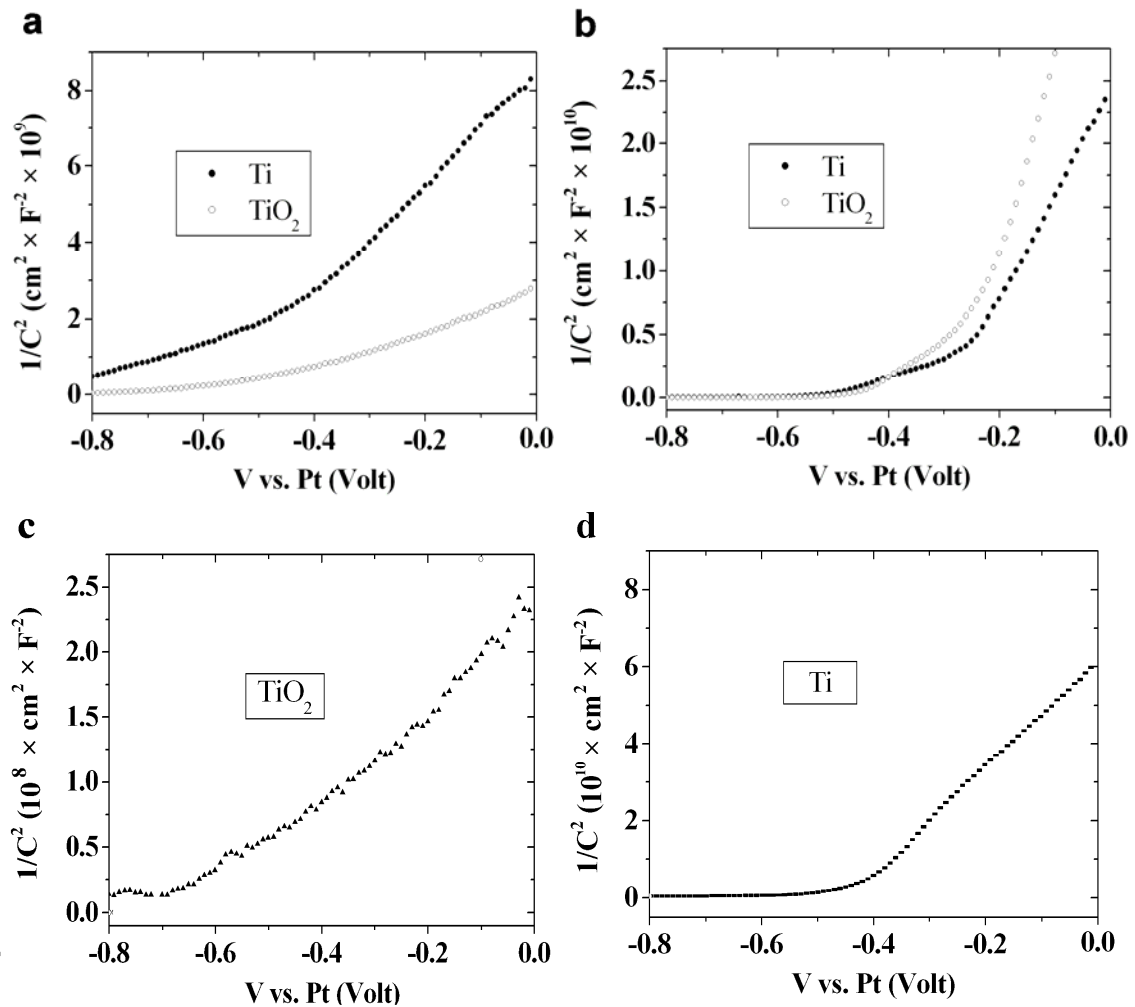
Ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα  $1/C^2$  ως προς  $V$  για ηλεκτρόδιο Ti/TiO<sub>2</sub>/CdSe σε επαφή με διάλυμα πολυθειοανιόντων SPS είναι αυτό του Σχήματος II-120. Η μορφή του διαγράμματος αποκλίνει σημαντικά από την γραμμική συμπεριφορά *Mott – Schottky*, καθώς παρουσιάζει μια καμπύλωση και μάλιστα με κοίλα άνω, δηλαδή με κλίση που αυξάνει για θετικότερο επιβαλλόμενο δυναμικό. Η παρατηρούμενη απόκλιση από τη γραμμικότητα μπορεί να αποδοθεί στις δύο ακόλουθες αιτίες:

(i) Το κριτήριο 6 του Κεφ. I-7.7 δεν πληρείται, λόγω ανομοιογενούς χωρικής κατανομής των ατόμων δότη στην μάζα του ημιαγωγίου στρώματος CdSe, δηλαδή ισοδύναμα ανομοιογένειας της συγκέντρωσης δότη  $N_D$ . Σύμφωνα με αυτή την υπόθεση, η βαθμιαία αύξηση της κλίσης των διαγραμμάτων για θετικότερα δυναμικά, αντιστοιχεί σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις  $N_D$  (το  $N_D$  είναι αντιστρόφως ανάλογο της κλίσης) σε μεγαλύτερες αποστάσεις από την διεπιφάνεια ημιαγωγού/διαλύματος, καθώς η διευρυνόμενη με την ανοδικότερη πόλωση στοιβάδα φορτίου χώρου εκτείνεται σε όλο και μεγαλύτερο βάθος μέσα στο στρώμα του ημιαγωγού [75]. Η υψηλότερη συγκέντρωση δότη κοντά στην επιφάνεια των στρωμάτων CdSe, μπορεί να δικαιολογηθεί εάν υποθεθεί ότι η περίσσεια ατόμων Cd, λόγω δομικών ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα του CdSe, παίζει τον ρόλο του δότη. Καθώς ηλεκτροαποτίθεται το CdSe η τέλεια κρυστάλλωση των πρώτων αποτιθέμενων ατομικών στρωμάτων σταδιακά χάνεται, αυξανόμενου του πάχους, και οι δομικές ατέλειες πληθαίνουν, με



συνεπακόλουθο την μεγαλύτερη συγκέντρωση δότη στα ανώτερα ατομικά στρώματα του ηλεκτροαποθέματος [3].

(ii) Η νανοκρυσταλλική δομή του CdSe κάνει ασαφή τα όρια των ζωνών, εισάγοντας επιφανειακές και μη στάθμες εντός του ενεργειακού διακένου. Αυτές οι στάθμες καθορίζουν τη μορφή του διαγράμματος  $1/C^2$  ως προς  $V$ , αναιρώντας την ισχύ του κριτηρίου 4. Όπως έδειξαν μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτορεύματος [2] (βλ. Κεφ. II-3 και Κεφ. II-6.10, Σχήμα II-101), το όριο απορρόφησης του νανοκρυσταλλικού CdSe στα διαγράμματα του τετραγώνου της κβαντικής απόδοσης  $\eta^2$  ως προς την φωτονική ενέργεια  $h\nu$ , δεν είναι απότομο, αλλά χαρακτηρίζεται από το φαινόμενο «*band tailing*», δηλαδή την ομαλή, εκθετική αύξηση του  $\eta^2$  με το  $h\nu$ . Το φαινόμενο αυτό αντιστοιχεί στην εκθετική αύξηση της πυκνότητας των ενεργειακών σταθμών, καθώς η ενέργεια αυξάνει από το εσωτερικό του ενεργειακού διακένου προς το όριο της ζώνης αγωγιμότητας, δηλαδή καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται από θετικές προς αρνητικές τιμές. Επειδή, οι στάθμες έχουν την δυνατότητα παγίδευσης ηλεκτρονίων ή οπών, καθώς το δυναμικό γίνεται αρνητικότερο και η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων αυτών αυξάνεται εκθετικά, πραγματοποιείται μεγαλύτερη συσσώρευση φορτίου  $dQ_{ss}$  σε αυτές ανά απειροστή μεταβολή δυναμικού  $dV$  και επομένως εκθετική αύξηση της σχετικής με τις στάθμες χωρητικότητας  $C_{ss} = dQ_{ss}/dV$ . Η χωρητικότητα των σταθμών  $C_{ss}$  αποτελεί εναλλακτικό τρόπο αποθήκευσης φορτίου σε σχέση με τη χωρητικότητα της στοιβάδας φορτίου χώρου  $C_{sc}$ , με αποτέλεσμα οι δύο χωρητικότητες να ισοδυναμούν με δύο πυκνωτές σε παράλληλη σύνδεση. Συνεπώς, η ολική χωρητικότητα  $C$  ισούται με το άθροισμα  $C_{ss} + C_{sc}$ , που γίνεται ίσο με  $C_{ss}$  για μεγάλες συγκεντρώσεις σταθμών. Σε αυτή την περίπτωση, σύμφωνα με τα παραπάνω, η  $1/C^2$  αυξάνει εκθετικά, καθώς το δυναμικό γίνεται θετικότερο. Είναι, επίσης, φανερό ότι η  $C_{ss}$  υπερισχύει σε πιο αρνητικά δυναμικά όπου η πυκνότητα των ενεργειακών σταθμών είναι μεγάλη, ενώ σε θετικότερα δυναμικά υπερισχύει η  $C_{sc}$  (γραμμική συμπεριφορά *Mott – Schottky*).



**Σχήμα II-120:** Διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$  (a) ηλεκτροαποθεμάτων CdSe και (b) ηλεκτροαποθεμάτων CdSe θερμικά κατεργασμένων στους 500 °C για 1 ώρα. □ : υπόστρωμα ανοδικών νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> ■ : υπόστρωμα μεταλλικού Ti. (c) & (d): Δείγματα TiO<sub>2</sub>/CdSe και Ti/CdSe, αντίστοιχα, θερμικά κατεργασμένα στους 300 °C για 1 ώρα. Διάλυμα σε επαφή με το ηλεκτρόδιο: δλμ. πολυθειοανιόντων  $S^0/S_x^{-2}$ . Συνθήκες μετρήσεων εμπέδησης: Σταθερή συχνότητα 5 kHz, βηματική σάρωση δυναμικού από 0 V μέχρι -0.8 V με βήματα 10 mV. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες σκότους.

### 7.8.1 Επίδραση της κρυσταλλικής δομής του CdSe

Με στόχο τον περιορισμό της ανομοιογένειας και των δομικών αταξιών του ηλεκτροαποθέματος και την αναίρεση της προαναφερθείσας επίδρασης αυτών στα καταγραφόμενα διαγράμματα, πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία στους 300 ή 500 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Οι θερμοκρασίες που επελέγησαν βρίσκονται, αντίστοιχα, κάτω και πάνω από το σημείο μετάπτωσης των ~ 400 °C του κυβικού CdSe, δομής σφαλερίτη, προς εξαγωνικό CdSe, δομής βουρτσιτή, ώστε να εξετασθεί τόσο η περίπτωση της απλής ανόπτησης (300 °C), όσο και η θερμική κατεργασία με αλλαγή φάσης (500 °C). Πράγματι, ανεξαρτήτως της επιλεγμένης θερμοκρασίας, η θερμική κατεργασία οδήγησε στην καταγραφή διαγραμμάτων  $1/C^2$  ως προς V με περισσότερα γραμμικά τμήματα, σε αντίθεση με τα καμπύλα διαγράμματα των ακατέργαστων ηλεκτροαποθεμάτων (Σχήμα II-120).

Ειδικότερα, παρατηρώντας τα διαγράμματα των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων στους 500 °C του Σχήματος II-120 b, διαπιστώνει κανείς ότι αυτά χαρακτηρίζονται από δυο γραμμικά τμήματα με διαφορετική κλίση, σε αντίθεση με τα γραμμικά διαγράμματα των δειγμάτων που ανοπτήθηκαν στους 300 °C (Σχήμα II-120 c & d) που η αλλαγή κλίσης είναι ανεπαίσθητη. Ανεξαρτήτως του υποστρώματος (τιτανία ή τιτάνιο), το πρώτο γραμμικό τμήμα βρίσκεται μεταξύ των δυναμικών -0.5 και -0.2 V ως προς Pt και το δεύτερο σε δυναμικά από -0.2 V και θετικότερα.

Γενικότερα, η αλλαγή κλίσης σε ένα διάγραμμα *Mott – Schottky* μπορεί να ερμηνευθεί ως αποτέλεσμα των ακόλουθων τεσσάρων φαινομένων:

(i) Στο ημιαγώγιμο στρώμα υπάρχουν δύο τύποι δότη  $D_1$  και  $D_2$  με συγκεντρώσεις  $N_{D1}$  και  $N_{D2}$  αντίστοιχα (αναίρεται η ισχύς του κριτηρίου 6). Οι δύο δότες αντιστοιχούν σε δύο ξεχωριστές ενεργειακές στάθμες εντός του ενεργειακού διακένου (μια ρηχή  $E_{D1}$  κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας και μια βαθιά  $E_{D2}$  σε μεγαλύτερη απόσταση από αυτήν), οι οποίες ακολουθούν την κάμψη των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Καθώς το επιβαλλόμενο δυναμικό παίρνει θετικότερες τιμές, αρχικά, η στάθμη Fermi των ελεύθερων ηλεκτρονίων περνά την ενέργεια  $E_{D1}$  τέμνοντας την καμπτόμενη στάθμη του  $D_1$  με αποτέλεσμα να αποθηκεύεται φορτίο στην ζώνη απογύμνωσης λόγω του ιοντισμού προς  $D_1^+$ . Εν συνεχεία μόλις η στάθμη Fermi περάσει και την ενέργεια  $E_{D2}$ , κάθε μεταβολή του δυναμικού έχει ως αποτέλεσμα την αποθήκευση φορτίου τόσο λόγω ιοντισμού του  $D_1$  προς  $D_1^+$ , όσο και λόγω ιοντισμού του δεύτερου δότη  $D_2$  προς  $D_2^+$ . Στα αρνητικότερα δυναμικά, όπου αποκρίνεται μόνο η στάθμη του δότη  $D_1$  το διάγραμμα *Mott-Schottky* έχει κλίση  $2/(e\epsilon\epsilon_0 N_{D1})$ , ενώ στα θετικότερα δυναμικά, όπου αποκρίνονται και οι δύο δότες, η κλίση ελαττώνεται και παίρνει την τιμή  $2/(e\epsilon\epsilon_0 (N_{D1}+N_{D2}))$ . Ωστόσο, στην περίπτωση των εξεταζόμενων δειγμάτων, καθώς το δυναμικό γίνεται θετικότερο, η κλίση αυξάνεται, γεγονός που αποκλείει την εξήγηση της αλλαγής κλίσης με βάση την ύπαρξη δύο δοτών στο στρώμα του CdSe.

(ii) Καθώς η επιβαλλόμενη πόλωση γίνεται ανοδικότερη, το εύρος της ζώνης απογύμνωσης γίνεται τόσο μεγάλο που εκτείνεται στο εσωτερικό του υποστρώματος του TiO<sub>2</sub> (αναίρειται η ισχύς του κριτηρίου 7). Στην περίπτωση αυτή, όσο το όριο της ζώνης απογύμνωσης βρίσκεται εντός του επιστρώματος το επιπλέον φορτίο αποθηκεύεται με τον ιοντισμό του δότη του επιστρώματος  $D_{CdSe}$  προς  $D_{CdSe}^+$  και το διάγραμμα Mott – Schottky έχει κλίση  $2/(e\epsilon_0 N_{D_{CdSe}})$ . Όταν το εύρος της ζώνης απογύμνωσης ξεπεράσει το πάχος του επιστρώματος, το επιπλέον φορτίο αποθηκεύεται με ιοντισμό του δότη του υποστρώματος  $D_{TiO_2}$  προς  $D_{TiO_2}^+$  και το διάγραμμα Mott – Schottky αποκτά κλίση  $2/(e\epsilon_0 N_{D_{TiO_2}})$ . Εφόσον η συγκέντρωση δότη του TiO<sub>2</sub> είναι μικρότερη αυτής του CdSe, ανοδικότερη πόλωση επιφέρει απότομη αύξηση της κλίσης, γεγονός που δεν έρχεται σε αντίθεση με το πειραματικά καταγεγραμμένο διάγραμμα του Σχήματος II-120b. Ωστόσο και αυτή η εκδοχή δεν εξηγεί το παρατηρούμενο φαινόμενο, καθώς η αλλαγή της κλίσης του διαγράμματος σημειώθηκε και στην περίπτωση ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί μεταλλικού Ti. Το ενδεχόμενο της δημιουργίας ενός στρώματος ρουτιλίου στην διεπιφάνεια Ti/CdSe λόγω θερμικής οξειδωσης του Ti κατά την θερμική κατεργασία του δείγματος, επίσης δεν φαίνεται να είναι πιθανό, αφού η ανόπτηση πραγματοποιήθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Οι τελευταίες παρατηρήσεις υποδεικνύουν ότι η αλλαγή κλίσης οφείλεται σε ένα φαινόμενο που εξαρτάται αποκλειστικά από τη δομή του επιστρώματος του CdSe ή την φύση της διεπιφάνειας αυτού με το διάλυμα.

(iii) Το επίστρωμα του CdSe αποτελείται από δύο επιμέρους στρώματα CdSe με διαφορετική συγκέντρωση δότη (δεν ισχύει το κριτήριο 6). Έστω ότι το κατώτερο στρώμα CdSe (αυτό που βρίσκεται σε επαφή με το υπόστρωμα) έχει χαμηλή συγκέντρωση δότη  $N_{D1}$ , ενώ το ανώτερο στρώμα CdSe (που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα) έχει υψηλή συγκέντρωση δότη  $N_{D2}$ . Όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η μετάβαση του ορίου της ζώνης απογύμνωσης από ένα στρώμα υψηλής συγκέντρωσης δότη σε ένα στρώμα χαμηλής συγκέντρωσης δότη, καθώς επιβάλλεται ανοδικότερη πόλωση, αντιστοιχεί σε μια απότομη αύξηση της κλίσης του διαγράμματος Mott – Schottky από  $2/(e\epsilon_0 N_{D2})$  σε  $2/(e\epsilon_0 N_{D1})$ , σε συμφωνία με τη μορφή των διαγραμμάτων του Σχήματος II-120b. Η ύπαρξη των δύο στρωμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης στο ηλεκτροαπόθεμα του CdSe μπορεί να εξηγηθεί με βάση το γεγονός ότι, όπως έδειξαν σχετικά διαγράμματα περίθλασης XRD (βλ. Κεφ. II-6.14, Σχήμα II-112), η κρυσταλλική δομή πολύ λεπτών επιστρωμάτων CdSe επί νανοσωληνών TiO<sub>2</sub>, δηλαδή η δομή πλησίον του υποστρώματος, είναι αυστηρά προσανατολισμένη εξαγωνική, ενώ καθώς αυξάνει το πάχος του στρώματος, η δομή μετατρέπεται σε κυβική, τύπου σφαλερίτη [3]. Με την ανόπτηση του δείγματος πιθανώς διευρύνεται η περιοχή του προσανατολισμένου εξαγωνικού CdSe, η οποία έχει στοιχειομετρική δομή με λίγες κρυσταλλικές ατέλειες και επομένως μικρή συγκέντρωση δότη  $N_D$  σε αντίθεση με το υπερκείμενο πλούσιο σε ατέλειες στρώμα. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι η αλλαγή κλίσης κοντά στα -0.2 V ως προς Pt παρατηρείται μόνο στα δείγματα που

II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στους 500 °C και όχι σε αυτά των 300 °C, γεγονός που σχετίζει την αλλαγή της κλίσης με τον σχηματισμό εξαγωνικού CdSe.

(iv) Η μορφή της καμπύλης  $1/C^2$  ως προς  $V$  καθορίζεται από τις επιφανειακές στάθμες ( $C = C_{SS}$ ) και ακολουθεί την ενεργειακή κατανομή αυτών (το κριτήριο 4 δεν πληρείται). Η θερμική κατεργασία στους 500 °C μεταβάλλει την ενεργειακή κατανομή των επιφανειακών σταθμών από φθίνουσα εκθετική με την απομάκρυνση από την  $E_{CB}$  σε κατανομή που αντιστοιχεί στις δυο κλίσεις του διαγράμματος.

Εκτός από τα παραπάνω τέσσερα σημεία που αφορούν την αλλαγή κλίσης στα θερμικά κατεργασμένα δείγματα στους 500 °C, μια επιπλέον παρατήρηση μπορεί να γίνει σχετικά με την επίδραση της ανόπτησης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα II-120a, τα ηλεκτροαποθέματα CdSe επί υποστρώματος νανοσωλήνων τιτανίας έχουν μικρότερη κλίση και μεγαλύτερη χωρητικότητα από τα ίδια επιστρώματα επί μεταλλικού Ti, γεγονός που σημαίνει ότι τα δείγματα CdSe/TiO<sub>2</sub> έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση δότη. Αντιθέτως, με την θερμική κατεργασία στους 500 °C η τελευταία διαφοροποίηση φαίνεται να αναιρείται, καθώς τα ληφθέντα διαγράμματα αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις δότη και χωρητικότητες της ίδιας τάξης μεγέθους (Σχήμα II-120b). Επιπλέον, το χαρακτηριστικό σημείο αλλαγής της κλίσης σε αυτά τα διαγράμματα τονίζει ακόμη περισσότερο την εξάλειψη της επίδρασης του υποστρώματος μετά την ανόπτηση.

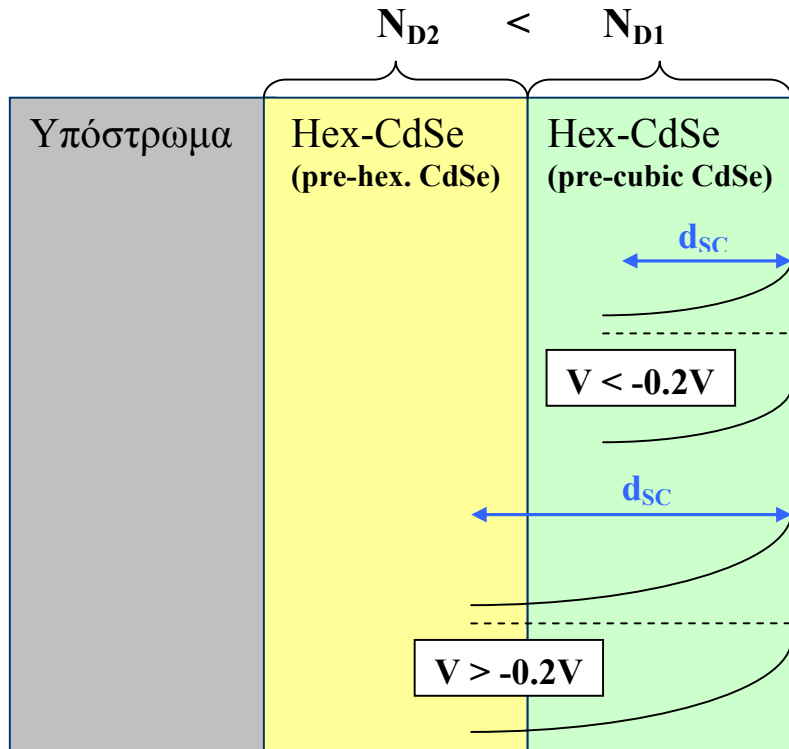
Συνοψίζοντας, από τις τέσσερις παραπάνω πιθανές αιτίες για την πρόκληση της παρατηρούμενης αλλαγής κλίσης στα -0.2V vs. Pt, οι δύο πρώτες αναιρούνται, ενώ η πιο πιθανή εκδοχή είναι η τρίτη (iii), δηλαδή ο διαχωρισμός του ημιαγωγικού επιστρώματος CdSe σε δυο περιοχές κατά πάχος: Μία υψηλής συγκέντρωσης δότη, κοντά στην διεπιφάνεια με το διάλυμα (πρώην κυβική δομή) και μία χαμηλής συγκέντρωσης δότη κοντά στο υπόστρωμα (πρώην εξαγωνική δομή). Ο διαχωρισμός αυτός απεικονίζεται σχηματικά στο ακόλουθο Σχήμα II-121.

