

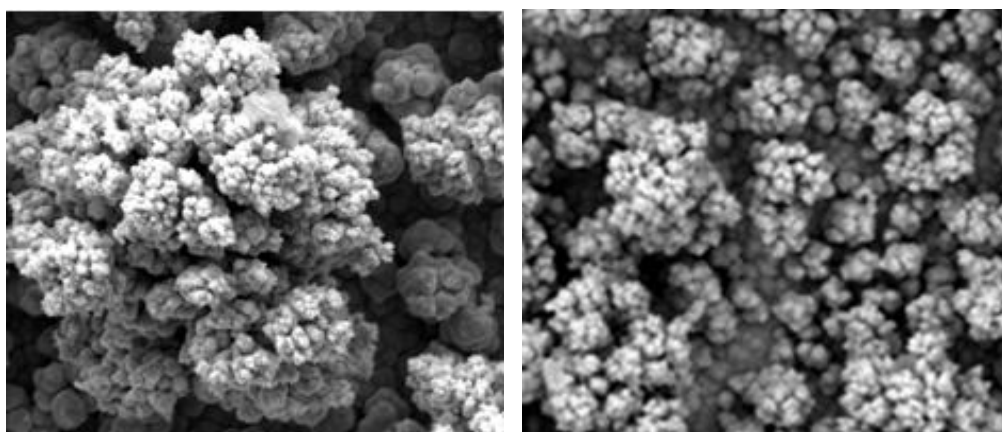


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Ανάπτυξη λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων

Διπλωματική εργασία

Μιτζήθρα Χριστίνα



Επιβλέποντες:

Ζ. Λοΐζος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. Κόλλια, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ 2010



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

Ανάπτυξη λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων

Διπλωματική εργασία

Μιτζήθρα Χριστίνα

Επιβλέποντες:

Z. Λοΐζος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Κ. Κόλλια, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Z. Λοΐζος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Κ. Κόλλια, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π
Μ.Σ. Μπουρουσιάν Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβρης 2010

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και είχε ως σκοπό την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό λεπτών υμενίων CdSe με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων και τον προσδιορισμό των συνθηκών που επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη φωτοβολταϊκή απόδοση.

Αναλυτικότερα η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων CdSe πραγματοποιήθηκε ηλεκτρολυτικά πάνω σε υποστρώματα τιτανίου. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιείχε CdSO_4 και SeO_2 συγκέντρωσης 0,2M και 2mM αντίστοιχα θερμοκρασία περίπου 85°C και $\text{pH}=2,2$. Αρχικά παρασκευάστηκαν υμένα υπό συνθήκες συνεχούς τάσης (-0,9V, -1V, και -1,1V) και στη συνέχεια με την εφαρμογή παλμικών ρευμάτων. Κατά την χρήση του παλμικού ρεύματος παρασκευάστηκαν αποθέματα σε d.c.% = 70% και 50% για συχνότητες 10, 1, και 0,1 Hz σε $V_{\text{on}}=-0,9$, -1 και -1,1 V και $V_{\text{off}}=0$ V.

Τέλος έγινε χαρακτηρισμός των αποθεμάτων με χρήση περίθλασης ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και μέτρηση της φωτοβολταϊκής απόδοσής τους.

Το θεωρητικό μέρος της εργασίας αποσκοπεί στην κατανόηση των βασικών αρχών της φυσικής των ημιαγωγών με ιδιαίτερη έμφαση στις φωτοηλεκτρικές τους ιδιότητες. Επίσης παρουσιάζονται οι νόμοι της ηλεκτραπόθεσης, ενώ γίνεται αναφορά στα χαρακτηριστικά του παλμικού ρεύματος και στα φαινόμενα που εμφανίζονται κατά την εφαρμογή του.

Στο πειραματικό μέρος αρχικά αναλύονται οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των αποθεμάτων. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, σχολιάζονται και εξάγονται συμπεράσματα περί της χρήσης παλμικών ρευμάτων στην ηλεκτραπόθεση ημιαγώγιμων υμενίων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

1.1 Γενικά Για Τους ημιαγωγούς.....	2
1.2 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα.....	2
1.3 Η Θεωρία Των Ενεργειακών Ζωνών.....	3
1.4 Ενεργειακές Ζώνες Στους Ημιαγωγούς	3
1.5 Στάθμη Fermi και αριθμός φορέων.....	6
1.6 Ενδογενείς Ημιαγωγοί.....	7
1.7 Ημιαγωγοί Προσμίξεων.....	8
1.8 Ειδική Αγωγιμότητα Σε Ημιαγωγούς Προσμίξεων	11
1.9 Συσχέτιση Ηλεκτρονίων-Οπών Στους Ημιαγωγούς Προσμίξεων	12
1.10 Διάχυση.....	13
1.11 Άμεσο Και Έμμεσο Ενεργειακό Διάκενο	13
1.12 Δίοδος p-n (P-N JUNCTION) Σε Ισορροπία.....	14
1.13 Ομοενώσεις Σε Μη Ισορροπία	16
1.14 Επαφή Μετάλλου-Ημιαγωγού Σε Ισορροπία	18
1.15 Ροή Ηλεκτρικού Ρεύματος Σε Δίοδο Schottky.....	20

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

2.1 Γενικά.....	24
2.2 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο.....	25
2.3 Απορρόφηση Ακτινοβολίας Στα Φωτοβολταϊκά Στοιχεία.....	26
2.4 Δημιουργία Φωτορεύματος.....	28
2.5 Ηλεκτρικά Χαρακτηριστικά Φότο βολταϊκών Στοιχείων.....	30
2.6 Αξιολόγηση Ημιαγωγών Για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές.....	32
2.7 Φωτοηλεκτροχημικά Στοιχεία	33
2.8 Σύγκριση Φωτοηλεκτροχημικών και Φωτοβολταϊκών Στοιχείων.....	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

3.1 Γενικά.....	37
3.2 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Στοιχείου.....	38
3.3 Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση Στοιχείων.....	39
3.3.1 Μελέτη Κατά Brenner.....	39
3.3.2 Μελέτη Κατά Kroger.....	40
3.4 Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Ημιαγωγών.....	43
3.5 Το Κάδμιο Cd, το Σελήνιο Se Και Το Σεληνιούχο Κάδμιο CdSe.....	44
3.6 Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Του Σεληνιούχου Καδμίου CdSe.....	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: ΠΑΛΜΙΚΟ ΡΕΥΜΑ

4.1 Γενικά.....	50
4.2 Χαρακτηριστικά Παλμικού Ρεύματος.....	54
4.3 Επίδραση Του Παλμικού Ρεύματος Στα Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας.....	55
4.4 Επίδραση Του Παλμικού Ρεύματος Στα Χωρητικά Φαινόμενα Της Διπλοστοιβάδας.....	57
4.5 Επίδραση Των Παραμέτρων Του Παλμικού Ρεύματος Στην Ηλεκτρολυτική Απόθεση.....	59

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Γενικά.....	62
5.2 Οργανολογία Και Πειραματική Διάταξη.....	62
5.2.1 Ηλεκτροχημική Κυψελίδα.....	63
5.2.2 Ηλεκτρόδια	64
5.2.3 Ποτενσιοστάτης.....	65
5.2.4 Παλμογεννήτρια.....	66
5.3 Προετοιμασία Δοκιμίων.....	67
5.4 Προετοιμασία Λουτρού.....	68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο:ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

6.1 Γενικά.....	71
6.2 Περιθλασίμετρο Ακτινών X (XRD).....	71
6.2.1 Σκέδαση Bragg.....	71
6.2.2 Περιθλασίμετρο.....	72
6.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	75
6.3.1 Αλληλεπιδράσεις Δέσμης - Δείγματος.....	75
6.3.2 Οργανολογία.....	76
6.3.2.1 Περιγραφή Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.....	76
6.3.2.1 Μαγνητικοί Φακοί.....	77
6.3.2.3 Διαδρομή Δέσμης Στη Στήλη του Μικροσκοπίου.....	78
6.4 Μέτρηση Φωτοβολταϊκής Απόδοσης.....	79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΟΥΣ

7.1 Γενικά.....	82
7.2 Παρασκευή Δειγμάτων Με Χρήση Συνεχούς Ρεύματος.....	83
7.3 Παρασκευή Δειγμάτων Με Χρήση Παλμικού Ρεύματος.....	95
7.4 Γενικά Συμπεράσματα.....	160

Βιβλιογραφία.....	162
--------------------------	------------

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

1.1 Γενικά Για Τους Ημιαγωγούς

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

1.2 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

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

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

Για την επιστήμη των υλικών, βασικό κριτήριο κατάταξης των σωμάτων είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα και η κατηγοριοποίηση (χωρίς αυστηρώς προκαθορισμένα όρια), έχει ως εξής[1,5]:

- Μονωτές ή κακοί αγωγοί: είναι υλικά όπως τα πολυμερή και τα κεραμικά και χαρακτηρίζονται από τιμή ειδικής αγωγιμότητας της τάξης του 10^{-10} με $10^{-20} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
- Ημιαγωγοί: χαρακτηρίζονται τα υλικά όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge) με ενδιάμεση τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 10^{-7} και $10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
- Αγωγοί: σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν κυρίως τα μέταλλα και τα κράματα με τιμή ειδικής αγωγιμότητας 10^5 και $10^8 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ και με κυριότερους καθαρά αγωγίμους εκπροσώπους το χαλκό και τον άργυρο.
- Υπεραγωγοί: η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών αυτών εκδηλώνεται με πρακτικά μηδενική αντίσταση κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, τιμή μαγνητικού πεδίου και πυκνότητα ρεύματος και έχει εξαιρετικά υψηλές τιμές που είναι $>10^{28} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$. Τα υλικά αυτά άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα με μηδενικές απώλειες ισχύος.

Συνοψίζοντας η ύπαρξη ενός συγκεκριμένου συνόλου ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε ένα υλικό, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθιστά το υλικό αυτό ημιαγωγό. Ημιαγωγός είναι το στερεό που εμφανίζει ομοιοπολικούς ή ιοντικούς χημικούς δεσμούς και το οποίο παρουσιάζει αγωγιμότητα ελεύθερων φορέων μικρότερη από αυτήν που αντιστοιχεί στα μέταλλα, αλλά μεγαλύτερη από αυτήν που χαρακτηρίζει έναν καλό μονωτή. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών τείνει, σε αντίθεση με τα μέταλλα, να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. [1]

1.3 Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών

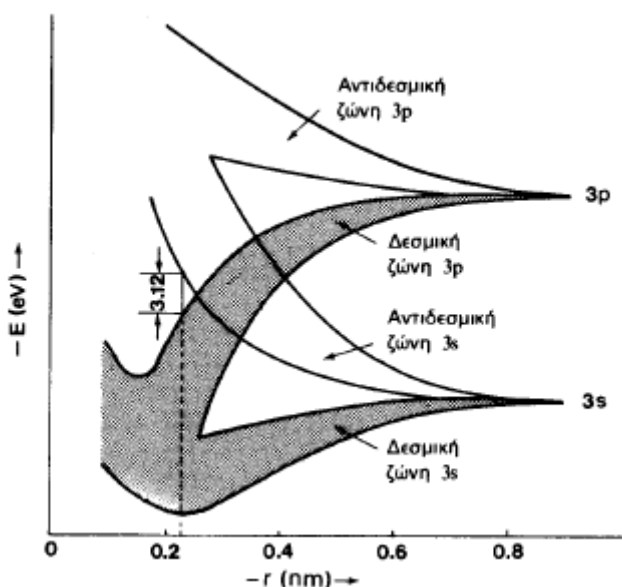
Η αλληλεπίδραση των πυρήνων και των ηλεκτρονίων (κυρίως ηλεκτρονίων σθένους) δύο ατόμων ή περισσοτέρων, προς σχηματισμό χημικής ενώσεως με στόχο την υποβάθμιση της ενέργειας του συστήματος, περιγράφεται από τη θεωρία των μοριακών τροχιακών. Σύμφωνα με την θεωρία αυτή, τα N ατομικά τροχιακά σχηματίζουν $N/2$ δεσμικά και $N/2$ αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, εάν ο N είναι άρτιος αριθμός ενώ αν είναι περιττός, εισάγεται ένα ακόμα μη δεσμικό μοριακό τροχιακό που εξασφαλίζει την ισότητα ανάμεσα στον συνολικό αριθμό τροχιακών πριν και μετά τον σχηματισμό δεσμού μεταξύ των ατόμων.

Στα κρυσταλλικά στερεά, λόγω ισχυρών δυνάμεων συνοχής η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα άτομα του πλέγματος είναι αυξημένη, με αποτέλεσμα εκτός από τους συνδυασμούς των ηλεκτρονίων σθένους ανάμεσα στα άτομα, να παρατηρείται και διεύρυνση των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες. Αυτό γίνεται γιατί κατά την αλληλεπίδραση των ατόμων, οι τροχιές των ηλεκτρονίων επικαλύπτονται και έτσι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια μετακινούνται μεταξύ τροχιών διαφορετικών ατόμων, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να ανήκουν εξίσου σε όλα τα άτομα της ομάδας του μετάλλου. Επειδή, όμως, πρέπει να τηρείται και η απαγορευτική αρχή του Pauli που υπαγορεύει την κάλυψη κάθε ενεργειακής κατάστασης από δύο μόνο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο spin, οι ενέργειες των τροχιακών λαμβάνουν παραπλήσιες, γειτονικές τιμές διαφορετικές για κάθε άτομο και ίσες με τον αριθμό των ατόμων του πλέγματος, με αποτέλεσμα να έχουμε ολόκληρες ενεργειακές ζώνες που μοιάζουν ως συνεχείς κατανομές (ζώνες Brillouin), αν και στην ουσία είναι ένα πλήθος συσσωρευμένων διακριτών ενεργειακών καταστάσεων.

Το εύρος της ζώνης, δηλαδή το περιθώριο ανάμεσα στις ακραίες τιμές ενέργειας που επιτρέπεται να έχουν τα ηλεκτρόνια εξαρτάται από τον βαθμό επικάλυψης της κατανομής φορτίου μεταξύ διαδοχικών ατόμων του πλέγματος και είναι επομένως αντιστρόφως ανάλογο της απόστασης μεταξύ τους και σταθερό για ορισμένη δομή.

1.4 Ενεργειακές Ζώνες Στους Ημιαγωγούς

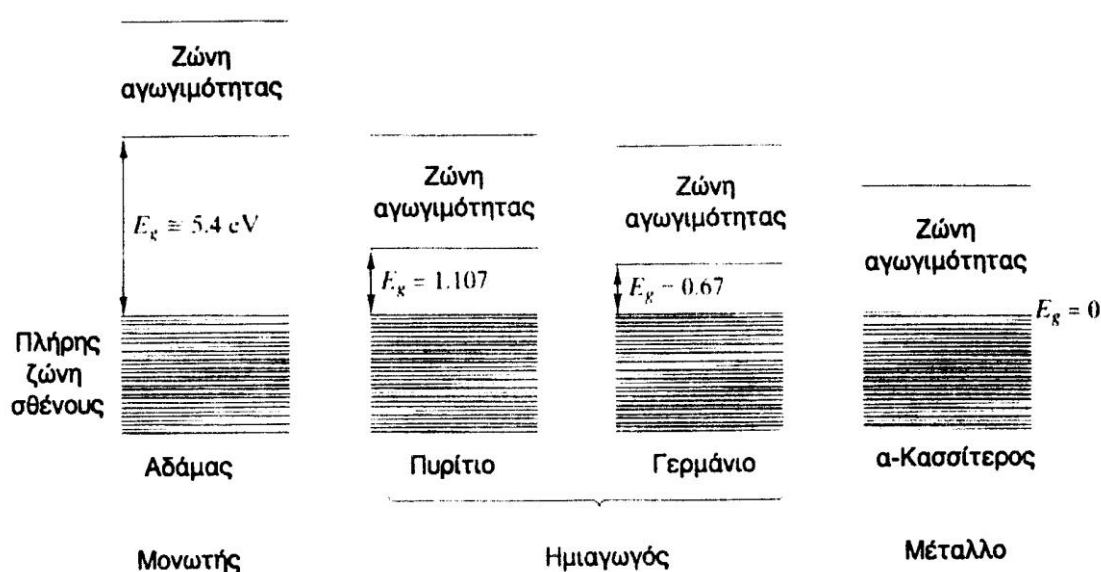
Η θεωρία λοιπόν των ενεργειακών ζωνών, εφαρμόζεται και στους ημιαγωγούς. Στο σχήμα 1.4.1 απεικονίζεται προσεγγιστικά η διεύρυνση σε ζώνες και η αναμόρφωση των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του πυριτίου, συναρτήσει της απόστασης των ατόμων του. Αρχικά από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους του πυριτίου, τα δύο ήταν κατανεμημένα στο τροχιακό $3s$ και τα άλλα δύο στα τροχιακά $3p$. Όταν όμως τα άτομα αρχίζουν να έρχονται σε κοντινές αποστάσεις ώστε να σχηματισθεί ο κρύσταλλος του υλικού, τα ατομικά τροχιακά μετατρέπονται σε δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, ενώ οι ενεργειακές στάθμες τους διευρύνονται σε ενεργειακές ζώνες. Όσο η απόσταση ανάμεσα στα άτομα μειώνεται (μικρότερη από $0,4\text{nm}$), οι ζώνες $3s$ και $3p$ επικαλύπτονται και έτσι έχουμε υβριδοποίηση των δύο αυτών δεσμικών ζωνών, που έχει ως αποτέλεσμα μία νέα υβριδική δεσμική και αντιδεσμική ζώνη που περιέχουν τέσσερα τροχιακά $3sp^3$ έκαστη για κάθε άτομο πυριτίου.



Σχήμα 1.4.1: Εφαρμογή της θεωρίας των ζωνών και διαμόρφωση των υβριδικών δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών στο κρυσταλλικό πυρίτιο.

Τα διάφορα άτομα του ημιαγωγού παρουσιάζουν μια κοινή δεσμική ζώνη, που ονομάζεται ζώνη σθένους (με ενέργεια της κορυφής της ζώνης σθένους ίση με E_v) και η οποία εμπεριέχει τα ηλεκτρόνια σθένους του κρυστάλλου. Αντίστοιχα δημιουργείται και μια άλλη κοινή-κενή ζώνη, που είναι ανώτερη της ζώνης σθένους, προέρχεται από τον συνδυασμό των αντιδεσμικών ζωνών και ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (με ενέργεια του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας ίση με E_c) γιατί αποκτώντας ηλεκτρόνια σε αυτήν την ζώνη, το στερεό παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η διαφορά ανάμεσα στην ανώτερη και στην κατώτερη ζώνη, ονομάζεται ενεργειακό διάκενο (E_g) και είναι της τάξης των μερικών eV. Το μέγεθος του διακένου συνιστά την απαγορευμένη ζώνη και συντελεί στον χαρακτηρισμό του υλικού ως ηλεκτρικά αγωγίμου. Η αγωγιμότητα καθορίζεται από την ευκολία μεταφοράς ηλεκτρονίων σε κενές ζώνες υπό την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού. Όταν όλα τα τροχιακά μιας ζώνης είναι κατειλημμένα, ήτοι η ζώνη σθένους είναι πλήρης, τότε η μεταπήδηση ηλεκτρονίων καθίσταται αδύνατη και η αγωγιμότητα του υλικού ανέφικτη. Για να άγει δηλαδή ένα σώμα, πρέπει να υπάρχουν “ζώνες μερικής πληρότητας”, το οποίο μπορεί να επιτευχθεί όταν μεταβούν ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας ή όταν αφαιρεθούν ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους, δημιουργώντας έτσι φορείς θετικού φορτίου-οπές.

Στο σχήμα 1.4.2, διαφαίνεται ο σχηματισμός ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για μέταλλο, μονωτή και δύο ημιαγωγούς ευρείας εμπορικής χρήσης, που ανήκουν στα στοιχεία της ομάδας 14 του περιοδικού συστήματος. Γενικότερα η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μέσου εξαρτάται από το μέγεθος του ενεργειακού διακένου. Εάν η απαγορευμένη ζώνη έχει μεγάλο εύρος, τότε το υλικό είναι μονωτής και δεν άγει το ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ αν είναι περιορισμένου μεγέθους, το υλικό είναι ημιαγωγός. Για τους ημιαγωγούς το ενεργειακό διάκενο λαμβάνει τιμές μεταξύ των 0,2 eV και 2,5 eV (τυπικές τιμές) στους 0 K, ενώ για τους μονωτές έχει εύρος 2,5 eV και 10 eV.



Σχήμα 1.4.2: Σχηματισμός ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και τιμές των ενεργειακών διακένων στα στοιχεία της ομάδας 14 του περιοδικού, συστήματος που καθορίζουν την ηλεκτρική συμπεριφορά των υλικών.

Ένας άλλος ορισμός των ημιαγωγών που εμπεριέχει τις προαναφερθείσες έννοιες είναι: όταν ένα στερεό διαθέτει πλήρη ζώνη σθένους και κενή ζώνη αγωγιμότητας σε 0 K με εύρος απαγορευμένης ζώνης μικρότερο των 2,5 eV περίπου, μπορεί να χαρακτηριστεί ως ημιαγωγός. Στον πίνακα 1.4.1 αναγράφονται χημικά στοιχεία που στην συνηθισμένη στερεή τους κατάσταση είναι ημιαγωγοί και δίνεται το ενεργειακό τους διάκενο στην θερμοκρασία των 300K.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ-ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ		ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΙΑΚΕΝΟ ΣΤΟΥΣ 300K (eV)
Βόριο	B	1,1
Πυρίτιο	Si	1,12
Γερμάνιο	Ge	0,67
Φωσφόρος	P	1,5
Αρσενικό	As	1,2
Θείο	S	2,5
Σελήνιο	Se	1,7
Τελλούριο	Te	0,36
Ιώδιο	I	1,25

Πίνακας 1.4.1: Ημιαγώγιμα στοιχεία

Τέλος, τα ημιαγώγιμα αυτά στοιχεία, είναι συγκεντρωμένα σε γειτονικές θέσεις του περιοδικού συστήματος και ανήκουν σε κύριες ομάδες του, δηλαδή έχουν τις εσωτερικές ηλεκτρονικές στοιβάδες των ατόμων τους συμπληρωμένες. Στο τέλος του κεφαλαίου, παρατίθεται ο πίνακας 1.4.2, που εμφανίζει τα ημιαγώγιμα στοιχεία του περιοδικού συστήματος καθώς και τις ηλεκτρονικές κατανομές των στοιχείων στις στοιβάδες σθένους στην θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. [2,3]

1.4 Στάθμη Fermi Και Αριθμός Φορέων

Σε θερμοκρασία 0 K τα ηλεκτρόνια ενός αγωγίμου στερεού τοποθετούνται στις χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες της ζώνης με την υψηλότερη εξ' αυτών, η οποία περιλαμβάνει και το ενεργότερο ηλεκτρόνιο του σώματος, να ονομάζεται στάθμη Fermi. Υπό την επιβολή ηλεκτρικού πεδίου, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην στάθμη αυτή ή κοντά της, διεγείρονται και μεταβαίνουν σε ανώτερες-κενές στάθμες. Οι ελεύθεροι αυτοί ηλεκτρικοί φορείς υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου μπορούν να κινηθούν και όταν η κατεύθυνση είναι προσανατολισμένη εκλαμβάνεται ως δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος και συνεπώς χαρακτηρισμός του στοιχείου ως ηλεκτρικά αγωγίμου.

Η συνάρτηση-κατανομής που περιγράφει την πιθανότητα κατάληψης ενός ενεργειακού επιπέδου E από ηλεκτρικούς φορείς, σε θερμοκρασία T (σε K), δίνεται από την συνάρτηση Fermi-Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1} \quad (1.5.1)$$

όπου k: σταθερά του Boltzmann, με τις ιδιότητες:

$$1) \quad \text{για } E = E_F \Rightarrow F(E) = \frac{1}{2} \quad (1.5.2)$$

που δηλώνει ότι η στάθμη Fermi αντιπροσωπεύει την ενεργειακή στάθμη, της οποίας η πιθανότητα να καταληφθεί από ηλεκτρόνιο είναι $\frac{1}{2}$ στην εξεταζόμενη θερμοκρασία T.

$$2) \quad \text{Για } T=0 \text{ K, } F(E) = 1 \text{ για } E < E_F \quad (1.5.3.1)$$

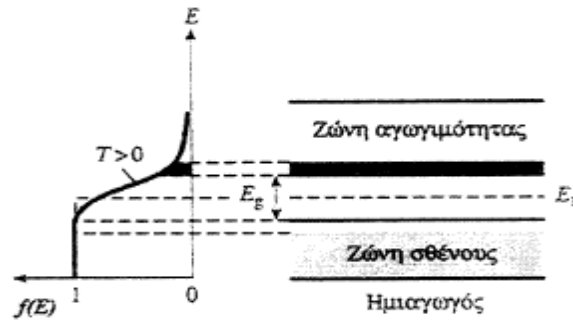
$$F(E) = 0 \text{ για } E > E_F \quad (1.5.3.2)$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός η ενεργειακή στάθμη Fermi εμφανίζεται ως η ανώτερη στάθμη που είναι κατειλημμένη από ηλεκτρικούς φορείς. Η πιθανότητα κατάληψης της στάθμης Fermi τείνει να γίνεται μοναδιαία για ενεργειακές τιμές χαμηλότερες από αυτήν και μηδενική για ενεργειακές τιμές υψηλότερες της.

Στους ημιαγωγούς, τα σχετικά μεγέθη της συνάρτησης του Fermi-Dirac απλουστεύονται με βάση την προσέγγιση Boltzmann :

$$F(E) = \exp[(E_F - E)/kT] \quad (1.5.4)$$

Σε έναν αμιγή, τέλειο κρύσταλλο ημιαγωγού (χωρίς προσμίξεις και κρυσταλλικές ατέλειες), η στάθμη Fermi βρίσκεται περίπου στο μέσον του ενεργειακού διακένου, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.5.1.



Σχήμα 1.5.1: Για $T > 0$, η στάθμη Fermi στους ημιαγωγούς βρίσκεται στο μέσον του ενεργειακού διακένου

Στο σχήμα 1.5.1 με $T > 0$ K, ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού δείχνει τις στάθμες διεγερμένων ηλεκτρονίων. Αν E η ενέργεια του κάτω τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και E_g η ενέργεια του διακένου, θα έχουμε ότι:

$$E - E_F = \frac{E_g}{2} \quad (1.5.5)$$

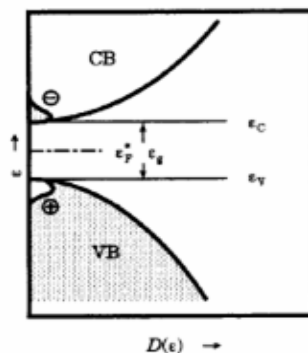
Επειδή το ενεργειακό διάκενο είναι σχετικά μικρό στους ημιαγωγούς, η συγκέντρωση των θερμικά διεγερμένων ηλεκτρονίων-οπών (n), δίνεται σύμφωνα με αντικατάσταση της σχέσης (1.5.5) στον προσεγγιστικό τύπο του Boltzmann,

$$n = n_0 \exp \frac{-E_g}{2kT} \quad (1.5.6)$$

όπου n_0 η συγκέντρωση των διεγερμένων ηλεκτρονίων στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Για $E_g = 1\text{eV}$, και για θερμοκρασία δωματίου 298 K ($kT = 0,03\text{eV}$) η σχέση (1.5.6) δίνει συγκέντρωση ηλεκτρονίων-οπών περίπου ίση με $n_0 \cdot 10^{-20}$ (ελεύθεροι φορείς ανά m^3).[3]

1.5 Ενδογενείς Ημιαγωγοί

Η ενδογενής αγωγιμότητα προέρχεται από την μεταπήδηση διεγερμένων ηλεκτρονίων από την πλήρη ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας και πιο συγκεκριμένα στις επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες αυτής. Κάθε στερεό που εμφανίζει ενδογενή αγωγιμότητα, ονομάζεται ενδογενής ημιαγωγός (intrinsic) και τέτοιοι ημιαγωγοί αποτελούνται συνήθως από καθαρά μονοκρυσταλλικά υλικά. Η πιθανότητα να αποκτήσει ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους αρκετή ενέργεια ώστε να μεταπηδήσει στην ζώνη αγωγιμότητας είναι ανάλογη προς τον εκθετικό όρο $\exp(-E_g/2kT)$, ενώ η στάθμη Fermi των αμιγών ημιαγωγών βρίσκεται περίπου στο μέσον του απαγορευμένου διακένου (σχήμα 1.6.1).



Σχήμα 1.6.1: Η στάθμη Fermi βρίσκεται στο μέσον του ενεργειακού διακένου στους αμιγείς ημιαγωγούς. Ξεχωρίζουν ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας (E_C) και η κορυφή της ζώνης σθένους (E_V)

Όταν το ηλεκτρόνιο μετακινείται από την πλήρη ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργεί στην ζώνη σθένους μια οπή (h), δηλαδή μια κενή ενεργειακή στάθμη, η οποία συμπεριφέρεται σαν ανεξάρτητο σωματίδιο και σαν θετικά φορτισμένος φορέας αγωγιμότητας με φορτίο +e. Οι οπές μετατοπίζονται καθώς συμπληρώνεται η κενή ενεργειακή στάθμη με ηλεκτρόνια γειτονικών ατόμων (λόγω θερμικής διέγερσης), αλλά η ευκινησία τους είναι γενικά μικρότερη από αυτήν των ηλεκτρονίων για το ίδιο πάντα υλικό, ενώ η ενεργός μάζα τους εξαρτάται από την ενεργειακή κατάσταση που αποκτούν υπό την επίδραση του πεδίου. Οι συγκεντρώσεις των ελευθέρων ηλεκτρονίων και οπών (n,p) ανά μονάδα όγκου του ημιαγωγού είναι ίσες:

$$n_i = p_i, \text{ όπου το } i \text{ υποδηλεί τον αμιγή ημιαγωγό.}$$

Τελικά η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγού διαμορφώνεται από την συμβολή και των δύο ειδών φορέων και δίνεται από την σχέση:

$$\sigma_i = \sigma_{i_e} + \sigma_{i_p} = n_i \cdot |e| \cdot \mu_e + p_i \cdot |e| \cdot \mu_p$$

όπου μ_e και μ_p οι ευκινησίες των ηλεκτρονίων- οπών αντίστοιχα, οι οποίες σε μία απλή θεώρηση των πραγμάτων υποτίθεται ότι παραμένουν σταθερές για δεδομένη θερμοκρασία και υλικό, εξαρτώνται όμως από την ενεργό μάζα, την ενέργεια των φορέων και την κρυσταλλική διεύθυνση αφού είναι τανυστές.

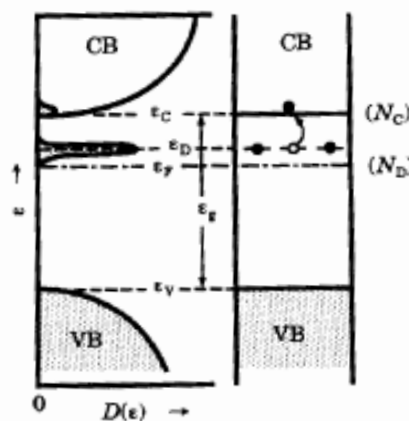
Ημιαγωγίμες Ενώσεις: Ενδογενή Ημιαγωγιμότητα εμφανίζουν επίσης στερεές ενώσεις ομοιοπολικής κατασκευής ανάμεσα σε στοιχεία των ομάδων '13' και '15' (π.χ. GaAs) ή '12' και '16' (π.χ. CdSe, CdTe) του περιοδικού συστήματος. [3,4,5]

1.6 Ημιαγωγοί Προσμίξεων

Οι αυστηρά ενδογενείς ημιαγωγοί, δηλαδή καθαρά υλικά χωρίς άτομα προσμίξεων, είναι σπάνιοι. Οι περισσότερες κατασκευαστικές εφαρμογές διατάξεων στηρίζονται στην εισαγωγή πρόσθετων ενεργειακών σταθμών μέσα στην απαγορευμένη ζώνη με στόχο την αύξηση της αγωγιμότητας (εξωγενείς-extrensic ημιαγωγοί). Οι πιο σημαντικοί από τους εξωγενείς ημιαγωγούς είναι οι ημιαγωγοί προσμίξεων (doped semiconductors), όπου γίνεται προσθήκη (νόθευση) ξένων ατόμων, δηλαδή πεντασθενών ατόμων (δότες) ή τρισθενών ατόμων (αποδέκτες) σε τετρασθενή ημιαγωγίμα στοιχεία, με αποτέλεσμα να καταργείται η ισότητα των συγκεντρώσεων των

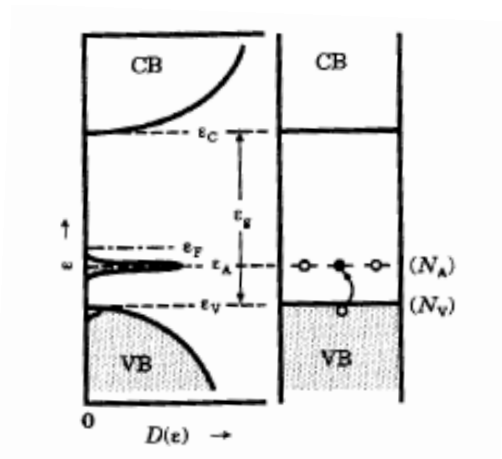
ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και των οπών. Τα δύο αυτά είδη φορέων χαρακτηρίζονται ανάλογα με τον τύπο του ημιαγωγού προσμίξεων, ως φορείς πλειοψηφίας και φορείς μειοψηφίας, με την συγκέντρωση των πρώτων να επικρατεί σε σχέση με την συγκέντρωση των δεύτερων. Επίσης, τα συνήθη υλικά προσθήκης προέρχονται είτε από στοιχεία της $15^{η}$ ομάδας, είτε από στοιχεία της $13^{η}$ ομάδας του περιοδικού συστήματος.

Ειδικότερα, η προσθήκη ατόμων ενός δότη στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, συνεπάγεται εμπλουτισμό του με ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Πιο συγκεκριμένα, η δομή αυτή αφήνει ασυνόδευτο το επιπλέον ηλεκτρόνιο του δότη, το οποίο είναι χαλαρά συνδεδεμένο με το μητρικό άτομο, με αποτέλεσμα αυτό να αποσπάται με την προσθήκη θερμικής ενέργειας και να περιφέρεται ελεύθερα στο στερεό, απαιτώντας ελάχιστη ενέργεια για την μετάβασή του στη ζώνη αγωγιμότητας. Τελικά, η πυκνότητα των αρνητικών φορέων είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των οπών και γι' αυτό ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός τύπου n. Ημιαγωγός δηλαδή τύπου n δημιουργείται όταν ένα πεντασθενές άτομο δότη με περίπου ίδιες ατομικές διαστάσεις με το άτομο του μητρικού κρυστάλλου, τοποθετείται σε πλεγματοειδή θέση, και παρέχει ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να πλειοψηφούν έναντι των οπών. Στην περίπτωση αυτή στους 0 K, η στάθμη Fermi μετατοπίζεται προς την ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (σχήμα 1.7.1), παραμένοντας πάντοτε μέσα στο ενεργειακό διάκενο υπό την προϋπόθεση ότι το ποσοστό προσμίξεων διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, οπότε ο ημιαγωγός δεν έχει εκφυλιστεί (degenerated semiconductor).



Σχήμα 1.7.1: Η στάθμη Fermi στους ημιαγωγούς τύπου n βρίσκεται κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας: e_D : επίπεδο δότη, N_D : συγκέντρωση δότη

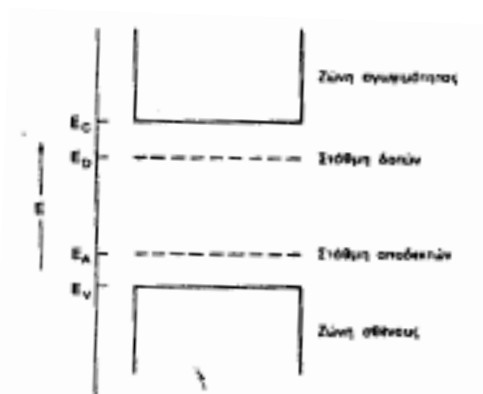
Στην αντίθετη περίπτωση, όταν γίνεται νόθευση του ημιαγωγού με τρισθενή άτομα στοιχείου-αποδέκτη, χρησιμοποιείται ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο από το τετρασθενές άτομο του ημιαγωγού, προς κατασκευή του δεσμού. Ο ατελής ομοιοπολικός δεσμός εμφανίζεται μέσω οπής και μετατοπίζεται ελεύθερα στο κρυσταλλικό πλέγμα (αγωγιμότητα οπών). Έτσι οι θετικοί φορείς υπερέχουν αριθμητικά σε σχέση με τα ηλεκτρόνια και γι' αυτό οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου p. Συνεπώς οι ημιαγωγοί τύπου p δημιουργούνται από την προσθήκη στοιχείου-αποδέκτη ηλεκτρονίων, ενώ η στάθμη Fermi στους 0 K βρίσκεται κοντά στην ζώνη σθένους (σχήμα 1.7.2), παραμένοντας πάντοτε μέσα στο ενεργειακό διάκενο υπό την προϋπόθεση ότι το ποσοστό προσμίξεων διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, οπότε ο ημιαγωγός δεν έχει εκφυλιστεί (degenerated semiconductor).



Σχήμα 1.7.2: Η στάθμη Fermi στους ημιαγωγούς τύπου p βρίσκεται κοντά στην ζώνη σθένους: e_A : επίπεδο αποδέκτη, N_A : συγκέντρωση αποδέκτη

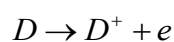
Η ενέργεια ενεργοποίησης που χρειάζεται το πλεονάζον ηλεκτρόνιο του δότη στον ημιαγωγό-τύπου n είναι πολύ μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού. Στην περίπτωση για παράδειγμα του, νοθευμένου με άτομα αρσενικού, πυριτίου, το ενεργειακό του διάκενο είναι 1,12 eV, ενώ οι στάθμες αποδεκτών βρίσκονται 0,049 eV κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Μπορούμε δηλαδή να θεωρήσουμε ότι το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε μια ενεργειακή στάθμη 0,049 eV κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Αντίστοιχα στην περίπτωση νόθευσης του ημιαγωγού με ένα στοιχείο-αποδέκτη, η ενέργεια των ηλεκτρονίων στους τέσσερις δεσμούς του αποδέκτη είναι κάπως μεγαλύτερη από την ενέργεια των ηλεκτρονίων σθένους στους κανονικούς δεσμούς του σώματος, οι οποίοι συνδέουν ουδέτερα άτομα. Έτσι, για παράδειγμα, όταν το βόριο συνδέεται με το πυρίτιο, ένα ηλεκτρόνιο σθένους χρειάζεται πρόσθετη ενέργεια 0,045 eV για να μεταβεί στην κενή ηλεκτρονιακή θέση του τρισθενές ατόμου βορίου και να δημιουργήσει μια οπή. Μπορούμε λοιπόν να θεωρήσουμε ότι η προσφερόμενη στάθμη ενέργειας βρίσκεται κατά 0,045 eV πάνω από την κορυφή της ζώνης σθένους.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, μπορούμε να διαμορφώσουμε ένα διάγραμμα ενεργειακών ζωνών των ημιαγωγών, το οποίο να συμπληρώνεται με στάθμες δοτών και στάθμες αποδεκτών που τοποθετούνται μέσα στην απαγορευμένη ζώνη και σε αποστάσεις από την ζώνη αγωγιμότητας και την ζώνη σθένους που να αντιστοιχούν με τις αντίστοιχες ενέργειες για την διέγερση των προσμίξεων (σχήμα 1.7.3).



Σχήμα 1.7.3: Διαμόρφωση του διαγράμματος των ενεργειακών ζωνών ενός ημιαγωγού που περιέχει συγχρόνως προσμίξεις από άτομα δότες και αποδέκτες.

Τέλος η απελευθέρωση ηλεκτρονίων από τους δότες στην ζώνη αγωγιμότητας και η απελευθέρωση των οπών από τους αποδέκτες στην ζώνη σθένους του ημιαγωγού, αντιπροσωπεύονται από διαδικασίες ιονισμού του δέκτη D και του αποδέκτη A αντίστοιχα, μέσω των σχέσεων:



Η θερμοκρασία περιβάλλοντος επαρκεί συνήθως για να αποκτήσουν οι ημιαγωγοί την ελάχιστη ενέργεια που χρειάζονται για να διεγερθούν, οπότε θεωρούμε ότι πρακτικά σε έναν ημιαγωγό, όλοι οι δότες-αποδέκτες έχουν ιονιστεί. [3,4,5]

1.8 Ειδική Αγωγιμότητα Σε Ημιαγωγούς Προσμίξεων:

Οι αμιγείς ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται από εξίσωση της συγκέντρωσης των ελευθέρων ηλεκτρονίων (n) και των οπών (p). Στους ημιαγωγούς προσμίξεων όμως, η συγκέντρωση του ενός είδους φορέων, δηλαδή των φορέων πλειοψηφίας επικρατεί σημαντικά, με αποτέλεσμα η συμβολή των φορέων μειοψηφίας στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού να θεωρείται αμελητέα. Έτσι λοιπόν, η συνολική ειδική αγωγιμότητα των ημιαγωγών προσμίξεων είναι:

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_N$$

όπου σ_N η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται στους φορείς πλειονότητας.

Στις χαμηλές θερμοκρασίες ο πρώτος όρος του αθροίσματος καθίσταται αμελητέος, αφού δεν υπάρχει η απαραίτητη ενέργεια πλέγματος για να τελεστεί η ενδογενής αγωγιμότητα, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες η ενδογενής ημιαγωγιμότητα είναι τόσο σημαντική που σχεδόν καταργείται ο χαρακτήρας n ή p του ημιαγωγού (αφού στην ουσία έχουμε απ' ευθείας μεταφορά φορέων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας).

Στους ημιαγωγούς τύπου n, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα παρέχεται από την σχέση:

$$\sigma_{N_D} = N_D^+ \cdot |e| \cdot \mu_e \quad (1.8.1)$$

όπου N_D^+ η συγκέντρωση των ιονισμένων δοτών και μ_e η κινητικότητα των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση των ατόμων-δοτών ανά μονάδα όγκου (συνολική συγκέντρωση) είναι N_D , τότε για κάθε θερμοκρασία T , ισχύει ο τύπος:

$$N_D^+ = N_D \cdot \exp\left(-\frac{E_g - E_d}{kT}\right) \quad (1.8.2)$$

όπου E_d είναι η ενεργειακή στάθμη των δοτών.

Στους ημιαγωγούς τύπου-p, η ειδική αγωγιμότητα των ημιαγωγών κατά αντιστοιχία με την εξίσωση (1.8.1), είναι:

$$\sigma_{N_A} = N_A^- \cdot |e| \cdot \mu_h \quad (1.8.3)$$

όπου N_A^- είναι η συγκέντρωση των ιονισμένων αποδεκτών και μ_h η κινητικότητα των οπών. Αν πάλι η συνολική συγκέντρωση των ατόμων-δοτών είναι N_a , τότε η συγκέντρωση των ιονισμένων δοτών είναι:

$$N_A^- = N_A \cdot \exp\left(-\frac{E_a - E_g}{kT}\right) \quad (1.8.4)$$

όπου η E_a αντιστοιχεί στην ενεργειακή στάθμη των αποδεκτών.

Σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 100 K), οι εκθετικοί όροι των εξισώσεων (1.8.2) και (1.8.4) τείνουν προς την μονάδα και οι συγκεντρώσεις παίρνουν την μέγιστη δυνατή τιμή τους που είναι οι N_D , N_A . Σε αυτήν την περίπτωση οι δότες είναι πλήρως ιονισμένοι (ειδική αγωγιμότητα κόρου).[3,4,5]

1.9 Συσχέτιση Ηλεκτρονίων-Οπών Στους Ημιαγωγούς Προσμίξεων

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

$$n \cdot p = n_i^2 \quad (1.9.1)$$

όπου n_i είναι η ενδογενής συγκέντρωση (αμιγής πυκνότητα φορέων) και έχει χαρακτηριστική τιμή για κάθε ημιαγωγό σε κάθε θερμοκρασία. Για παράδειγμα το πυρίτιο στην συνηθισμένη θερμοκρασία περιβάλλοντος έχει τιμή $n_i = 10^{16} \cdot m^{-3}$ περίπου, ανεξάρτητα αν πρόκειται για καθαρό πυρίτιο ή για πυρίτιο προσμίξεων.

Η σχέση (1.9.1) ονομάζεται νόμος δράσης των μαζών, επειδή μοιάζει με μια ανάλογη σχέση της χημικής ισορροπίας, παρόλο που οι μάζες δεν παίζουν κανένα ρόλο σε αυτήν την εξίσωση. [3]

1.10 Διάχυση

Όταν σε έναν ημιαγωγό, δεν έχουμε κατάσταση ισορροπίας, αλλά υπάρχει δημιουργία ή έγχυση φορέων σε περίσσεια, αυτοί διαχέονται προς τις άλλες περιοχές του ημιαγωγού, όπου η συγκέντρωση των αντίστοιχων φορέων είναι μικρότερη. Η διάχυση ακολουθεί το νόμο του Fick:

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

για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και:

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

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

$$D_n = \frac{kT}{e} \mu_n$$

και

$$D_p = \frac{kT}{e} \mu_p$$

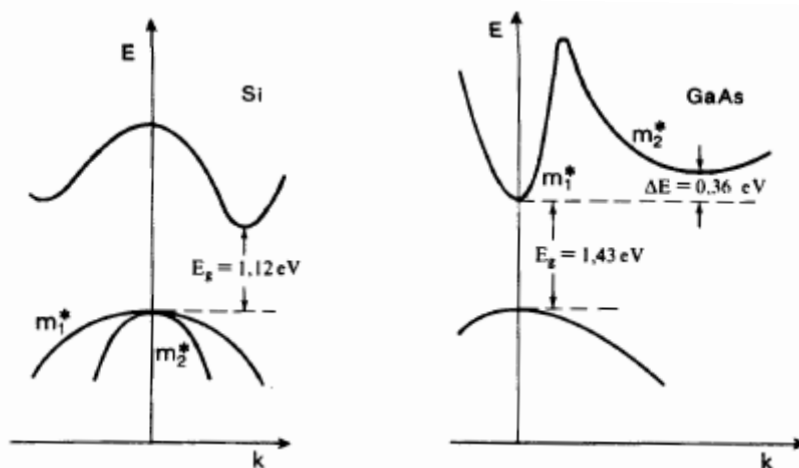
Το μέγεθος $L = \sqrt{D\tau}$, όπου τ , ο μέσος χρόνος ζωής των φορέων μειονότητας (δηλαδή ο λόγος της πρόσθετης συγκέντρωσής τους προς το ρυθμό μείωσης τους με τον χρόνο), έχει διαστάσεις μήκους και ονομάζεται μήκος διάχυσης για το κάθε είδος φορέων. Τέλος, η αναλυτική έκφραση για το ρεύμα διάχυσης είναι:

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

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

1.11 Άμεσο Και Έμμεσο Ενεργειακό Διάκενο

Σε ένα χώρο σταθερής δυναμικής ενέργειας (όπως είναι τα μέταλλα), το κυματοδιάνυσμα περιγράφει την κίνηση ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου και ονομάζεται κυματαριθμός k . Στα ελεύθερα ηλεκτρόνια, το μέγεθος αυτό δεν περιορίζεται σε διακριτές τιμές αλλά συνδέεται με την ενέργεια τους E , σύμφωνα με μια συνεχή παραβολική σχέση. Όταν η υψηλότερη ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους χαρακτηρίζεται από το ίδιο κυματοδιάνυσμα (συνήθως μηδενικό) με την χαμηλότερη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας, τότε το ενεργειακό διάκενο είναι άμεσο. Σε αντίθετη περίπτωση, το ενεργειακό διάκενο είναι έμμεσο. Στο σχήμα 1.13.1 απεικονίζεται το έμμεσο ενεργειακό διάκενο του πυριτίου και το άμεσο ενεργειακό διάκενο του αρσενικούχου γαλλίου.



Σχήμα 1.13.1: Τα διαγράμματα E-k των ενεργειακών ζωνών του πυριτίου (Si) και του αρσενικούχου γαλλίου (GaAs).

Το είδος του ενεργειακού διακένου είναι και αυτό υψίστης σημασίας για την φωτοβολταϊκή τεχνολογία. Είναι πολύ πιθανότερο να απορροφηθεί ένα φωτόνιο σε ένα δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο, όταν ο ημιαγωγός έχει άμεσο και όχι έμμεσο ενεργειακό διάκενο, αφού οι μεταβάσεις στην πρώτη περίπτωση είναι πολύ πιο γρήγορες. Με τον τρόπο αυτό, σε ημιαγωγούς που παρουσιάζουν άμεσο ενεργειακό διάκενο, όπως είναι το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe), η διέγερση γίνεται απλά με την ακτινοβολία μέσω φωτονίων κατάλληλης ενέργειας, ενώ στην περίπτωση του εμμέσου ενεργειακού διακένου, απαιτείται και η συμμετοχή άλλου σωματιδίου, του φωνονίου, για να διατηρηθεί η ορμή του συστήματος, αφού κατά την διέγερση του ηλεκτρονίου μεταβάλλεται ο κυματικός αριθμός k , άρα και η ενεργός μάζα του φορέα.

Επίσης στην περίπτωση του άμεσου ενεργειακού διακένου, η επανασύνδεση των φορέων μειωσιφίας γίνεται ταχύτατα, καθώς περιβάλλονται από το πολύ μεγάλο πλήθος των φορέων πλειοψηφίας. Για παράδειγμα, ο μέσος χρόνος ζωής των φορέων μειονότητας στο αρσενικούχο γάλλιο, ημιαγωγό με άμεσο ενεργειακό διάκενο 1,43 eV είναι της τάξης του νανοδευτερολέπτου. Και στους ημιαγωγούς με έμμεσο ενεργειακό διάκενο όμως, ο μέσος χρόνος ζωής των φορέων μειονότητας είναι επίσης μικρός, ήτοι της τάξης του χιλιοστοδευτερολέπτου για το γερμάνιο και των 100μs για το πυρίτιο.[2]

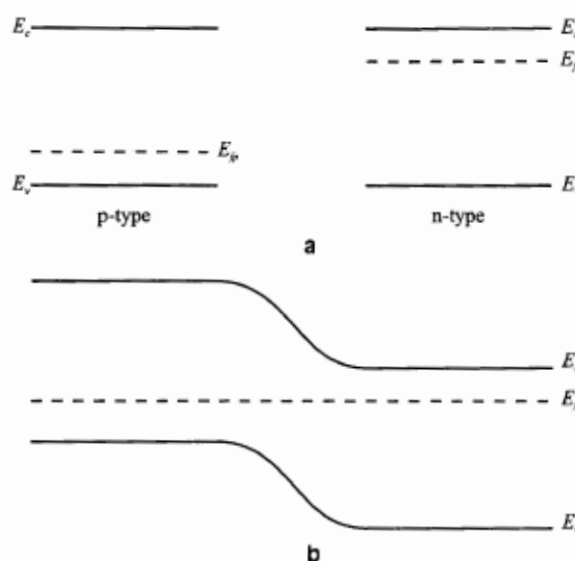
1.12 Δίοδος p-n (P-N JUNCTION) Σε Ισορροπία

Οι διεπιφάνειες που σχηματίζονται με τη συμμετοχή ημιαγωγών έχουν τεράστια σημασία σε μικροηλεκτρονικές και οπτικές εφαρμογές και συνιστούν την βάση όλων των ημιαγωγικών διατάξεων. Η μελέτη επικεντρώνεται στην δημιουργία επαφών ανάμεσα σε κρυσταλλικά στερεά σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ή μη. Η μαθηματική ανάλυση των φαινομένων που σχετίζονται με τις επαφές αυτές, δανείζεται στοιχεία από την φυσική και την κρυσταλλογραφία των στερεών σωμάτων, την θεωρία των ενεργειακών ζωνών και την ηλεκτροχημεία. Οι πιο ενδιαφέρουσες από τεχνικής απόψεως επαφές είναι οι ομοενώσεις p-n, οι ετεροενώσεις p-n και n-n, οι επαφές μετάλλου-ημιαγωγού (δίοδοι Schottky, ωμικές επαφές) και οι επαφές μετάλλου-μονωτή-ημιαγωγού (MIS).

Η ομοένωση p-n σχηματίζεται θεωρητικά όταν έλθουν σε στενή επαφή ένα τεμάχιο ημιαγωγού τύπου p με ένα τεμάχιο ίδιου ημιαγωγού τύπου n. Τότε επιτελείται διάχυση ενός μέρους των οπών από τον ημιαγωγό τύπου p προς το τεμάχιο τύπου n, όπου η συγκέντρωση οπών είναι μικρότερη, ενώ ένα μέρος των ελευθέρων ηλεκτρονίων διαχέεται από το κομμάτι ημιαγωγού τύπου n στο τεμάχιο τύπου p, όπου υπάρχουν λιγότεροι τέτοιοι φορείς. Αυτή η ανάμιξη φορέων καθώς και η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων μειοψηφίας κοντά στο σημείο επαφής των δύο τεμαχίων, ανατρέπουν την κατάσταση ισορροπίας που υπήρχε πριν την επαφή και οδηγούν σε διαδοχικές επανασυνδέσεις φορέων, ώστε οι συγκεντρώσεις να ικανοποιούν τον νόμο δράσης των μαζών.

Μετά τη διάχυση και την ολοκλήρωση της διαδικασίας των επανασυνδέσεων των φορέων στην διαχωριστική επιφάνεια των δύο τμημάτων, ώστε στο σημείο αυτό να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις των ελευθέρων ηλεκτρονίων και οπών, το πλήθος των ελεύθερων ηλεκτρικών φορέων στο σημείο αυτό έχει μειωθεί δραστικά σε σχέση με τις συγκεντρώσεις τους στο υπόλοιπο τμήμα του κάθε ημιαγωγού. Έτσι η περιοχή γύρω από την ένωση ονομάζεται περιοχή εξάντλησης φορέων από τους ιονισμένους δότες- αποδέκτες ή ζώνη εξάντλησης. Από την άλλη, τα ιόντα που είχαν σχηματισθεί σε κάθε ημιαγωγικό τεμάχιο, δηλαδή τα θετικά ιόντα στο τμήμα τύπου n και τα αρνητικά ιόντα στο τμήμα τύπου p, έχουν μηδενική κινητικότητα (είναι πακτωμένα στο πλέγμα του στερεού), με αποτέλεσμα το υλικό να χάνει τοπικά την ηλεκτρική του ουδετερότητα και να φορτίζεται, αποκτώντας ένα ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο, με διαφορά δυναμικού μικρής σχετικά τιμής (0,3 με 0,8 V, ανάλογα με την συγκέντρωση των προσμίξεων). Το ηλεκτροστατικό αυτό πεδίο δρα ως φράγμα στην παραπέρα διάχυση των φορέων πλειονότητας προς το απέναντι τμήμα της ένωσης και παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή ηλεκτροστατικής ενέργειας στην μεριά του τεμαχίου n.

Τελικά, η δίοδος ημιαγωγού ορίζεται ως η διάταξη ημιαγωγών που αποτελείται από μια επαφή p-n και μια ηλεκτρική σύνδεση στο κάθε τμήμα της. Για την δίοδο ημιαγωγού, η πιο χρήσιμη πληροφορία είναι το γεγονός ότι η στάθμη Fermi είναι επίπεδη μετά την αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, υπό την προϋπόθεση ότι έχουν τις ίδιες συγκεντρώσεις δοτών-αποδεκτών. Οι δύο πλευρές της ένωσης έχουν το ίδιο εύρος απαγορευμένης ζώνης, αλλά διαφορετικού τύπου εξωγενή ημιαγωγιμότητα. Δηλαδή οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας κάμπτονται παράλληλα στην διεπιφανειακή περιοχή εξάντλησης, (σχήμα 2.2.1).



Σχήμα 2.2.1: (a) Διάγραμμα ζωνών-στάθμης Fermi για τα δύο τεμάχια p, n μακριά από το σημείο επαφής της ένωσης και (b) Παράλληλη κάμψη των ζωνών, στη ζώνη εξάντλησης της επαφής

Επίσης σημαντική για την δίοδο p-n, είναι και η περιοχή απόθησης φορέων (w). Κατά την διάχυση, όταν ηλεκτρόνια από το τεμάχιο n της ένωσης, μεταφέρονται στο τμήμα ημιαγωγού τύπου p, αφήνουν πίσω μια περιοχή κενή από ηλεκτρόνια (x_n), στην οποία υπάρχουν μόνο ιονισμένοι (θετικοί) δότες. Αντίστοιχα στην περιοχή τύπου p, υπάρχει μια περιοχή με μόνο αρνητικά φορτισμένους αποδέκτες (x_p). Η περιοχή αυτή, η οποία στερείται πλήρως φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια ή οπές), ονομάζεται περιοχή απόθησης φορέων (w) και το πλάτος της εξαρτάται από την νόθευση των τμημάτων n, p. Η περιοχή απόθησης φορέων υπακούει στην εξίσωση:

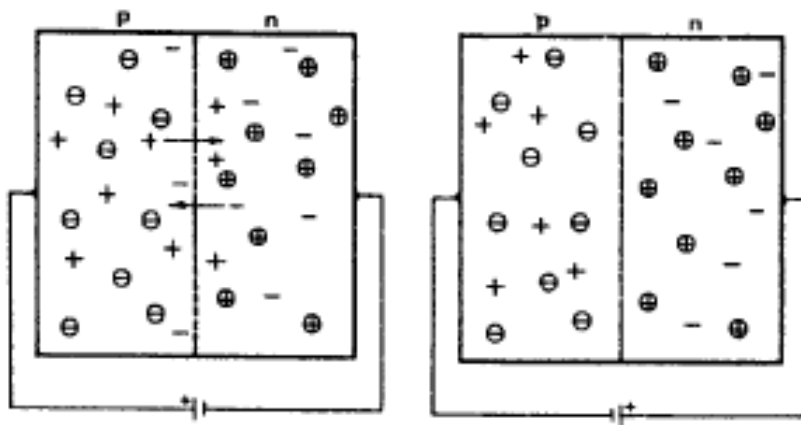
$$w^2 = \frac{2e_o e_s}{q} \frac{N_D^+ + N_A^-}{N_D^+ N_A^-} V_B \quad (2.2.1)$$

όπου V_B το δυναμικό διάχυσης της δίοδου, που αποτελεί χαρακτηριστική ποσότητα της επαφής και πρακτικά υποδηλοί την μεταβολή του δυναμικού κατά μήκος της μη πολωμένης επαφής.

Τέλος μία επαφή p-n, μπορεί να αποτελείται και από τμήματα διαφορετικών ημιαγωγών με διαφορετικές τιμές ενεργειακού διακένου (ετεροένωση). Στην κατηγορία αυτή, τα τμήματα p-n έχουν συνήθως διαφορετική νόθευση στις περισσότερες εφαρμογές, παρουσιάζουν ασυνέχεια λόγω του διαφορετικού εύρους απαγορευμένης ζώνης και έχουν ως κυριότερο σύγχρονο εκπρόσωπο τους την ετεροένωση ανάμεσα στα GaAs και AlGaAs, με στόχο τις εφαρμογές laser στερεάς κατάστασης. Μία επίσης σημαντική ετεροένωση, που χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι η $p - Cu_2S / n - CdS$. [49-51]

1.13 Ομοενώσεις Σε Μη Ισορροπία

Η επιβολή εξωτερικής τάσης διαταράσσει την ισορροπία της δίοδου διαχωρίζοντας τις στάθμες Fermi κατά V (σε eV). Η μία περίπτωση είναι να επιβληθεί στη δίοδο p-n, ορθή πόλωση, δηλαδή το τμήμα n, να συνδεθεί σε αρνητικό δυναμικό σε σχέση με το τμήμα p. Τότε, τα ηλεκτρόνια της πηγής διαχέονται ανεμπόδιστα μέσω του τμήματος n, στην περιοχή της επαφής, όπου επανασυνδέονται με τις οπές που σχηματίζονται με την απομάκρυνση ηλεκτρονίων προς τον θετικό πόλο της πηγής. Έτσι το ρεύμα της ορθής πόλωσης εξαρτάται κυρίως από την διάχυση (αφού μεταβάλλεται η συγκέντρωση των φορέων), η οποία αυξάνεται εκθετικά, όταν αυξάνεται και η πόλωση (σχήμα 2.4.1α).



Σχήμα 2.4.1: (α) Επανασύνδεση των φορέων της ένωσης p-n σε ορθά πολωμένη δίοδο (β) Μείωση των φορέων στα τμήματα p, n μιας ανάστροφα πολωμένης δίοδου

Κατά την ανάστροφη πόλωση της διόδου, δηλαδή όταν ο αρνητικός πόλος της πηγής συνδεθεί με το τμήμα τύπου-p και ο θετικός με το τμήμα τύπου-n, γίνεται επανασύνδεση των οπών του τμήματος τύπου-p με τα ηλεκτρόνια που έρχονται από την πηγή, ενώ τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του τμήματος τύπου-n μεταφέρονται προς τον θετικό πόλο της πηγής. Έτσι οι συγκεντρώσεις των φορέων μειώνονται πολύ, με αποτέλεσμα το ρεύμα διάχυσης σχεδόν να αποκόπτεται και το συνολικό ρεύμα να αποτελείται κατά κύριο λόγο από το ρεύμα ολίσθησης (προσανατολισμένη κίνηση φορέων λόγω επιβαλλόμενης διαφοράς δυναμικού). Έτσι, τα φορτισμένα άτομα των προσμίξεων παράγουν ισχυρό εσωτερικό ηλεκτροστατικό πεδίο που αντιτίθεται στην πηγή και παρέχει μεγάλη αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα, με αποτέλεσμα μία δίοδος σε ανάστροφη πόλωση να εμφανίζει εκατομμύρια φορές μεγαλύτερη αντίσταση απ' ότι εμφανίζει στην ορθή πόλωση (σχήμα 2.4.1β). Επίσης στην ανάστροφη πόλωση, η περιοχή απώθησης των φορέων αυξάνεται με την επιβαλλόμενη τάση, σύμφωνα με την τροποποίηση της σχέσης (2.2.1):

$$w^2 = \frac{2\varepsilon_o\varepsilon_s}{q} \frac{N_D^+ + N_A^-}{N_D^+ N_A^-} [V_B + V_{APP}] \quad (2.4.1)$$

ενώ στην ορθή πόλωση η περιοχή απώθησης μειώνεται, όταν αυξάνεται η επιβαλλόμενη τάση, σύμφωνα με την εξίσωση:

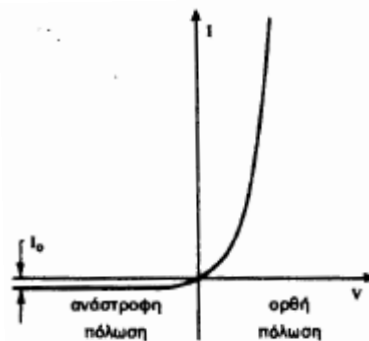
$$w^2 = \frac{2\varepsilon_o\varepsilon_s}{q} \frac{N_D^+ + N_A^-}{N_D^+ N_A^-} [V_B - V_{APP}] \quad (2.4.2)$$

όπου V_{APP} η επιβαλλόμενη πόλωση.

Τέλος, στην ανάστροφη πόλωση, η ένταση του ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί σε μία τιμή I_0 που ονομάζεται ανάστροφο ρεύμα κόρου, ενώ στην ορθή πόλωση η ένταση του ρεύματος αυξάνει ταχύτατα. Η παραπάνω μη γραμμική εξάρτηση του ρεύματος που διαρρέει μία δίοδο p-n δίνεται από την σχέση:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV_{APP}}{\gamma kT}\right) - 1 \right] \quad (2.4.3)$$

όπου γ ($\gamma > 1$) ο συντελεστής ποιότητας της διόδου που εξαρτάται από την κατασκευή και την ποιότητα της (σχήμα 2.4.2). Η γνώση του ανάστροφου ρεύματος κόρου καθίσταται χρήσιμη διότι από αυτήν εξαρτώνται οι τιμές των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των φωτοβολταϊκών στοιχείων.