Με βάση την τιμή του αντιστρόφου τετραγώνου της χωρητικότητας στο σημείο αλλαγής της κλίσης του διαγράμματος  $1/C^2 = f(V)$  του Σχήματος II-120b και το εύρος δυναμικού στο οποίο εκτείνεται το χαμηλής κλίσης ευθύγραμμο τμήμα ( $\approx 0.2$  V), είναι δυνατόν να υπολογισθεί η υψηλή συγκέντρωση δότη  $N_{D1}$  του ανώτερου στρώματος CdSe (πράσινο τμήμα του Σχήματος II-121). Οι υπολογισμοί γίνονται ως ακολούθως για το ηλεκτρόδιο CdSe/TiO<sub>2</sub>:

$$(\text{Κλίση ευθύγραμμου τμήματος } \lambda) = \Delta(1/C^2) / \Delta V \quad (\text{II-63})$$

Εισάγοντας τις αριθμητικές τιμές του διαγράμματος του Σχήματος II-120b:

$$\lambda = (0.5 \times 10^2 \text{ m}^4/\text{F}^2) / (0.2 \text{ V}) = 250 \text{ m}^4\text{V}^{-1}\text{F}^{-2}$$



**Σχήμα II-121:** Ερμηνεία αλλαγής κλίσης των διαγραμμάτων  $1/C^2$  vs.  $V$  των ανοπτηθέντων δειγμάτων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe (Σχήμα II-120b), ως αποτέλεσμα της επέκτασης της στοιβάδας φορτίου χώρου ( $d_{sc}$ ) διαμέσου δύο φάσεων εξαγωνικού CdSe με διαφορετική συγκέντρωση δότη  $N_D$ .

Εξισώνοντας την παραπάνω πειραματική τιμή κλίσης με την θεωρητική κλίση του διαγράμματος *Mott-Schottky* υπολογίζεται η τιμή του  $N_{D1}$ :

$$\lambda = 250 = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon N_{D1}} \Rightarrow N_{D1} = 9.11 \times 10^{31} \text{ m}^{-3} \quad (9.11 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}) \quad (\text{II-64})$$

όπου:  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ,  $\epsilon = 6.2$  και  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Συνεπώς, το στρώμα CdSe έχει μία φάση υψηλής συγκέντρωσης δότη  $N_{D1} = 9.11 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$  κοντά στην διεπιφάνεια με το διάλυμα και μια δεύτερη φάση με χαμηλή συγκέντρωση δότη  $N_{D2} = 5.39 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (βλ. Κεφ. II-7.8.4) βαθύτερα στο εσωτερικό του.

Ωστόσο, η παραπάνω εικόνα αναθεωρείται με τον υπολογισμό του εύρους  $d_1$  της ανώτερης φάσης υψηλής συγκέντρωσης. Η  $d_1$  υπολογίζεται ακολούθως με βάση τη σχέση II-65 (βλ. Κεφ. I-2.7, σχέση I-24):

II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

$$d_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0 \cdot (E - E_{fb})}{N_D \cdot e}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 6.2 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 0.2}{9.11 \cdot 10^{31} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}} = 10^{-3} \text{ nm} \quad (\text{II-65})$$

Όπως προκύπτει, η φάση υψηλής συγκέντρωσης δότη έχει πρακτικά μηδενικό εύρος και ουσιαστικά αντιστοιχεί στις επιφανειακές στάθμες στην διεπιφάνεια CdSe//SPS. Το αποτέλεσμα αυτό εν μέρει αντιστοιχεί στην ερμηνεία (iv) που δόθηκε παραπάνω, με την διαφορά ότι οι δύο κλίσεις αφορούν: η υψηλότερη το εσωτερικό του ημιαγωγού και η χαμηλότερη τις επιφανειακές στάθμες (έχουν χαρακτήρα δότη). Χωρίς ανόπτηση δεν παρατηρείται αλλαγή κλίσης, διότι οι στάθμες εντός του ενεργειακού διακένου είναι σημαντικές, τόσο στην επιφάνεια, όσο και στον κύριο όγκο του ημιαγωγού, καθότι δημιουργούν καμπύλωση στο αντίστοιχο τμήμα του διαγράμματος. Η ανόπτηση ουσιαστικά βελτιώνει τη δομή του κύριου όγκου του ημιαγωγού, ώστε το αντίστοιχο διάγραμμα *Mott-Schottky* να είναι γραμμικό και όχι με καμπύλωση. Οι επιφανειακές αταξίες δεν φαίνεται να επηρεάζονται από την ανόπτηση και η επίδρασή τους στο διάγραμμα *Mott-Schottky* αποκαλύπτεται με την χαρακτηριστική αλλαγή κλίσης που περιγράφηκε παραπάνω.

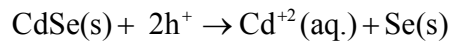
### 7.8.2 Επίδραση της χωρητικότητας της στοιβάδας Helmholtz

Για να μπορεί να αμεληθεί η επίδραση της χωρητικότητας της στοιβάδας *Helmholtz*  $C_H$  και να μπορεί να θεωρηθεί ότι η καταγραφόμενη ολική χωρητικότητα  $C$  ισούται με την χωρητικότητα  $C_{SC}$  της στοιβάδας φορτίου χώρου, θα πρέπει η  $C_{SC}$  να είναι πολύ μικρότερη της  $C_H$  (σειριακή σύνδεση πυκνωτών). Επειδή, η τάξη μεγέθους της  $C_H$  είναι σχεδόν πάντοτε περί τα  $10^{-5} \text{ F/cm}^2$  [76], για να είναι  $C = C_{SC}$  θα πρέπει η  $C_{SC}$  να είναι κάτω των  $10^{-6} \text{ F/cm}^2$  και συνεπώς το  $1 / C^2$  μεγαλύτερο του  $10^{12} \text{ cm}^4 / \text{F}^2$ .

Είναι φανερό ότι επειδή στις μετρήσεις εμπέδησης που πραγματοποιήθηκαν το  $1 / C^2$  είναι της τάξης του  $10^{10} \text{ cm}^4 / \text{F}^2$  (επιφάνεια ηλεκτροδίων  $\approx 1 \text{ cm}^2$ ), στη μετρούμενη ολική χωρητικότητα  $C$  συμπεριλαμβάνεται η επίδραση της  $C_H$  που είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την  $C_{SC}$  (αναιρείται η ισχύς του κριτηρίου 1). Ωστόσο, σύμφωνα με τους Gomes και Cardon [116] η επίδραση της  $C_H$  στο διάγραμμα *Mott - Schottky* δεν είναι παρά η προσθήκη του σταθερού όρου  $1/C_H^2$ , δηλαδή η παράλληλη μετατόπιση του διαγράμματος σε υψηλότερες τιμές  $1/C^2$  (βλ. Κεφ. I-5.7). Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα χαμηλά επίπεδα πόλωσης που επιβλήθηκαν στις μετρήσεις εμπέδησης, η  $C_H$  παραμένει σταθερή και ανεπηρέαστη από το δυναμικό.

### 7.8.3 Επίδραση του ηλεκτρολύτη

Η ανάλυση που επιχειρήθηκε στις προηγούμενες ενότητες βασίστηκε αποκλειστικά στην επίδραση της μικροδομής της στερεάς φάσης του ηλεκτροδίου στα ληφθέντα διαγράμματα. Ωστόσο, μια επιπλέον σημαντική παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι αυτή της επίδρασης του διαλύματος που βρίσκεται σε επαφή με το ημιαγωγικό ηλεκτρόδιο. Ως γνωστόν το διάλυμα τροποποιεί σημαντικά την επιφάνεια του ημιαγωγού μέσω του φαινομένου της (φωτο)διάβρωσης, το οποίο οδηγεί τόσο στη μεταβολή της πραγματικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου, όσο και στη μεταβολή της σύστασης αυτής (ακύρωση των κριτηρίων 4 και 7). Πιο συγκεκριμένα, το εξεταζόμενο στρώμα του CdSe υπόκειται σε επιφανειακή τροποποίηση κυρίως λόγω της ακόλουθης δράσης ανοδικής διάβρωσης, η οποία ενισχύεται υπό την επίδραση του φωτός (φωτοδιάβρωση) [91]:

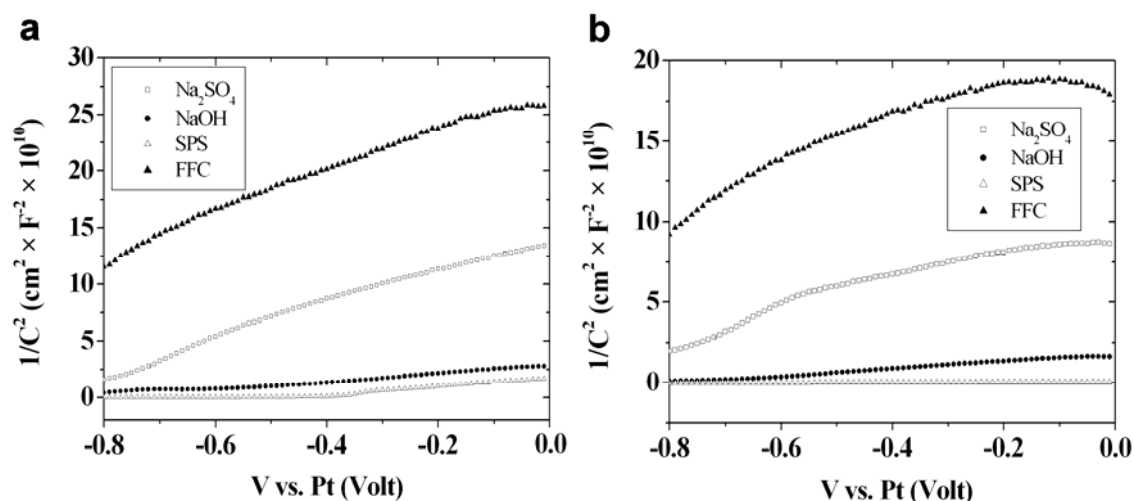


Προς αποφυγή της κατανάλωσης των επιφανειακών οπών για την καταστροφή του ημιαγωγού μέσω της παραπάνω δράσης, καθοριστικής σημασίας είναι η ικανότητα απορρόφησης αυτών των οπών από το χρησιμοποιούμενο διάλυμα προς πραγματοποίηση μιας δράσης οξειδωσης κάποιου διαλυμένου συστατικού. Ωστόσο, είναι γεγονός ότι η πλήρης αντιμετώπιση του φαινομένου της (φωτο)διάβρωσης δεν είναι δυνατή, καθιστώντας την διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη ένα εξ ορισμού ασταθές σύστημα. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι, κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων εμπέδησης, η πραγματική επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η χημική σύσταση της διεπιφάνειας, καθώς και το πλήθος και η φύση πιθανών επιφανειακών σταθμών, υπόκεινται σε χρονική μεταβολή, μεταβάλλοντας χρονικά τις καταγραφόμενες παραμέτρους.

Για τη διερεύνηση της επίδρασης της φύσης του διαλύματος στα καταγραφόμενα με τις μετρήσεις εμπέδησης διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$ , τα ημιαγωγικά ηλεκτρόδια CdSe/TiO<sub>2</sub>/Ti τέθηκαν σε επαφή εντός PEC με τα οξειδοαναγωγικά διαλύματα SPS και FFC, καθώς και τους αντίστοιχους τυφλούς ηλεκτρολύτες αυτών NaOH και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Τα διαγράμματα που ελήφθησαν σε συνθήκες σκότους και φωτισμού έντασης 1 SUN (100 mW/cm<sup>2</sup>) είναι αυτά των Σχημάτων II-122 a και b, αντίστοιχα. Για τα διαγράμματα του Σχήματος II-122 μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

(i) Η τιμή της μετρηθείσης χωρητικότητας  $C$  αυξάνει κατά σειρά: FFC < Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < NaOH < SPS, ανεξαρτήτως επιβαλλόμενων συνθηκών φωτισμού (επίσης ανεξαρτήτως υποστρώματος TiO<sub>2</sub> ή Ti). Η μικρότερη χωρητικότητα για το διάλυμα FFC σε σχέση με το SPS είναι κάτι το αναμενόμενο, καθώς το πρώτο έχει θετικότερο δυναμικό  $E_{R/O}$  (-0.48 V vs. SHE για SPS και +0.43 V vs. SHE για FFC), προκαλώντας εντονότερη κάμψη ζωνών στο CdSe και συνεπώς μεγαλύτερο εύρος στοιβάδας φορτίου χώρου  $d_{SC}$ , που είναι αντιστρόφως ανάλογο της χωρητικότητας  $C_{SC}$  ( $C_{SC} = \epsilon\epsilon_0/d_{SC}$ ).





**Σχήμα II-122:** Διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$  ηλεκτροαποθεμάτων  $CdSe/TiO_2$  σε επαφή με τέσσερις διαφορετικούς ηλεκτρολύτες (a) σε συνθήκες σκότους και (b) υπό φωτισμό έντασης  $100\text{ mW/cm}^2$ . Τα εξετασθέντα διαλύματα είναι: SPS, FFC,  $1\text{ M NaOH}$  και  $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Συνθήκες μετρήσεων εμπέδησης: Σταθερή συχνότητα  $5\text{ kHz}$ , βηματική σάρωση δυναμικού από  $0\text{ V}$  μέχρι  $-0.8\text{ V}$  με βήματα  $10\text{ mV}$ .

Τα διαγράμματα των τυφλών διαλυμάτων, σε συνθήκες σκότους, έχουν διεύθυνση παράλληλη προς τα αντίστοιχα διαγράμματα των οξειδοαναγωγικών διαλυμάτων ( $\text{NaOH}$  με SPS και  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  με FFC), καθιστώντας εμφανές ότι η προσθήκη των οξειδοαναγωγικών ζευγών δεν επηρεάζει την συγκέντρωση δότη  $N_D$  του  $\text{CdSe}$ , η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη της κλίσης, αλλά απλά προκαλεί μια αναμενόμενη μεταβολή του δυναμικού επίπεδης ζώνης (αντιστοιχεί στην αποτέμνουσα). από το γεγονός αυτό γίνεται σαφές ότι σε συνθήκες σκότους η καταγραφόμενη ολική χωρητικότητα  $C$  είναι ανάλογη της  $C_{SC}$ , χωρίς να επηρεάζεται από χωρητικότητα  $C_{SS}$  επιφανειακών σταθμών που σχηματίζονται από τα στοιχεία των οξειδοαναγωγικών ζευγών.

(ii) Σε όλα τα διαγράμματα  $1/C^2$  vs.  $V$ , ανεξάρτητα από το χρησιμοποιούμενο διάλυμα, παρατηρείται ότι κοντά στο όριο των  $0\text{ V}$  η τιμή του  $1/C^2$  φθάνει σε ένα μέγιστο, το οποίο, όμως, μετατοπίζεται σε αρνητικότερα δυναμικά με την επιβολή φωτισμού. Το παρατηρούμενο μέγιστο μπορεί να αποδοθεί στη μετάβαση από μια ζώνη απογύμνωσης σε μια στοιβάδα αναστροφής. Η εξάρτηση της χωρητικότητας από την τάση στην πρώτη περίπτωση ακολουθεί την εξίσωση *Mott-Schottky* (σχέση II-62, Κεφ. II-7.6), ενώ στη δεύτερη περίπτωση την εξίσωση II-66 (βλ. Κεφ. I-2.7, σχέση I-18). Είναι φανερό ότι η μετάβαση από ζώνη απογύμνωσης σε στοιβάδα αναστροφής, αυξανόμενης της ανάστροφης πόλωσης, αντιστοιχεί σε μεταβολή του διαγράμματος της  $1/C^2$  από γραμμική αύξηση σε φθίνουσα εκθετική μορφή, δηλαδή οδηγεί στο σχηματισμό μεγίστου.

II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

$$C_{sc} = \frac{\epsilon_r}{2L_D} \exp\left(\frac{e \cdot |V - V_{fb}|}{2kT}\right) \quad (\text{II-66})$$

όπου  $L_D$  είναι το μήκος Debye των οπών  $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \cdot kT}{2e^2 p}}$  και  $p$  η συγκέντρωση των οπών.

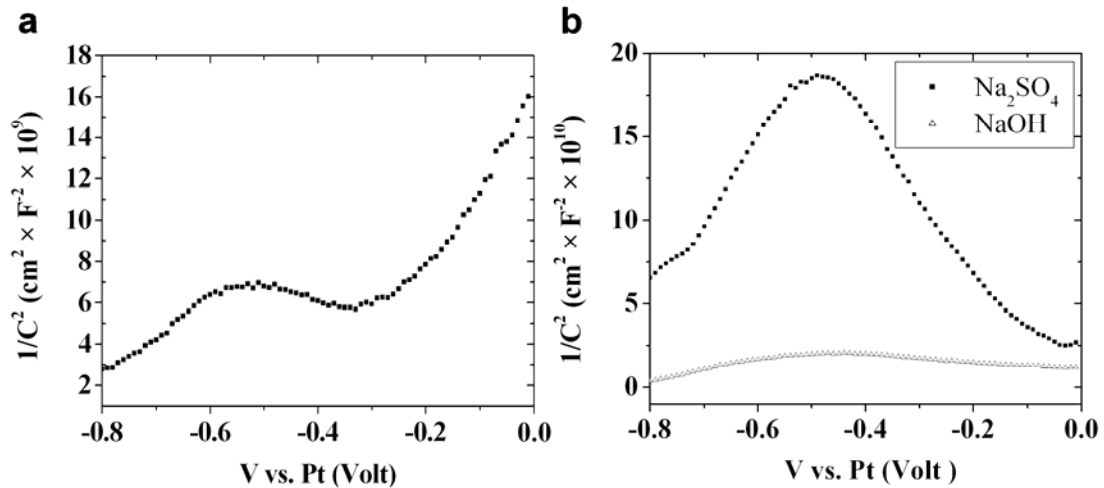
Η παρατηρούμενη μετατόπιση του μεγίστου υπό την επίδραση του φωτός οφείλεται στο γεγονός ότι απαιτείται μικρότερη θετική πόλωση για να φθάσει η συγκέντρωση των οπών στην διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη τη συγκέντρωση αναστροφής πληθυσμών.

Μια εναλλακτική εξήγηση για το παρατηρούμενο μέγιστο κοντά στα 0 V, μπορεί να δοθεί με βάση τη θεώρηση ότι σε θετικότερα δυναμικά φορτίζονται επιφανειακές στάθμες, προσαυξάνοντας την συνολική χωρητικότητα  $C$  κατά  $C_{SS}$  και οδηγώντας επομένως σε μείωση του  $1/C^2$  με την τάση.

(iii) Σε δυναμικά μεταξύ -0.60 και -0.05 V vs. Pt, παρατηρείται μια ελαφριά κάμψη των διαγραμμάτων. Αυτή η κάμψη παρουσιάζεται εντονότερη στην περίπτωση του διαλύματος Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και φαίνεται να γίνεται πιο ευδιάκριτη με την επιβολή φωτισμού (Σχήμα II-122 b). Εάν στις συνθήκες του έντονα διαβρωτικού διαλύματος Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και του φωτισμού προστεθεί η παράμετρος της ανόπτησης του ηλεκτροδίου στους 300 °C, τότε το παρατηρούμενο φαινόμενο μετατρέπεται από ελαφριά κάμψη του διαγράμματος σε μια πλατιά κορυφή, μεγίστου μεταξύ -0.60 και -0.05 V vs. Pt (Σχήμα II-123 a). Η ίδια κορυφή έγινε ακόμη εντονότερη όταν σε όλες τις παραπάνω παραμέτρους προστέθηκε η αλλαγή του υποστρώματος από TiO<sub>2</sub> σε Ti. Στην περίπτωση των ηλεκτροδίων Ti/CdSe, μάλιστα, η ίδια κορυφή ήταν εμφανής και στο δεύτερο τυφλό διάλυμα του NaOH (Σχήμα II-123 b). Συνοψίζοντας, οι πειραματικές ενδείξεις φανερώνουν ότι ενώ το δυναμικό στο οποίο παρουσιάζεται η κορυφή παραμένει ανεπηρέαστο από τη φύση του υποστρώματος, του διαλύματος και τη θερμική κατεργασία, το ύψος αυτής φαίνεται να εξαρτάται από αυτές τις παραμέτρους. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση μεταλλικού υποστρώματος και η ανόπτηση πιθανώς ενισχύουν το ύψος της κορυφής επειδή αυξάνουν την αγωγιμότητα του ηλεκτροδίου, ενώ παράμετροι όπως ο φωτισμός και η επιλογή διαλύματος με χαμηλότερη αντιδιαβρωτική δράση, αυξάνουν την επιφανειακή συγκέντρωση των οπών, φανερώνοντας πως το ύψος της κορυφής αυξάνει σε εντονότερα διαβρωτικές συνθήκες. Ωστόσο, ακολούθως θα πρέπει να διερευνηθεί κατά πόσο τα τυφλά διαλύματα, στα οποία η παρατηρούμενη κορυφή παρουσιάζεται αυξημένη, έχουν πράγματι χαμηλότερη αντιδιαβρωτική δράση από ότι τα οξειδοαναγωγικά διαλύματα.

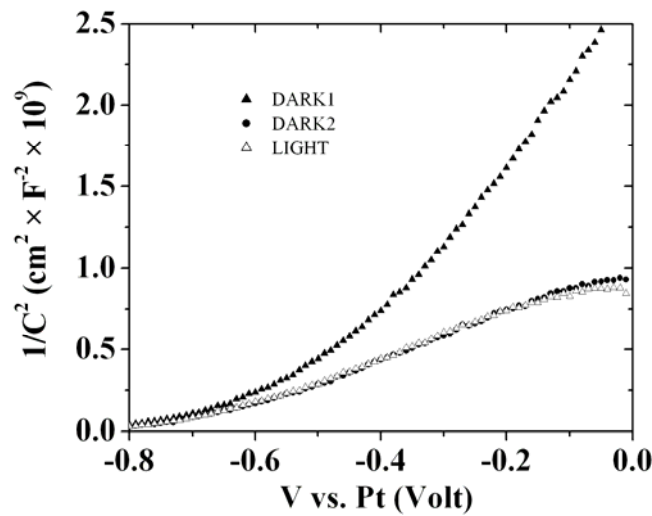
Τα τεστ σταθερότητας που πραγματοποιήθηκαν για τον σκοπό αυτό, αφορούσαν τρεις διαδοχικές σαρώσεις δυναμικού, υπό σταθερή συχνότητα 5 kHz, με καταγραφή της ηλεκτροχημικής εμπέδησης για την περίπτωση κάθε συστήματος CdSe//διαλύματος. Η πρώτη και η τρίτη σάρωση πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες σκότους, ενώ η δεύτερη υπό φωτισμό 100 mW/cm<sup>2</sup>. Παρατηρήθηκε, ότι συγκρίνοντας τα αντίστοιχα

καταγραφόμενα διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$ , το τρίτο έχει αυξημένη χωρητικότητα σε σχέση με το πρώτο, παρόλο που αντιστοιχούν σε ίδιες συνθήκες μέτρησης, δηλαδή συνθήκες σκότους (Σχήματα II-124 και II-125).

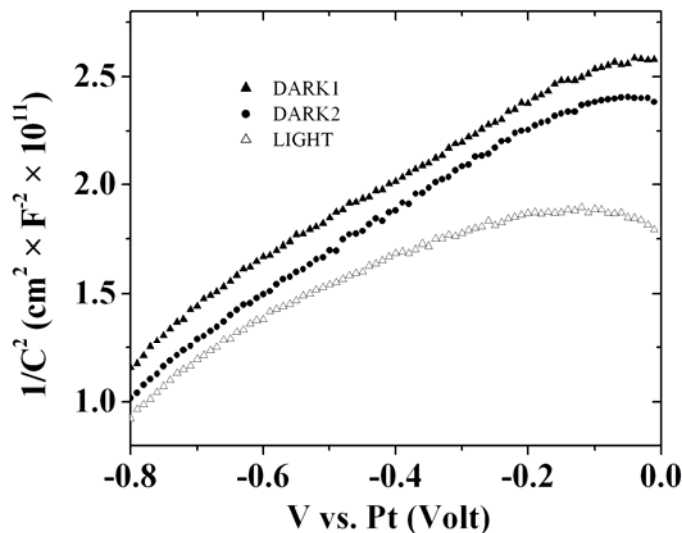


**Σχήμα II-123:** Διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$  ηλεκτροδίων (a)  $TiO_2/CdSe//Na_2SO_4(1 M)$  και (b)  $TiO_2/CdSe//Na_2SO_4(1 M)$  και  $TiO_2/CdSe//NaOH(1 M)$  ηλεκτροαποθεμάτων  $TiO_2/CdSe$ . Όλα τα δείγματα υπέστησαν ανόπτηση στους  $300\text{ }^\circ\text{C}$  σε ατμόσφαιρα  $N_2$  και εξετάστηκαν εντός PEC υπό φωτισμό έντασης  $100\text{ mW/cm}^2$ . Συνθήκες μετρήσεων εμπέδησης: Σταθερή συχνότητα  $5\text{ kHz}$ , βηματική σάρωση δυναμικού από  $0V$  μέχρι  $-0.8V$  με βήματα  $10\text{ mV}$ .

Η εξήγηση για αυτή την μεταβολή είναι ότι κατά την διάρκεια της δεύτερης σάρωσης, που πραγματοποιείται υπό φωτισμό, ο ημιαγωγός υπόκειται σε έντονη επιφανειακή διάβρωση (φωτοδιάβρωση), η οποία αυξάνει την πραγματική του επιφάνεια και ταυτόχρονα εισάγει επιφανειακές στάθμες. Η ανηγμένη, ως προς την αρχική χωρητικότητα, αύξηση της  $C$  από την σάρωση 1 στην σάρωση 3, υπολογίστηκε για την περίπτωση κάθε ενός εκ των τριών διαλυμάτων, σε συγκεκριμένα, επιλεγμένα δυναμικά. Η μέση τιμή αυτής της ποσότητας  $\Delta C/C$  χρησιμοποιήθηκε ως μέτρο σύγκρισης για την επίδραση της φωτοδιάβρωσης σε κάθε περίπτωση και βρέθηκε ότι τα δύο οξειδοαναγωγικά διαλύματα έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα από τα δύο τυφλά διαλύματα. Η σχετική αύξηση της  $\Delta C/C$  λόγω της φωτοδιάβρωσης είχε τιμή κοντά στο 1 για τα οξειδοαναγωγικά διαλύματα και 1.5 για τα τυφλά διαλύματα, επιβεβαιώνοντας ότι η χαμηλή ικανότητα πρόσληψης οπών των τελευταίων ή ακριβέστερα η περιορισμένη ικανότητα απομάκρυνσης φορτισμένων επιφανειακών σταθμών από αυτά, δεν είναι ικανή να εμποδίσει την τροποποίηση της επιφάνειας του ημιαγωγού, λόγω της διάβρωσης. Αυτό, φυσικά, δεν σημαίνει ότι το φαινόμενο της διάβρωσης δεν λαμβάνει χώρα σε σημαντικό βαθμό και όταν στο διάλυμα προστίθεται οξειδοαναγωγικό ζεύγος.



**Σχήμα Π-124:** Διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$  ηλεκτροδίων TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS. Τρεις διαδοχικές σαρώσεις: 1<sup>η</sup> και 3<sup>η</sup> στο σκότος και η 2<sup>η</sup> υπό φωτισμό έντασης 100 mW/cm<sup>2</sup>. Συνθήκες μετρήσεων εμπέδησης: Σταθερή συχνότητα 5 kHz, βηματική σάρωση δυναμικού από 0V μέχρι -0.8V με βήματα 10 mV. Παρατηρείται αύξηση χωρητικότητας λόγω της φωτοδιάβρωσης.



**Σχήμα Π-125:** Διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$  ηλεκτροδίων TiO<sub>2</sub>/CdSe//FFC. Τρεις διαδοχικές σαρώσεις: 1<sup>η</sup> και 3<sup>η</sup> στο σκότος και η 2<sup>η</sup> υπό φωτισμό έντασης 100 mW/cm<sup>2</sup>. Συνθήκες μετρήσεων εμπέδησης: Σταθερή συχνότητα 5 kHz, βηματική σάρωση δυναμικού από 0V μέχρι -0.8V με βήματα 10 mV. Παρατηρείται αύξηση χωρητικότητας λόγω της φωτοδιάβρωσης.

II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

Με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση του αιτίου που προκαλεί την πλατιά κορυφή στα -0.6 με -0.5V (Σχήμα II-123), επιχειρήθηκαν μετρήσεις εμπέδησης υπό σταθερή συχνότητα 5 kHz με ταχεία σάρωση δυναμικού σε βήματα 50 mV αντί για 10 mV. Κατ' αναλογία με την μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας, η επιτάχυνση της σάρωσης του δυναμικού τείνει να ενισχύσει τυχόν κορυφές στο διάγραμμα  $1/C^2$  ως προς  $V$ . Έτσι, ενώ με τις αργές σαρώσεις 10 mV η κορυφή παρατηρήθηκε μόνο υπό έντονες διαβρωτικές συνθήκες (τυφλό διάλυμα, φώς), για ταχεία σάρωση δυναμικού σε βήματα 50 mV, η ίδια κορυφή υπάρχει και σε ηπιότερες συνθήκες, δηλαδή παρουσία οξειδοαναγωγικού διαλύματος και χωρίς φωτισμό (Σχήμα II-126 b). Συνεπώς, το παρατηρούμενο φαινόμενο είναι ανεξάρτητο του διαλύματος, αλλά απλά γίνεται εντονότερο σε πιο διαβρωτικές συνθήκες, παραπέμποντας στην γενική αντίδραση φωτοδιάβρωσης με απορρόφηση οπών από το CdSe προς παραγωγή  $Se^0$  και  $Cd^{+2}$ .

#### 7.8.4 Επίδραση της συχνότητας – υπολογισμός $N_D$

Η ισχύς του κριτηρίου 5 εξετάστηκε με μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης διαδοχικών σαρώσεων δυναμικού υπό διάφορες σταθερές συχνότητες. Όπως φαίνεται στα Σχήματα II-126 c και d, που αφορούν πειράματα διαδοχικών σαρώσεων σε βήματα 50 και 10 mV, αντίστοιχα, η κλίση των διαγραμμάτων  $1/C^2$  ως προς  $V$  εξαρτάται ισχυρά από τη συχνότητα, ακυρώνοντας την ισχύ του κριτηρίου 5. Σύμφωνα με την εξίσωση II-62, το μόνο φυσικό μέγεθος που περιλαμβάνεται στην κλίση και μπορεί να μεταβληθεί με τη συχνότητα είναι η διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon$ . Η μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon$  με την επιβαλλόμενη συχνότητα αναφέρεται στη βιβλιογραφία και ως φαινόμενο της διηλεκτρικής χαλάρωσης. Πιό συγκεκριμένα, αυξανόμενη της συχνότητας στην περιοχή συχνοτήτων των πειραμάτων ηλεκτροχημικής εμπέδησης η  $\epsilon$  φθίνει ασυμπτωτικά από  $\epsilon(0)$  στο  $\epsilon_i$ , όπου  $\epsilon(0)$  και  $\epsilon_i$  η διηλεκτρική σταθερά (επιδεκτικότητα) για μηδενική και άπειρη (πολύ μεγάλη) συχνότητα αντίστοιχα (βλ. Σχήμα I-73, Κεφ. I-5.9). Καθώς η κλίση των διαγραμμάτων είναι αντιστρόφως ανάλογη της  $\epsilon$ , μεγαλύτερες συχνότητες αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες κλίσεις. Συνεπώς, επειδή, η κλίση δεν ήταν σταθερή, ώστε να μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση δότη  $N_D$  από ένα μόνο διάγραμμα μίας συχνότητας, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του γεωμετρικού μέσου της κλίσης, που προτάθηκε από τους Gomes και Cardon [116]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, για το ίδιο δείγμα καταγράφονται περισσότερα διαγράμματα *Mott-Schottky* σε διαφορετικές συχνότητες, ώστε να βρεθούν οι οριακές τιμές κλίσης  $[2/\epsilon_0\epsilon(0)eN_D]$  (μέγιστη) και  $[2\epsilon(0)/\epsilon_0\epsilon_i^2eN_D]$  (ελάχιστη) [86, 116]. Ο γεωμετρικός μέσος (τετραγωνική ρίζα του γινομένου) των δύο αυτών τιμών δίνει την μέση κλίση  $2/\epsilon_0\epsilon_i\epsilon N_D$  από την οποία υπολογίζεται η αποδεκτή τιμή της συγκέντρωσης δότη  $N_D$ .

Εφαρμόζοντας την μέθοδο των Gomes – Cardon υπολογίστηκαν οι τιμές συγκέντρωσης δότη  $5.39 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  για πειράματα αργής σάρωσης σε βήματα 10 mV και  $4.36 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  για πειράματα ταχείας σάρωσης σε βήματα 50 mV. Στην σχέση

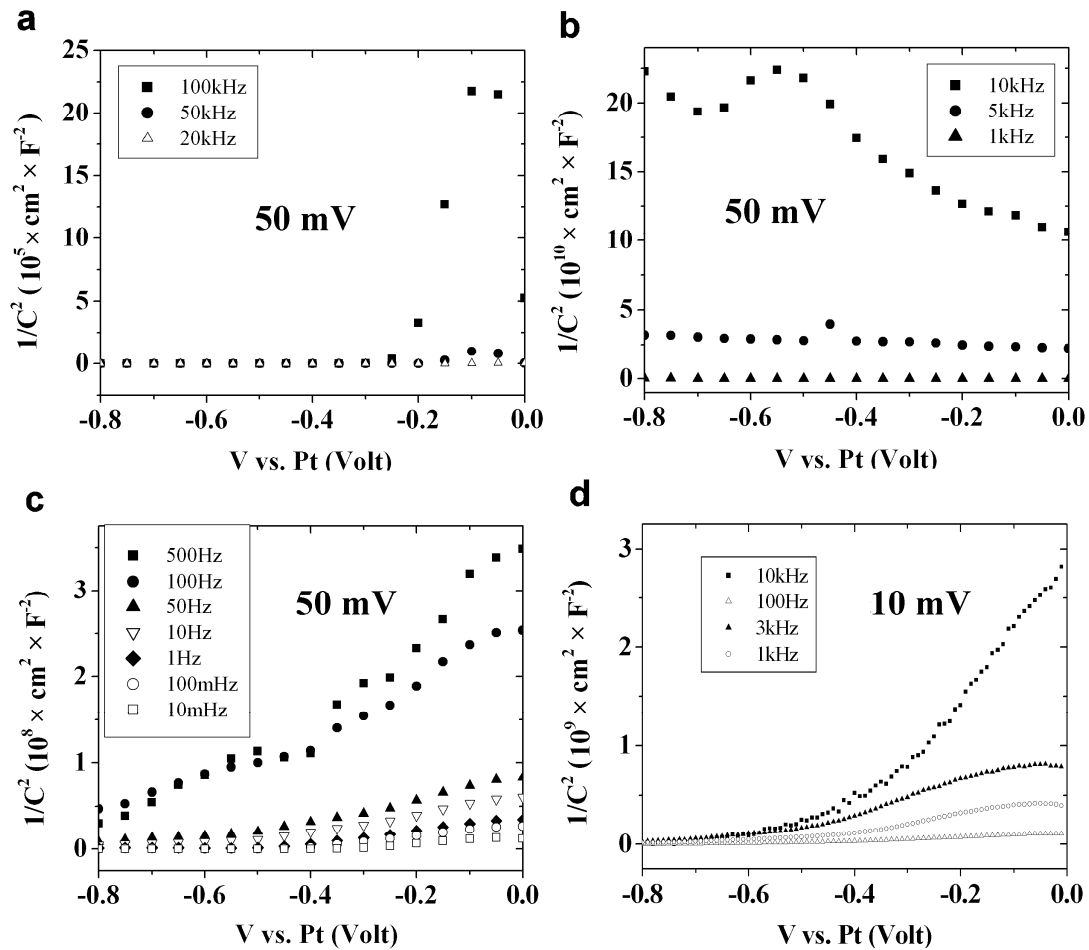
II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

υπολογισμού χρησιμοποιήθηκε η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς υψηλών συχνοτήτων  $\epsilon_i = 6.2$  για το CdSe.

Για τον υπολογισμό του  $N_D$  με διαδοχικές σαρώσεις δυναμικού σε βήματα 50 mV, μόνο τα διαγράμματα από την 7<sup>η</sup> σάρωση και μετά (Σχήμα II-126 c, 500 Hz έως 10 mHz) είχαν γραμμική μορφή που μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της κλίσης. Οι πρώτες έξι σαρώσεις (Σχήμα II-126 b, 100 έως 1 kHz) απορρίπτονται, λόγω της εμφάνισης κορυφών, αρχικά (3 πρώτες σαρώσεις) στα -0.1V και ακολούθως (4<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup> και 6<sup>η</sup> σάρωση) μεταξύ -0.6 και -0.4V. Η τελευταία περίπτωση αντιστοιχεί στο προαναφερθέν φαινόμενο της κορυφής του Σχήμα II-123, που σχετίζεται με τη γενική αντίδραση διάβρωσης του ημιαγωγού. Ωστόσο, παρατηρείται ότι με τις διαδοχικές σαρώσεις η κορυφή αυτή μετακινείται από τα -0.6 V στα -0.4 V, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται σε ένταση, μέχρι εξαφάνισης (Σχήμα II-126 b). Η μετακίνηση της κορυφής πιστεύεται ότι δεν σχετίζεται με την εξάρτηση (του φαινομένου που την προκαλεί) από τη συχνότητα, αλλά από μια χρονική εξάρτηση αυτού. Πράγματι, όταν τα ίδια πειράματα διαδοχικών σαρώσεων πραγματοποιηθούν σε αργό ρυθμό με βήματα 10 mV, στις ίδιες συχνότητες δεν υπάρχει κορυφή (Σχήμα II-126 d). Η εξήγηση που δίνεται και αναλύεται στις ακόλουθες παραγράφους, σχετίζει την κορυφή των -0.6V με τον σχηματισμό επιφανειακού στρώματος άμορφου Se<sup>0</sup>, το οποίο φθάνει γρήγορα το οριακό του πάχος στα οξειδοαναγωγικά διαλύματα και επομένως μπορεί να παρατηρηθεί μόνο με πειράματα γρήγορης σάρωσης δυναμικού, που προλαβαίνουν αυτή τη διαδικασία στην εξέλιξή της.

Ερευνητές, οι οποίοι εξέτασαν ημιαγωγία ηλεκτρόδια n-CdSe, σε επαφή με διαλύματα Na<sub>2</sub>S, KOH και KCl, με μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι σε δυναμικά 0.6 [149] ή 0.7V [18] θετικότερα από το όριο της ζώνης αγωγιμότητας αντιστοιχούν επιφανειακές στάθμες, που σχετίζονται με το στοιχειακό σελήνιο [18, 30, 91]. Εάν αυτές οι τιμές δυναμικού μεταφερθούν στα διαγράμματα της παρούσης εργασίας, τότε αντιστοιχούν σε δυναμικά περί τα -0.4 V ως προς Pt, θεωρώντας ότι το δυναμικό επίπεδης ζώνης βρίσκεται γύρω στα -1.0 V και το όριο της ζώνης αγωγιμότητας στα -1.1 V (βλέπε Σχήμα II-126 c, αποτέμνουσα κλπ.). Κατά τους Wheeler et al [149], που εκτέλεσαν αντίστοιχα πειράματα, οι επιφανειακές στάθμες οδήγησαν σε σχηματισμό κοιλώματος στα διαγράμματα *Mott-Schottky* στο ίδιο δυναμικό (-0.4 V ως προς Pt). Συνεπώς, παρατηρώντας το διάγραμμα του Σχήματος II-123, θα μπορούσε να υποθέσει κανείς ότι το παρατηρούμενο φαινόμενο είναι μια ανεστραμμένη κορυφή (κοιλώμα) στα -0.3V, η οποία οφείλεται στην φόρτιση των επιφανειακών σταθμών που προαναφέρθηκαν (αύξηση χωρητικότητας λόγω προσθήκης παράλληλης στην C<sub>sc</sub> χωρητικότητας C<sub>ss</sub> = dQ<sub>ss</sub>/dV, βλ. Κεφ. I-5.2, Σχήμα II-63). Ωστόσο, θα υιοθετηθεί μια διαφορετική προσέγγιση για την ερμηνεία του ίδιου φαινομένου, παρατηρώντας το με την οπτική ότι πρόκειται για κορυφή στα -0.55V και όχι κοιλάδα στα -0.3V. Σύμφωνα με αυτή την εναλλακτική προσέγγιση, η κορυφή στα -0.55V αντιστοιχεί σε απότομη ελάττωση της χωρητικότητας, λόγω του σχηματισμού

στρώματος στοιχειακού σεληνίου, κάτι που είναι διαφορετικό σε σχέση με την θεώρηση ότι η χωρητικότητα αυξάνει λόγω συγκέντρωσης φορτίου σε επιφανειακές στάθμες (βλ. Κεφ. I-5.7). Η υπόθεση αυτή φαίνεται να υποστηρίζεται από τα διαγράμματα του Σχήματος II-126 b, στα οποία παρατηρήθηκε κορυφή στα -0.6 με -0.4V, χωρίς την εμφάνιση κοιλάδας στα -0.3V. Ακολούθως τεκμηριώνεται ο τρόπος που μπορεί το σχηματιζόμενο από τη (φωτο)διάβρωση στρώμα Se<sup>0</sup> να επηρεάσει τα καταγραφόμενα διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$ .



**Σχήμα II-126:** Διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$  ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> σε επαφή με το οξειδoαναγωγικό διάλυμα SPS. Μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης διαδοχικών σαρώσεων σε σταθερές συχνότητες από 100 kHz έως 10 mHz (περιοχή σάρωσης 0V με -0.8V). (a), (b) και (c): βήμα σάρωσης 50 mV, (d): βήμα σάρωσης 10 mV. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες σκότους.

Σύμφωνα με τους Bondarenko et al [150], παρατηρήθηκε ότι τα διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$ , που καταγράφηκαν για ανοδιωμένο στρώμα TiO<sub>2</sub> σε επαφή με όξινο ηλεκτρολύτη, παρουσίασαν μια ελαφριά κάμψη, παρόμοια με αυτή των -0.6V στα

II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

διαγράμματα του TiO<sub>2</sub>/CdSe/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στα Σχήματα II-122 a και b. Οι ερευνητές απέδωσαν το παρατηρούμενο χαρακτηριστικό του διαγράμματος στον σχηματισμό λεπτού επιφανειακού στρώματος διαφορετικής σύστασης, λόγω της διείσδυσης κατιόντων H<sup>+</sup> στο πλέγμα του TiO<sub>2</sub>. Η κάμψη των διαγραμμάτων *Mott – Schottky*, λόγω του σχηματισμού λεπτού, επιφανειακού διηλεκτρικού στρώματος, μπορεί να υποστηριχθεί επίσης από την μελέτη των Fabregat-Santiago et al [76]. Σύμφωνα με την τελευταία θεωρητική και πειραματική δουλειά, το διάγραμμα *Mott – Schottky* ημιαγωγίου ηλεκτροδίου, που είναι πλήρως επικαλυμμένο με διηλεκτρικό στρώμα, είναι παράλληλα μετατοπισμένο προς μεγαλύτερες τιμές  $1/C^2$  σε σχέση με αυτό του μη επικαλυμμένου ηλεκτροδίου. Αντιθέτως, ένα ημιαγωγίο ηλεκτρόδιο που έχει μερικώς επικαλυφθεί με λεπτό διηλεκτρικό στρώμα, παρουσιάζει ευθύγραμμο διάγραμμα μεγαλύτερης κλίσης σε σχέση με το μη επικαλυμμένο. Και στις δύο περιπτώσεις είναι φανερό ότι η όποια επικάλυψη οδηγεί σε ελάττωση της καταγραφόμενης χωρητικότητας, δηλαδή αύξηση του  $1/C^2$ .