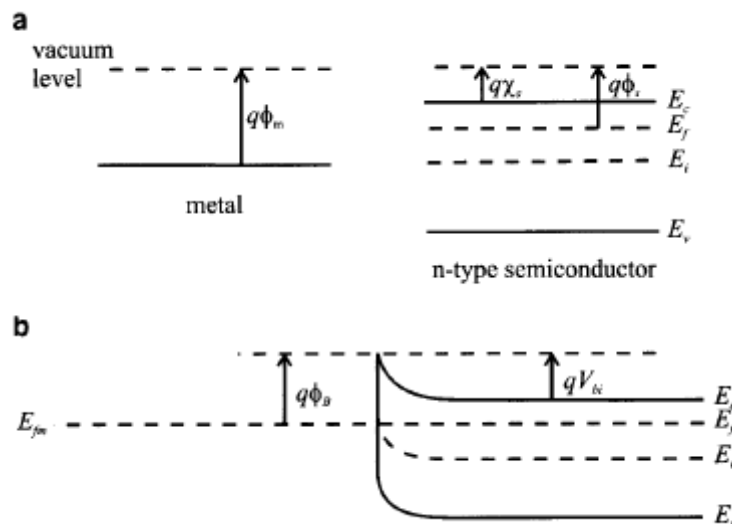
Σχήμα 2.4.2: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-έντασης (V-I) μιας διόδου p-n. Στην ορθή πόλωση το ρεύμα αυξάνει εκθετικά σε συνάρτηση με την τάση, ενώ στην ανάστροφη πόλωση το ρεύμα έχει πολύ μικρή, σταθερή τιμή I_0 που ονομάζεται ρεύμα κόρου. [2,3]

1.14 Επαφή Μετάλλου-Ημιαγωγού Σε Ισορροπία

Οι επαφές μετάλλου-ημιαγωγού μπορεί να είναι είτε ανορθωτικές, είτε ωμικές ανάλογα με τη φύση του μετάλλου (έργο εξόδου των ηλεκτρονίων του μετάλλου) και τον ημιαγωγό που συμμετέχει στην ένωση (τύπος ημιαγωγού, p ή n). Οι ανορθωτικές ενώσεις μετάλλου-ημιαγωγού ονομάζονται δίοδοι Schottky, ενώ οι ωμικές ενώσεις μετάλλου-ημιαγωγού ονομάζονται ωμικές επαφές.

Η δίοδος Schottky είναι μία ετεροένωση και για να μελετηθεί, θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν οι κανόνες που αφορούν το διάγραμμα ενεργειακών σταθμών, ήτοι η στάθμη Fermi οφείλει να είναι επίπεδη και μακριά από την ένωση τα δύο υλικά πρέπει να ακολουθούν τις μεμονωμένες ενεργειακές ιδιότητές τους.

Κατά το σχηματισμό επαφής μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού, τα φορτία ανακατανέμονται ταχύτατα στις δύο πλευρές, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτροστατικού πεδίου, που οδηγεί στην κάμψη των ζωνών στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού. Με αρκετή καλή προσέγγιση, θεωρούμε ότι το μέταλλο είναι τέλειος αγωγός, που σημαίνει ότι το ενεργειακό του διάγραμμα είναι σταθερό στην επιφάνεια της ένωσης και μακριά από αυτήν. Η απαραίτητη συνθήκη για τη λειτουργία μιας δίοδου Schottky, είναι η στάθμη Fermi του μετάλλου να είναι χαμηλότερα από την στάθμη του ημιαγωγού τύπου n, δηλαδή το έργο εξόδου των ηλεκτρονίων να είναι μεγαλύτερο στο μέταλλο. Στην ένωση μετάλλου-ημιαγωγού τύπου n, γίνεται μετάβαση ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό, από το τμήμα δηλαδή που έχει υψηλότερη στάθμη Fermi, προς το μέταλλο, δημιουργώντας έτσι μια ζώνη εξάντλησης στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού. Τα ηλεκτρόνια προσκολλώνται στην επιφάνεια του μετάλλου, προσδίδοντας ένα στρώμα αρνητικού φορτίου και αφήνουν στον ημιαγωγό μια περιοχή, η οποία στερείται φορέων και έχει μόνο θετικούς δότες (σχήμα 2.3.1), δηλαδή την περιοχή απώθησης φορέων (w). Για την ένωση μετάλλου με ημιαγωγό τύπου p, το έργο εξόδου του μετάλλου πρέπει να είναι μικρότερο από το αντίστοιχο του ημιαγωγού, ώστε να μπορεί να χαρακτηριστεί η επαφή ως ανορθωτική δίοδος- Schottky.

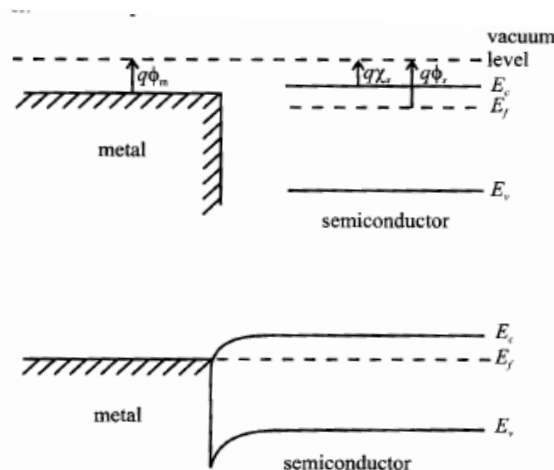


Σχήμα 2.3.1: (a) Ενεργειακά διαγράμματα μετάλλου και ημιαγωγού τύπου- n πριν την ένωση και (b) Ενεργειακό διάγραμμα της δίοδου Schottky σε ισορροπία Στο σχήμα 2.3.1, διαπιστώνεται ότι το φράγμα δυναμικού για την δίοδο Schottky έχει τιμή:

$$\Phi_B = \Phi_m - X_s \quad (2.3.1)$$

όπου Φ_m είναι το έργο εξόδου του μετάλλου και X_s η ηλεκτρονιοσυγγένεια του ημιαγωγού αντίστοιχα. Το φράγμα αυτό κατανέμεται στην περιοχή της επαφής και καταλαμβάνει συνολικό εύρος w (κυρίως εντός του ημιαγωγού), αφού το αρνητικό φορτίο στο μέταλλο κατανέμεται σε μήκος Debye (περίπου 0,5 Armstrong), το οποίο είναι τουλάχιστον κατά τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερο από το βάθος κατανομής στον ημιαγωγό. Η μεγάλη αυτή διαφορά στην κατανομή των φορτίων, οφείλεται στην διαφορά στις συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων στην περιοχή του μετάλλου και την συγκέντρωση των ιονισμένων προσμίξεων στον ημιαγωγό.

Στις ωμικές επαφές, το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μικρότερο από το αντίστοιχο του ημιαγωγού τύπου n , ενώ για ημιαγωγό τύπου p πρέπει να είναι μεγαλύτερο (για παράδειγμα στο πυρίτιο τύπου n , χρησιμοποιείται απλή εναπόθεση αλουμινίου με έργο εξόδου του αλουμινίου $\Phi_{Al} \approx 5\text{eV}$, ενώ στο πυρίτιο τύπου p χρησιμοποιείται χρυσός με έργο εξόδου του χρυσού $\Phi_{Au} \approx 7\text{eV}$). Στις ωμικές επαφές, οι στάθμες Fermi πρέπει και πάλι να ευθυγραμμιστούν και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται (στην περίπτωση ένωσης μετάλλου-ημιαγωγού τύπου n) από το μέταλλο στον ημιαγωγό, παράγοντας έτσι αρνητικό φορτίο στον ημιαγωγό. Συνεπώς, οι ενέργειες ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό αυξάνονται και το διάγραμμα των ενεργειών κάμπτεται στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού (σχήμα 2.3.2).[2,3]



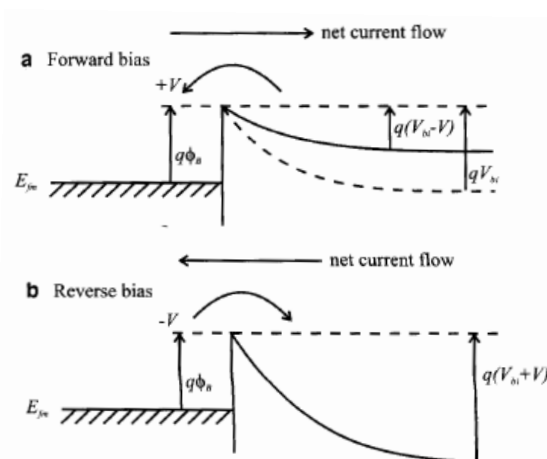
Σχήμα 2.3.2: (α) Ενεργειακά διαγράμματα μετάλλου- ημιαγωγού πριν την επαφή και (β) Ενεργειακό διάγραμμα ωμικής επαφής σε ισορροπία

Στις ωμικές επαφές, δεν υπάρχει περιοχή που να στερείται ελευθέρων φορέων όπως στην δίοδο Schottky, ενώ το φράγμα δυναμικού είναι πολύ μικρό με αποτέλεσμα αυτό να μπορεί εύκολα να ξεπεραστεί όταν εφαρμοστεί μικρό δυναμικό, γεγονός που υποστηρίζει την ωμική συμπεριφορά της επαφής. Η κατασκευή ωμικών επαφών είναι εν γένει δύσκολη, γιατί δεν είναι εύκολη η εύρεση μετάλλου που όταν συνδυαστεί με ημιαγωγό να δίνει χαμηλό φράγμα δυναμικού. Η πιο συνηθισμένη τακτική κατασκευής ωμικών επαφών, είναι η παραγωγή στενού φράγματος δυναμικού που οι φορείς να μπορούν να περάσουν μέσω του κβαντομηχανικού φαινομένου σήραγγος (απ' ευθείας διέλευση φορέων μέσα από το στενό φράγμα δυναμικού), όταν επιβληθεί πόλωση. Αυτές οι επαφές που βασίζουν την λειτουργία τους στο φαινόμενο της σήραγγος χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι το εύρος του φράγματος δυναμικού είναι επαρκώς μικρό (περίπου $50-100 \text{ \AA}$) και δίνουν σχεδόν γραμμική χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης, συντελώντας έτσι στην ωμική φύση της επαφής.[2,3]

1.15 Ροή Ηλεκτρικού Ρεύματος Σε Δίοδο Schottky

Στις διόδους Schottky, οι βασικοί μηχανισμοί της ροής του ηλεκτρικού ρεύματος, παρόλο που είναι ποιοτικά ίδιοι με αυτούς στους οποίους υπακούουν οι ομοενώσεις, απορρέουν από διαφορετικές φυσικές διαδικασίες, με κυριότερη την παρουσία της θερμοϊονικής εκπομπής (υπερπήδηση του φράγματος δυναμικού από τους φορείς). Η θερμοϊονική εκπομπή αποτελεί κβαντομηχανικό μηχανισμό μεταφοράς σε αντίθεση με τη διάχυση που συνιστά κλασικό μηχανισμό μεταφοράς.

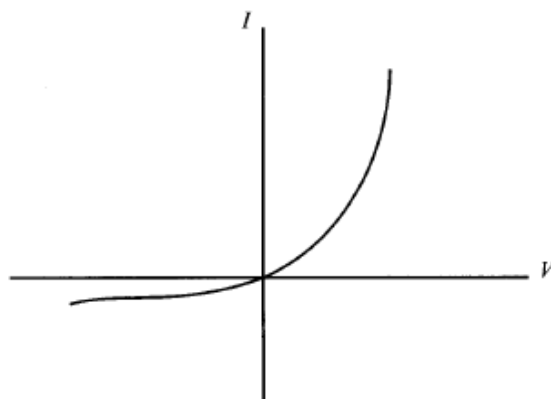
Όταν επιβάλλεται θετική τιμή δυναμικού V (σε eV) στο μέταλλο σε σχέση με τον ημιαγωγό, η δίοδος Schottky πολώνεται ορθά. Η εφαρμοζόμενη αυτή τάση προκαλεί ελάττωση του φαινομένου φράγματος, ενώ αντίθετα, στην ανάστροφη πόλωση, το φράγμα δυναμικού αυξάνεται (σχήμα 2.5.1).



Σχήμα 2.5.1: Ενεργειακά διαγράμματα διόδου Schottky (α) σε ορθή πόλωση και (β) Σε ανάστροφη πόλωση

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

Στην ορθά πολωμένη δίοδο Schottky, η ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο υπερπηδά το μειωμένο φράγμα δυναμικού και έτσι το ρεύμα που προέρχεται από την μετάβαση αυτή αυξάνεται δραματικά καθώς αυξάνεται η τιμή της ορθής πόλωσης. Αντίθετα, τα ηλεκτρόνια που κινούνται από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό, υπερπηδούν το ίδιο φράγμα δυναμικού που υπήρχε και στην ισορροπία της διόδου Schottky, και επομένως το ρεύμα είναι ανεξάρτητο από το επιβαλλόμενο δυναμικό. Για τον λόγο αυτό, το ολικό ρεύμα είναι αντισυμμετρικό σε σχέση με την εφαρμοζόμενη ορθή πόλωση (σχήμα 2.5.2).



Σχήμα 2.5.2: Απλοποιημένο διάγραμμα χαρακτηριστικής καμπύλης τάσης-έντασης (V-I) για μια δίοδο Schottky

Στην πόλωση της διόδου Schottky, όταν τα ηλεκτρόνια που υπερπηδούν το φράγμα δυναμικού εισέλθουν στο χώρο του μετάλλου, βρίσκονται απότομα σε περιβάλλον με στάθμη Fermi κατά πολύ χαμηλότερη από την ενέργειά τους, γεγονός που σημαίνει ότι έχουν πολύ υψηλότερες ενέργειες από τα υπόλοιπα και για τον λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως θερμά. Τα θερμά αυτά ηλεκτρόνια μετατρέπουν την επιπλέον ενέργεια σε ταχύτητα, με διαδοχική εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, προκειμένου να αποκτήσουν ενέργεια ίση με την στάθμη Fermi του μετάλλου. Η θερμιονική λοιπόν εκπομπή είναι μια συνιστώσα ρεύματος που προέρχεται από φορείς πλειονότητας, κατά την οποία μόνο τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας (μεγαλύτερης από το φράγμα δυναμικού), μπορούν να διαπεράσουν από το τεμάχιο ημιαγωγού στο μέταλλο. Η αυστηρή ορολογία της θερμιονικής εκπομπής συνδέεται τυπικά με την διαφυγή ηλεκτρονίων από μια ζεστή επιφάνεια ή κάθοδο και γι' αυτό, εμφανίζεται στην δίοδο Schottky, όπου η μεταλλική επαφή είναι παρούσα.

Στην ορθή πόλωση, το ρεύμα θερμιονικής εκπομπής που προέρχεται από ηλεκτρόνια που μεταβαίνουν από τον ημιαγωγό στο μέταλλο, κυριαρχεί και αυξάνεται εκθετικά σύμφωνα με την σχέση (2.5.1).

$$J_n = J_{st} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.5.1)$$

όπου J_{st} το ανάστροφο ρεύμα κόρου κατά αντιστοιχία προς τις αρχές λειτουργίας των ομοενώσεων υπό επιβολή τάσης. Αντίθετα, στην ανάστροφη πόλωση, ο εκθετικός όρος τείνει να μηδενιστεί και έτσι η σχέση (2.5.1) δίνει το ρεύμα ανάστροφης πολώσεως, που είναι ίσο με $-J_{st}$.

Περίοδος n	ΟΜΑΔΕΣ	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	ΕΥΤΕΡΗ ΑΕΡΙΑ
1	1s	H 1	(He) 2													(H) 1	He 2
2	2s, 2p	Li 3	Be 4														F 9 Ne 10
3	3s, 3p	Na 11	Mg 12														Cl 17 Ar 18
4	4s, 3d, 4p	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34 Kr 36
5	5s, 4d, 5p	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52 Xe 54
6	6s, 4f, 5d, 6p	Cs 55	Ba 56	La*, 57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84 Rn 86
7	7s, 5f, 6d, (7p)	Fr 87	Ra 88	Ac, ** 89-90-103	Rf ή Ku 104	Ha 105	(:) 106	(:) 107	(:) 109	(:) 110	(:) 111	(:) 112	(:) 113	(:) 114	(:) 115	(:) 116	

4f ⁰ 5d ⁰ 6s ²	f ¹ s ²	f ² s ²	f ³ s ²	f ⁴ s ²	f ⁵ s ²	f ⁶ s ²	f ⁷ s ²	f ⁷ 5d ¹ 6s ²	f ⁸ s ²	f ⁹ s ²	f ¹⁰ s ²	f ¹¹ s ²	f ¹² s ²	f ¹³ s ²	f ¹⁴ s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Cd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71			

5f ⁰ 6d ⁰ 7s ²	f ¹ d ¹ s ²	f ² s ²	f ³ s ²	f ⁴ s ²	f ⁵ s ²	f ⁶ s ²	f ⁷ s ²	f ⁷ d ¹ 6s ²	f ⁸ d ¹ s ²	f ⁹ s ²	f ¹⁰ s ²	f ¹¹ s ²	f ¹² s ²	f ¹³ s ²	f ¹⁴ s ²	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103			

* ΣΕΙΡΑ
ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ

** ΣΕΙΡΑ
ΑΚΤΙΝΙΟΥ

Πίνακας 1.4.2: Αναπτυγμένη μορφή του περιοδικού πίνακα των στοιχείων, όπου αναγράφονται οι ημιαγωγοί και οι ηλεκτρονικές κατανομές των ατόμων, όταν βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Τα στοιχεία που βρίσκονται πάνω και κάτω από την διακεκομμένη γραμμή είναι έταλλα και μέταλλα αντίστοιχα.[3]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

2.1 Γενικά

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

Μέχρι σήμερα εκμεταλλευόμαστε κατά ένα πολύ μικρό μέρος την ηλιακή ενέργεια μόνο ως θερμότητα. Χαρακτηριστική συσκευή είναι αυτή του ηλιακού θερμοσίφωνα. Δεν έχουμε, όμως ανάγκη μόνο από ζεστό νερό. Το ζεστό νερό δεν μπορεί να ικανοποιήσει τις ενεργειακές ανάγκες μας. Για τον λόγο αυτό η επιστήμη αναζήτησε μεθόδους μετατροπής της ηλιακής ενέργειας κατευθείαν σε ηλεκτρική. Ήδη από τον προηγούμενο αιώνα, περίπου από το 1840, διαπιστώθηκε ότι αυτό είναι δυνατό να συμβεί με τη βοήθεια των ημιαγωγών.

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

Μία σύντομη ιστορική αναδρομή στη χρήση φωτοβολταϊκών παρουσιάζεται στη συνέχεια:

- 1839** Παρατήρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε μεταλλικά ηλεκτρόδια Pt, Ag μέσα σε ηλεκτρολύτη (E. Becquerel)
- 1937** Κατασκευή φωτοβολταϊκού στοιχείου από PbS (Fischer & Godden)
- 1939** Κατασκευή φωτοβολταϊκού στοιχείου από Se με απόδοση 1%
- 1941** Κατασκευή του πρώτου φωτοβολταϊκού στοιχείου από Si (Ohl)
- 1954** Κατασκευή φωτοβολταϊκού στοιχείου από Si με σχηματισμό επαφής p-n και με απόδοση 6%
- 1956** Η πρώτη εμπορική παραγωγή ηλιακών στοιχείων από την εταιρεία Hoffmann.
- 1958** Εκτόξευση του αμερικάνικου δορυφόρου Vanguard, I ο οποίος είχε ως βοηθητική πηγή ενέργειας 6 στοιχεία Si.
- 1958** Εκτόξευση σοβιετικού δορυφόρου με μοναδική πηγή ενέργειας τα ηλιακά στοιχεία.
- 1959** Κατασκευή φωτοβολταϊκού στοιχείου από CdS με απόδοση 5%
- 1972** Κατασκευή ιώδους ηλιακού στοιχείου Si με απόδοση 14% (Lindmayer & Allison)
- 1976** Κατασκευή φωτοβολταϊκού στοιχείου από άμορφο πυρίτιο (a-Si) με απόδοση 0,01% (Carlson & Wronski)
- 1977** Κατασκευή ηλιακού στοιχείου από GaAs με απόδοση 16% (Kameth)

- 1981** Πτήση πάνω από την Μάγγη του αεροπλάνου Solar Challenger εξοπλισμένου με 16.128 φωτοβολταϊκά στοιχεία Si συνολικής ισχύος 2,7kW
- 1983** Έναρξη λειτουργίας του φωτοβολταϊκού σταθμού ισχύος 1MW στην Βικτροβίλ.

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

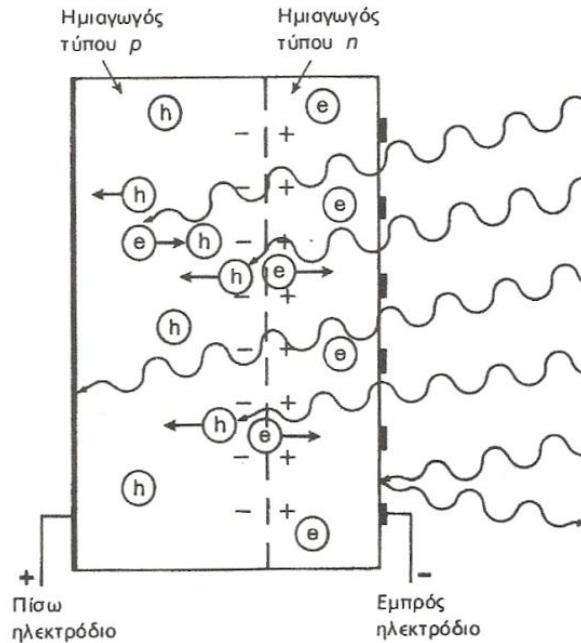
- Αξιοπιστία - Μεγάλη διάρκεια ζωής
- Η αρχική τους κατασκευή ήταν για χρήση στο διάστημα όπου οι επισκευές είναι δαπανηρές έως ακατόρθωτες. Οι Φωτοβολταϊκοί συλλέκτες σήμερα τροφοδοτούν με ρεύμα σχεδόν όλους τους δορυφόρους
- Μηδενικό κόστος λειτουργίας
- Χρησιμοποιούν το φως του ήλιου για να παράγουν ηλεκτρισμό. Δεν καταναλώνουν πρώτες ύλες
- Δεν χρειάζονται συντήρηση
- Τα Φωτοβολταϊκά συστήματα δεν χρειάζονται καθόλου συντήρηση κατά την λειτουργία τους
- Δεν μολύνουν το περιβάλλον
- Δεν παράγουν υποπροϊόντα ούτε χρειάζονται καύσιμα για να λειτουργήσουν. Επίσης δεν προκαλούν ηχορύπανση αφού η λειτουργία τους είναι εντελώς αθόρυβη. Επίσης κατασκευάζονται από ανακυκλώσιμα υλικά (γυαλί, αλουμίνιο, πυρίτιο) συνεπώς είναι περιβαλλοντικά καθαρά
- Ευελιξία - Επεκτασιμότητα
- Τα Φωτοβολταϊκά συστήματα τοποθετούνται ανάλογα με τις απαιτήσεις σε ενέργεια. Σε περίπτωση που οι ανάγκες αυξηθούν πολύ εύκολα το σύστημα αναβαθμίζεται για να καλύψει ενεργειακά την νέα ζήτηση.
- Αυτονομία
- Παρέχουν πλήρη ενεργειακή αυτονομία. Έτσι μπορούν να τοποθετηθούν σε δύσβατες περιοχές, σε πλωτές εξέδρες και γενικά όπου το δίκτυο της ΔΕΗ είναι οικονομικά ασύμφορο να φτάσει. [6]

2.2 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Τα ηλιακά στοιχεία είναι συνήθως διατάξεις p-n επαφών που δέχονται την ηλιακή ακτινοβολία. Κάθε φωτόνιο της ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο. Δημιουργείται έτσι, όσο διαρκεί η ακτινοβολία, μία περίσσεια από ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές), πέρα από τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συνθήκες ισορροπίας.