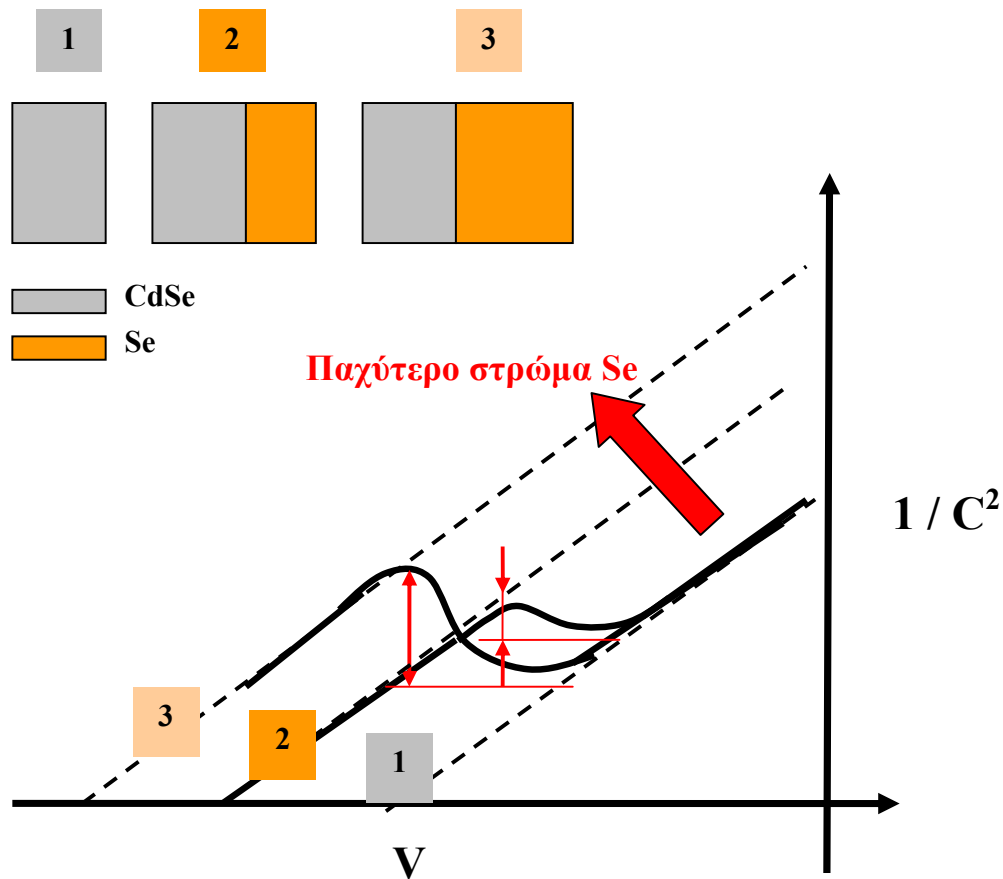
Βάσει της τελευταίας θεώρησης, αν υποθεθεί ότι κατά την διάρκεια της σάρωσης δυναμικού από θετικότερες προς αρνητικότερες τιμές, ένα εξεταζόμενο ηλεκτρόδιο CdSe υπόκειται σε διάβρωση και σταδιακά καλύπτεται από Se<sup>0</sup>, τότε το καταγραφόμενο διάγραμμα  $1/C^2$  ως προς V αρχικά θα πρέπει να ακολουθεί την ευθεία *Mott – Schottky* του μη επικαλυμμένου ηλεκτροδίου CdSe (Σχήμα II-127 & 128, διακεκομμένη ευθεία 1) και σταδιακά να μεταβεί στην ευθεία του μερικώς (Σχήμα II-128, διακεκομμένη ευθεία 2) ή πλήρως (Σχήμα II-127, διακεκομμένη ευθεία 2) επικαλυμμένου ηλεκτροδίου. Η μετάβαση αυτή συνοδεύεται από δημιουργία κορυφής (ή κύρτωσης), η οποία, όπως φαίνεται στα Σχήματα II-127 και 128, έχει μεγαλύτερο ύψος και εμφανίζεται σε αρνητικότερα δυναμικά, όσο μεγαλύτερη είναι η αύξηση του πάχους του στρώματος Se<sup>0</sup> κατά τη διάρκεια της σάρωσης (μικρό πάχος: μετάβαση από διακεκομμένη 1 σε διακεκομμένη 2, μεγάλο πάχος: μετάβαση από διακεκομμένη 1 σε διακεκομμένη 3). Η θεώρηση αυτή συμφωνεί με το πειραματικό αποτέλεσμα ότι τα πιο διαβρωτικά, τυφλά διαλύματα, ευνοούν την εμφάνιση κορυφής (Σχήμα II-123). Πρέπει να σημειωθεί, επίσης, ότι επειδή η (φωτο)διάβρωση του CdSe είναι ανοδική αντίδραση, ο σχηματισμός του Se<sup>0</sup> γίνεται με αυξημένο ρυθμό στα θετικότερα δυναμικά της περιοχής σάρωσης, όπου και χτίζεται πρακτικά όλο το πάχος του στρώματος Se<sup>0</sup>.

Κατά την διεξαγωγή πειραμάτων με διαδοχικές σαρώσεις δυναμικού, σύμφωνα με τα παραπάνω, αναμένεται σε κάθε σάρωση να προστίθεται μια ποσότητα Se<sup>0</sup>, η οποία αυξάνει κατά d το πάχος του στρώματος Se<sup>0</sup>. Επειδή, ωστόσο, το ίδιο το σχηματιζόμενο στρώμα έχει προστατευτική δράση απέναντι στη διάβρωση [30], καθώς επιβραδύνει τον ρυθμό εξέλιξης του φαινομένου μέσω της παρεμπόδισης της διάχυσης των Cd<sup>+2</sup> μέσα από αυτό, η αύξηση του πάχους d κάθε σάρωσης γίνεται όλο και μικρότερη, μέχρι τελικού μηδενισμού. Επειδή, μικρότερο προστιθέμενο πάχος d σημαίνει μικρότερο ύψος κορυφής και μετατόπιση αυτής σε θετικότερα δυναμικά, η προβλεπόμενη μορφή των διαγραμμάτων  $1/C^2$  ως προς V διαδοχικών σαρώσεων είναι αυτή των Σχημάτων II-129



Π-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

και Π-130, για πλήρως και μερικώς επικαλυπτικό στρώμα σεληνίου, αντίστοιχα. Η θεωρητικά προβλεπόμενη μορφή παρουσιάζει σημαντική ομοιότητα με την πειραματικά παρατηρούμενη στα πειράματα διαδοχικών σαρώσεων με γρήγορο ρυθμό βημάτων 50 mV (Σχήμα Π-126 b) επί δειγμάτων CdSe/TiO<sub>2</sub> σε επαφή με οξειδοαναγωγικό διάλυμα SPS, όπου η παρατηρούμενη κορυφή μετατοπίζεται από -0.6 σε -0.4 V κατά τις σαρώσεις 4<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup> και 6<sup>η</sup>. Στις ακόλουθες σαρώσεις το στρώμα σεληνίου πιθανώς έχει φθάσει το οριακό του πάχος και δεν παρατηρείται πλέον κορυφή, ενώ στις προηγούμενες σαρώσεις 1<sup>η</sup> – 3<sup>η</sup>, το άμορφο σελήνιο δεν έχει σχηματίσει ακόμη στρώμα.

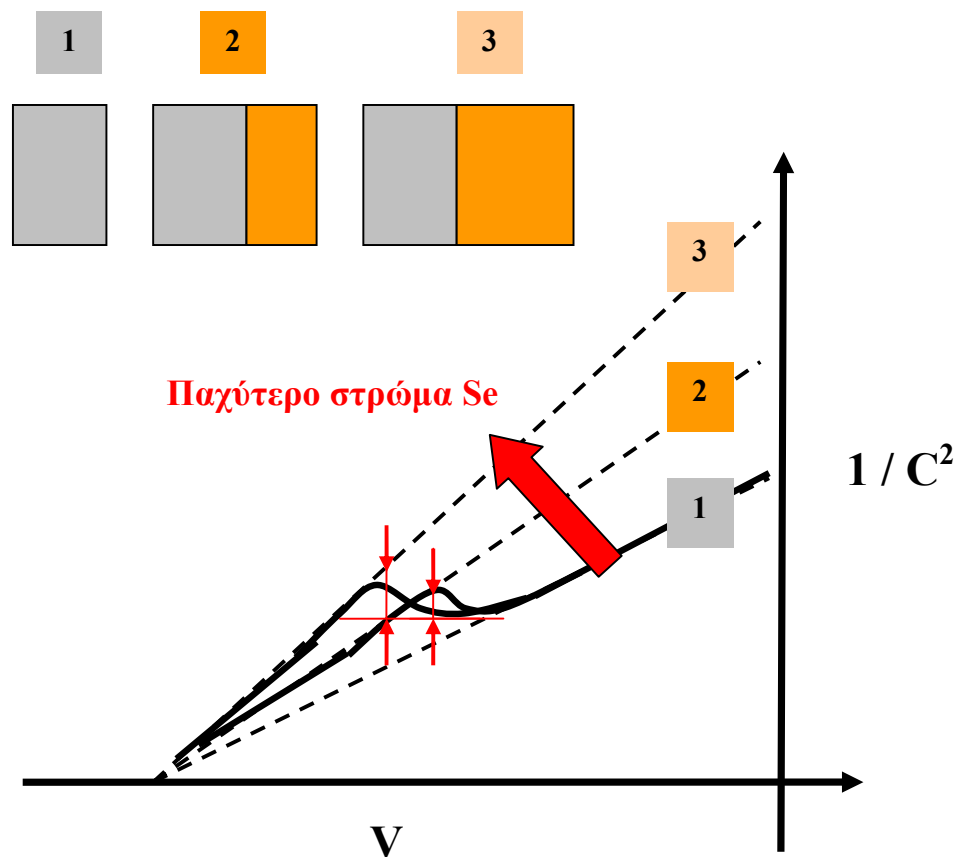


**Σχήμα Π-127:** Θεωρητικά διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$  με σταδιακή επικάλυψη του CdSe από στρώμα  $Se^0$  που παράγεται από (φωτο)διάβρωση. Διακεκομμένη 1: μη επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο CdSe, διακεκομμένη 2: Πλήρως επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο CdSe με στρώμα  $Se^0$  μικρού πάχους, διακεκομμένη 3: Πλήρως επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο CdSe με στρώμα  $Se^0$  μεγάλου πάχους [76].

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η αύξηση πάχους του στρώματος σεληνίου σταματάει όταν ο ρυθμός παραγωγής σεληνίου από (φωτο)διάβρωση εξισωθεί με τον ρυθμό διάλυσης του σεληνίου [18]. Στην περίπτωση όπου στο διάλυμα υπάρχει οξειδοαναγωγικό ζεύγος, λόγω της ανταγωνιστικής προς την ανοδική διάβρωση του

II-7: Χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τις μεθόδους OCVD και EIS

CdSe, αντίδρασης οξείδωσης της ανηγμένης μορφής Red, ο ρυθμός διάβρωσης είναι μειωμένος και το παραπάνω χρονικό σημείο έρχεται γρήγορα, για μικρά πάχη στρώματος σεληνίου. Αντιθέτως, στα τυφλά διαλύματα, όπου δεν υπάρχει κάποια ανταγωνιστική προς την οξείδωση του ημιαγωγού αντίδραση, ο ρυθμός διάβρωσης είναι αυξημένος και το χρονικό σημείο εξίσωσης των ρυθμών παραγωγής και διάλυσης του σεληνίου, δηλαδή το σημείο σταθεροποίησης του πάχους, καθυστερεί σημαντικά. Το αποτέλεσμα είναι η παρατηρούμενη κορυφή, ενώ στην περίπτωση των οξειδοαναγωγικών διαλυμάτων εξαφανίζεται ταχέως με το χρόνο και συνεπώς μπορεί να παρατηρηθεί μόνο με πειράματα ταχείας σάρωσης δυναμικού σε βήματα 50 mV (Σχήμα II-126 b) και όχι για βήμα 10 mV (Σχήμα II-126 d), στα τυφλά διαλύματα μπορεί να παρατηρηθεί ακόμη και για αργή σάρωση δυναμικού με βήμα 10 mV (Σχήμα II-123).



**Σχήμα II-128:** Θεωρητικά διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$  με σταδιακή επικάλυψη του CdSe από στρώμα  $Se^0$  που παράγεται από (φωτο)διάβρωση. Διακεκομμένη 1: μη επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο CdSe, διακεκομμένη 2: Μερικώς επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο CdSe με στρώμα  $Se^0$  μικρού πάχους, διακεκομμένη 3: Μερικώς επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο CdSe με στρώμα  $Se^0$  μεγάλου πάχους [76].

**Σχήμα II-129:** Θεωρητικά διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$  με σταδιακή επικάλυψη του CdSe από στρώμα  $Se^0$  που παράγεται από (φώτο)διάβρωση. (A) ολική επικάλυψη επιφάνειας (B) μερική επικάλυψη του ηλεκτροδίου CdSe με διηλεκτρικό στρώμα  $Se^0$ .

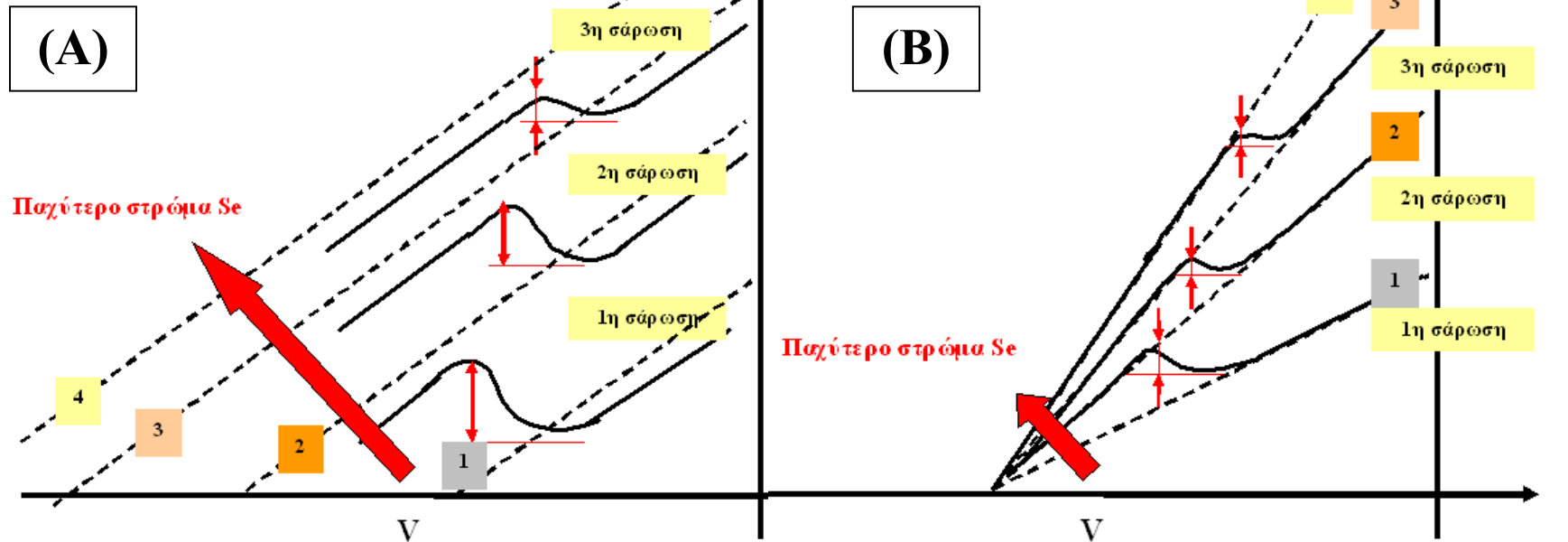
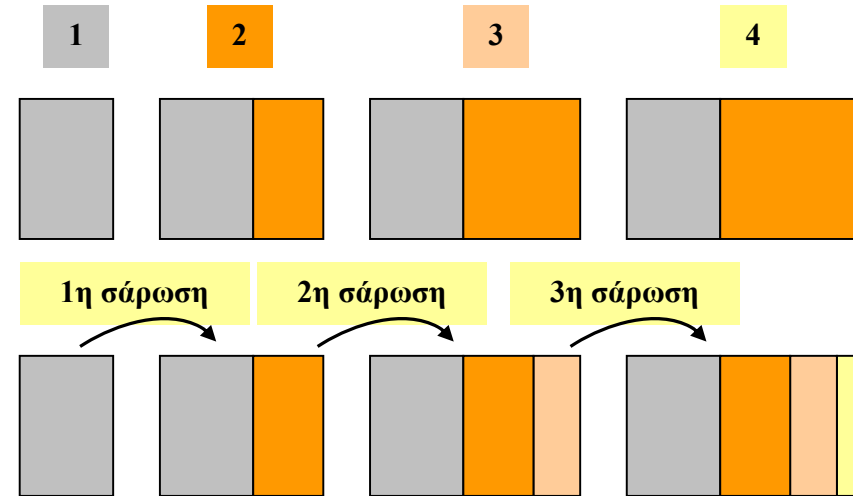
Διακεκομμένη 1: μη επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο CdSe.

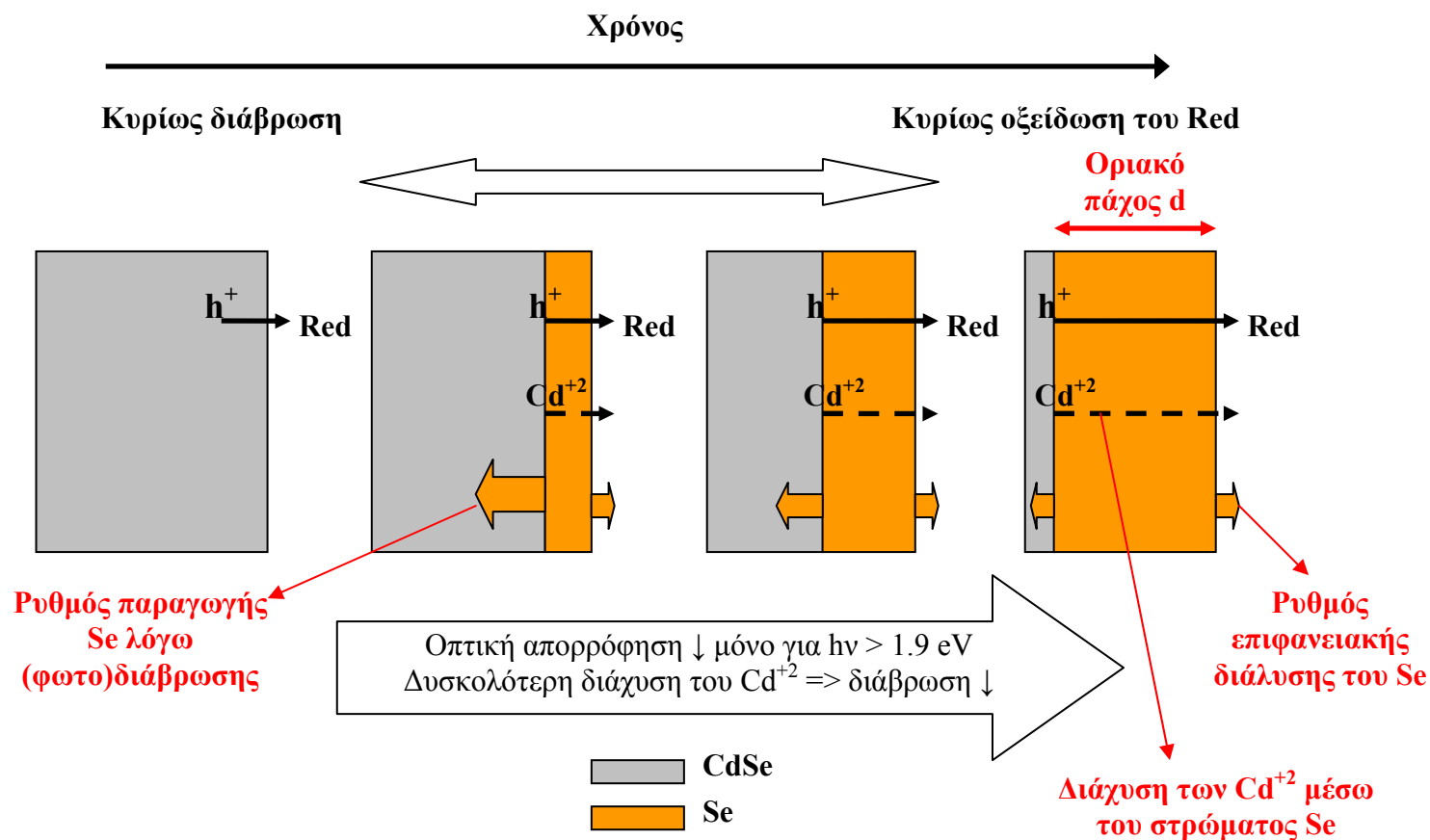
Διακεκομμένη 2: Πλήρως επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο από την 1<sup>η</sup> σάρωση δυναμικού και αρχή 2<sup>ης</sup> σάρωσης

Διακεκομμένη 3: Πλήρως επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο από την 2<sup>η</sup> σάρωση και αρχή 3<sup>ης</sup> σάρωσης

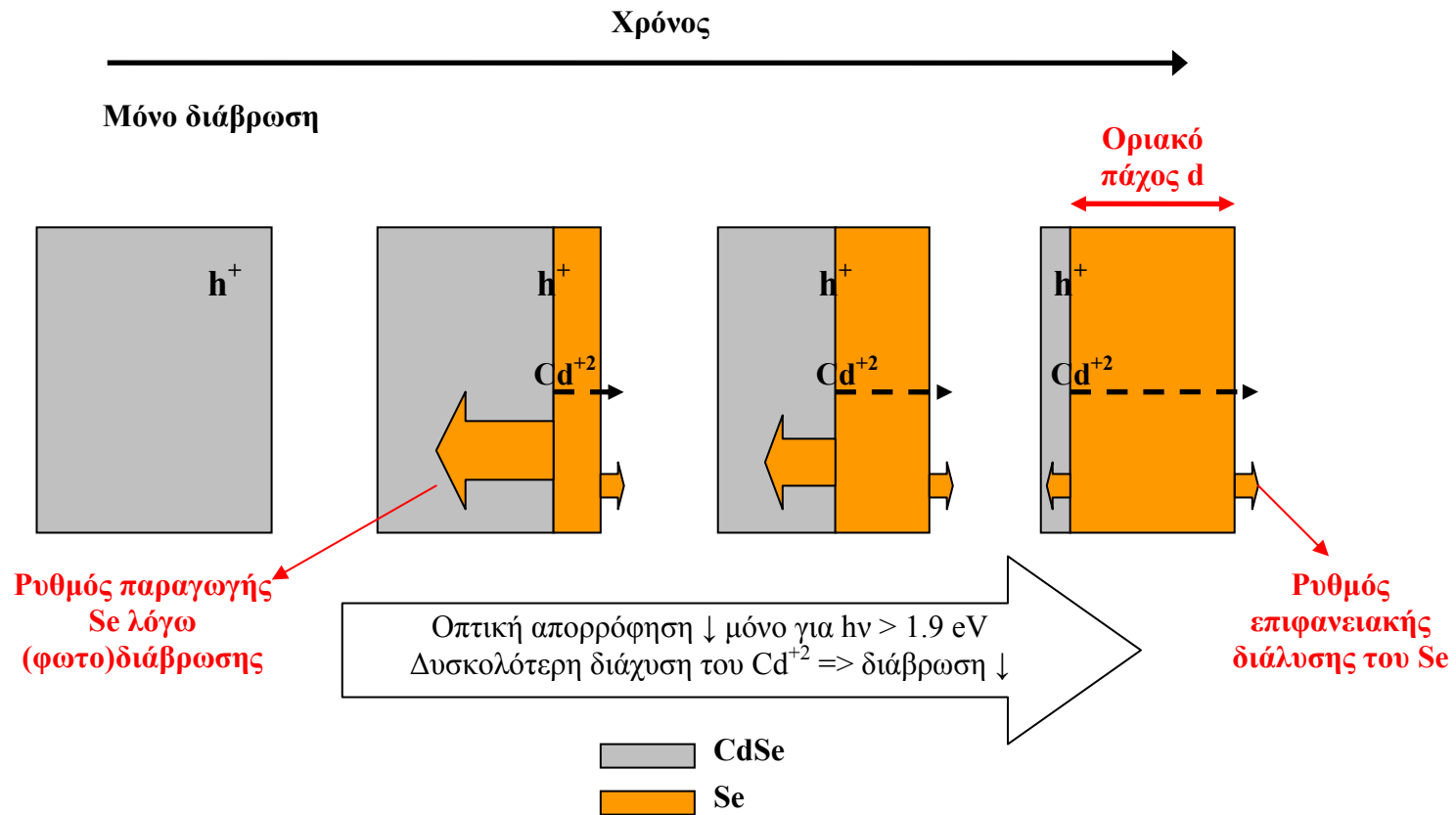
Διακεκομμένη 4: Πλήρως επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο από την 3<sup>η</sup> σάρωση.

Η ποσότητα  $Se^0$  που προστίθεται σε κάθε σάρωση, όπως και η αντίστοιχη κορυφή, ελαττώνονται. Επίσης, η κορυφή μετατοπίζεται προς θετικότερα δυναμικά [76].





**Σχήμα II-131:** Θεωρητικό μοντέλο ανοδικής (φωτο)διάβρωσης του CdSe και σταδιακής επικάλυψής του από το παραγόμενο στρώμα Se<sup>0</sup>. Το μοντέλο αφορά διάβρωση εντός οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη, όπου οι επιφανειακές σπές μπορούν να απορροφηθούν για την οξείδωση της ανηγμένης μορφής Red. Ο χαμηλός, λόγω της απορρόφησης σπών από το Red, ρυθμός παραγωγής Se<sup>0</sup> ελαττώνεται, καθώς αυξάνει το πάχος του στρώματος, φθάνοντας γρήγορα στο σημείο εξίσωσής του με τον ρυθμό διάλυσης αυτού. Το σχηματιζόμενο στρώμα Se έχει μικρό πάχος (επίσης το Cd<sup>+2</sup> στο SPS μετατρέπεται σε CdS βλ. Κεφ. II-1.6, Πίνακας II-12).



**Σχήμα II-132:** Θεωρητικό μοντέλο ανοδικής (φωτο)διάβρωσης του CdSe και σταδιακής επικάλυψής του από το παραγόμενο στρώμα Se<sup>0</sup>. Το μοντέλο αφορά διάβρωση εντός τυφλού διαλύματος, όπου οι επιφανειακές οπές δεν μπορούν να καταναλωθούν παρά μόνο στην αντίδραση οξείδωσης του CdSe. Ο υψηλός, λόγω της έντονης διάβρωσης, ρυθμός παραγωγής Se<sup>0</sup> ελαττώνεται καθώς αυξάνει το πάχος του στρώματος, αργώντας να φθάσει στο σημείο εξίσωσής του με τον ρυθμό διάλυσης αυτού και οδηγώντας σε στρώματα Se μεγάλου πάχους.

## 7.9 Συμπεράσματα μετρήσεων εμπέδησης

Ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια ηλεκτροαποθεμάτων CdSe επί νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> τέθηκαν σε επαφή με οξειδοαναγωγικά και μη διαλύματα εντός PEC και χαρακτηρίστηκαν με μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EI). Τα διαγράμματα  $1/C^2$  ως προς  $V$  που προέκυψαν φανέρωσαν ότι τα συστήματα αυτά αποκλίνουν σημαντικά από την τυπική γραμμική συμπεριφορά *Mott-Schottky*. Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη μορφή των διαγραμμάτων, στη συνήθη περίπτωση δειγμάτων σε επαφή με οξειδοαναγωγικά διαλύματα, χαρακτηρίζεται από μια ελαφριά καμπύλωση, που οφείλεται στην ανομοιογένεια της μικροδομής, τόσο της επιφάνειας του CdSe (επιφανειακές στάθμες), όσο και του εσωτερικού του (ελάττωση συγκέντρωσης δότη  $N_D$  πιο βαθιά στο επίστρωμα). Ανόπτηση των δειγμάτων στους 300 °C, υπό αδρανή ατμόσφαιρα, οδήγησε στην ομοιογενοποίηση της μικροδομής των επιστρωμάτων CdSe, με αποτέλεσμα την καταγραφή γραμμικών διαγραμμάτων *Mott-Schottky*, ενώ θερμική κατεργασία στους 500 °C οδήγησε στην καταγραφή διαγραμμάτων δύο γραμμικών περιοχών με διαφορετικές κλίσεις. Το τελευταίο γεγονός φάνηκε να συνδέεται με τον διαχωρισμό της επίδρασης του εσωτερικού των επιστρωμάτων CdSe και των επιφανειακών σταθμών της διεπιφάνειας CdSe/ηλεκτρολύτη. Ο κύριος όγκος του στρώματος έχει συγκέντρωση δότη  $N_D = 5.39 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , αντιστοιχώντας σε μεγάλη κλίση στα θετικά δυναμικά, ενώ η προσθήκη της επίδρασης επιφανειακών σταθμών κοντά στο κάτω όριο της ζώνης αγωγιμότητας, οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης δότη στην τιμή  $N_D = 9.11 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ , μειώνοντας την κλίση του διαγράμματος στα αρνητικότερα δυναμικά.

Επιπρόσθετα στα παραπάνω, που αφορούν την μικροδομή της στερεάς φάσης του ηλεκτροδίου, εξετάσθηκε και ο ρόλος της υγρής φάσης στη διαμόρφωση των καταγραφόμενων διαγραμμάτων. Η διεπιφάνεια ημιαγωγού / ηλεκτρολύτη αποτελεί σύστημα σε μη μόνιμη κατάσταση, δηλαδή υπόκειται σε συνεχείς μεταβολές κατά την εξέλιξη των μετρήσεων εμπέδησης. Δυναμικά φαινόμενα, όπως η (φωτο)διάβρωση του CdSe προκαλούν μια χρονική μεταβολή της μετρούμενης χωρητικότητας, πιθανώς λόγω της αύξησης της πραγματικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου και του σχηματισμού ενός επικαλυπτικού στρώματος άμορφου σεληνίου. Αναλυτικότερα, η λεπτομερέστερη διερεύνηση των καταγραφόμενων διαγραμμάτων  $1/C^2$  ως προς  $V$  εστιάστηκε σε δύο παρατηρούμενα χαρακτηριστικά αυτών: α) Την παρουσία μεγίστου στα -0.1V ως προς Pt ή θετικότερα και β) Τον σχηματισμό «κύρτωσης» ή κορυφής στα -0.55V. Το πρώτο φαινόμενο αποδόθηκε στην αναστροφή πληθυσμών, δηλαδή της μετάβασης από ζώνη απογύμνωσης σε στοιβάδα αναστροφής, ενώ το δεύτερο στην δημιουργία επικαλυπτικού στρώματος Se<sup>0</sup> από την ανοδική αντίδραση (φωτο)διάβρωσης του CdSe. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι το δεύτερο φαινόμενο είναι εντονότερο στην περίπτωση των τυφλών διαλυμάτων, ενώ στην περίπτωση των οξειδοαναγωγικών διαλυμάτων είναι δυνατόν να παρατηρηθεί μόνο εφόσον τα πειράματα EI πραγματοποιηθούν με ταχεία σάρωση δυναμικού (σε βήματα 50 mV).

Τέλος, το φαινόμενο της διηλεκτρικής χαλάρωσης (*dielectric relaxation*), προκάλεσε την ισχυρή εξάρτηση της κλίσης των διαγραμμάτων  $1/C^2$  ως προς  $V$  από την συχνότητα, επιβάλλοντας την καταγραφή περισσότερων διαγραμμάτων σε διαφορετικές συχνότητες για τον τελικό υπολογισμό της προσεγγιστικής τιμής  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  της συγκέντρωσης δότη  $N_D$  του CdSe.



## Σύνοψη αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα

### Μέρος Α

Στο Πειραματικό Μέρος Α, αρχικά εφαρμόστηκε η μέθοδος της (φωτο)βολταμετρίας για την εκτίμηση βασικών μεγεθών, όπως: α) Οι θέσεις των ορίων ζωνών του CdSe (δηλ. του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας  $E_{CB}$ , και της οροφής της ζώνης σθένους  $E_{VB}$ ) στην επιφάνεια πολυκρυσταλλικών ηλεκτροδίων Ni/CdSe και Ti/CdSe σε επαφή με οξειδοαναγωγικά και μη διαλύματα. Οι τιμές προέκυψαν με βάση το μετρούμενο δυναμικό επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$ . β) Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$  των σχηματισθέντων φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων. γ) Τα δυναμικά ισορροπίας  $V_{R/O}$  των διαλυμάτων και το κατά πόσο προσεγγίζεται η θερμοδυναμική αντιστρεπτότητα στις δράσεις οξειδοαναγωγής. Συμπληρωματικά με τις μετρήσεις (φωτο)βολταμετρίας εφαρμόστηκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας φωτορεύματος για τη μέτρηση του ενεργειακού διακένου διμερών και τριμερών ημιαγωγικών ηλεκτροαποθεμάτων. Η επαλήθευση της θεωρητικής τιμής των 1.7 eV για το CdSe ήταν απαραίτητη για τη σωστή εκτίμηση της θέσης των ορίων των ζωνών του.

Αναλυτικότερα, με την εφαρμογή της μεθόδου της (φωτο)βολταμετρίας σε ηλεκτρόδια εργασίας CdSe σε επαφή με διάφορους ηλεκτρολύτες, προσδιορίστηκε η ενεργειακή θέση των ορίων των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους για κάθε σχηματιζόμενη διεπαφή. Για την πλειονότητα των εξεταζόμενων διεπαφών διαπιστώθηκε ότι υπάρχει συμφωνία με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές. Επίσης, για κάθε περίπτωση (διαφορετικού ηλεκτρολύτη) εκτιμήθηκε η μέγιστη δυνατή κάμψη ζωνών όπως καθορίζεται από τη διαφορά του δυναμικού επίπεδης ζώνης  $V_{FB}$  του ημιαγωγού από το  $V_{R/O}$  του ηλεκτρολύτη. Η μέγιστη διαφορά μετρήθηκε για το διάλυμα σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχων ιόντων (FFC) και ήταν ίση με 1.0 V. Για τον υπολογισμό του  $V_{R/O}$  πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις βολταμετρίας σε αδρανές ηλεκτρόδιο εργασίας Pt. Από τα διαγράμματα αυτά διαπιστώθηκε ότι τα διαλύματα, κατά αύξουσα σειρά: σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχων ιόντων (FFC) και φερροκενίου ( $Fe^{0/+}$ ) με οργανικό διαλύτη ακετονιτρίλιο (AcCN), είχαν κινητική συμπεριφορά πλησιέστερη στη θερμοδυναμικά αντιστρεπτή. Με βάση τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά  $V_{OC}$  και  $I_{SC}$  των εξετασθέντων διεπαφών CdSe//ηλεκτρολύτη, προκύπτει ότι τα διαλύματα πολυθειοανιόντων (SPS), σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχων ιόντων (FFC) και φερροκενίου ( $Fe^{0/+}$  AcCN) ήταν τα καταλληλότερα για τη δημιουργία ανορθωτικών διεπαφών με το CdSe. Το διάλυμα SPS επέδειξε το μεγαλύτερο φωτόρευμα (1.35 mA σε ένταση φωτός 100 mW/cm<sup>2</sup>). Το σύστημα  $Fe^{0/+}$  σε AcCN δεν εξετάστηκε περαιτέρω, λόγω της τοξικής φύσης του ακετονιτρίλιου, ενώ τα SPS και FFC μελετήθηκαν διεξοδικά, ως προς την (περιορισμένη) τους ικανότητα σταθεροποίησης των φωτοηλεκτροδίων CdSe.

Εκτός από την εκτίμηση των βασικών μεγεθών, που αναφέρονται πιο πάνω, διαπιστώθηκε ότι, για όλους τους συνδυασμούς διαλυμάτων με το CdSe, τα όρια ζωνών



του ημιαγωγού μετατοπίζονται κατά την παραμονή του μέσα στο διάλυμα προς θετικότερα δυναμικά λόγω του φαινομένου της φωτοδιάβρωσης και της προϊούσας θετικής φόρτισης σταθμών εντός του ενεργειακού διακένου από παγιδευόμενες οπές. Για να αποφευχθεί το φαινόμενο αυτό, το οποίο οδηγεί στην προοδευτική μείωση της φωτομετατροπής, όπως έδειξε η καταγραφή διαδοχικών καμπυλών (φωτο)βολταμμετρίας (καμπύλες πόλωσης), η καταγραφή αυτών των καμπυλών πρέπει να γίνεται στο συντομότερο χρονικό διάστημα (με την τεχνική της σύγχρονης καταγραφής, δηλ. με διακοπτόμενη δέσμη φωτός), ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των διαφόρων διεπαφών με βάση τα μετρούμενα μεγέθη. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων (φωτο)βολταμμετρίας συνοψίζονται στον Πίνακα II-20 και το Σχήμα II-31 του Κεφ. II-2.3.

Σχετικά με την εκτίμηση ενεργειακών διακένων ( $E_g$ ) με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας φωτορεύματος κατέστη δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός του  $E_g$  του CdSe καθώς και των κραμάτων αυτού με το ZnSe. Τα τριμερή αυτά στερεά διαλύματα  $Zn_xCd_{1-x}Se$  παρασκευάστηκαν ως πολυκρυσταλλικά στρώματα με ηλεκτροαπόθεση από όξινα υδατικά διαλύματα  $ZnSO_4$ ,  $CdSO_4$  και  $SeO_2$ , με διαφορετικές τιμές σύστασης  $x$  (περιεκτικότητα σε Zn) μεταβάλλοντας το δυναμικό απόθεσης. Η παράμετρος  $x$  εκτιμήθηκε, βάσει του νόμου του Vegard, από την μετατόπιση της κύριας κορυφής περίθλασης XRD του CdSe. Κατάλληλη εφαρμογή της μεθόδου της φασματοσκοπίας φωτορεύματος, με τις απαραίτητες διορθώσεις για τη διακύμανση της έντασης της φωτεινής πηγής με το μήκος κύματος και τη χρονική τροποποίηση της επιφάνειας των ημιαγώγιμων ηλεκτροδίων (Κεφ. II-3), επέτρεψε τη μέτρηση του ενεργειακού διακένου των δειγμάτων  $Zn_xCd_{1-x}Se$  συναρτήσει της σύστασης  $x$ . Η σχέση βρέθηκε μη γραμμική, σε συμφωνία με βιβλιογραφικά ημιεμπειρικά μοντέλα, και προσδιορίστηκε η ακριβής μορφή της (παράμετρος κύρτωσης  $b = 1.26$ ) [2].

Το κύριο αντικείμενο του Μέρους Α αφορά τη σύγκριση των διεπαφών Ni/CdSe//SPS και Ni/CdSe//FFC, για τις οποίες έγινε αναλυτική μελέτη σταθερότητας. Οι δύο διεπαφές σε πρώτη φάση συγκρίθηκαν στο πλαίσιο του προτύπου της ιδανικής διόδου, μετρώντας συντελεστές ιδανικότητας 2.6 έως 3.0 (SPS) και 5.0 έως 5.3 (FFC), αντίστοιχα. Οι μεγαλύτερες τιμές για το διάλυμα FFC και τα φαινόμενα κορεσμού του ρεύματος βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$ , αυξάνοντας την ένταση φωτισμού, αποτελούν ενδείξεις για την πιο ασταθή φύση του συστήματος CdSe//FFC. Και στις δύο περιπτώσεις, ωστόσο, η καταγραφή υψηλών συντελεστών (μη) ιδανικότητας ( $\eta > 2$ ) επιβεβαίωσε την έντονη φθορά των ηλεκτροδίων CdSe, λόγω φωτοδιάβρωσης, που έδειξαν και οι διαδοχικές μετρήσεις φωτοβολταμμετρίας. Για τον περιορισμό του φαινομένου αυτού, πραγματοποιήθηκε ηλεκτραπόθεση παραθυρικού (φραγματικού) στρώματος ZnSe επί των ηλεκτροαποθεμάτων Ni/CdSe ώστε να παρασκευαστούν δίστρωτα ηλεκτρόδια CdSe/ZnSe (ή CdSe(ZnSe)). Τα επικαλυπτικά στρώματα ZnSe επί του CdSe είχαν προσανατολισμένη πολυκρυσταλλική δομή σφαλερίτη (κυβική δομή) και κατείχαν πιο συνεκτική μορφολογία σε σύγκριση με ηλεκτροαποθέματα ZnSe επί μεταλλικών

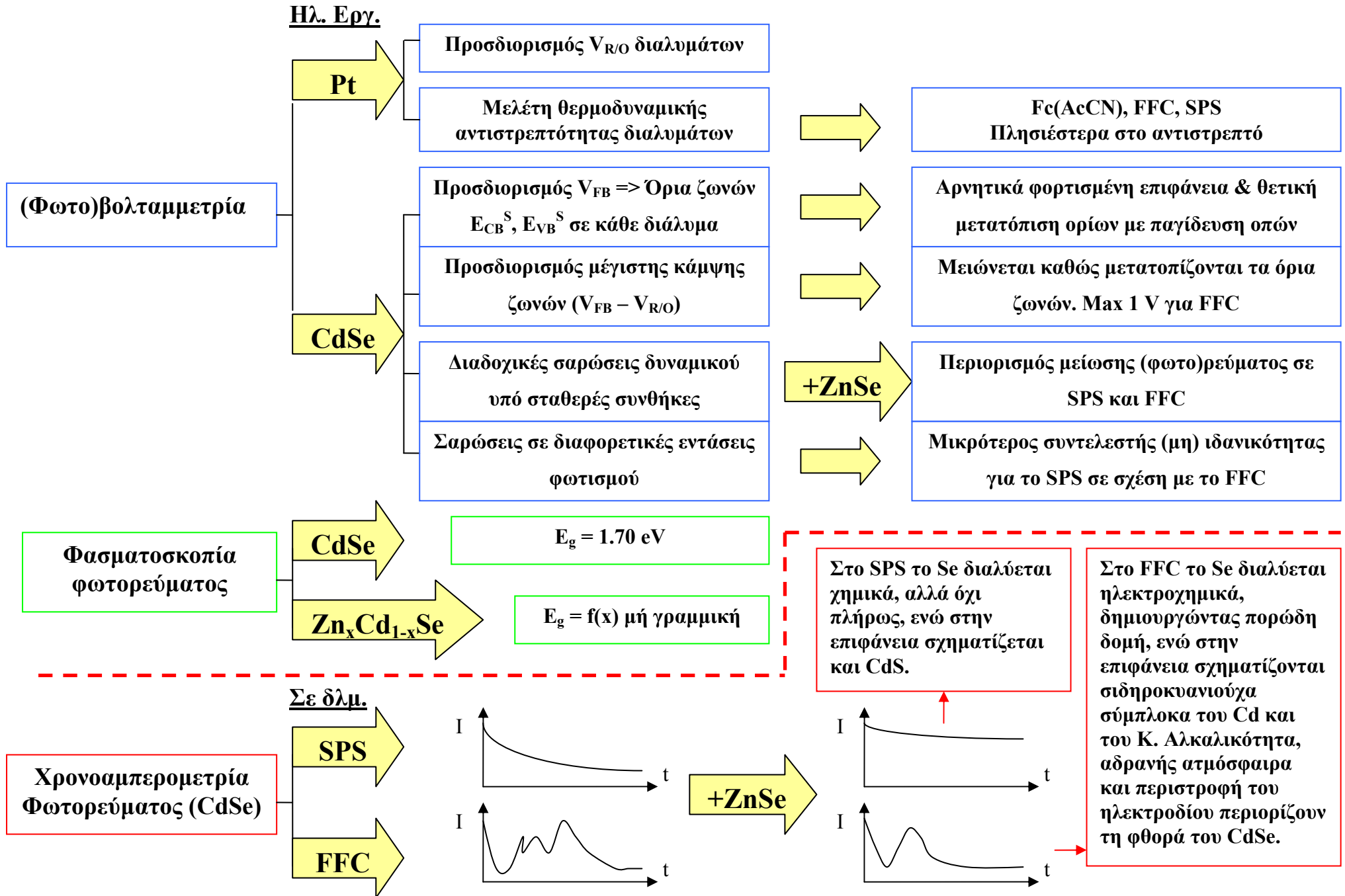
υποστρωμάτων, λόγω φαινομένων κρυσταλλικής επίταξης και σύμμορφης ανάπτυξης πάνω στο ισχυρά προσανατολισμένο υπόστρωμα σφαλεριτικού CdSe.

Η δυνατότητα σταθεροποίησης των φωτοηλεκτροδίων με την προσθήκη του επιστρώματος ZnSe εκτιμήθηκε και στα δύο διαλύματα (SPS και FFC) με μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος σε συνδυασμό με χαρακτηρισμούς στερεάς κατάστασης των εξετασθέντων δοκιμίων (μικροσκοπία SEM, στοιχειακή ανάλυση EDAX, περιθλασιμετρία XRD). Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκε ότι το παραθυρικό στρώμα ZnSe έχει σταθεροποιητική δράση, με πιο επιτυχή σταθεροποίηση φωτορεύματος για το σύστημα CdSe/ZnSe//SPS, χωρίς όμως να μπορεί να αποσοβηθεί πλήρως το φαινόμενο της φωτοδιάβρωσης. Παρά τη βελτιωμένη μορφολογία του, το επίστρωμα ZnSe δεν μπορεί να εμποδίσει τη διείσδυση του διαλύματος μέχρι το υποκείμενο στρώμα CdSe, μέσω των δρόμων που δημιουργούν τα κενά μεταξύ των κόκκων του (Σχήμα II-46 Κεφ. II-4). Το αποτέλεσμα είναι τα μετρούμενα όρια ζωνών (πειράματα φωτοβολταμμετρίας) για τα διπλά επιστρώματα να προσομοιάζουν σε εκείνα του μη επικαλυμμένου CdSe (Σχήμα II-55 Κεφ. II-4).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η μελέτη της επιφανειακής χημικής αλλοίωσης των ηλεκτροδίων CdSe(ZnSe)//FFC κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας φωτορεύματος. Με βάση τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων στη διαβρωμένη επιφάνεια των δειγμάτων και την επίδραση παραμέτρων του πειράματος στις καταγραφόμενες καμπύλες φωτορεύματος-χρόνου, προτάθηκε μια σειρά από (ηλεκτρο)χημικές αντιδράσεις, που θα μπορούσαν να δικαιολογήσουν την παρουσία των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν. Αναλυτικότερα, με την έναρξη κάθε πειράματος, παρατηρήθηκε άμεση επικάλυψη της επιφάνειας με ένα στρώμα στοιχειακού σεληνίου, το οποίο μειώνει απότομα το φωτόρευμα (παθητικοποίηση). Ακολούθως, η ηλεκτροχημική διάλυση του σεληνίου οδηγεί στη δημιουργία οργανωμένης πορώδους δομής, η οποία συνοδεύεται από την καταγραφή χαρακτηριστικής αύξησης του φωτορεύματος με το χρόνο, μέχρι μεγίστου. Ταυτόχρονα, η εξέλιξη περισσότερων παράλληλων αντιδράσεων επί του ηλεκτροδίου και η φωτοχημική διάσπαση των κυανιούχων συμπλόκων του διαλύματος, οδηγούν στον σχηματισμό περισσότερων στερεών παραπροϊόντων φωτοδιάβρωσης, όπως τα  $\text{Se}^0$ ,  $\text{K}_x[\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-x}]$  ( $x = 1, 2$ ),  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  ή  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  και  $\text{C}_{12}\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{Fe}_2\text{O}_{12}$ , που επικάθονται και τροποποιούν σημαντικά την επιφάνεια των ημιαγωγικών επιστρωμάτων. Επίσης, διαπιστώθηκε, ότι η επίδραση της φωτοδιάβρωσης μπορεί να γίνει ηπιότερη με αύξηση του pH, περιστροφή του ηλεκτροδίου και διαβίβαση αδρανούς ατμόσφαιρας Ar [1].

Τα βασικά σημεία του Μέρους Α της διατριβής συνοψίζονται στο ακόλουθο διάγραμμα.