Οι φορείς αυτοί, καθώς κυκλοφορούν στο στερεό (και εφόσον δεν επανασυνδεθούν με φορείς αντιθέτου πρόσημου), μπορεί να βρεθούν στην περιοχή της επαφής p-n οπότε θα δεχθούν την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου (Σχήμα 3.1).

Έτσι, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Δηλαδή, η διάταξη αποτελεί μία πηγή ηλεκτρικού ρεύματος που διατηρείται όσο διαρκεί η πρόσπτωση του ηλιακού φωτός πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου.



Σχήμα 3.1: Μηχανισμός εκδήλωσης φωτοβολταϊκού φαινομένου.

Η εκδήλωση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του φωτιζόμενου δίσκου, η οποία αντιστοιχεί σε ορθή πόλωση της διόδου, ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Η αποδοτική λειτουργία των ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στηρίζεται στην πρακτική εκμετάλλευση του παραπάνω φαινομένου. Εκτός από τις προσμίξεις των τμημάτων p και n μιας ομοένωσης, δηλαδή υλικού από τον ίδιο βασικά ημιαγωγό, το ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο, που είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση ενός ηλιακού στοιχείου, αλλά και κάθε φωτοβολταϊκής διάταξης, μπορεί να προέρχεται επίσης και από διόδους άλλων. π.χ. από διόδους Schottky που σχηματίζονται, όταν έρθουν σε επαφή ένας ημιαγωγός με ένα μέταλλο. [7,8]

2.3 Απορρόφηση Ακτινοβολίας Στα Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι ικανά να μετατρέψουν σε ηλεκτρική ενέργεια ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας που δέχονται στην επιφάνεια τους. Από το σύνολο της ηλιακής ακτινοβολίας ένα μέρος της ανακλάται πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου και διαχέεται πάλι προς το περιβάλλον και ένα μέρος της διεισδύει στον ημιαγωγό. Από την ακτινοβολία που διεισδύει μόνο ένα μέρος της είναι χρήσιμο. Προφανώς δεν μπορεί να απορροφηθεί το μέρος που αποτελείται από φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού. Για τα φωτόνια αυτά, ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν διαφανές σώμα. Έτσι, η αντίστοιχη ακτινοβολία διαπερνά άθικτη το ημιαγωγό υλικό του στοιχείου και απορροφάται τελικά στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο που καλύπτει την πίσω όψη του, με αποτέλεσμα να το θερμαίνει. Αλλά και από τα φωτόνια που απορροφά ο ημιαγωγός, μόνο με το μέρος εκείνο της ενέργειας τους που ισούται με το ενεργειακό διάκενο συμβάλλει στην εκδήλωση

του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Το υπόλοιπο μεταφέρεται, σαν κινητική ενέργεια, στο ηλεκτρόνιο που ελευθερώθηκε από τον δεσμό, και τελικά μετατρέπεται επίσης σε θερμότητα. Όπως θα αναλυθεί όμως παρακάτω, η αύξηση της θερμοκρασίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων επιδρά αρνητικά στην απόδοσή τους.

Η ενέργεια ενός φωτονίου E συνδέεται με τη συχνότητα της ακτινοβολίας ν και με το μήκος κύματος λ με τις σχέσεις :

$$E = h\nu$$

όπου h είναι η σταθερά δράσης του Plank
 c είναι η ταχύτητα του φωτός

Επομένως, αν το ενεργειακό διάκενο είναι σε μονάδες eV και το μήκος κύματος σε μικρόμετρα μm , τότε το μέγιστο χρησιμοποιήσιμο μήκος κύματος ακτινοβολίας σε ένα ημιαγωγό, ενεργειακού διακένου E_g , θα είναι :

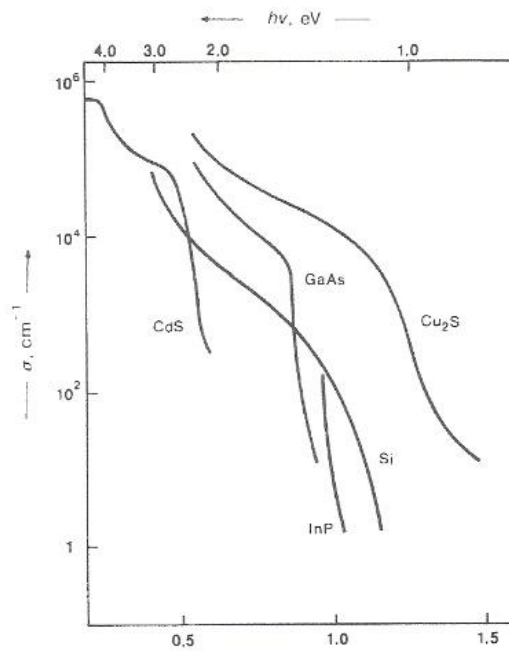
$$\lambda_g = \frac{1,283}{E_g}$$

Θεωρώντας τώρα ότι στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού διεισδύει μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας από όμοια φωτόνια ενέργειας $h\nu$ που έχει ροή (ή ένταση) ίση με H μονάδες ισχύος ανά μονάδα επιφανείας. Η ροή των φωτονίων (Φ), δηλαδή το πλήθος των φωτονίων ανά μονάδα επιφανείας και χρόνου, θα είναι:

$$\Phi = \frac{H}{\lambda \cdot \nu} = \frac{H\lambda}{hc}$$

Σύμφωνα με τον νόμο του BEER γνωρίζουμε ότι ισχύει:

$$-\frac{d\Phi}{dx} = \alpha\Phi_0 e^{-\alpha x}$$



δηλαδή ότι ο ρυθμός της απορρόφησης των φωτονίων, επομένως και της δημιουργίας των φορέων από την ακτινοβολία που δέχεται ο ημιαγωγός, είναι μεγαλύτερος κοντά στην επιφάνεια του και εξασθενίζει με την απόσταση από αυτή.

Σχήμα 3.2: Η μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης α συναρτήσει του μήκους κύματος λ .

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.2 η τιμή του συντελεστή απορρόφησης μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, μηδενίζεται όταν το λ υπερβαίνει το λ_g του ημιαγωγού, αφού για τα μήκη κύματος δεν πραγματοποιείται καμιά απορρόφηση φωτονίων. Αντίθετα, παίρνει μεγάλες τιμές προς την πλευρά των μικρών κύματος που σημαίνει ότι η απορρόφηση πρακτικά όλων των αντίστοιχων φωτονίων γίνεται πολύ κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού. [7,8]

2.4 Δημιουργία Φωτορεύματος

Όταν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο δέχεται μια κατάλληλη ακτινοβολία, διεγείρεται παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα, το φωτόρευμα I_ϕ , που η τιμή του θα είναι ανάλογη προς τα φωτόνια που απορροφά το στοιχείο. Τότε για την πυκνότητα ρεύματος του φωτορεύματος ισχύει:

$$J_\phi = e g (L_p + L_n)$$

όπου e είναι το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο,

g είναι ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας (πλήθος ζευγών ηλεκτρονίων-οπών ανά μονάδα χρόνου και μονάδα όγκου του ημιαγωγού)

L_n, L_p είναι τα μέσα μήκη διάχυσης των ηλεκτρονίων και των οπών, αντίστοιχα.

Ένα χρήσιμο μέγεθος για τον υπολογισμό του φωτορεύματος είναι η φασματική απόκριση S (ή απόδοση συλλογής ή κβαντική απόδοση), που ορίζεται ως το πλήθος των φορέων που συλλέγονται

στα ηλεκτρόδια του φωτοβολταϊκού στοιχείου, σε σχέση με τη φωτονική ροή Φ , δηλαδή με το πλήθος των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται το στοιχείο ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου. Για ακτινοβολία μήκους κύματος λ , η φασματική απόκριση $S(\lambda)$ θα είναι:

$$S(\lambda) = \frac{J\varphi(\lambda)}{e\Phi(\lambda)}$$

όπου $\Phi(\lambda)$ είναι το πλήθος των φωτονίων με ενέργεια που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος από λ μέχρι $\lambda+d\lambda$.

Επομένως το συνολικό φωτόρρευμα του στοιχείου, όταν δέχεται πολυχρωματική ακτινοβολία, θα είναι :

$$J\varphi = e \int_0^{\lambda_g} S(\lambda)\Phi(\lambda)d\lambda$$

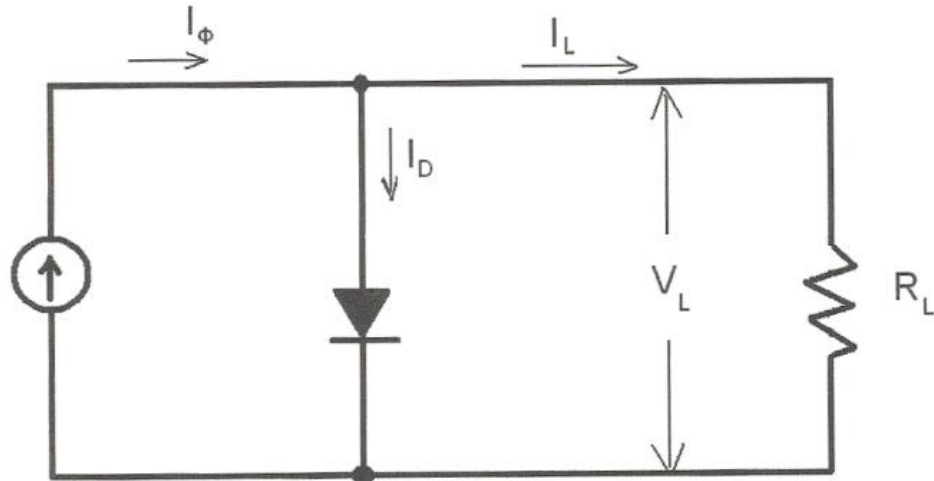
Η σχέση αυτή αν λάβουμε υπόψη την ακτινοβολία που ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου τότε γίνεται:

$$J\varphi = e \int_0^{\lambda_g} S(\lambda)(1 - R(\lambda))\Phi(\lambda)d\lambda$$

όπου $R(\lambda)$ ο δείκτης ανάκλασης της επιφάνειας συναρτήσει του μήκους κύματος. [7,8]

2.5 Ηλεκτρικά Χαρακτηριστικά Φωτοβολταϊκών Στοιχείων

Η περιγραφή και η κατανόηση της λειτουργίας μια φωτοβολταϊκής διάταξης, μπορεί να γίνει από το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα. Ένα απλοποιημένο ισοδύναμο κύκλωμα στοιχείου φαίνεται στο Σχήμα 3.3 και αποτελείται από μια πηγή ρεύματος που ελέγχεται από μια δίοδο.



Σχήμα 3.3 : ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου.

Εφαρμόζοντας τον πρώτο νόμο του Kirchhoff στο κύκλωμα του Σχήματος 3.3 έχουμε :

$$I_{\varphi} = I_L + I_D$$

όπου I_{φ} το φωτόρευμα

I_D το ρεύμα που διαρρέει τη δίοδο

I_L το ρεύμα που διαρρέει το εξωτερικό φορτίο (αντίσταση)

Γνωρίζοντας πιο είναι το ρεύμα της διόδου, η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$I_L = I_{\varphi} - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV_L}{kT}\right) - 1 \right]$$

όπου I_0 το ανάστροφο ρεύμα κόρου της διόδου

V_L η τάση που δημιουργείται στα άκρα της διόδου από την πρόσπτωση του φωτός

T η απόλυτη θερμοκρασία

k η σταθερά του Boltzmann

e το φορτίο του ηλεκτρονίου

Στη συνέχεια από το κύκλωμα αυτό μπορούμε να υπολογίσουμε όλα τα χρήσιμα χαρακτηριστικά για το φωτοβολταϊκό στοιχείο :

➤ Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος ($R_L \rightarrow \infty$) βρίσκουμε ότι η τιμή της τάσης του στοιχείου είναι V_{oc} : $V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I_{\varphi}}{I_0} + 1\right)$

➤ Σε συνθήκες βραχυκύκλωσης το ρεύμα που διαρρέει το στοιχείο είναι I_{sc} : $I_{sc} = I_{\varphi}$

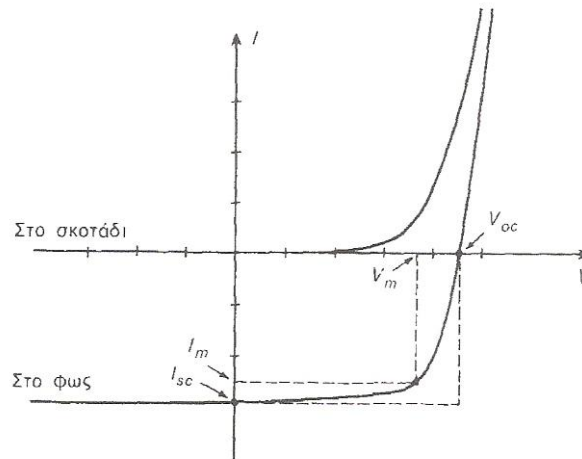
➤ Σε κλειστό κύκλωμα ισχύει ο νόμος του Kirchhoff που προαναφέραμε. Προφανώς θα υπάρχει κάποια τιμή αντίστασης R_L για την οποία η ισχύς P που παράγει το φωτοβολταϊκό στοιχείο θα γίνεται μέγιστη $P_m = I_m V_m$

Όλα τα παραπάνω ηλεκτρικά χαρακτηριστικά είναι τα απαραίτητα για να ορίσουμε δύο πολύ σημαντικές παραμέτρους που χρησιμοποιούνται στην αξιολόγηση του φωτοβολταϊκού στοιχείου :

- Ο συντελεστής πλήρωσης FF (Fill Factor) που ορίζεται ως το γινόμενο της μέγιστης ισχύος προς το γινόμενο της έντασης ρεύματος βραχυκύκλωσης I_{SC} και της τάσης ανοιχτού κυκλώματος V_{OC} . Δηλαδή :

$$FF = \frac{P_m}{I_{SC} V_{OC}} = \frac{I_m V_m}{I_{SC} V_{OC}}$$

Στο διάγραμμα του Σχήματος 3.4 φαίνεται η χαρακτηριστική καμπύλη έντασης - τάσης. Πρέπει να σημειώσουμε ότι στο διάγραμμα δεν φαίνεται το ανάστροφο ρεύμα κόρου διότι $I_{\Phi} \gg I_0$.



Σχήμα 3.4: Χαρακτηριστική καμπύλη έντασης - τάσης φωτοβολταϊκού στοιχείου στο σκοτάδι και το φως.

- Ο συντελεστής απόδοσης η του φωτοβολταϊκού στοιχείου που ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ της μέγιστης αποδιδόμενης ηλεκτρικής ισχύος προς την προσπίπτουσα φωτεινή ισχύ ανά μονάδα επιφάνειας. Συνεπώς δίνεται από τη σχέση :

$$\eta = \frac{P_m}{HA} = \frac{FF I_{SC} V_{OC}}{HA}$$

όπου H , η ένταση (πυκνότητα ισχύος) της ακτινοβολίας που δέχεται όλη η επιφάνεια του φωτοβολταϊκού στοιχείου

A , το εμβαδόν της επιφάνειας του φωτοβολταϊκού στοιχείου

Από την τελευταία σχέση συμπεραίνουμε ότι για την πραγματοποίηση αυξημένων αποδόσεων πρέπει να μεγιστοποιηθούν οι τιμές των FF , I_{SC} , V_{OC} .

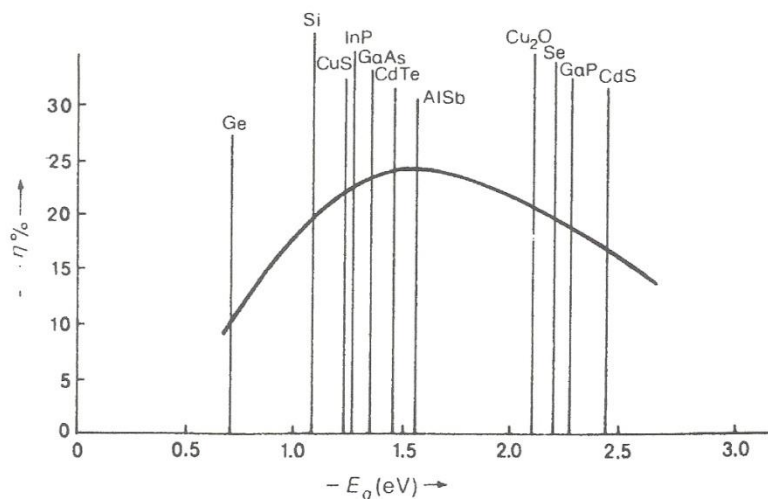
Ο συντελεστής απόδοσης η δεν είναι σταθερός αλλά επηρεάζεται σημαντικά από την σύσταση της ακτινοβολίας, από το φορτίο του κυκλώματος και από την θερμοκρασία του στοιχείου. [7,8]

2.6 Αξιολόγηση Ημιαγωγών Για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές

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

- Η τιμή του ενεργού διακένου E_g . Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ένας ημιαγωγός μπορεί να απορροφήσει μόνο τα φωτόνια που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό του διάκενο. Και μάλιστα, από τα φωτόνια αυτά αξιοποιείται φωτοβολταϊκά το μέρος μόνο της ενέργειας τους που ισούται με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, ενώ η υπόλοιπη ενέργεια μετατρέπεται συνήθως σε ανεπιθύμητη θερμότητα. Επομένως, η τιμή του ενεργειακού διακένου των ημιαγωγών είναι ένα από τα κυριότερα κριτήρια που καθορίζουν την καταλληλότητα τους, για να χρησιμοποιηθούν ως υλικά κατασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων. Στο Σχήμα 3.5 βλέπουμε λοιπόν ότι οι μεγαλύτερες θεωρητικές αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας (περίπου 25%) μπορούν να πραγματοποιηθούν σε φωτοβολταϊκά στοιχεία από ημιαγωγούς με ενεργειακό διάκενο περίπου 1,5eV.

- Το είδος του ενεργειακού διακένου. Τα φωτόνια απορροφούνται ευκολότερα στους ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού διακένου και έτσι το φωτοβολταϊκό στοιχείο δεν χρειάζεται να έχει μεγάλο πάχος με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει μεγάλη εξοικονόμηση υλικού.



Σχήμα 3.5: Θεωρητική απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων συναρτήσει με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού από το οποίο είναι κατασκευασμένα.

- Το κόστος της παραγωγής
Η σταθερότητα τους. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πρέπει να παρουσιάζουν σταθερές ιδιότητες και να μην επηρεάζονται από τις εξωτερικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, η υγρασία, η τοξικότητα των συστατικών τους κ.α. [7,8]

2.7 Φωτοηλεκτροχημικά Στοιχεία

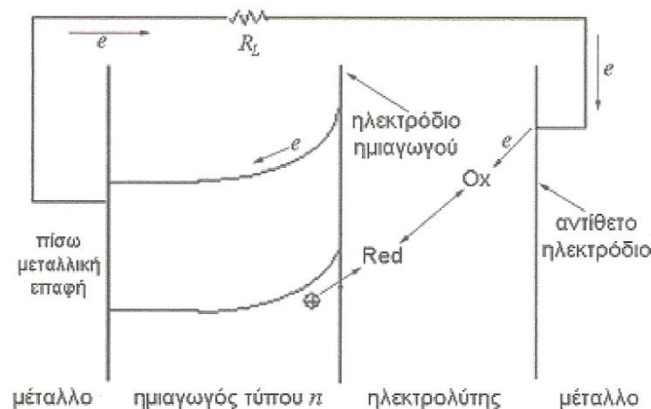
Για να εκμεταλλευτούμε την ηλιακή ενέργεια εκτός από τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, που αποτελούνται συνήθως επαφές p - n, έχουν αναπτυχθεί και τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία. Τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική ή χημική, όπως ακριβώς και τα φωτοβολταϊκά, αλλά με την χρήση ηλεκτροχημικών συστημάτων.

Υπάρχουν τέσσερις βασικές κατηγορίες φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων οι οποίες συνοπτικά παρουσιάζονται παρακάτω:

- Φωτοηλεκτροσυνθετικά στοιχεία
- Φωτοκαταλυτικά στοιχεία
- Φωτοηλεκτρολυτικά στοιχεία
- Φωτοβολταϊκά στοιχεία υγρής επαφής (αναφέρονται απλά και ως φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, PEC (Photo-Electrochemical Cells))

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στα φωτοβολταϊκά στοιχεία υγρής επαφής PEC. Η φωτοηλεκτροχημική μετατροπή λαμβάνει χώρα σε διεπιφάνεια ημιαγωγού - ηλεκτρολύτη, η οποία εκτίθεται σε φωτεινή ακτινοβολία. Η διεπιφάνεια ημιαγωγού - ηλεκτρολύτη παρουσιάζεται αναλυτικά στις παραγράφους 1.6-1.7.