# ΜΕΡΟΣ Α (CdSe/Ti ή Ni)



## Μέρος Β

Το κύριο αποτέλεσμα του Μέρους Β συνίσταται στην επιτυχή φωτοευαισθητοποίηση του  $\text{TiO}_2$  με ηλεκτραπόθεση  $\text{CdSe}$  πάνω σε αυτό. Αναλυτικότερα:

Όπως διαπιστώθηκε πειραματικά, το φυσικό οξείδιο, που καλύπτει την επιφάνεια του  $\text{Ti}$ , όταν αυτό βρίσκεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα, δεν επιτρέπει την ηλεκτροχημική απόθεση  $\text{CdSe}$  επ' αυτού, λόγω κακής πρόσφυσης. Αντιθέτως, μέσω της χημικής κατεργασίας για την απομάκρυνσή του και της, εκ νέου, ελεγχόμενης οξειδωσης της επιφάνειας του  $\text{Ti}$  με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης, κατέστη δυνατή η ηλεκτραπόθεση κρυσταλλικού στρώματος  $\text{CdSe}$ . Η μεγάλη σειριακή, ωμική αντίσταση που παρεμβάλλει το στρώμα του οξειδίου είναι περιοριστική για το, παραγόμενο στο ενεργό στρώμα  $\text{CdSe}$ , φωτόρευμα. Η ελάττωση της αντίστασης του φραγματικού στρώματος του οξειδίου, με σκοπό την επιθυμητή φωτοευαισθητοποίηση, επιτεύχθηκε είτε με μείωση του πάχους του, είτε με την εισαγωγή πόρων. Τόσο τα συμπαγή οξείδια, που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατική ανοδίσωση σε λουτρά  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και μικρούς χρόνους ανοδίσωσης (15 min), όσο και τα πορώδη οξείδια ανομοιογενούς επιφανειακής μορφολογίας (αμπεροστατική ανοδίσωση) και κυρίως αυτά ομοιογενούς μορφολογίας, που παρήχθησαν με ποτενσιοστατική ανοδίσωση σε λουτρά  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$  (ανεξαρτήτως χρόνου ανοδίσωσης), είχαν ξεχωριστό ενδιαφέρον από πλευράς συσχέτισης δομής και ιδιοτήτων, όπως αναλύεται ακολούθως.

Στην περίπτωση των συμπαγών ανοδικών υποστρωμάτων μικρού πάχους, οι μικρογραφίες SEM, η ανάλυση EDAX και τα διαγράμματα περίθλασης XRD – LIXD (βλ. Κεφ. II-6.7 Σχήμα II-93), έδειξαν ότι αυξάνοντας το δυναμικό ανοδίσωσης αναπτύσσεται στην επιφάνεια του τιτανίου ένα στρώμα μη στοιχειομετρικών οξειδίων  $\text{TiO}_x$  (σε χαμηλά δυναμικά ανοδίσωσης 5, 10, 20 και 50 V), των οποίων η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι ανάλογη του δυναμικού. Όταν αυτό υπερβεί το όριο των 70 V, το παθητικό στρώμα των οξειδίων διαρρηγνύεται, οδηγώντας στο σχηματισμό μικροπόρων χαρακτηριστικής μορφής «κόκκου καφέ» ή «κρατήρα». Η περαιτέρω αύξηση της επιβαλλόμενης τάσης ευνοεί την ανάπτυξη ενός ανάμικτου στρώματος οξειδίου ανατάση/ρουτιλίου ( $\text{TiO}_2$ ), παρά την θραύση του στρώματος.

Η μορφολογία της επιφάνειας των υποστρωμάτων λεπτού, συμπαγούς οξειδίου είχε καθοριστική επίδραση στη μικροδομή του ηλεκτροχημικά αποτιθέμενου  $\text{CdSe}$ , προς σχηματισμό δειγμάτων  $\text{Ti/TiO}_x/\text{CdSe}$ . Όσο μικρότερο ήταν το πάχος του στρώματος  $\text{TiO}_x$  (χαμηλότερο δυναμικό ανοδίσωσης) και όσο πιο ετερογενής ήταν η δομή του (κρατήρες από θραύση), τόσο μικρότερο ήταν το μέγεθος των κρυσταλλιτών του  $\text{CdSe}$  όπως μετρήθηκε κατά Debye-Scherrer από XRD. Σύμφωνα με το θεωρητικό μοντέλο κρυστάλλωσης που αναπτύχθηκε, τα λεπτότερα στρώματα οξειδίου έχουν περισσότερους αγώγιμους διαύλους προς την επιφάνειά τους και επομένως ευνοούν τη δημιουργία περισσότερων πυρήνων κρυστάλλωσης  $\text{CdSe}$ . Οι τελευταίοι, όμως, δεν μπορούν να αναπτυχθούν πλευρικά (στην παράλληλη με το υπόστρωμα διεύθυνση) λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, με αποτέλεσμα τον περιορισμό του τελικού μεγέθους των κρυσταλλιτών. Με τα συμπαγή υποστρώματα  $\text{TiO}_x$ , η σχηματιζόμενη, πλούσια σε ατέλειες μικροδομή του επιστρώματος  $\text{CdSe}$  οδήγησε, όπως έδειξαν μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτορεύματος, σε μια σημαντική μείωση του ορίου απορρόφησης φωτός κατά 0.1 eV, σε σύγκριση με την τιμή ενεργειακού διακένου 1.7 eV για

ηλεκτροαποθέματα CdSe επί Ni ή Ti. Το γεγονός αυτό ερμηνεύθηκε ως αποτέλεσμα των ποικίλων ενεργειακών σταθμών που εισάγουν οι δομικές ατέλειες, κυρίως των διακρυσταλλικών περιοχών, εντός του ενεργειακού διακένου του CdSe (συνήθως κοντά στα όρια ζωνών). Ωστόσο, παρά τη μετατόπιση του ορίου απορρόφησης, τα δοκίμια Ti/TiO<sub>x</sub>/CdSe δεν επέδειξαν βελτιωμένη φωτοαπορροφητική ικανότητα σε σχέση με τα ηλεκτρόδια Ti/CdSe. [3].

Σε αντίθεση με τα υποστρώματα συμπαγούς οξειδίου – τα οποία αποδείχθηκαν κατάλληλα για χρήση ως ενεργά ηλεκτρόδια σε PEC μόνον εάν ήταν πολύ λεπτά (χρόνοι ανοδίωσης 15 min) – η ανάπτυξη πόρων στο ανοδικό στρώμα επέτρεψε τη χρήση παχύτερων υποστρωμάτων (ανοδιωμένων για χρόνους μεγαλύτερους των τριών ωρών) χωρίς να παρεμβάλλεται σημαντική ωμική αντίσταση από το οξείδιο. Συγκεκριμένα, η παρασκευή του πορώδους TiO<sub>2</sub> υπό συνθήκες ήπιας, ποτενσιοστατικής ανοδίωσης Ti σε διάλυμα δύο οξέων (HF και H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), οδήγησε στη παρασκευή στρωμάτων οξειδίου (Por-TiO<sub>2</sub>) με οργανωμένη πορώδη δομή, διαμέτρου πόρων 100 nm, μικρής διασποράς. Η ηλεκτροχημική απόθεση CdSe επ' αυτών οδήγησε στην παρασκευή λεπτού, επιταξιακού στρώματος, προσανατολισμένης εξαγωνικής δομής, για μικρά φορτία απόθεσης (0.1 C), και στρώματα ανάμικτης κυβικής–εξαγωνικής δομής, για μεγαλύτερα φορτία (2 C). Ο φωτοηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe, εντός PEC, σε επαφή με ηλεκτρολύτη SPS είχε σαν αποτέλεσμα την προσαύξηση της απόλυτης τιμής του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος V<sub>OC</sub> κατά 100 mV σε σχέση με τα ηλεκτροαποθέματα CdSe επί μεταλλικού Ti, αναδεικνύοντας τον ιδιαίτερο ρόλο του πορώδους TiO<sub>2</sub> στην βελτίωση της φωτοαπορροφητικότητας του CdSe. Η χρήση παλμικού δυναμικού ηλεκτραπόθεσης, επίσης, φάνηκε ότι αυξάνει το μετρούμενο ρεύμα βραχυκύκλωσης, πιθανώς λόγω της καλύτερης πλήρωσης των πόρων [3].

Η εφαρμογή της μεθόδου φθίνοντος φωτοδυναμικού (OCVD) στα ηλεκτρόδια Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe, έδειξε ότι αυτά έχουν ελαφρώς μεγαλύτερους χρόνους ζωής φωτοεπαγόμενων φορέων τ, σε σχέση με τα ηλεκτροαποθέματα CdSe επί Ti, δικαιολογώντας μερικώς τη βελτίωση της φωτοαπορρόφησης. Η αύξηση του χρόνου ζωής των φωτοεπαγόμενων φορέων στα δείγματα πορώδους δομής, ερμηνεύθηκε ως συνεπακόλουθο της αύξησης της διεπιφάνειας μεταξύ TiO<sub>2</sub> και CdSe και του επαγόμενου αποτελεσματικότερου διαχωρισμού ηλεκτρονίων και οπών. Σε συμφωνία με τη θεώρηση αυτή, βρέθηκε ότι η διαφοροποίηση των χρόνων ζωής ήταν εντονότερη στην περίπτωση των στρωμάτων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe παλμικής απόθεσης CdSe, όπου η διεπιφάνεια TiO<sub>2</sub> και CdSe αυξάνεται, λόγω καλύτερης πλήρωσης των πόρων.

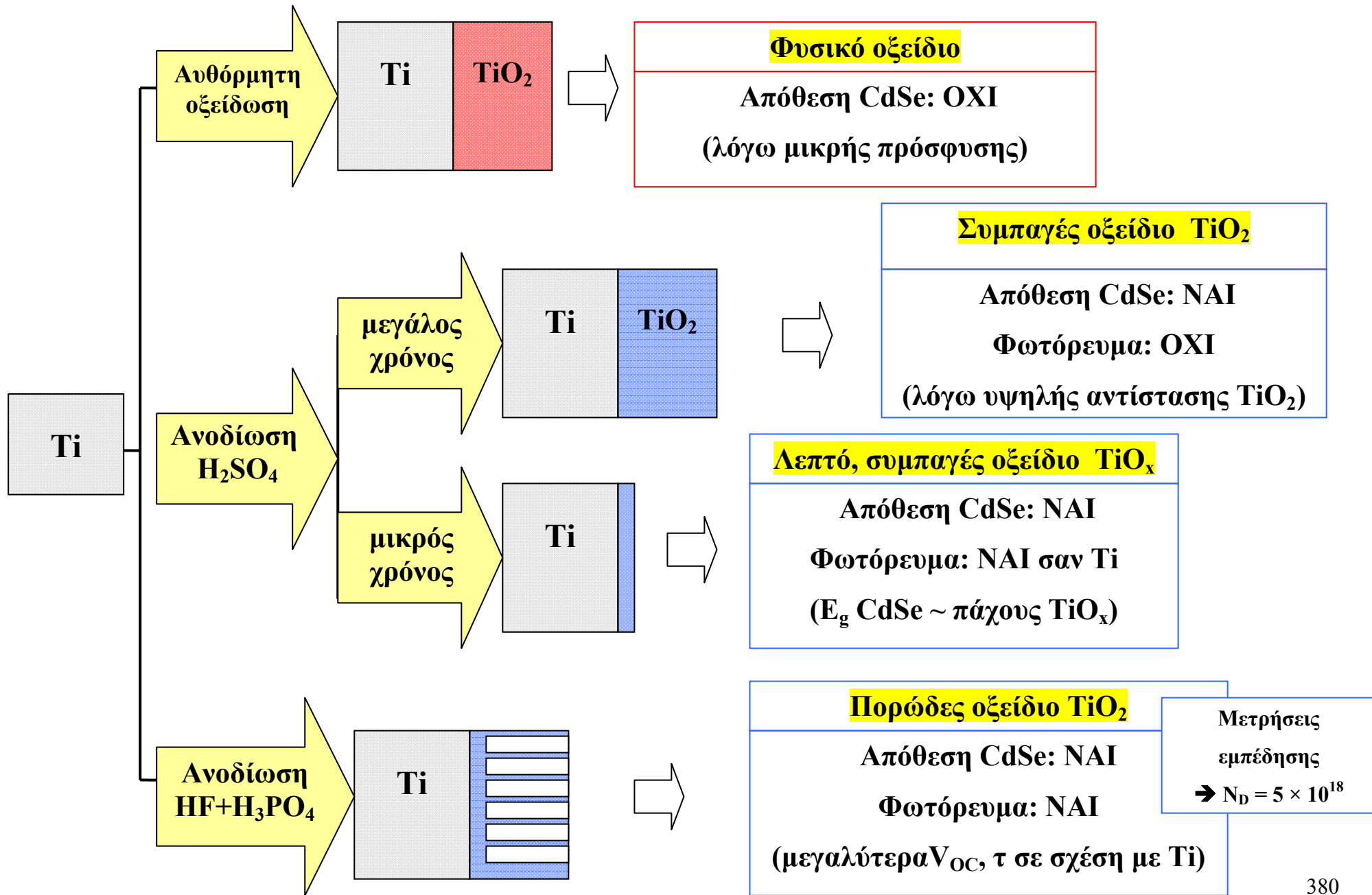
Πρέπει να σημειωθεί πως με την τεχνική OCVD, ο χρόνος ζωής τ μετράται σε διάφορες εντάσεις φωτισμού, υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, κι έτσι προκύπτει ένα διάγραμμα του τ ως συνάρτηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος V<sub>OC</sub>, το οποίο έχει φθίνουσα μορφή. Χωρίς θερμική κατεργασία των δειγμάτων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe, το διάγραμμα αυτό ήταν γραμμικό, ενώ με την εφαρμογή θερμικής ανόπτησης φθίνουν εκθετικό. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η θερμική κατεργασία επιφέρει την αναμενόμενη αύξηση στον χρόνο ζωής τ (λόγω περιορισμού των δομικών αταξιών), μόνο για δυναμικά V<sub>OC</sub> κάτω των 0.2 V, δηλαδή μικρές εντάσεις φωτισμού. Το φαινόμενο ερμηνεύθηκε ως αποτέλεσμα της επανασύνδεσης φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και οπών σε επιφανειακές στάθμες – παγίδες, κοντά στο όριο της ζώνης αγωγιμότητας (βλ. Κεφ. II-7.5 Σχήμα II-119). Για υψηλά V<sub>OC</sub>, άρα και πιο ισχυρό

φωτισμό, οι στάθμες αυτές είναι πλήρεις και δεν επιδρούν στον ρυθμό επανασύνδεσης και τον χρόνο ζωής  $\tau$ .

Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η εξέταση των φωτοηλεκτροδίων Por-TiO<sub>2</sub>/CdSe//SPS με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS). Η μελέτη των καταγραφόμενων διαγραμμάτων  $1/C^2$  vs.  $V$  έδειξε ότι αυτά αποκλίνουν σημαντικά από την ιδανική, γραμμική συμπεριφορά Mott-Schottky, σε τρία βασικά σημεία: α) Παρουσιάζουν ελαφριά καμπύλωση, χαρακτηριστική της ελάττωσης της συγκέντρωσης δότη  $N_D$  προς το εσωτερικό του στρώματος CdSe. Ωστόσο, η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων, επέφερε γραμμικοποίηση του διαγράμματος, λόγω της βελτίωσης της δομής στον κύριο όγκο του CdSe. Το γεγονός αυτό, όμως, παράλληλα αποκάλυψε την επίδραση των επιφανειακών σταθμών στο διάγραμμα, με τη μορφή απότομης αλλαγής κλίσης. Η τελευταία οφείλεται στην απότομη αύξηση του  $N_D$  στην επιφάνεια λόγω της ύπαρξης επιφανειακών σταθμών κοντά στο όριο της ζώνης αγωγιμότητας. β) Τείνουν να σχηματίζουν μέγιστο στην περιοχή δυναμικών μεταξύ -0.4 V και -0.6 V vs. Pt. Η κορυφή είναι πιο εμφανής, όσο πιο διαβρωτικό είναι το περιβάλλον του ηλεκτροδίου (φωτισμός, χαμηλότερη ικανότητα δέσμευσης οπών από το διάλυμα) και αποδόθηκε στον σχηματισμό επιφανειακού διηλεκτρικού στρώματος Se, που παράγεται από την ανοδική (φωτο)διάβρωση του CdSe. γ) Η κλίση των διαγραμμάτων εξαρτάται από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου εναλλασσόμενου δυναμικού, λόγω του φαινομένου της διηλεκτρικής χαλάρωσης (βλ. Κεφ. II-7.8.4 & I-5.9). Με εφαρμογή κατάλληλης μεθόδου υπολογίσθηκε μια μέση τιμή συγκέντρωσης δότη της τάξης του  $N_D = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Τα βασικά σημεία του Μέρους Β της διατριβής συνοψίζονται στο ακόλουθο Σχήμα.

## Β ΜΕΡΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ (CdSe/TiO<sub>2</sub>)



**ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ**

**ΕΥΡΕΤΗΡΙΑ**



## Ευρετήριο συμβόλων

- $\alpha$  : Ενεργότητα  
 $\alpha$  : Γωνία πρόσπτωσης δέσμης ακτινών X  
 $\alpha(\lambda)$  : Συντελεστής απορρόφησης  
 $\alpha(\lambda)$  : Ευαισθησία διόδου  
 $\alpha_A$  : Συντελεστής *Tafel* ανοδικής δράσης  
 $\alpha_C$  : Συντελεστής *Tafel* καθοδικής δράσης  
 $\alpha_n^+$  : Συντελεστής *Tafel* ανοδικού ρεύματος ηλεκτρονίων  
 $\alpha_n^-$  : Συντελεστής *Tafel* καθοδικού ρεύματος ηλεκτρονίων  
 $\alpha_p^+$  : Συντελεστής *Tafel* ανοδικού ρεύματος οπών  
 $\alpha_p^-$  : Συντελεστής *Tafel* καθοδικού ρεύματος οπών  
 $\beta$  : Ενεργός τάξη επανασύνδεσης  
 $C_D$  : Συνολική διαφορική χωρητικότητα της φάσης του διαλύματος  
 $C_H$  : Διαφορική χωρητικότητα της στοιβάδας *Helmholtz*  
 $C_{Ox}$  : Συγκέντρωση οξειδωμένης μορφής Ox στον κύριο όγκο του διαλύματος  
 $C_{Red}$  : Συγκέντρωση ανηγμένης μορφής Red στον κύριο όγκο του διαλύματος  
 $C_G$  : Διαφορική χωρητικότητα της στοιβάδας διάχυσης του διαλύματος  
 $C_{SC}$  : Διαφορική χωρητικότητα της στοιβάδας φορτίου χώρου  
 $C_{SS}$  : Διαφορική χωρητικότητα επιφανειακών σταθμών  
 $\Delta G$  : Μεταβολή ελεύθερης ενθαλπίας κατά τη διεξαγωγή αντίδρασης  
 $\Delta V_P$  : Απόσταση δυναμικών ανοδικής και καθοδικής κορυφής βολταμμογραφήματος  
 $\Delta \Phi_{SC}$  : Διαφορά δυναμικού κατά μήκος της στοιβάδας φορτίου χώρου  
 $\Delta \Phi_{dip}$  : Διαφορά δυναμικού κατά μήκος του επιφανειακού δίπολου  
 $\Delta \Phi_H$  : Διαφορά δυναμικού κατά μήκος της στοιβάδας *Helmholtz*  
 $d_G$  : Εύρος της στοιβάδας διάχυσης του ηλεκτρολύτη  
 $d_H$  : Εύρος της στοιβάδας *Helmholtz*  
 $d_{SC}$  : Εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου  
 $E_A$  : Ενέργεια στάθμης δέκτη  
 $E_{CB}$  : Πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας (στην παρούσα εργασία είναι το  $E_{CB}^S$ )  
 $E_{CB}^S$  : Πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας στην επιφάνεια του ημιαγωγού  
 $E_D$  : Ενέργεια στάθμης δότη  
 $E_e$  : Ένταση δέσμης φωτός  
 $E_F$  : Ενέργεια *Fermi*  
 $E_{fb}$  : Ενέργεια που αντιστοιχεί στο δυναμικό επίπεδης ζώνης  
 $E_g$  : Ενεργειακό διάκενο  
 $E_{Fn}$  : Οιονεί στάθμη *Fermi* ελευθέρων ηλεκτρονίων  
 $E_{F(n)}$  : Ενέργεια καθοδικής διάλυσης ημιαγωγού  
 $E_{Fp}$  : Οιονεί στάθμη *Fermi* οπών  
 $E_{F(p)}$  : Ενέργεια ανοδικής διάλυσης ημιαγωγού

- $E_{MC}$  : Όριο ευκινησίας (*Mobility band edge*) της ζώνης αγωγιμότητας  
 $E_{MV}$  : Όριο ευκινησίας (*Mobility band edge*) της ζώνης σθένους  
 $E_p$  : Ενέργεια φωνονίου που εκλύεται ή απορροφάται κατά την απορρόφηση φωτονίου  
 $E_{Ox}$  : Ενέργεια μεγίστου της κατανομής *Boltzmann* της οξειδωμένης μορφής Ox  
 $E_{R/O}$  : Ενέργεια Fermi του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Red / Ox  
 $E_{Red}$  : Ενέργεια μεγίστου της κατανομής *Boltzmann* της ανηγμένης μορφής Red  
 $E_{SS}$  : Ενέργεια επιφανειακής στάθμης  
 $E_{VB}$  : Οροφή της ζώνης σθένους (στην παρούσα εργασία είναι το  $E_{VB}^S$ )  
 $E_{VB}^S$  : Οροφή της ζώνης σθένους στην επιφάνεια του ημιαγωγού  
 $\epsilon$  : Διηλεκτρική σταθερά του υλικού  
 $\epsilon_0$  : Διηλεκτρική σταθερά του κενού  
 $F$  : Σταθερά *Faraday*  
 $FF$  : Συντελεστής πλήρωσης (*Fill factor*)  
 $f(E)$  : Πιθανότητα *Fermi – Dirac*  
 $G$  : Ρυθμός παραγωγής εξιτονίων  
 $g(E)$  : Πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων  
 $h$  : Σταθερά του *Planck*  
 $\eta$  : Υπέρταση (διαφορά μεταξύ επιβαλλόμενου δυναμικού και δυναμικού ισορροπίας)  
 $\eta(\lambda)$  : Κβαντική απόδοση  
 $\eta$  : Συντελεστής ιδανικότητας διόδου  
 $\eta_{SC}$  : Υπέρταση στοιβάδας φορτίου χώρου  
 $\eta_H$  : Υπέρταση στοιβάδας *Helmholtz*  
 $I$  : Ολικό ρεύμα, που διαρρέει ανορθωτική διεπαφή  
 $IPCE$  : Απόδοση μετατροπής (*Incident Photon to Current Efficiency*)  
 $I_{AP}$  ή  $i_p^A$  : Ρεύμα ανοδικής κορυφής βολταμμογραφήματος  
 $I_{CP}$  ή  $i_p^C$  : Ρεύμα καθοδικής κορυφής βολταμμογραφήματος  
 $I_{dr}$  : Φωτόρευμα που παράγεται εντός της ζώνης απογύμνωσης  
 $I_F$  : Ρεύμα ορθής πόλωσης  
 $I_{dark}$  : Ρεύμα σκότους  
 $I_S$  ή  $I_0$  : Ρεύμα διαρροής (κορεσμού) ανορθωτικής διεπαφής (ρεύμα ανάστροφης πόλωσης)  
 $I_L$  : Φωτόρευμα  
 $I_{MPP}$  : Ρεύμα στο σημείο μεγίστης ισχύος  
 $I_{SC}$  : Ρεύμα βραχυκύκλωσης ανορθωτικής διεπαφής  
 $i_n^+$  : Ανοδική πυκνότητα ρεύματος ελευθέρων ηλεκτρονίων  
 $i_n^-$  : Καθοδική πυκνότητα ρεύματος ελευθέρων ηλεκτρονίων  
 $i_p^+$  : Ανοδική πυκνότητα ρεύματος οπών  
 $i_p^-$  : Καθοδική πυκνότητα ρεύματος οπών  
 $k$  : Σταθερά *Boltzmann*  
 $\kappa(\lambda)$  : Συντελεστής αναλογίας της σχέσης μεταξύ φωτορεύματος και έντασης φωτός