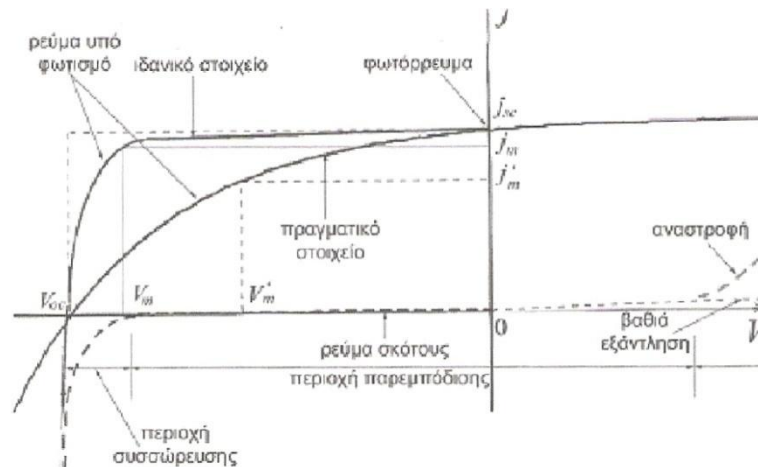
Όταν φωτεινή ακτινοβολία προσπέσει πάνω στην ημιαγώγιμη επιφάνεια ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου, απορροφώνται φωτόνια κατάλληλης ενέργειας και δημιουργούνται φωτοπαραγόμενα ζεύγη αγωγιμότητας (ηλεκτρόνια και οπές). Τα ζεύγη αυτά αλληλεπιδρούν με τα χημικά είδη του διαλύματος (οξειδωτικής (Ox) και αναγωγικής (Red) μορφής) με αποτέλεσμα να εμφανίζεται τάση και ρεύμα (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6: Λειτουργία φωτοβολταϊκού στοιχείου υγρής επαφής (PEC)

Οι καμπύλη πυκνότητας ρεύματος - τάσης ενός φωτοηλεκτρικού στοιχείου είναι όμοια με αυτή των φωτοβολταϊκών στοιχείων Σχήμα 3.7 και η μορφή του εξαρτάται από:

- Την ενεργειακή κατανομή των φωτονίων, που φθάνουν στον ημιαγωγό
- Το συντελεστή απορρόφησης (α) της ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό
- Τα μήκη διάχυσης ηλεκτρονίων και οπών, πριν να επανασυνδεθούν
- Το ρυθμό επανασυνδέσεων.



Σχήμα 3.7: Καμπύλη πυκνότητας ρεύματος - τάσης φωτοηλεκτρικού στοιχείου με ημιαγωγό τύπου n

Η αξιολόγηση ενός τέτοιου στοιχείου γίνεται με την χρήση του συντελεστή πλήρωσης FF και του συντελεστή φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης οι τιμές των οποίων δίνονται από τις σχέσεις :

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} V_{oc}} = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}}$$

$$n = \frac{P_m}{HA} = \frac{FF I_{sc} V_{oc}}{HA}$$

όπου H , η ένταση (πυκνότητα ισχύος) της ακτινοβολίας που δέχεται όλη η επιφάνεια του φωτοβολταϊκού στοιχείου

A , το εμβαδόν της επιφάνειας του φωτοβολταϊκού στοιχείου

I_{sc}, J_{sc} , ένταση και πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης

V_{oc} , τάση ανοιχτού κυκλώματος

I_m, V_m οι τιμές έντασης και τάσης όπου έχουμε μέγιστη ισχύ $P_m = I_m V_m$

Από την τελευταία σχέση συμπεραίνουμε ότι για την πραγματοποίηση αυξημένων αποδόσεων πρέπει να μεγιστοποιηθούν οι τιμές των FF, I_{sc}, V_{oc} . [7,8]

2.8 Σύγκριση Φωτοηλεκτροχημικών και Φωτοβολταϊκών Στοιχείων

Τέλος θα επιχειρήσουμε να κάνουμε μια σύγκριση μεταξύ των δύο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων τεχνολογιών στον τομέα της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική και αυτές είναι τα φωτοβολταϊκά και τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία.

Τα κύρια πλεονεκτήματα των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων έναντι των φωτοβολταϊκών είναι :

- Η επαφή δημιουργείται αυτόματα με την εμβάπτιση του ημιαγωγού στον ηλεκτρολύτη και δεν απαιτείται η ακριβή τεχνολογία της δημιουργίας επαφών p-n
- Η επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη, σε αντίθεση με τις επαφές p-n είναι καλύτερη διότι ο ηλεκτρολύτης μπορεί να προσαρμόζεται στις τυχόν ατέλειες της στερεής επιφάνειας και επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός των φορέων αγωγιμότητας. Κατά συνέπεια μπορούμε να έχουμε στοιχεία με καλές αποδόσεις με χρήση πολυκρυσταλλικών και όχι απαραίτητα υψηλής καθαρότητας ημιαγωγών (χαμηλό κόστος)
- Επιτυγχάνουμε βέλτιστες ιδιότητες της διεπιφάνειας του ημιαγωγού -ηλεκτρολύτη, αφού υπάρχει η δυνατότητα τροποποίησης της με τη χρήση χημικών μέσων
- Δίνεται η δυνατότητα αποθήκευσης της ενέργειας με την προσθήκη ειδικού ηλεκτροδίου

Τα πλεονεκτήματα των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων είναι αρκετά και σημαντικά, όμως, αυτά εμφανίζουν δύο σημαντικά μειονεκτήματα που καθιστούν προβληματική την χρήση τους.

- Τα ημιαγωγά ηλεκτρόδια καταστρέφονται κατά την επαφή τους με τον ηλεκτρολύτη κυρίως λόγω διάβρωσης
- το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αλλοιώνεται κατά τη λειτουργία του στοιχείου (π.χ. από τη δράση του φωτός).[8]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3
ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ
ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

3.1 Γενικά

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

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

- Διεργασίες αγωγής και διάχυσης
- Χημικές Διεργασίες
- Χημική τροποποίηση επιφανειών
- Πυρόλυση
- Μη ηλεκτρολυτική απόθεση
- CVD (χημική απόθεση από την αέρια φάση)
- CVD με πλάσμα
- PVD (φυσική απόθεση από την αέρια φάση)
- Διεργασίες Διαβροχής (εφύγρανση)
- Διεργασίες Ψεκασμού
- Εξαέρωση

- Ψεκάσμος με ηλεκτρικό τόξο ή τόξο πλάσματος
- Επίταξη μοριακής δέσμης
- Επίταξη ιοντικής δέσμης
- Εμφύτευση ιόντων
- Πολυμερισμός πλάσματος

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

Η τεχνική αυτή υπερτερεί των υπολοίπων για τους ακόλουθους λόγους:

- Οικονομικοί λόγοι
- Δεν απαιτούνται υπερκαθαρές πρώτες ύλες και κατά την απόθεση γίνεται καθαρισμός και διαχωρισμός του υλικού
- Με τον καθορισμό των βασικών παραμέτρων της απόθεσης επιτυγχάνεται ο πλήρης έλεγχος των ιδιοτήτων των αποθεμάτων
- Λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να έχουμε καλύτερη επαφή ημιαγωγίμου αποθέματος και ηλεκτρόδιου εργασίας και έτσι αποφεύγονται φαινόμενα διάχυσης των ατόμων και ανακατανομής των προσμίξεων.
- Τέλος με την μέθοδο αυτή είναι δυνατή η παρασκευή :
 - Στοιχειακών ημιαγωγών
 - Ημιαγωγικών δυαδικών ενώσεων
 - Ημιαγωγικών τριαδικών ενώσεων
 - Ημιαγωγικών κραμάτων
 - Ηλιακών στοιχείων ετεροενώσεων με απλή αλλαγή του ηλεκτρολύτη ή με κατάλληλη τροποποίηση του δυναμικού κατά τη διάρκεια της παρασκευής [9,11]

3.2 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Στοιχείου

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

$$E_M = E_M^o + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M}$$

όπου E_M δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου M

E_M^o πρότυπο δυναμικό

a_M ενεργότητα του M στο απόθεμα

a_M^{m+} ενεργότητα του M στον ηλεκτρολύτη

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

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

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

Οι παράμετροι που σχετίζονται με την κινητική της ηλεκτρόλυσης επιδρούν σε μεγάλο βαθμό στην απόθεση στοιχειακών ημιαγωγών. Έτσι, για παράδειγμα, η φύση και η μορφολογία των αποθεμάτων επηρεάζεται από το ρεύμα ανταλλαγής, το ρυθμό μεταφοράς μάζας από τον ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα και τέλος από το ρυθμό ανάπτυξης του κρυστάλλου. [10]

3.3 Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση Στοιχείων

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο για την μελέτη της ηλεκτραπόθεσης έχουν παραταθεί διάφορα μοντέλα. Ειδικά για την συναπόθεση στοιχείων απαιτείται μια πολυπλοκότερη περιγραφή. Δύο από τα σημαντικότερα μοντέλα στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων αναπτύσσονται στην συνέχεια.

3.3.1 Μελέτη Κατά Brenner

Όπως αναφέραμε παραπάνω, για να γίνει απόθεση ενός στοιχείου Μ από ηλεκτρολύτη πλούσιο σε ιόντα M^{m+} , θα πρέπει στην κάθοδο να εφαρμόσουμε τέτοια τάση, ώστε είναι ηλεκτρικά αρνητικότερο από το δυναμικό ισορροπίας E_M του στοιχείου. Όταν θέλουμε να κάνουμε συναπόθεση στοιχείων (Μ,Ν) σε κάποιο υπόστρωμα θα πρέπει ο ηλεκτρολύτης να περιέχει ιόντα M^{m+} , ιόντα N^{n+} και να τηρείται η συνθήκη :

$$E' = E_M + n_M = E_N + n_N \quad (3.1)$$

όπου E' το δυναμικό στην κάθοδο – υπόστρωμα

Με χρήση της εξίσωσης του Nernst η σχέση 3.1 γράφεται:

$$E_M^o + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} + n_M = E_N^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_N^{n+}}{a_N} + n_N$$

Τα E_M^o και E_N^o είναι τα αντίστοιχα κανονικά δυναμικά των στοιχείων Μ και Ν αντίστοιχα, n_M και n_N οι υπερτάσεις για το Μ και Ν αντίστοιχα, a_M και a_N οι ενεργότητες των στοιχείων Μ και Ν στη στερεά φάση του μίγματος πάνω στο υπόστρωμα.

Κατά την συνθήκη 3.1 της ταυτόχρονης απόθεσης εξασφαλίζεται ότι τα διαφορετικά ιόντα στον ηλεκτρολύτη να αποφορτίζονται στην ίδια τιμή του δυναμικού Ε που εφαρμόζεται στην κάθοδο-υπόστρωμα. Για να συμβεί αυτό πρέπει να είναι κατάλληλες οι ενεργότητες a_M και a_N ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη, καθώς και οι υπερτάσεις τους n_M και n_N .

Για να γίνει επομένως η συναπόθεση των δύο στοιχείων θα πρέπει το δυναμικό που εφαρμόζουμε στην κάθοδο-ηλεκτρολύτη να είναι αρνητικότερο από το κανονικό δυναμικό του στοιχείου που ανάγεται περισσότερο. Κατ' αυτόν τον τρόπο, όσο πιο απομακρυσμένο είναι το δυναμικό E στην κάθοδο τόσο πιο γρήγορος είναι ο ρυθμός απόθεσης του κάθε στοιχείου και κατά συνέπεια πιο μεγάλη η πυκνότητα ρεύματος. Ευκολονόητο θα ήταν να πούμε σ' αυτήν την περίπτωση ότι η πυκνότητα ρεύματος της συναπόθεσης, είναι το άθροισμα των επιμέρους πυκνοτήτων ρευμάτων των στοιχείων. Αυτό αποτελεί την ιδανική περίπτωση συναπόθεσης.

Με βάση το πρότυπο του Brenner, οι ενεργότητες των ιόντων στην διεπιφάνεια υποστρώματος - ηλεκτρολύτη δεν είναι ίδιες όταν έχουμε συναπόθεση στοιχείων με την απλή απόθεση του στοιχείου. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για την αποφόρτιση των ιόντων του ενός στοιχείου στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη. [9,10,12]

Με όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις του Brenner, καταλαβαίνουμε ότι η ιδανική περίπτωση είναι σπάνια. Η διαδικασία της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης δύο στοιχείων εξαρτάται από :

- Τα κανονικά δυναμικά των στοιχείων M και N
- Την υπέρταση
- Τις ενεργότητες των ιόντων M^{+m} και N^{+n} στη διεπιφάνεια του υποστρώματος / ηλεκτρολύτη
- Το ρυθμό διάχυσης M^{+m} και N^{+n} μέσα στον ηλεκτρολύτη
- Τη σταθερότητα του αποθέματος
- Την υπέρταση του υδρογόνου στην κάθοδο.

3.3.2 Μελέτη Κατά Kröger

Στις διάφορες έρευνες που έχουν γίνει με βάση την ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων M και N , παρατηρείται ότι το δυναμικό συναπόθεσης είναι θετικότερο από το κανονικό δυναμικό του πιο αναγωγικού στοιχείου, δηλαδή του πιο ευγενούς από τα M και N .

Επίσης παρατηρήθηκε ότι το δυναμικό ισορροπίας του κάθε στοιχείου κατά τη συναπόθεση με κάποιο άλλο στοιχείο μετατοπίζεται σε πιο θετικά δυναμικά απ' ότι όταν γίνεται απλή απόθεση τον ίδιου στοιχείου. Αυτή η μεταβολή του δυναμικού ισορροπίας E , του στοιχείου οφείλεται στην ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού της ένωσης πάνω στο σύστημα υποστρώματος / ηλεκτρολύτη.

Το 1978, ο Kroger πρότεινε το φερόνυμο μοντέλο για την περιγραφή της μεταβολής του δυναμικού ισορροπίας του κάθε στοιχείου κατά τη συναπόθεση. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, οι ρυθμοί απόθεσης των στοιχείων στη διεπιφάνεια υποστρώματος-ηλεκτρολύτη θεωρούνται ίσοι, ενώ δεν λαμβάνεται υπόψη η αποφόρτιση των υδρογονοκατιόντων. Σύμφωνα με το μοντέλο Kröger, η συναπόθεση των στοιχείων M και N στην κάθοδο - υπόστρωμα γίνεται όταν εφαρμόσουμε στην κάθοδο δυναμικό ίσο με το άθροισμα του δυναμικού πόλωσης και του οιονεί-παραμένουτος δυναμικού QRP.

Το οιονεί παραμένον δυναμικό QRP ορίζεται ως το ηλεκτροδιακό δυναμικό απόθεσης κατά το οποίο οι ενεργότητες των ιόντων στον ηλεκτρολύτη να είναι ίσες με αυτές, που παρουσιάζονται στη διεπιφάνεια υποστρώματος / ηλεκτρολύτη κατά την απόθεση. Το QRP εξαρτάται από τα δυναμικά ισορροπίας E_M , E_N των στοιχείων, την αλληλεπίδραση των στοιχείων κατά τη συναπόθεση τους στην κάθοδο, τις ενεργότητες των ιόντων στη διεπιφάνεια υποστρώματος / ηλεκτρολύτη και τη σχετική ισχύ των ρευμάτων ανταλλαγής των στοιχείων στο απόθεμα. Πάντως είναι ένα μέγεθος, το οποίο χαρακτηρίζει την αποτιθέμενη ένωση στην κάθοδο.

Όταν η διεπιφάνεια αποθέματος / ηλεκτρολύτη έρθει σε ισορροπία, το QRP έχει παραμένονσα σταθερή τιμή και θεωρείται ότι είναι το δυναμικό ισορροπίας E_M , E_N κάθε στοιχείου που εναποτίθεται.

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο - υπόστρωμα είναι :



όπου G είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης 3.2 είναι:

$$K = \frac{a_{M_r N_s}}{a_M^r a_N^s} \quad (3.3)$$

και επειδή $a_M^r a_N^s \approx 1$ η σχέση 3.3 γίνεται:

$$a_{M_r N_s} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Άρα οι ενεργότητες των M και N στη στερεά φάση είναι αντιστρόφως ανάλογες. Οι πιο ακραίες περιπτώσεις που μπορούν να υπάρξουν κατά τη συναπόθεση είναι είτε να έχουμε την ένωση $M_r N_s$ και το στοιχείο M είτε την ένωση $M_r N_s$ και το στοιχείο N .

Απόθεμα σύστασης $M_r N_s/M$:

$$\begin{aligned} a_{M_r N_s} &= 1 \\ a_M &= 1 \\ a_N &= \exp\left(-\frac{\Delta G}{sRT}\right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Απόθεμα σύστασης $M_r N_s/N$:

$$\begin{aligned} a_{M_r N_s} &= 1 \\ a_N &= 1 \\ a_M &= \exp\left(-\frac{\Delta G}{rRT}\right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Η πιο ικανοποιητική περίπτωση αποθέματος που μπορούμε να σχηματίσουμε είναι η ένωση $M_r N_s$. Συνήθως όμως η σύσταση του αποθέματος κυμαίνεται μεταξύ των δύο ακραίων συστάσεων αποθέματος. Έτσι ως αποτέλεσμα της τροποποίησης των ενεργοτήτων a_M και a_N των στοιχείων στο απόθεμα, έχουμε τη μεταβολή του δυναμικού ισορροπίας του κάθε στοιχείου.

Τα δυναμικά ισορροπίας ή αλλιώς τα οιονεί-παραμένοντα δυναμικά των δύο των στοιχείων M και N , δίνονται από την εξίσωση των Nernst αντίστοιχα:

$$E_M = E_M^o + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} \quad (2.7)$$

$$E_N = E_N^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_N^{n+}}{a_N} \quad (2.8)$$

Με τη βοήθεια των σχέσεων (2.5) και (2.6), βρίσκουμε ότι οι μέγιστες μεταβολές του QRP για κάθε στοιχείο θα δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις :

$$\Delta E_M = -\frac{\Delta G}{rmF} \quad (2-8)$$

$$\Delta E_N = -\frac{\Delta G}{snF} \quad (2.9)$$

Επειδή $\Delta G < 0$, οι μετατοπίσεις των δυναμικών ισορροπίας του κάθε στοιχείου είναι προς θετικότερα δυναμικά. Η μετατόπιση αυτή, όπως καταλαβαίνουμε, θα ευνοήσει το λιγότερο ευγενές στοιχείο (θεωρώ ως πιο ευγενές στοιχείο το N σε σχέση με το M, δηλαδή $E_N^\circ > E_M^\circ$, διότι έτσι γίνεται πιο εύκολη η αναγωγή του).

Με βάση το μοντέλο Kröger, για την ένωση που αποτίθεται στην κάθοδο και η οποία έχει κάποια συγκεκριμένη σύσταση, θα πρέπει να ισχύει:

$$E_M = E_N = E_{M_r N_s} = QRP \quad (2.10)$$

και επομένως πρέπει να γίνεται ο συσχετισμός των ενεργοτήτων a_M^{m+} και a_N^{n+} στη διεπιφάνεια υποστρώματος - ηλεκτρολύτη, ώστε να μπορούμε να γνωρίζουμε το βαθμό συνεισφοράς τους στο ρεύμα ανταλλαγής και κατ' επέκταση τη γνώση του είδους των ιόντων που καθορίζει το δυναμικό της απόθεσης.

Στην ακραία περίπτωση που έχουμε απόθεμα $M_r N_s + M$, για να ισχύει η (2.10) θα πρέπει να ισχύει $a_M^{m+} \gg a_N^{n+}$ στη διεπιφάνεια υποστρώματος / ηλεκτρολύτη. Αυτό σημαίνει ότι το λιγότερο ευγενές στοιχείο M (αυτό που ανάγεται δυσκολότερα $E_N^\circ > E_M^\circ$) είναι εκείνο που καθορίζει το δυναμικό απόθεσης της παραπάνω σύστασης του αποθέματος.

Στην ακραία περίπτωση που έχουμε απόθεμα $N + M_r N_s$, το ποιο στοιχείο (M ή N) θα είναι εκείνο που καθορίσει το δυναμικό απόθεσης δεν το ξέρουμε εξ αρχής. Αυτό εξαρτάται από το αν η διαφορά των κανονικών δυναμικών των στοιχείων $E_M^\circ - E_N^\circ$ είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από τη μέγιστη μετατόπιση ΔE_M του ευγενούς στοιχείου M. Έτσι έχουμε τις περιπτώσεις:

$$1. \text{ Όταν } E_M^\circ - E_N^\circ > |\Delta E_M| \xrightarrow{3.8} E_M^\circ - E_N^\circ > \left| \frac{\Delta G}{rmF} \right| \text{ πρέπει με βάση τη 2.10 να είναι } a_M^{m+} \gg a_N^{n+}$$

και έτσι το δυναμικό απόθεσης του $N + M_r N_s$ καθορίζεται από το λιγότερο ευγενές στοιχείο M, επομένως το GRP του $M_r N_s$ δίνεται από την σχέση 2.6, βάζοντας για τιμή της ενεργότητας a_M^{m+} στη διεπιφάνεια υποστρώματος - ηλεκτρολύτη την ίδια τιμή με αυτή που έχει στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη, εφόσον είναι $a_M^{m+} \gg a_N^{n+}$ και επομένως αμετάβλητη.

Όταν εφαρμοσθεί σ' αυτήν δυναμικό απόθεσης θετικότερο από αυτό που προβλέπεται από την μετατόπιση του E_M , τότε αποτίθεται μόνο το στοιχείο N στο υπόστρωμα (αναγωγή των ιόντων N^{+n}). Το κάθε ιόν N^{+n} που αποτίθεται, ανάγει r/s ιόντα M^{+m} . Κάποια στιγμή επειδή τα ιόντα N^{+n} εξαντλούνται από τον ηλεκτρολύτη προς το υπόστρωμα, η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται, καθώς και ο αριθμός των αναγόμενων r/s ιόντων M^{+m} .

Αν γίνει την γραφική παράσταση του ρεύματος I σε συνάρτηση με το καθοδικό δυναμικό V θα διαπιστωθεί ότι για δυναμικά θετικότερα του δυναμικού ισορροπίας του στοιχείου M, έχουμε αύξηση του ρεύματος που οφείλεται στην αναγωγή των ιόντων N^{+n} του πιο ευγενούς στοιχείου N στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη / υπόστρωμα. Όταν εξαντληθούν τα ιόντα N^{+n} κοντά στη διεπιφάνεια, τότε το ρεύμα I παραμένει σταθερό (plateau) για μια περιοχή δυναμικού περίπου ίση με ΔE_M .

Τη στιγμή που το δυναμικό απόθεσης γίνει πιο αρνητικό από περιοχή δυναμικού plateau, τότε λαμβάνει χώρα αναγωγή των ιόντων M^{m+} και επομένως μεγάλη αύξηση του ρεύματος I , λόγω του ότι $a_M^{m+} \gg a_N^{n+}$.

2. Όταν είναι $E_M^0 - E_N^0 < |\Delta E_M| \xrightarrow{3.8} E_M^0 - E_N^0 < \left| \frac{\Delta G}{rmF} \right|$ θα πρέπει με βάση την (2.10) να είναι $a_M^{m+} \ll a_N^{n+}$ δηλαδή ο ηλεκτρολύτης να είναι πλούσιος σε ιόντα N^{n+} του πιο ευγενούς στοιχείου N . Τότε το δυναμικό απόθεσης του $N + M_r N_s$ καθορίζεται από το πιο ευγενές στοιχείο N^{n+} . Όταν όμως είναι $E_M^0 - E_N^0 < \Delta E_M$ και ο ηλεκτρολύτης είναι πλούσιος σε ιόντα M^{m+} , $a_M^{m+} \ll a_N^{n+}$, το δυναμικό απόθεσης καθορίζεται από το λιγότερο ευγενές στοιχείο M , όπως και στην περίπτωση 1 και γίνεται απόθεση $M_r N_s + M$.

Στην περίπτωση που είναι $E_N^0 - E_M^0 < \Delta E_M$ και οι ενεργότητες των ιόντων a_N^{n+} , a_M^{m+} είναι περίπου της ίδιας τάξης, τότε υπάρχει ένα συγκεκριμένο δυναμικό απόθεσης, που αποτελεί μεταβατικό σημείο και εκατέρωθεν του οποίου, το δυναμικό απόθεσης εξαρτάται είτε από το στοιχείο M είτε από το στοιχείο N .

Γενικά, η σύσταση του αποθέματος δεν εξαρτάται μόνο από το QRP. Εξαρτάται και από την πυκνότητα ρεύματος της ηλεκτρόλυσης καθώς και από τον ρυθμό ανάδευσης. [9,12]

3.4 Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Ημιαγωγών

Μια από τις σημαντικότερες μεθόδους παρασκευής ημιαγωγών είναι η ηλεκτρολυτική απόθεση. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να παρασκευαστούν ημιαγωγοί μεγάλης επιφάνειας που είναι κάτι αναγκαίο για τα φωτοβολταϊκά συστήματα. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί και σε βιομηχανικό επίπεδο, λόγω της ευκολίας και κόστους.

Είναι μια μέθοδος, όπου μπορεί να παρασκευαστεί ένας ημιαγωγός με ελάχιστη απώλεια υλικού, καθώς και με απόλυτη ακρίβεια κατά την παρασκευή ετεροενώσεων διαφόρων τύπων, δηλαδή τη δημιουργία ενός στρώματος π.χ. n τύπου πάνω σε ένα υπόστρωμα τύπου p ή αντίστροφα.

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι ημιαγωγικές ιδιότητες, όπως το ενεργειακό διάκενο, η αγωγιμότητα, η σύσταση και το ποσοστό προσμίξεων, μπορούν να καθοριστούν με μεγάλη ακρίβεια, επειδή καθορίζονται από τις παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης. Οι βασικοί παράμετροι της ηλεκτρόλυσης είναι η θερμοκρασία T , το δυναμικό απόθεσης V , το ηλεκτρικό φορτίο q και ο χρόνος απόθεσης t .

Οι τεχνικές ηλεκτραπόθεσης εφαρμόζονται για την παρασκευή μονοστοιχειακών ημιαγωγών (Se, Te, Si, Ge), ημιαγωγίων διμερών ενώσεων (CdS, CdTe, CdSe, InSe, InSb, InP, CuTe, HgTe, ZnSe, ZnTe, GaAs, GaP), ημιαγωγίων τριμερών ενώσεων (CuInS₂, CuInSe₂, CuInTe₂, AgInSe₂, HgCdTe, CdGeAs₂, Al₂CO) και ημιαγωγίων κραμάτων (CdSe_xTe_(1-x), Hg_(1-x)Cd_xTe, Zn_(1-x)Cd_xSe).

Ανάλογα με την ομάδα του περιοδικού πίνακα που ανήκουν τα στοιχεία, για την παρασκευή των ημιαγωγών χρησιμοποιείται και διαφορετική τεχνική. Η παρασκευή στοιχειακών ημιαγωγών καθώς και ημιαγωγών της ομάδας 13-15 του περιοδικού πίνακα γίνεται ηλεκτρολυτικά από τήγματα και απρωτικούς διαλύτες. Η παρασκευή ημιαγωγών της ομάδας 12-16 του περιοδικού πίνακα γίνεται με ηλεκτραπόθεση από υδατικά διαλύματα, είτε με ανοδική οξείδωση, είτε με καθοδική απόθεση.

Τέλος ηλεκτρολυτικά έχουν παρασκευαστεί ημιαγωγοί της ομάδας 14-14 του περιοδικού πίνακα καθώς και πολλά οξειδία με ημιαγωγίμες ιδιότητες (Ti_2O_3 , PbO_3). [9,12]

3.5 Το Κάδμιο Cd, το Σελήνιο Se Και Το Σεληνιούχο Κάδμιο CdSe

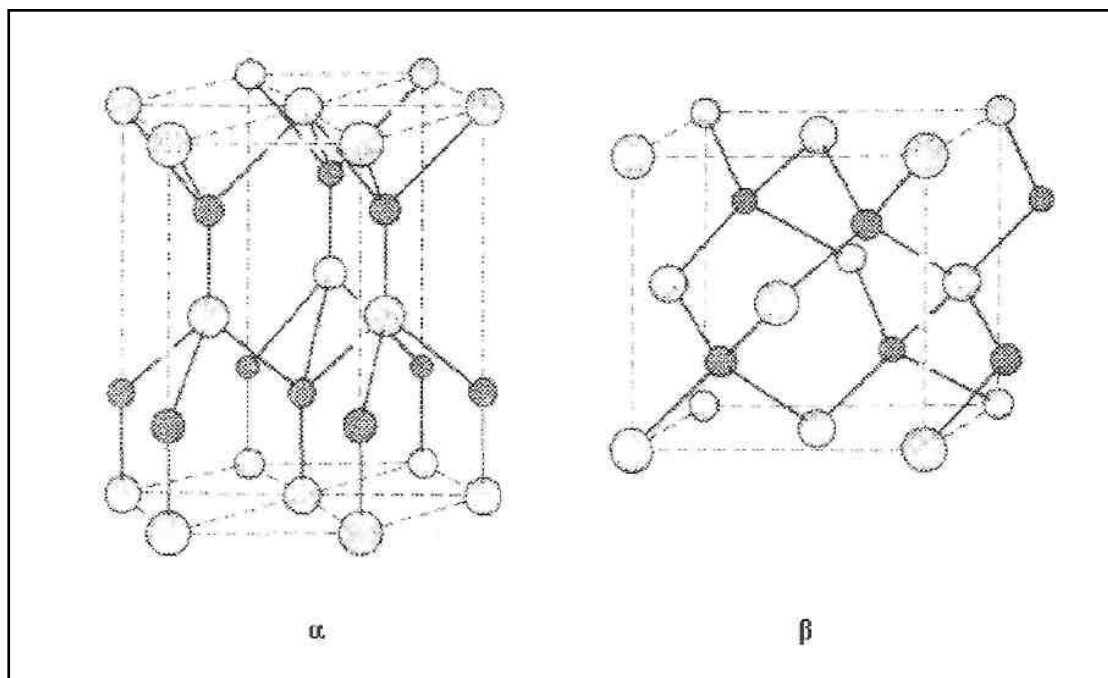
Το κάδμιο Cd είναι ένα μεταλλικό στοιχείο που ανήκει στην ομάδα 12 του περιοδικού πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό 48 και η ηλεκτρονική του δομή είναι: $\text{Cd}:(\text{Kr})4d^{10}5s^2$.

Το σελήνιο Se είναι σπάνιο στοιχείο που ανήκει στην ομάδα 16 του περιοδικού πίνακα. Είναι αμέταλλο και η ηλεκτρονική του δομή είναι: $\text{Se} : (\text{Ar})3d^{10}4s^24p^4$.

Το σελήνιο Se μαζί με το τελλούριο Te είναι γνωστά και ως χαλκογόνα (ή χαλκογενή) διότι διαχωρίζονται κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του χαλκού Cu.

Στο Se έχουν αναγνωριστεί πέντε αλλοτροπικές μορφές από τις οποίες οι τρεις έχουν κρυσταλλική δομή (δύο στο μονοκλινές σύστημα και μία στο εξαγωνικό). Οι άλλες δύο μορφές του δεν έχουν κρυσταλλική δομή και είναι γνωστές ως το α-Se (ερυθρό άμορφο σελήνιο) και ως μαύρο κολλοειδές σελήνιο. Οι δύο αυτές μορφές είναι ασταθείς και τείνουν να μετατραπούν στο ημιμεταλλικό Se, που αποτελεί την θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή του στοιχείου.

Το σεληνιούχο κάδμιο CdSe κρυσταλλώνεται στην εξαγωνική δομή βουρτσίτη (Σχήμα 3.5.1α) καθώς και τη μετασταθή κυβική δομή του σφαλερίτη (Σχήμα 3.5.1β). Η στοιχειώδης κυψελίδα του CdSe περιλαμβάνει 4 άτομα Cd και 4 άτομα Se και οι παράμετροι του πλέγματος είναι $a = 4,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$ και $c = 7,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Η μετασταθή κυβική δομή του σφαλερίτη έχει παράμετρο πλέγματος $a = 6,04 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Τέλος η πυκνότητα του εξαγωγικού CdSe είναι $5,81 \text{ gr/cm}^3$ και παρουσιάζει ενεργειακό διάκενο $1,7 \text{ eV}$. [9]



Σχήμα 3.5.1 : Εξαγωνική δομή βουρτσίτη (α) και κυβική δομή σφαλερίτη (β)

3.6 Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Του Σεληνιούχου Καδμίου CdSe

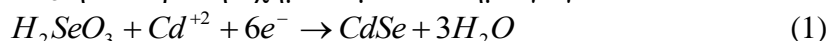
Η πρώτη καθοδική ηλεκτραπόθεση CdSe έγινε το 1968 από Λιθουανούς ερευνητές σε όξινο υδατικό διάλυμα, με $pH=0$, που περιείχε θεικό κάδμιο $CdSO_4$ και σεληνιώδες οξύ H_2SeO_3 σε θερμοκρασία $\theta = 20^\circ C$. Ως υποστρώματα χρησιμοποιήσαν χαλκό Cu και μόλυβδο Pb και τα αποθέματα παρουσίαζαν n ή p αγωγιμότητα ανάλογα με τη σύσταση Cd:Se.[52]

Αργότερα, οι Hodes et al το 1976 υπέβαλλαν ημιαγωγίμα φιλμ CdSe σε θερμική κατεργασία μέσα σε αδρανή ατμόσφαιρα για την απομάκρυνση της περίσσειας Se και τα χρησιμοποίησαν σε φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο (PEC) με οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη S / S^{-2} , απουσία αέρα. Τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά, επειδή που ο συντελεστής πλήρωσης ήταν χαμηλός $FF=0,3$.[53]

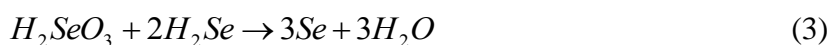
Καναδοί ερευνητές, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των Hodes et al, το 1979 παρασκεύασαν φωτοηλεκτρόδια CdSe επιφάνειας $25-100 \text{ cm}^2$ σε διατάξεις PEC, με στόχο να φθάσουν την απόδοση στο 1-2% αλλά ήταν μάταιο. [54]

Το 1976, οι Miller et al, κατάφεραν να παρασκευάσουν CdSe με ανοδίωση καδμίου από αλκαλικό ηλεκτρολύτη που περιέχει ιόντα Se^{-2} . Κατά τη μέθοδο όμως αυτή, υπήρχε δυσκολία στη μεταφορά ιόντων μέσω του ανοδικού ηλεκτρολυτικού φιλμ. Η απόδοση των φιλμ CdSe κατά την μέθοδο αυτή σε PEC δεν ξεπερνούσε το 0,6%. Χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο παρασκευής CdSe, οι Murthy και Reddy, έπειτα από χημική και θερμική επεξεργασία, αύξησαν την απόδοση τους στο PEC και έφτασε το 0.9%.[55]

Η καθοδική απόθεση CdSe στηρίζεται στην ταυτόχρονη αναγωγή μιας ένωσης του Se και των ιόντων του καδμίου Cd^{+2} σε τέτοιες συνθήκες που να συναποτίθονται και τα δύο μαζί. Επομένως αν χρησιμοποιηθεί το H_2SeO_3 η αντίδραση σχηματισμού του ημιαγωγού είναι:



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



Το στοιχειακό σελήνιο στην εξίσωση (3), παθητικοποιεί την κάθοδο και η παραγωγή του ανταγωνίζεται την παραγωγή των ανιόντων του σεληνίου της εξίσωσης (2). Σε αυτήν την περίπτωση, χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες σεληνιώδους οξέους, γιατί ο σχηματισμός του σεληνίου επηρεάζει τη μορφολογία του αποθέματος καθώς και την εξέλιξη της απόθεσης. Η καθοδική ηλεκτροαπόθεση του σεληνιούχου καδμίου σε όξινα διαλύματα (HCL , $CdCl_2$, SeO_2) έχει αποδειχτεί πειραματικά ότι οδηγεί σε άμορφα αποθέματα. [55,59]

Αργότερα, οι Hiouston et al, βελτίωσαν χημικά τα υποστρώματα και διερευνώντας το δυναμικό απόθεσης με ποτενσιοστατική καθοδική ηλεκτροαπόθεση, κατάφεραν να παράγουν ημιαγωγίμα φιλμ σεληνιούχου καδμίου σε φωτοχημικό κελί, με απόδοση έως 4,2 % . Οι Chandra και Panday, ερεύνησαν την καθοδική ηλεκτροαπόθεση του σεληνιούχου καδμίου και προσδιόρισαν την

αξία του οξειδίου του σεληνίου (SeO_2) στο λουτρό, καθώς και την σημασία της καθοδικής επιφάνειας στις ιδιότητες που ανταπτύσσονται στα ημιαγώγιμα φιλμ. [59,60,61]

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



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

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



Καθώς το κανονικό δυναμικό του καδμίου είναι ηλεκτροθετικότερο από τα κανονικά δυναμικά των εξισώσεων (6) και (7), υπάρχει πιθανότητα ύπαρξης στοιχειακού καδμίου στην κάθοδο. Αυτό το γεγονός, αποφεύγεται με την προσθήκη συμπλόκου, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση των κατιόντων καδμίου και μετατοπίζοντας το κανονικό δυναμικό αναγωγής του καδμίου πιο ηλεκτραρνητικά. Οι αποδόσεις της τεχνικής αυτής σε PEC είναι 1 %. Με την βελτίωση που υπέστη από τον Cocivera, απόδοση έφτασε το 5,9 %, χρησιμοποιώντας τριοξικό νιτρίλιο για την συμπλοκοποίηση των ιόντων του καδμίου. [57]

Ο μηχανισμός της γαλβανοστατικής απόθεσης του σεληνιούχου καδμίου από όξινο διάλυμα θεικού καδμίου και οξειδίου του σεληνίου, καθώς και οι ιδιότητες και η μορφολογία των αποθεμάτων μελετήθηκαν από τους Tomkiewitz et al και οι αποδόσεις σε φωτοχημικό κελί έφτασαν το 5,5 %. [65]

Οι Boudreau και Rauh προσδιόρισαν τις κατάλληλες περιοχές τιμών του ρεύματος για την λήψη ομογενών αποθεμάτων σεληνιούχου καδμίου σε συνθήκες γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης, ενώ διερεύνησαν επίσης την εξάρτηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των δειγμάτων από τον ρυθμό της ηλεκτροαπόθεσής τους. Η σταθερή πάντως ένταση ρεύματος ηλεκτρόλυσης οδηγεί στην λήψη άμορφων φιλμ. [66,68]

Οι Pandey et al παρασκεύασαν ημιαγώγιμα φιλμ $CdSe$ με καθοδική ηλεκτροαπόθεση από όξινο διάλυμα περίσσειας Cd^{+2} , SeO_2 και EDTA (σύμπλοκο) σε τρία στάδια με αποδόσεις πολύ καλύτερες. [69,70]

Οι Kressin et al με παρόμοια τεχνική, παρασκεύασαν πολυκρυσταλλικά φιλμ $CdSe$ μικτής κυβικής και εξαγωνικής δομής, κάνοντας σάρωση του δυναμικού σε ηλεκτρόδια τιτανίου (Ti) και νικελίου (Ni) με ρυθμό 10V/s, μεταξύ -0,4 και -0,8 V/SCE σε όξινο λουτρό κατάλληλης περιεκτικότητας σε Cd^{+2} , SeO_2 . Κατά τη μέθοδο αυτή, εξασφαλιζόταν η συσσώρευση στοιχειακού σεληνίου στα αποθέματα. [71]

Τέλος, οι Lade, Uplane και Lokhande έκαναν ηλεκτροχημική απόθεση σεληνιούχου καδμίου, θειούχου καδμίου CdS και τελλουριούχου καδμίου από υδατικά λουτρά, καθώς και από λουτρά αιθυλενογλυκόλης. Από τη σύγκριση των αποθεμάτων, προέκυψε ότι τη μέγιστη φωτοηλεκτροχημική απόδοση παρουσίαζαν τα αποθέματα σεληνιούχου καδμίου (απόδοση 3,8 %) η οποία παρέμεινε σταθερή και σε αποθέματα προερχόμενα από υδατικά λουτρά και από λουτρά αιθυλενογλυκόλης. [72]

Οι *Albu-Yaron και Levy-Clement* έκαναν ηλεκτροχημική συναπόθεση MoS₂ (στοιχεία των ομάδων 6-16) από υδατικά λουτρά και λουτρά αιθυλενογλυκόλης.[73]

Οι *Killender, Katore και Bhosale* έκαναν ηλεκτροχημική συναπόθεση Bi₂S₃ σε λουτρά αιθανικού οξέος και θειουρίας NH₂SNH₂. [74]

Οι *Vithara και Premaratne* έκαναν ηλεκτραπόθεση θειούχου καδμίου CdS από μη υδατικά λουτρά και διαπίστωσαν ότι τα λαμβανόμενα αποθέματα είναι καλύτερα από τα αποθέματα που παρασκευάζονται ηλεκτροχημικά από υδατικά λουτρά. [75]

Οι *Lade και Lokhande* έκαναν γαλβανοστατική απόθεση θειούχου καδμίου πάνω σε υποστρώματα ανοξειδωτού χάλυβα και τιτανίου Ti από λουτρά αιθυλενογλυκόλης με E.D.T.A. (ethylene-diarnine-tetra-acetic acid tetrasodium salt) σε θερμοκρασία από θ=25°C έως και θ=110°C. Παρατήρησαν ότι τα αποθέματα κρυσταλλώνονται στο εξαγωνικό σύστημα, ενώ τα καλύτερα από αυτά λαμβάνονται σε θερμοκρασία θ=90°C. Κάτω από αυτήν την τιμή, οι μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων δεν ήταν καλές, ενώ για θερμοκρασίες άνω των θ=90°C οι επιφάνειες των αποθεμάτων παρουσίαζαν κενά (ρωγμές).[76]

Οι *Lade, Uplane και Lokhande* έκαναν ηλεκτροχημική συναπόθεση τελλουριούχου καδμίου CdTe από λουτρά αιθυλενογλυκόλης με HClO₄ σε θερμοκρασίες από θ=60°C έως θ=100°C πάνω σε υποστρώματα ανοξειδωτού χάλυβα και τιτανίου Ti. Τα αποθέματα κρυσταλλώνονταν στο εξαγωνικό σύστημα και αυτά που έγιναν σε θερμοκρασία θ=80°C παρουσίαζαν τάση ανοιχτού κυκλώματος Voc = -270 mV και ρεύμα βραχυκυκλώσεως Isc=4.2mA.[77]

Οι *Camboa, Sebastian και Rivera* έκαναν συναπόθεση τελλουριούχου καδμίου γαλβανοστατικά πάνω σε υποστρώματα μολυβδενίου Mo από λουτρά αιθυλενογλυκόλης σε θερμοκρασία θ=80°C. Τα αποθέματα δεν παρουσίαζαν καλή κρυστάλλωση αλλά έπειτα από πύρωση σε ατμόσφαιρα τελλουρίου, "tellurization", η κρυσταλλικότητα τους βελτιωνόταν.[78]

Οι *Nair και Jayakrishnan* έκαναν ηλεκτρολυτική απόθεση τελλουριούχου καδμίου από λουτρά αιθυλενογλυκόλης σε θερμοκρασία θ=160°C κάνοντας "doping" με προσμίξεις αντιμονίου Sb και έπειτα τα οδήγησαν σε πύρωση.[79]

Οι *Bouroushian, Loizos, Spyrellis και Maurin* μελέτησαν την επίδραση της πύρωσης στις χαρακτηριστικές ιδιότητες ηλεκτρολυτικών επιστρωμάτων καδμίου-σεληνίου και καδμίου-σεληνίου-τελλουρίου που παρασκευάστηκαν με καθοδική ηλεκτραπόθεση από υδατικά διαλύματα θερμοκρασίας θ=85°C.