$\lambda$  : Μήκος κύματος  
 $\lambda$  : Ενέργεια αναδιοργάνωσης  
 $L_n$  : Μήκος διάχυσης ελευθέρων ηλεκτρονίων  
 $L_p$  : Μήκος διάχυσης οπών  
 $MB$  : Μοριακό βάρος  
 $\bar{\mu}$  : Ηλεκτροχημικό δυναμικό  
 $\mu$  : Χημικό δυναμικό  
 $\mu_n$  : Ευκινησία ηλεκτρονίου  
 $\mu_p$  : Ευκινησία οπής  
 $\mu^\circ$  : Πρότυπο χημικό δυναμικό  
 $m$  : Μάζα  
 $N$  : Αριθμός ατόμων κρυστάλλου  
 $N_A$  : Συγκέντρωση ατόμων δέκτη  
 $N_D$  : Συγκέντρωση ατόμων δότη  
 $N_{A^-}$  : Συγκέντρωση ιόντων δέκτη  
 $N_{D^+}$  : Συγκέντρωση ιόντων δότη  
 $N_{SS}$  : Πυκνότητα επιφανειακών ενεργειακών καταστάσεων / σταθμών  
 $n$  : Συγκέντρωση ελευθέρων ηλεκτρονίων  
 $n_i$  : Συγκέντρωση φορέων σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας  
 $\nu$  : Συχνότητα  
 $P_{max}$  : Μέγιστη ισχύς  
 $p$  : Συγκέντρωση οπών  
 $q_e$  : Φορτίο ηλεκτρονίου  
 $Q$  : Φορτίο  
 $Q_{SS}$  : Φορτίο επιφανειακών σταθμών  
 $R$  : Συντελεστής ανάκλασης  
 $R_{sh}$  : Παράλληλη αντίσταση  
 $R_s$  : Σειριακή αντίσταση  
 $S$  : Απόδοση σταθεροποίησης φωτοηλεκτροδίου (Frese)  
 $S$  : Φωτιζόμενη επιφάνεια φωτοηλεκτροδίου  
 $\sigma_{ad}$  : Πυκνότητα ροφημένου φορτίου (ανά μονάδα επιφάνειας)  
 $\tau$  : Χρόνος ζωής φορέων  
 $\tau$  : Χρόνος χαλάρωσης (ή σταθερά χρόνου RC)  
 $\tau_{on}$  : Χρόνος απόθεσης παλμικού δυναμικού  
 $\tau_{off}$  : Χρόνος μη απόθεσης παλμικού δυναμικού  
 $U$  : Ρυθμός επανασύνδεσης  
 $v$  : Ταχύτητα σάρωσης δυναμικού  
 $V^0$  : Κανονικό δυναμικό αναγωγής  
 $V_{AP}$  : Δυναμικό κορυφής οξειδωσης βολταμογραφήματος  
 $V_{CP}$  : Δυναμικό κορυφής αναγωγής βολταμογραφήματος

- $V_{\text{corr}}$  : Δυναμικό ισορροπίας δράσης διάβρωσης  
 $V^{\text{eq}}$  : Δυναμικό ισορροπίας κατά *Nernst*  
 $V_f$  : Τελικό δυναμικό κύκλου σάρωσης βολταμμετρίας  
 $V_{\text{FB}}$  : Δυναμικό επίπεδης ζώνης  
 $V_i$  : Αρχικό δυναμικό κύκλου σάρωσης βολταμμετρίας  
 $V_{\text{MPP}}$  : Δυναμικό σημείου μέγιστης ισχύος  
 $V_{\text{OC}}$  : Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος  
 $V_{\text{ON}}$  : Δυναμικό έναρξης φωτορεύματος  
 $V_{\text{PZC}}$  : Δυναμικό μηδενικού φορτίου (για μεταλλικά ηλεκτρόδια)  
 $V_{\text{R/O}}$  : Δυναμικό ισορροπίας δράσης οξειδοαναγωγής (δυναμικό Redox)  
 $\Phi_0$  : Δυναμικό στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / διαλύματος  
 $\Phi_{\text{OHP}}$  : Δυναμικό στο εξωτερικό επίπεδο *Helmholtz*  
 $\phi$  : Δυναμικό ηλεκτρονίου  
 $\Phi_{\text{solid}}$  : Δυναμικό στον κύριο όγκο του ηλεκτροδίου  
 $\Phi_{\text{sol}}$  : Δυναμικό στον κύριο όγκο του διαλύματος  
 $W(E)$  : Συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας της κατανομής *Boze-Einstein*  
 $z$  : Συντελεστής/αριθμός ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων  
 $Z_{\text{Im}}$  : Φανταστικό μέρος της εμπέδησης  
 $Z_{\text{Re}}$  : Πραγματικό μέρος της εμπέδησης  
 $\omega$  : Κυκλική συχνότητα (ή γωνιακή ταχύτητα)

## **Ευρετήριο συντμήσεων**

- AAS: Atomic Absorption Spectroscopy  
AcCN: Acetonitrile (Ακετονιτρίλιο / CH<sub>3</sub>CN)  
AOT: Aerosol OT (sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate)  
BP: Band Level Pinning  
CE: Counter Electrode (βοηθητικό ηλεκτρόδιο)  
DSSC: Dye Sensitized Solar Cell (φωτοευαισθητοποιημένο φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο)  
DTAB:  
EDAX: Energy-Dispersive Analysis of X-Rays  
EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy (φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης)  
FFC: Ferro-Ferri-Cyanide solution (διάλυμα σιδηρο-σιδηρι-κυανιούχων ιόντων)  
Fc: Ferrocene (φερροκένιο Fe<sup>II</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)  
Fc<sup>+</sup>: Ferricenium (φερρικένιο [Fe<sup>III</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>)  
FP: Fermi Level Pinning  
FT-IR: Fourier-Transform Infra Red Spectroscopy  
FTO: Fluorine – doped Tin Oxide (αγώγιμη ύαλος / εκφυλισμένο n-SnO<sub>2</sub> με F)  
HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital (μη διεγερμένη κατάσταση φωτοευαισθητοποιητή)  
IHP: Inner Helmholtz Plane (εσωτερικό επίπεδο Helmholtz)  
IPCE : Incident Photon to Current Efficiency (απόδοση μετατροπής)  
LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (διεγερμένη κατάσταση φωτοευαισθητοποιητή)  
NHE: Normal Hydrogen Electrode (πρότυπο/κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου)  
OCVD: Open Circuit Voltage Decay (μέθοδος φθίνοντος φωτοδυναμικού)  
OHP: Outer Helmholtz Plane (εξωτερικό επίπεδο Helmholtz)  
Ox: Οξειδωμένη μορφή οξειδοαναγωγικού ζεύγους Redox  
QD: Quantum Dot (κβαντική τελεία)  
RDE: Rotating Disc Electrode (ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου)  
Red: Ανηγμένη μορφή οξειδοαναγωγικού ζεύγους  
Ref: Reference electrode (ηλεκτρόδιο αναφοράς)  
SCE: Standard Calomel Electrode (ηλεκτρόδιο καλομέλινα)  
SEM: Scanning Electron Microscopy (ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης)  
SHE: Standard Hydrogen Electrode (ουσιαστικά ταυτίζεται με το NHE)  
SPS: Sulfide – Polysulfide Solution (διάλυμα πολυθειοανιόντων)  
SS: Surface State (Επιφανειακή στάθμη)  
SSE: Saturated Sulfate Electrode (ηλεκτρόδιο κορεσμένων θεικών, δηλ. υδραργύρου/υφυδραργύρου: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sat.))

- (MSE: Mercury Sulfate Electrode (πιο ορθή σύντμηση για το SSE))  
STA: Silicotungstic acid (πυριτιοβολφραμικό οξύ  $H_8[Si(W_2O_7)_6]$ )  
ITO: Indium – Tin Oxide (αγώγιμη ύαλος = στερεό διάλυμα με 10%  $SnO_2$  σε  $In_2O_3$ )  
TOP: Tri-n-octylphosphine  
TOPO: Tri-n-octylphosphine oxide  
XRD: X-Ray Diffraction (περιθλασιμετρία ακτίνων X)  
WE: Working Electrode (ηλεκτρόδιο εργασίας)

### **Ορολογία φωτοηλεκτροχημείας**

#### **ΑΓΚΥΡΩΣΗ ΣΤΑΘΜΗΣ FERMI (FERMI LEVEL PINNING (FP))**

Κατάσταση στην οποία ένα ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο αποκτά μεταλλική συμπεριφορά, δηλαδή φορτίζεται επιφανειακά και όχι στο βάθος της στοιβάδας φορτίου χώρου, επειδή η στάθμη *Fermi* καθλώνεται σε ενεργειακή περιοχή με υψηλή πυκνότητα καταστάσεων (πχ. μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας ή σθένους, ή σε υψηλής συγκέντρωσης επιφανειακές στάθμες). Στην κατάσταση αυτή, η επιβολή πόλωσης επιφέρει μετατόπιση της στάθμης *Fermi* του ημιαγωγού μαζί με τα όρια των ζωνών, δηλαδή διατηρώντας την ίδια κάμψη ζωνών (βλ. Κεφ. I-2.5).

#### **ΑΓΚΥΡΩΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΟΡΙΩΝ ΖΩΝΩΝ (BAND LEVEL PINNING (BP))**

Η συνήθης κατάσταση στην οποία η επιβολή πόλωσης σε ένα ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο επιφέρει μεταβολή της κάμψης ζωνών, διατηρώντας σταθερά τα όρια ζωνών. Η φόρτιση που προκαλείται δεν είναι επιφανειακή, όπως στα μέταλλα, αλλά πραγματοποιείται επεκτείνοντας ή ελαττώνοντας το βάθος της στοιβάδας φορτίου χώρου, καθώς η μετατόπιση της στάθμης *Fermi* γίνεται εντός του ενεργειακού διακένου, όπου δεν υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις (βλ. Κεφ. I-2.5).

#### **ΑΝΑΓΕΝΝΗΤΙΚΟ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙΟ**

Το σύστημα ενός PEC με κατάλληλο οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη, ώστε για κάθε οξείδωση της ανηγμένης μορφής του (Red), επί του φωτοηλεκτροδίου εργασίας, να πραγματοποιείται αναγωγή της οξειδωμένης του μορφής (Ox) προς Red, επί του βοηθητικού ηλεκτροδίου και αντιστρόφως. Με αυτόν τον τρόπο ο ηλεκτρολύτης «αναγεννάται», δηλαδή κατά τη λειτουργία του PEC δεν αλλάζει η συγκέντρωση των Ox και Red.

### ΑΠΟΔΟΣΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ (IPCE: *Incident Photon to Current Efficiency*)

Ο λόγος της μεγίστης ισχύος του PEC προς την ένταση της προσπίπτουσας πολυχρωματικής δέσμης φωτός (σε  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ).

### ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ( $\eta(\lambda)$ )

Το ποσοστό των απορροφώμενων (μη ανακλώμενων) φωτονίων, μονοχρωματικής προσπίπτουσας δέσμης φωτός (μήκος κύματος  $\lambda$ , ένταση  $E_e(\lambda)$ ), που μετατρέπονται σε ρεύμα  $I(\lambda)$  εντός PEC. Από τη διαίρεση του ρυθμού εισαγωγής ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα με το ρυθμό πρόσπτωσης των απορροφώμενων φωτονίων, προκύπτει ότι η κβαντική απόδοση δίνεται από τη σχέση:

$$\eta(\lambda) = \frac{(I(\lambda)/q_e)}{[E_e(\lambda)/(hc/\lambda)]}$$

### ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ – ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΙΑΚΕΝΟ, ΔΥΝΑΜΙΚΟ & ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών στην ηλεκτροχημεία ημιαγωγών είναι μια απλουστευμένη γραφική απεικόνιση της ενεργειακής θέσης του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας ( $E_{CB}$ ) και της οροφής της ζώνης σθένους ( $E_{VB}$ ), και μάλιστα των τιμών αυτών στην επιφάνεια του ημιαγωγού ( $E_{CB}^S$  και  $E_{VB}^S$ ), συναρτήσει της χωρικής απόστασης από την διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Η ενεργειακή απόσταση μεταξύ των δύο ορίων  $E_{CB}$  και  $E_{VB}$  είναι το ενεργειακό διάκενο  $E_g$ , ενώ στο ίδιο διάγραμμα συνήθως απεικονίζονται με διακεκομμένες γραμμές οι στάθμες Fermi του ημιαγωγού ( $E_{Fn}$  και  $E_{Fp}$ ) και του διαλύματος ( $E_{R/O}$ ). Ο άξονας της ενέργειας ενδέχεται να έχει ως στάθμη αναφοράς την ενέργεια του ηλεκτρονίου στο κενό (προσέγγιση φυσικής) ή την ενέργεια που αντιστοιχεί στο κανονικό δυναμικό ισορροπίας του προτύπου ηλεκτροδίου αναφοράς του υδρογόνου NHE ή SHE (ηλεκτροχημική προσέγγιση). Η ενεργειακή στάθμη του NHE ή SHE βρίσκεται 4.5 eV θετικότερα από αυτή του κενού. Ο άξονας της ενέργειας μπορεί ισοδύναμα να απεικονισθεί ως άξονας δυναμικού, μέσω της σχέσης  $E = -|q_e| \cdot V$ .

### ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Ως διαφορική χωρητικότητα χαρακτηρίζεται η ανηγμένη ανά μονάδα επιφάνειας χωρητικότητα ( $d\sigma/dV$ , με  $\sigma$ : επιφανειακό φορτίο). Τα μεγέθη  $C_{SC}$ ,  $C_d$ ,  $C_{SS}$ ,  $C_H$  και  $C_G$  αντιστοιχούν στις διαφορικές χωρητικότητες της στοιβάδας φορτίου χώρου, ενός επιφανειακού διηλεκτρικού στρώματος, των επιφανειακών σταθμών, της στοιβάδας

*Helmholtz* και της στοιβάδας *Gouy – Chapman* του διαλύματος. Ως  $C_D$  ή  $C_S$  συμβολίζεται η συνολική χωρητικότητα της φάσης του διαλύματος, όπως προκύπτει από τη σειριακή σύνδεση των  $C_H$  και  $C_G$  ( $1/C_D = 1/C_H + 1/C_G$ ).

#### ΔΙΑΧΥΤΗ ΣΤΟΙΒΑΔΑ GOUY-CHAPMAN

Είναι η περιοχή που εκτείνεται από το εξωτερικό επίπεδο *Helmholtz* προς το εσωτερικό της φάσης του διαλύματος, μέχρι του νοητού επιπέδου, όπου το αντίθετο φορτίο του ηλεκτροδίου αντισταθμίζεται από το συνολικό έγκλειστο φορτίο της περιοχής αυτής. Λόγω της βαθμίδας συγκέντρωσης των ιόντων/φορτίων μεταξύ των επιφανειακών συγκεντρώσεων στο εξωτερικό επίπεδο *Helmholtz* και των συγκεντρώσεων στο εσωτερικό του διαλύματος, η περιοχή αυτή ονομάζεται διάχυτη στοιβάδα *Gouy-Charman*.

#### ΔΙΕΠΑΦΗ (*Junction*)

Η μεσοφάση γύρω από μια διεπιφάνεια, η οποία επηρεάζεται από τον σχηματισμό αυτής πχ. η διεπαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη περιλαμβάνει τη στοιβάδα φορτίου χώρου του ημιαγωγού, τη διεπιφάνεια ημιαγωγού διαλύματος και τις στοιβάδες *Helmholtz* και *Gouy – Charman* του ηλεκτρολύτη.

#### ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

Η επιφάνεια στην οποία έρχονται σε επαφή δύο φάσεις πχ. το ηλεκτρόδιο και ο ηλεκτρολύτης.

#### ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΝΟΙΧΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ ( $V_{oc}$ )

Το φωτοδυναμικό που αντιστοιχεί σε μηδενικό ρεύμα (ανοιχτό κύκλωμα).

#### ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ( $V_{corr}$ )

Το δυναμικό ισορροπίας μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης (φωτο)διάβρωσης. Κατά αντιστοιχία με το κανονικό δυναμικό ισορροπίας υπάρχει το κανονικό δυναμικό διάβρωσης  $V_{corr}^0$ . Καθότι υπάρχουν περισσότερες πιθανές αντιδράσεις διάβρωσης για ένα σύστημα ημιαγωγού / ηλεκτρολύτη και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος δεν ταυτίζεται με το δυναμικό διάβρωσης, δεν υπάρχει αντιστοιχία του μεγέθους αυτού με το δυναμικό διάβρωσης των μετάλλων (όπως προκύπτει από διαγράμματα *Tafel*).



### ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΕΝΑΡΞΗΣ ΦΩΤΟΡΕΥΜΑΤΟΣ ( $V_{ON}$ )

Το σημείο τομής των καμπυλών πόλωσης σκότους και φωτός σε ένα διάγραμμα  $I - V$  μιας ανορθωτικής διεπαφής με δυνατότητα απορρόφησης φωτός. Το δυναμικό αυτό βρίσκεται ελαφρώς θετικότερα από το δυναμικό επίπεδης ζώνης, για ημιαγωγό τύπου n.

### ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΕΠΙΠΕΔΗΣ ΖΩΝΗΣ ( $V_{FB}$ )

Το εξωτερικά επιβαλλόμενο δυναμικό σε μια ανορθωτική διεπαφή, για το οποίο μηδενίζεται η κάμψη ζωνών του ημιαγωγού ή ισοδύναμα μηδενίζεται το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου.

### ΔΥΝΑΜΙΚΟ REDOX Ή ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ( $V_{R/O}$ )

Το δυναμικό ισορροπίας κατά Nernst της οξειδοαναγωγικής δράσης μεταφοράς φορτίου, μεταξύ της ανηγμένης μορφής Red και της οξειδωμένης μορφής Ox του οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη. Το  $V_{R/O}$  μετατρέπεται σε διαστάσεις ενέργειας με βάση τη σχέση  $E_{R/O} = -q_e \cdot V_{R/O}$ , όπου το  $E_{R/O}$  αντιστοιχεί στη «στάθμη Fermi» του διαλύματος. Για διάλυμα με περισσότερα οξειδοαναγωγικά ζεύγη το  $V_{R/O}$  αντιστοιχεί στο μικτό δυναμικό ισορροπίας όλων των πιθανών δράσεων οξειδοαναγωγής και προσεγγιστικά ισούται με το μέσο όρο όλων των επί μέρους δυναμικών ισορροπίας (βλ. Κεφ. II-1.1).

### ΕΙΔΙΚΑ (& ΜΗ) ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΟ ΙΟΝ

Το ειδικά προσροφημένο ιόν έχει χάσει, εν μέρει, τη στοιβάδα διαλύτωσής του, ώστε να βρίσκεται σε άμεση επαφή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το μη ειδικά προσροφημένο ιόν διαχωρίζεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου μόνο με τη στοιβάδα διαλύτωσής του. Τα ειδικά προσροφημένα ιόντα βρίσκονται εντός της στοιβάδας *Helmholtz* και δίνουν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου «εσωτερικής σφαίρας» (*inner sphere reactions*), ενώ τα μη ειδικά προσροφημένα βρίσκονται εντός της στοιβάδας διάχυσης και δίνουν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου εξωτερικής σφαίρας (*outer sphere reactions*). Οι αντιδράσεις «εσωτερικής σφαίρας», σε αντίθεση με τις «εξωτερικής σφαίρας», εξαρτώνται ισχυρά από τη φύση του ηλεκτροδίου (πχ. αντίδραση αναγωγής του υδρογόνου).

## ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΣΤΑΘΜΕΣ

Ενεργειακές στάθμες που οφείλονται στις ατέλειες δομής της επιφάνειας ενός υλικού. Στην περίπτωση των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων, οι στάθμες αυτές αποκτούν καθοριστική σημασία για τη συμπεριφορά της ανορθωτικής διεπαφής, όταν βρίσκονται εντός του ενεργειακού διακένου και έχουν τη δυνατότητα «παγίδευσης» ελεύθερων ηλεκτρονίων ή/και οπών.

## ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΚΑΙ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ HELMHOLTZ

Είναι τα παράλληλα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου επίπεδα, που διέρχονται από τα κέντρα βάρους των πλησιέστερων σε αυτή ειδικά προσροφημένων (εσωτερικό επίπεδο *Helmholtz*) ή μη ειδικά προσροφημένων (εξωτερικό επίπεδο *Helmholtz*) ιόντων.

## ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ & ΕΡΓΟ ΕΞΟΔΟΥ

Η ηλεκτρονιακή συγγένεια  $\chi$  ενός ημιαγωγού είναι η ενεργειακή απόσταση μεταξύ του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και της στάθμης αναφοράς του κενού, όταν ο ημιαγωγός βρίσκεται σε περιβάλλον κενού. Επειδή, το μέγεθος αυτό είναι χαρακτηριστικό για κάθε ημιαγωγό και δεν αλλάζει, όταν κάμπτονται οι ζώνες, τότε κάμπτεται αντίστοιχα και η στάθμη αναφοράς του κενού [151]. Έργο εξόδου  $\Phi_{SC}$  του ημιαγωγού είναι η ενεργειακή απόσταση μεταξύ της στάθμης Fermi του εσωτερικού του ημιαγωγού (στάθμη Fermi των φορέων πλειοψηφίας) και της στάθμης αναφοράς του κενού. Στην περίπτωση των μετάλλων ηλεκτρονιακή συγγένεια και έργο εξόδου ταυτίζονται.

## ΚΑΜΨΗ ΖΩΝΩΝ

Το φαινόμενο της καμπύλωσης των ορίων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, όπως παρουσιάζονται σε ένα διάγραμμα ενεργειακών ζωνών, κατά τον σχηματισμό διεπαφής ημιαγωγού / διαλύματος, ημιαγωγού / μετάλλου ή ημιαγωγού / ημιαγωγού. Το μέγεθος της κάμψης ζωνών εξαρτάται από το δυναμικό που εφαρμόζεται στα άκρα της διεπαφής, ενώ το εύρος στο οποίο εκτείνεται αυτή ταυτίζεται με το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου.

## ΟΙΟΝΕΙ-ΣΤΑΘΜΕΣ FERMΙ $E_{Fn}$ ΚΑΙ $E_{Fp}$ (QUASI FERMΙ LEVELS)

Όταν ένας ημιαγωγός βρεθεί εκτός θερμικής ισορροπίας, δηλαδή διαταραχθεί η ισχύς της σχέσης  $n \cdot p = n_i^2$ , τότε οι στάθμες Fermi ηλεκτρονίων και οπών διαχωρίζονται και παίρνουν τις εξαρτώμενες από τη συγκέντρωσή τους τιμές  $E_{Fn}$  και  $E_{Fp}$  (βλ. Κεφ. I-3.6).

## ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ / ΖΕΥΓΟΣ

Ένας οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης περιέχει ένα ή περισσότερα οξειδοαναγωγικά ζεύγη, δηλαδή ζεύγη χημικών συστατικών Red (ανηγμένη μορφή) και Ox (οξειδωμένη μορφή), τα οποία μετατρέπονται το ένα στο άλλο με αντιστρεπτή ηλεκτροχημική αντίδραση μεταφοράς φορτίου (οξείδωσης Red προς Ox ή αναγωγής Ox προς Red). Σημειώνεται ότι ακόμη και στην περίπτωση καθαρού διαλύτη ή διαλύματος άλατος, τα οποία δεν χαρακτηρίζονται οξειδοαναγωγικά, μπορεί να υπάρχουν ένα ή περισσότερα οξειδοαναγωγικά ζεύγη, που αντιστοιχούν πχ. σε αντιδράσεις οξείδωσης του μορίου του διαλύτη (βλ. Κεφ. II-1.1).

## ΡΕΥΜΑ ΒΡΑΧΥΚΥΚΛΩΣΗΣ

Το φωτόρευμα που αντιστοιχεί σε μηδενικό δυναμικό του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Στην περίπτωση όπου βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι από το ίδιο υλικό (πχ. Pt), το δυναμικό μηδενίζεται ταυτόχρονα και για τα δύο ηλεκτρόδια (αρχή των αξόνων). Εάν χρησιμοποιηθεί πραγματικό ηλεκτρόδιο αναφοράς, τότε το ρεύμα βραχυκύκλωσης αντιστοιχεί στο σημείο, όπου η καμπύλη πόλωσης σκότους τέμνει τον άξονα του δυναμικού (δυναμικό  $V_{OC}(\text{σκότους}) \equiv V_{R/O}$ ).

## ΣΤΑΘΜΗ FERMI $E_F$ – ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ

Για τα μέταλλα είναι η ανώτατη, κατειλημμένη με ηλεκτρόνια, ενεργειακή στάθμη σε θερμοκρασία 0 °K. Για ενδογενή ημιαγωγό βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού διακένου, για τύπου n ημιαγωγό μεταξύ της στάθμης δότη και του ορίου της ζώνης αγωγιμότητας και για τύπου p ημιαγωγό, μεταξύ της στάθμης δέκτη και του ορίου της ζώνης σθένους. Εάν γίνει αναγωγή της ενέργειας  $E_F$  ανά 1 mol ηλεκτρονίων, τότε αυτή μετατρέπεται στο ηλεκτροχημικό δυναμικό  $\bar{\mu}$  του ηλεκτρονίου μέσα στον ημιαγωγό.

## ΣΤΟΙΒΑΔΑ HELMHOLTZ

Είναι η περιοχή του διαλύματος, μεταξύ της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και του εξωτερικού επιπέδου *Helmholtz*, δηλαδή του, παράλληλου στη διεπιφάνεια, επιπέδου, που διέρχεται από το κέντρο βάρους του πλησιέστερου προς αυτή διαλυτωμένου ιόντος (βλ. Κεφ. I-2.2).

## ΣΤΟΙΒΑΔΑ ΦΟΡΤΙΟΥ ΧΩΡΟΥ

Η περιοχή συγκέντρωσης φορτίου που εκτείνεται από την διεπιφάνεια μιας ανορθωτικής διεπαφής προς το εσωτερικό του ημιαγωγού. Όπως περιγράφεται στο Κεφ. I-2.7, μπορεί

να έχει τη μορφή στοιβάδας απογύμνωσης, στοιβάδας συσώρευσης ή αναστροφής, ανάλογα με το δυναμικό που εφαρμόζεται στη διεπαφή.

#### ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ – FILL FACTOR (FF)

Ο λόγος  $P_{\max} / (V_{oc} \cdot I_{sc})$ , δηλαδή της μέγιστης ισχύος του PEC, προς το γινόμενο δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος και ρεύματος βραχυκύκλωσης. Μεγιστοποίηση του συντελεστή πλήρωσης ισοδυναμεί με ελαχιστοποίηση της σειριακής αντίστασης και μεγιστοποίηση της παράλληλης αντίστασης του PEC, δηλαδή ελαχιστοποίηση των απωλειών σε ωμικές πτώσεις τάσεις και παράλληλες, ανεπιθύμητες δράσεις.

#### «ΤΥΦΛΟ» ΔΙΑΛΥΜΑ

Το διάλυμα αναφοράς που προκύπτει όταν από έναν οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη αφαιρεθεί το οξειδοαναγωγικό ζεύγος ή ακριβέστερα οι πρόδρομες ενώσεις των οποίων η διάλυση σχηματίζει οξειδοαναγωγικά ζεύγη.

#### ΦΑΣΜΑ ΔΡΑΣΗΣ

Το εξαγόμενο από μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτορεύματος διάγραμμα του τετραγώνου της κβαντικής απόδοσης  $\eta^2$ , συναρτήσει της ενέργειας του φωτονίου  $h\nu$ . Για ημιαγωγό άμεσου διακένου το φάσμα δράσης προκύπτει γραμμικό κοντά στο όριο απορρόφησης, με αποτέμνουσα την τιμή του ενεργειακού διακένου  $E_g$ .

#### ΦΩΤΟΔΙΑΒΡΩΣΗ

Το φαινόμενο της φωτοκαταλύομενης ανοδικής ή καθοδικής διάλυσης του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου.

#### ΦΩΤΟΔΥΝΑΜΙΚΟ

Το επαγόμενο από το φως δυναμικό για δεδομένο, σταθερό ρεύμα. Είναι η απόσταση μεταξύ των καμπυλών πόλωσης σκότους και φωτισμού, παράλληλα στον άξονα του δυναμικού, για κάθε τιμή ρεύματος.

#### ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ

Αναγεννητικό φωτοηλεκτροχημικό κελίο, του οποίου το φωτοηλεκτρόδιο εργασίας αποτελεί το σύνθετο σύστημα: ημιαγωγός ευρέος διακένου / φωτοευαίσθητοποιητής. Στη συνήθη περίπτωση ως ημιαγωγός χρησιμοποιείται πορώδης τιτανία ( $TiO_2$ ) και ως φωτοευαίσθητοποιητής οργανικά σύμπλοκα του ρουθηνίου (Ru) ή κβαντικές τελείες

(QDs) ημιαγωγών μικρού διακένου (πχ. CdSe). Η πρώτη εκ των δύο περιπτώσεων χαρακτηρίζεται ως DSSC (Dye Sensitized Solar Cell). Το πρώτο αποδοτικό DSSC κατασκευάστηκε από τον Grätzel το 1991 [10].

#### ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ (PEC)

Ηλεκτροχημικό κελίο δύο ή τριών ηλεκτροδίων που περιλαμβάνει ένα τουλάχιστον ημιστοιχείο, με δυνατότητα απορρόφησης και μετατροπής της ενέργειας του φωτός σε ηλεκτρική. Ως φωτοαπορροφητικό ημιστοιχείο στη συνηθέστερη περίπτωση χρησιμοποιείται μια κατάλληλη διεπαφή ημιαγωγού / ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτροχημικό κελίο είναι ειδικής κατασκευής, ώστε να επιτρέπει τον καλύτερο δυνατό φωτισμό της διεπαφής και ονομάζεται φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα.

#### ΦΩΤΟΡΕΥΜΑ

Το επαγόμενο από το φώς ρεύμα για δεδομένο, σταθερό δυναμικό. Είναι η απόσταση μεταξύ των καμπυλών πόλωσης σκότους και φωτισμού, παράλληλα στον άξονα του ρεύματος, για κάθε τιμή δυναμικού.

#### ΨΕΥΔΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Μεταλλικό ηλεκτρόδιο μικρής επιφάνειας, το οποίο χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η φύση του χρησιμοποιούμενου μετάλλου θα πρέπει να είναι αδρανής ηλεκτροχημικά και να επιτρέπει την ταχύρυθμη διεξαγωγή αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου, ώστε να μπορεί προσεγγιστικά να θεωρηθεί ιδανικά μη πολώσιμο ηλεκτρόδιο. Κατάλληλο μέταλλο για αυτή τη χρήση είναι ο λευκόχρυσος (Pt), κυρίως με μορφή μικρού σύρματος.

## BIBΛIOΓΡΑΦΙΑ

1. D. Karoussos, M. Bouroushian, T. Kosanovic, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1855.
2. M. Bouroushian, T. Kosanovic, H. Y. Hu, D. Papadimitriou, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 1540.
3. D. Karoussos, T. Kosanovic, M. Bouroushian, *J. Solid State Electrochem.* 14, n<sup>o</sup>2 (2010) 241.
4. W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, *Bell Syst. Tech.* 34 (1955) 129.
5. R. Memming, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 77.
6. A.B. Ellis, S.W. Kaiser, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1635.
7. S. Licht, D. Peramunage, *Nature* 345 (1990) 330.
8. Gayatri Seshadri, Jonathan K. M. Chun & A. B. Bocarsly, *Nature*, 352 (1991) 508.
9. S. Licht, R. Tenne, G. Dagan, J. Manassen, G. Hodes, D. Cahen, R. Triboulet, J. Rioux, C. Lewi-Clement, *Appl. Phys. Lett.* 46 (1985) 608.
10. O' Regan, M. Graetzel, *Nature* 353 (1991) 737.
11. T. Gruszecki, B. Holmstroem, *Sol Energy Mater Sol Cells* 31 (1993) 227.
12. EI. Patsauskas, IV. Yanitskii, AI. Saudargaite, Proc. 10<sup>th</sup> Lithouanian conference on electrochemistry, Vilnius, p. 143 (English translation, U.S. Department of Commerce).
13. HV. Gobrecht, HD. Liess, A. Tausend (1963), *Ber Bunsenges Phys Chem* 67:930.
14. G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, *Nature* 261 (1976) 403.
15. M. Skyllas-Kazakos, B. Miller, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 869.
16. Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, *Thin Solid Films*, 204 (1991) 139.
17. S. Licht, O. Khaselev, T. Soga, M. Umeno, *Electrochem. Solid St.*, 1/1 (1998) 20.
18. Ph. Allongue, R. Tenne, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 261.
19. V.P. Makhnii, E.V. Makhnii, I.M. Fodchuk, *Inorg. Mater.* 36 N5 (1997) 518.
20. Qing Shen, Dai Arae, Taro Toyoda, *J. Photochem. Photobiol.* 164 (2004) 75.
21. Qing Shen, Tadakazu Sato, Mituru Hashimoto, Changchuan Chen, Taro Toyoda, *Thin Solid Films* 499 (2006) 299.
22. R.W.M. Kwok, W.M. Lau, *J. Electron. Mater.* 22 (1993) 1141.
23. R.A.Marcus, *J.Chem. Phys.* 24 (1956) 4966.
24. R.A.Marcus, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 955.
25. N.S.Hush, *J.Chem. Phys.* 28 (1958) 962.
26. N.S.Hush, *Electrochim. Acta*, 13 (1968) 1005.
27. V.G.Levich, *Adv. Electrochem. Engr.* 4 (1966) 249.
28. R.R.Dogonadze, N.S.Hush "Reactions of Molecules at Electrodes", Ed. Willey-Interscience, New York, 1971, Chap.3.
29. A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications" 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
30. K.W. Frese Jr. , *J. Electrochem. Soc.* 130 No.1 (1983) 28.

31. N. Sato, "Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes", Elsevier Science, Amsterdam, 1998.
32. N.F.Mott, E.A.Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2 ed., Clarendon Press, Oxford, 1979.
33. S. Soedergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S.E. Lindquist, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5552.
34. R.H. Bube, "Photoelectronic properties of semiconductors", Cambridge University Press, 1992.
35. M. Hussein, G. Lleti, G. Sagnes, G. Bastide, M. Rouzeyre, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 261.
36. L. Tarricone, *Mater. Chem. Phys.* 9 Issues 1-3 (1983) 341.
37. L.J. Brillson, *Surf. Sci.* 69 (1977) 62.
38. N.D. Lange, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 4555; *ibid* 3 (1971) 1215.
39. V. Russier, M.L. Rosinberg, *J. Physics*, C21, L333, 1988.
40. *Modern Electrochemistry 2A*, John O'M. Bockris, Amulya K.N. Reddy, Maria Gamboa-Aldeco, 2<sup>nd</sup> Ed., Kluwer Academic Publishers 2002, p. 887–899.
41. W. Schmickler, *Structure of Electrified Interfaces*, edited by J. Lipkowsky, P.N. Ross, VHC Publishers Inc. New York, 1993, p.201.
42. B.E. Convey, *Prog. Surf. Sci.* 16 (1984) 1.
43. V.A. Myamlin, Y.V. Pleskov, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, New York, 1967.
44. N. Sato, *Electrode Chemistry*, Japan Technical Information Service, Tokyo, 1993, p. 253, p. 261.
45. K. Chandrakaran, R.C. Kainthla, J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 327.
46. H.Gerischer, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1677.
47. M.K.Seery, R. George, P. Floris, S.C. Pillai, *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry* 189(2-3) (2007) 258.
48. Peter Stallinga, *Electrical characterization of organic electronic materials and devices*, Wiley, 2009.
49. D.A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*, 3<sup>rd</sup> ed. McGraw-Hill Inc. New York, 2003, p.333.
50. M. Gleria, R. Memming, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 65 (1975) 163.
51. R. Memming, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, edited by B. E. Convey et al, Plenum Press, New York, 1983, p. 529.
52. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2<sup>nd</sup> ed. J. Wiley & Sons, New York, 1981, Chapter 14.
53. Sten-Eric Lindquist, A. Hagfeldt, S. Södergren, H. Lindström, *Charge Transport in Nanostructured Thin-film Electrodes in G. Hodes Electrochemistry of Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.

54. S.E. Lindquist, B. Finnström, L. Tegner, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 351.
55. H.U. Harten, *J. Phys. Chem. Solids* 14 (1960) 220.
56. K.W. Böer, *Survey of Semiconductor Physics, Vol. II*, J. Wiley, New York, 2002.
57. H.Gerischer, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 1422.
58. A.K. Vijh, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 173C.
59. T. Toyoda, J. Kobayashi, Q. Shen, *Thin Solid Films* (2007), doi: 10.1016 / j.tsf.2007.04.143.
60. A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, *Chem. Phys. Chem.* 4 (2003) 859.
61. F. Fabregat-Santiago, J. Garcia-Canadas, E. Palomares, J.N. Clifford, S.A. Haque, J.R. Durrant, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6903.
62. R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3183.
63. P.A. Sant, P. V. Kamat, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 198.
64. M.E. Rincon, O. Gomez-Daza, C. Corripio, A. Orihuela, *Thin Solid Films* 389 (2001) 91.
65. J.H. Fang, X.M. Lu, X.F. Zhang, D.G. Fu, Z.H. Lu, *Supramol. Sci.* 5 (1998) 709.
66. D. Liu, P.V. Kamat, *J. Mater. Sci. Lett.* 10 (1991) 1446.
67. A. Fukui, R. Komiya, R. Yamanaka, A. Islam, L. Han, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 90 (2006) 649.
68. C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8706.
69. G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 90 (2006) 2011.
70. W.M. Shen, M. Tomkiewics, D. Cahen, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 107.
71. W.B. Johnson, W.L. Worrell, "Applications of Impedance Spectroscopy" in "Impedance Spectroscopy / Emphasizing Solid Materials and Systems", edited by J.R. Macdonald, J. Wiley & Sons, New York, 1987.
72. A.J. McEvoy, M. Etman, R. Memming, *J. Electroanal. Interface. Electrochem.* 190 (1985) 225.
73. C. Sinn, D. Meissner, R. Memming, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 168.
74. Y. Liang, C.S. Enache, R. van de Krol, *Int. J. Photoenergy* vol. 2008 (2008), article ID 739864.
75. W.P. Gomes, F. Cardon, *Prog. Surf. Sci.* 12 (1982) 155.
76. F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, P. Bogdanoff, A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.* 150 (6) (2003) E293.
77. E.C. Dutoit, R.L. Van Meirhaeghe, F. Cardon, W.P. Gomes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75 (1975) 1206.
78. W.H. Laflere, R.L. Van Meirhaeghe, F. Cardon, W.P. Gomes, *Surf. Sci.* 59 (1976) 401.
79. M.J. Madou, F. Cardon, W.P. Gomes, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1623.
80. J.L. Sculfort, A.M. Baticle, J. Gautron, *C.R. Acad. Sc. Paris C-287* (1978) 317.
81. F. El Halouani, H. Traore, G. Allais, A. Deschanvres, *Surf. Sci.* 79 (1979) 498.



82. A.M. Van Wazemael, W.H. Laflere, F. Cardon, W.P. Gomes, *J. Electroanal. Chem.* 87 (1978) 105.
83. K. Ohashi, K. Uosaki, J.O'M. Bockris, *Energy Res.* 1 (1977) 29.
84. J.O'M Bockris, K. Uosaki, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1348.
85. F. Vanden Kerchove, J. Vandermolen, W.P. Gomes, F. Cardon, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 230.
86. P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 052105.
87. D. Vanmaekelbergh, Lu Shou Yun, W. P. Gomez, F. Cardon, *J. Electroanal. Chem.* 221 (1987) 187.
88. A. Fujishima, A. Sakamoto, K. Honda, *Seisan Kankyu* 21 (1969) 450.
89. M. Tomkiewicz, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1505.
90. M. L'Her, *Redox Properties, Electrochemistry of Oxygen*. In Bard AJ, Stratmann M (eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2006, p 117.
91. K.W. Frese, Jr., *J. Appl. Phys.* 53/3 (1982) 1571.
92. S. Licht, J. Manassen, *J. Electrochem. Soc.* 133, No.2 (1986) 277.
93. P. Allongue, H. Cachet, M. Froment, R. Tenne, *J. Electroanal. Chem.* 269 (1989) 295.
94. N. Ardoin, J. Winnick, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1719.
95. M. Bouroushian, *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*, Springer-Verlag, Berlin, 2010.
96. K.L. Chopra, S.R. Das, *Thin film solar cells*, Plenum press, New York, 1983.
97. R.G. Wagner and G.C. Breitweiser, *Solid State Electron.* 12 (1969) 229.
98. D. Samanta, B. Samanta, A.K. Chaudhuri, S. Ghorai, U. Pal, *Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996) 548.
99. R.H. Bube, L.A. Barton, *J. Chem. Phys.* 21 (1958) 128.
100. R.H. Bube, *J. Phys. Chem. Solids* 1 (1957) 23.
101. N. Qamhieh, M.L. Benkhedir, M. Brinza, J. Willekens, G.J. Adriaenssens, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 3827.
102. V.N. Babentsov, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 9 (2006) 94.
103. F.A. Frame, F.E. Osterloh, *J. Phys. Chem.* 114 (2010) 10628.
104. O. Madelung, *Data in Science and Technology, Semiconductors other than Group IV Elements and III-V Compounds*, Springer-Verlag, 1992.
105. M. A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides*, Dordrecht: Kluwer, 2000.
106. V. N. Hoai, R. Amal, D. Beydouna, *J. Photochem. Photobiol.* 179 (2006) 57.
107. P. Nielsen, *Phys. Rev. Lett.* 136 (1972) 3739.
108. H. Gerischer, W. Mindt, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 1329.
109. C. Bhattacharya, J. Datta, *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005) 170.
110. Γ. Κοκκινίδης, *Αρχές και μέθοδοι μελέτης ηλεκτροδιακών δράσεων*, εκδ. Γιαχούδη (1992).

111. T.F. Rozan, S.M. Theberge, G. Luther, *Anal. Chim. Acta* 415 (2000) 175.
112. P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors – Physics and Materials Properties*, 1<sup>st</sup> ed., Springer Verlag Berlin, 1996, p.258-266.
113. B. Gupta, B. Maiti, A.B. Maity, S. Chaudhuri, A.K.Pal, *Thin Solid Films* 260 (1995) 75.
114. R. Hill, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 (1974) 521.
115. F. Cardon, R.H. Bube, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 3344.
116. M. Nauer, K. Ernst, W. Kautek, M. Neumann-Spallart, *Thin Solid Films* 489 (2005) 86.
117. R. K. Swank, *Phys. Rev.* 153 (1967) 844.
118. K. Singh, R. K. Pathak, *Electrochim. Acta* Vol.39, No.18 (1994) 2693.
119. J.Kawiak, P.J. Kulesza, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* 226 (1987) 305.
120. J. Niva, K. Doblhofer, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 439.
121. A. Wieckowski, M. Szklarczyk, *J. Electroanal. Chem.* 142 (1982) 157.
122. S. Pons, M. Datta, J.F. McAleer, A.S. Hinman, *J. Electroanal. Chem.* 160 (1984) 369.
123. K. Kunimatsu, Y. Shigematsu, K. Uosaki, H. Kita, *J. Electroanal. Chem.* 262 (1989) 195.
124. J. Kawiak, T. Jedral, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* 145 (1983) 163.
125. L. Mueller, S. Dietzsch, *J. Electroanal. Chem.* 121 (1981) 255.
126. J.O'M. Bockris, B. Yang, *J. Electroanal. Chem.* 252 (1988) 209.
127. H. Baltruschat, F. Lu, D. Song, S.K. Lewis, D.C. Zapien, D.G. Frank, G.N. Salaita, A.T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.* 234 (1987) 229.
128. K. Winkler *J. Electroanal. Chem.* 388 (1995) 151.
129. S. Ašperger, *Trans. Faraday Soc.* 48 (1952) 617.
130. M. Stieble, K. Juettner, *J. Electroanal. Chem.* 290 (1990) 163.
131. M.Eisenberg, C.Tobias, C.Wilke, *J. Electrochem. Soc.* 101 (1954) 306.
132. D.J. Blackwood, S.Pons, *J. Electroanal. Chem.* 244 (1988) 301.
133. C.Beriet, D.Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 361 (1993) 93.
134. K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, *Coordin. Chem. Rev.* 177 (1998) 347.
135. J. Zhao, X. Wang, R. Chen, L. Li, *Solid State Commun.* 134 (2005) 705.
136. O.K. Varghese, D.W. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 156.
137. O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, G.K. Mor, C.A. Grimes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 1158.
138. Q. Cai, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 230.
139. G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1291.
140. B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, 3<sup>rd</sup> ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 2001.

141. T. Toyoda, I. Tsuboya, Q. Shen, *Mat. Sci. Eng. C* 25 (2005) 853.
142. Thomas J Meyer, Lecture "Our Energy Future: Science, Technology and Policy Challenges for the 21st Century – A US Perspective", 21/10/2009, "The Photoelectrochemistry Portal".
143. D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnology* 19 (2008) 145605.
144. J. C. Manificier, J. Gasiot, J. P. Fillard, *J. Phys. E* 9 (1976) 1002.
145. R. Vogel, P. Meredith, I. Kartini, M. Harvey, J. D. Riches, A. Bishop, N. Hackenberg, M. Trau, H. R. Dunlop, *Chem. Phys. Chem.* 4 (2003) 595.
146. T. Sugiura, T. Yoshida and H. Minoura, *Electrochem. Solid St.* 1 (4) (1998) 175.
147. D. Niinobe, Y. Makari, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17892.
148. J. Bisquert, A. Zaban, M. Greenshtein, I. Mora-Sero, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 13550.
149. B.L. Wheeler, N. Hackerman, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1601.
150. A.S. Bondarenko, G.A. Ragoisha, *J. Solid State Electrochem.* Vol 9, No 12 (2005) 845.
151. R. N. Pandey, K. S. Chandra Babu, O. N. Srivastava, *Prog. Surf. Sci.* 52 (3) (1996) 125.
152. M. Bouroushian, J. Charoud-Got, Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, *Thin Solid Films* 381 (2001) 39.