Διαπιστώθηκε ότι η πύρωση υπό αδρανή ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία μεταξύ 400 και 520°C οδηγεί ανάλογα με τη σύσταση των αποθεμάτων σε σημαντικές μεταβολές στη δομή και στις ιδιότητες τους.[80]

Οι ίδιοι ασχολήθηκαν με την ανάπτυξη και εφαρμογή μιας ειδικής πειραματικής διάταξης, με σκοπό την πραγματοποίηση της διεργασίας ηλεκτραπόθεσης λεπτών επιστρωμάτων CdSe/Ti και $CdSe_xTe_{(1-x)}$ σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το σημείο βρασμού του νερού. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι δυνατό να ληφθεί CdSe καθαρά εξαγωνικής δομής.[81]

Οι *Bouroushian, Kosanovic, Loizos* και *Spyrellis* μελέτησαν την υποτασική απόθεση καδμίου ταυτόχρονα με αναγωγή ιόντων τετραθενούς σεληνίου στα πλαίσια ενός ηλεκτροχημικού μοντέλου σχηματισμού δυαδικής ένωσης. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα τους η λήψη κρυσταλλικών, στοιχειομετρικών φιλμ CdSe προϋποθέτει την εφαρμογή κατάλληλου υδροδυναμικού καθεστώτος ηλεκτρόλυσης.[82]

Οι *Bouroushian, Charoud-Got, Loizos* και *Spyrellis* μελέτησαν την τραχύτητα διαφόρων ειδών υποστρωμάτων στην κρυσταλλική δομή ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων CdSe, διαπιστώνοντας ότι σε ιδιαίτερες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η αυξημένη τραχύτητα έχει ως αποτέλεσμα τη λήψη αποθεμάτων εξαγωνικής μορφής.[83]

Οι ίδιοι μελέτησαν συστηματικά την επίδραση του pH του λουτρού ηλεκτρόλυσης στη δομή και μορφολογία λεπτών φιλμ CdSe και $CdSe_xTe_{(1-x)}$ που παρασκευάζονται με καθοδική ηλεκτραπόθεση από όξινα υδατικά διαλύματα.[84]

Οι *Bouroushian, Kollia, Loizos* και *Spyrellis* και *Maurin* μελέτησαν τον παράγοντα του είδους και της κατάστασης του υποστρώματος κατά την εξέλιξη της ηλεκτροκρυστάλλωσης στα πλαίσια της μελέτης της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης CdSe και $CdSe_xTe_{(1-x)}$. Με την εργασία αυτή, διαπιστώθηκε ότι μικροκρυσταλλικά αποθέματα CdSe συνδέονται με βελτιωμένες φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις. [85]

Η χρήση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς κατά την ανάπτυξη λεπτών υμενίων CdSe μεταβάλλει τη μορφολογία της επιφάνειας τους. Με κατάλληλη ρύθμιση του duty cycle και της συχνότητας του παλμού είναι δυνατή η λήψη συμπαγών, πολυκρυσταλλικών αποθεμάτων μικτής κυβικής-εξαγωνικής δομής. [86,87,88]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΑΛΜΙΚΟ ΡΕΥΜΑ

4.1 Γενικά

Κατά την ηλεκτρολυτική παρασκευή αποθεμάτων στην βιομηχανική πρακτική, η κύρια τεχνική που εφαρμόζεται τους τελευταίους δυο αιώνες είναι εκείνη της χρήσης συνεχούς ρεύματος (Direct Current - DC). Στην τεχνική αυτή η απόθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με επιβολή σταθερής τιμής καθοδικού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες) είτε με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος (γαλβανοστατικές συνθήκες).

Σε αντίθεση με τη βιομηχανική πρακτική όπου υπερισχύει η εφαρμογή γαλβανοστατικών συνθηκών, στις βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρονται εξίσου οι γαλβανοστατικές και οι ποτενσιοστατικές συνθήκες. Στην πρώτη περίπτωση η κύρια παράμετρος είναι η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, η οποία εκφράζει το ρυθμό αναγωγής των ιόντων στην κάθοδο, δηλαδή το ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος. Στην δεύτερη περίπτωση τα πειραματικά αποτελέσματα επίσης εκφράζονται συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης, ο βασικός παράγοντας όμως για τον καθορισμό των ιδιοτήτων του αποθέματος είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό. [15]

Ο έλεγχος και ο ακριβής προσδιορισμός του δυναμικού είναι δυσχερής εξαιτίας της ωμικής πτώσης τάσης I-R, η οποία αποδίδεται στην αντίσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Ο παράγοντας αυτός σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος είναι αμελητέος, ενώ σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος αυξάνεται σημαντικά, προσεγγίζοντας την τιμή του μετρούμενου δυναμικού. Για τον προσδιορισμό της ωμικής πτώσης τάσης έχουν προταθεί διάφοροι μέθοδοι περιορισμένης ακρίβειας.

Έτσι, στα πλαίσια μιας συστηματικής προσπάθειας να εξευρεθούν λύσεις για την παραγωγή ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων με βελτιωμένη μορφολογία επιφάνειας, δομή και ιδιότητες, σημαντική τομή αποτέλεσε η εφαρμογή ρευμάτων περιοδικά μεταβαλλόμενων με το χρόνο. Η πρώτη παρατήρηση ότι το μεταβαλλόμενο ρεύμα μπορεί να επηρεάσει τη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης αποδίδεται στον A.de la Rive, ο οποίος το 1837 σε καθεστώς εναλλασσόμενου ρεύματος, παρατήρησε αφενός αύξηση στο ρυθμό διάβρωσης των μετάλλων (ακόμα και των ευγενών), αφετέρου σημαντική μείωση της πόλωσης των ηλεκτροδίων συναρτήσει της συχνότητας του ρεύματος.

Ωστόσο η πρώτη συστηματική εφαρμογή μεταβαλλόμενων ρευμάτων γίνεται το 1893, όταν ο Cohen με χρήση περιοδικά διακοπόμενου ρεύματος παρασκευάζει λεία και συμπαγή αποθέματα ψευδαργύρου, τα οποία στις αντίστοιχες συνθήκες συνεχούς ρεύματος ήταν δενδριτικά και σπογγώδη [16]. Σε ανάλογα συμπεράσματα καταλήγουν επίσης οι Romanov [17] και Despic [18].

Η πρώτη θεωρητική μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροκρυστάλλωσης με επιβολή περιοδικά μεταβαλλόμενου ρεύματος εμφανίζεται στη βιβλιογραφία στα 1900 από τον E.Warburg, ο οποίος χρησιμοποίησε ρεύμα ημιτονοειδούς μορφής [19-20]. Με το πέρασμα του χρόνου η τεχνική της

ηλεκτραπόθεσης με χρήση μεταβαλλόμενων ρευμάτων συγκεντρώνει το ενδιαφέρον όλο και περισσότερων ερευνητών. Το 1954 ο Baeynes [21] παρουσιάζει μια εκτεταμένη ανασκόπηση στα μέχρι τότε βιβλιογραφικά δεδομένα, προσπάθεια που συμπληρώνεται το 1962 από τον Dini [22].

Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες η ανάπτυξη της ηλεκτρονικής που επιτρέπει την παραγωγή διαφόρων τύπων παλμών (τετραγωνικής, τριγωνικής, ημιτονοειδούς μορφής- σταθερής ή αντιστρεπτής φοράς) οδήγησε στην εξάπλωση της νέας αυτής τεχνικής. Κύριο ενδιαφέρον, στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, παρουσιάζει η εφαρμογή τετραγωνικών παλμών ρεύματος διότι η συγκεκριμένη τεχνική δίνει την δυνατότητα να εφαρμοσθούν στο ηλεκτρολυτικό κελί υψηλότερες, κατά μέσο όρο, τιμές πυκνότητας ρεύματος απόθεσης και να παρασκευαστούν αποθέματα με βελτιωμένες ιδιότητες (π.χ. αυξημένη σκληρότητα και στιλπνότητα, μειωμένη τραχύτητα, μικρότερες εσωτερικές τάσεις), οι οποίες μεταβάλλονται ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

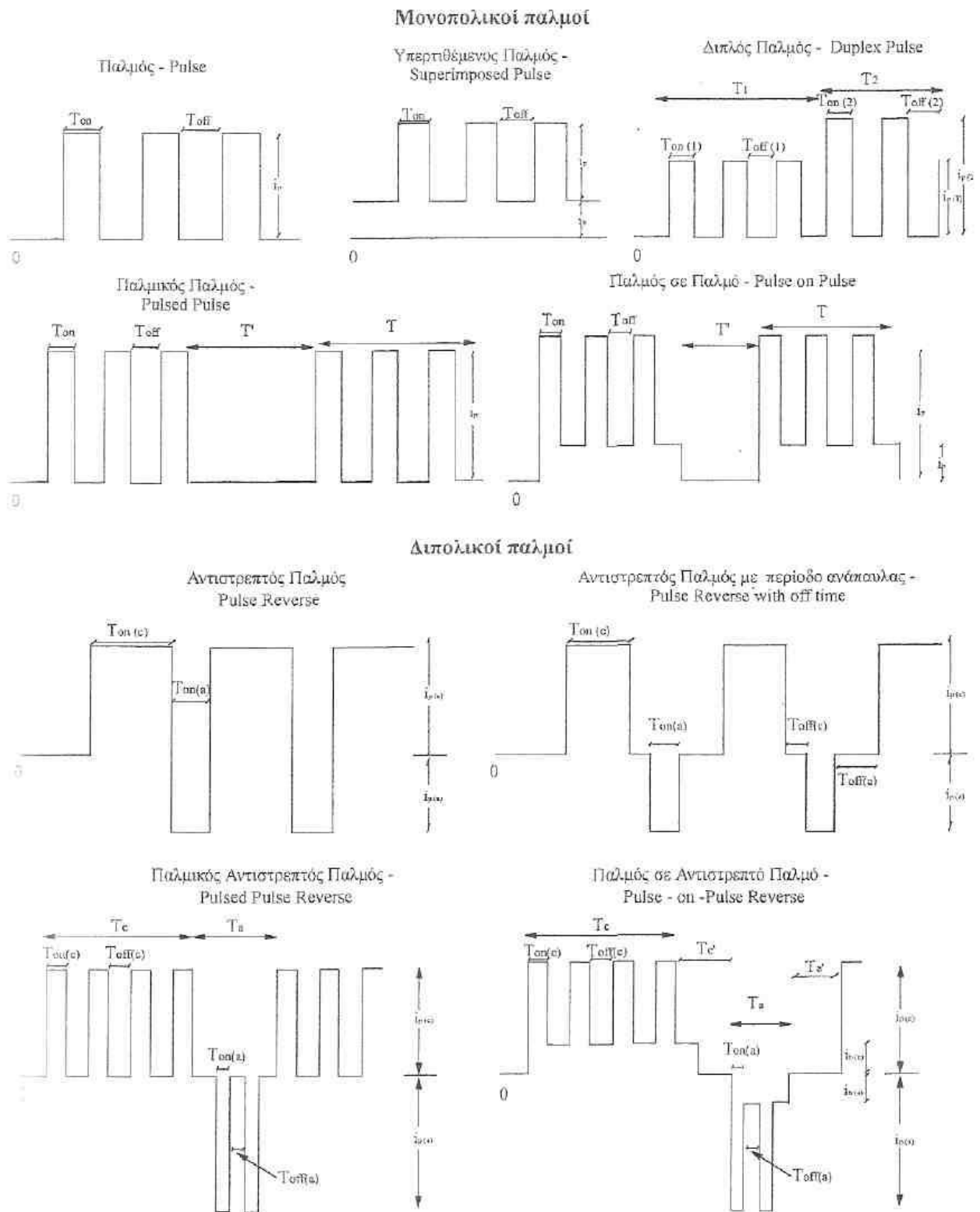
Η εκτεταμένη εφαρμογή τετραγωνικών παλμικών ρευμάτων στην γαλβανοπλαστική ξεκινά, ύστερα το 1970, μετά τις εκτεταμένες μελέτες που έγιναν για την ηλεκτραπόθεση χρυσού σε ολοκληρωμένα κυκλώματα. [23-25]. Στις μελέτες αυτές διαπιστώθηκε ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος οδηγεί σε αποθέματα περισσότερο συμπαγή και μικροκρυσταλλικά, με αυξημένη ελατότητα και σχεδόν το μισό πάχος, χωρίς να επηρεάζεται η αγωγιμότητα τους. Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξαν αργότερα και άλλοι επιστήμονες για αποθέματα νικελίου [26] κοβαλτίου [27] και χαλκού [28-29].

Έτσι λοιπόν, κατά τη δεκαετία του '70, αρχίζει μια συστηματικότερη προσπάθεια ερμηνείας της επίδρασης των παλμικών ρευμάτων στη μορφολογία, στη δομή και τις ιδιότητες των αποθεμάτων. Μια από τις σημαντικότερες μελέτες από θεωρητική και πειραματική σκοπιά γίνεται την χρονική περίοδο 1972-1980 από την ομάδα του καθηγητή Ibl, η οποία μελετά την ηλεκτρολυτική απόθεση, με παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς, χαλκού, καδμίου, χρυσού, αργύρου και ρηνίου [30-33]. Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε και από άλλους ερευνητές σε άλλα μέταλλα όπως το χρώμιο και το ρόδιο [34], το κοβάλτιο [35], τον ψευδάργυρο [36] και το νικέλιο [37] και ταυτόχρονα χρησιμοποιήθηκε και για την παρασκευή διαφόρων κραμάτων [38-40].

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται οι κυριότερες μορφές ρευμάτων τετραγωνικών παλμών καθώς και οι νέες παράμετροι που εισάγει η εφαρμογή τους. Τα παλμικά ρεύματα χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- **τα μονοπολικά παλμικά ρεύματα**, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι όλοι μιας κατεύθυνσης και για την περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης είναι όλοι καθοδικοί.
- **τα διπολικά παλμικά ρεύματα**, όπου η πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας μεταβάλλεται περιοδικά, συνδυάζοντας καθοδικούς και ανοδικούς παλμούς.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.1 (σελ.53) η μορφή του επιβαλλόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να είναι αρκετά πολύπλοκη, με αποτέλεσμα να εισάγεται ένας αριθμός νέων παραμέτρων στο φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης. Η μελέτη των παραμέτρων αυτών είναι αρκετά δύσκολη υπόθεση γι' αυτό και οι ερευνητές έχουν εστιάσει την προσοχή τους στην μελέτη απλούστερων τύπων παλμικού ρεύματος, δηλαδή του **παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς** (pulse current - P.C.) και **παλμικού ρεύματος αντίστροφης φοράς** (pulse reversed current - P.R.C.)[13] Στο παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι απλοί καθοδικοί τετραγωνικοί παλμοί (ένας τέτοιος παλμός φαίνεται στο σχήμα 4.1- πρώτος μονοπολικός παλμός) ενώ στο παλμικό ρεύμα αντίστροφης φοράς οι επιβαλλόμενοι τετραγωνικοί παλμοί εναλλάσσονται περιοδικά από καθοδικούς σε ανοδικούς, αντιστρέφοντας περιοδικά την πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.



Σχήμα 4.1: Κυματομορφές των τετραγωνικών παλμών (από το βιβλίο «theory and practice of Pulse Plating», J.C.I.Puippe & F. Leaman (eds))

4.2 Χαρακτηριστικά Παλμικού Ρεύματος

Στην παρούσα εργασία θα γίνει χρήση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (pulse current - P.C.) η εφαρμογή του οποίου εισάγει τρεις επιπλέον παραμέτρους στη μελέτη του φαινομένου της ηλεκτρολυτικής απόθεσης :

- Την πυκνότητα του ρεύματος (i_p) κατά την εφαρμογή του παλμού
- το χρόνος επιβολής του παλμού (T_{on}) κατά την διάρκεια του οποίου πραγματοποιείται η απόθεση
- το χρόνος διακοπής του παλμού (T_{off}) κατά την διάρκεια του οποίου μηδενίζεται το ρεύμα απόθεσης

Οι παράμετροι αυτές αντικαθιστούν τη βασική παράμετρο στην ηλεκτροπόθεση, της πυκνότητας του συνεχούς ρεύματος και μπορούν να μεταβάλλονται κατά τρόπο ανεξάρτητο μεταξύ τους. Από τις παραμέτρους αυτές προκύπτουν τρία ακόμα μεγέθη που χρησιμοποιούνται ευρέως στην περιγραφή των παλμικών ρευμάτων :

- η περίοδος του παλμού, $\Theta = T_{on} + T_{off}$ και η συχνότητα του $\nu = \frac{1}{\Theta}$
- το επί τοις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής του παλμού κατά τη διάρκεια του οποίου η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα και το οποίο αποδίδεται με τον αγγλικό όρο "duty cycle - d.c.% ":

$$\text{d.c.\%} = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}}$$

- η μέση πυκνότητα του ρεύματος $i_m = i_p \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}}$

Η χρήση των παλμικών ρευμάτων μας δίνει την δυνατότητα να εφαρμόσουμε διάφορους συνδυασμούς τιμών των παραμέτρων τους, ώστε να έχουμε τα επιθυμητά αποτελέσματα . Βέβαια οι δυνατότητες αυτές δεν είναι απεριόριστες λόγω τεχνικών περιορισμών καθώς και εξαιτίας φαινομένων μεταφοράς μάζας και χωρικών φαινομένων στην διπλοστοιβάδα. [14]

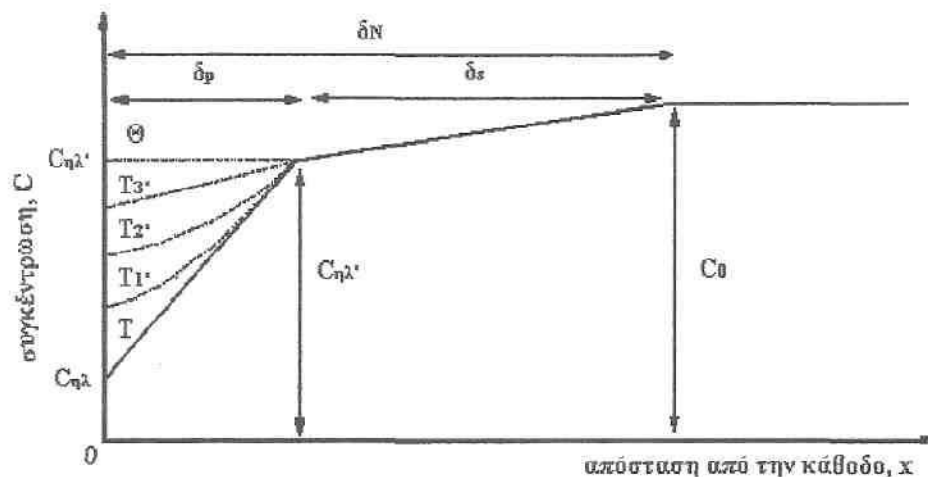
4.3 Επίδραση Του Παλμικού Ρεύματος Στα Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας

Πολλοί ερευνητές μελέτησαν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στην περιοχή της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Το σημαντικότερο πρότυπο που αναπτύχθηκε είναι αυτό του Ibl και της ομάδας του [30,32], το οποίο παρουσιάζεται συνοπτικά στις επόμενες παραγράφους. Το μοντέλο αυτό επιβεβαιώνεται πειραματικά για χαμηλά duty cycles, αλλά αμφισβητείται για υψηλά [47].

Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, κατά την επιβολή παλμικού ρεύματος με μικρή διάρκεια παλμών (μικρό T_{on}) στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη αναπτύσσονται δύο διακεκριμένες στιβάδες διάχυσης:

- μια παλλόμενη στοιβάδα διάχυσης, δ_p , κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια
- μια στατική στοιβάδα διάχυσης, δ_s , κοντά στον κύριο όγκο του διαλύματος

Οι μεταβολές της συγκέντρωσης στις δύο στιβάδες θεωρούνται γραμμικές και απεικονίζονται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων συναρτήσει της απόστασης x από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στις μεταβολές της συγκέντρωσης για διαφορετικούς T_{off} , όπου $T < T_1' < T_2' < T_3' < \Theta$.

Η χρήση παλμικού ρεύματος οδηγεί στην παλμική μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων προς απόθεση, στην περιοχή της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη. Κατά την διάρκεια του χρόνου απόθεσης T_{on} η συγκέντρωση των ιόντων μειώνεται με αποτέλεσμα η στοιβάδα διάχυσης δ_p

να συστέλλεται. Κατά την διάρκεια του χρόνου διακοπής της απόθεσης T_{off} η συγκέντρωση των ιόντων αυξάνεται, εξαιτίας της μεταφοράς λόγω διάχυσης από τον κύριο όγκο του διαλύματος, με αποτέλεσμα η στοιβάδα διάχυσης δ_p να διαστέλλεται. [13,14]

Αμέσως μετά την εσωτερική στοιβάδα διάχυσης δ_p και προς τον κύριο όγκο του διαλύματος έχουμε την εξωτερική στοιβάδα διάχυσης δ_s , η οποία αντιστοιχεί στην στοιβάδα που δημιουργείται υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Στην περιοχή αυτή και μετά την πάροδο μερικών παλμών αποκαθίσταται ισορροπία, η συγκέντρωση των ιόντων παραμένει σταθερή σε συνάρτηση με το χρόνο και εξαρτάται μόνο από τις υδροδυναμικές συνθήκες και την πυκνότητα ρεύματος. Από την στοιβάδα αυτή μεταφέρονται λόγω διάχυσης τα νέα ιόντα στη στοιβάδα διάχυσης δ_p , γεγονός που δικαιολογεί την εμφάνιση βαθμίδας συγκέντρωσης κατά μήκος της. [13,14]

Από τα προηγούμενα είναι φανερό ότι η παράμετρος του παλμικού ρεύματος που συνδέεται με το φαινόμενο μεταφοράς μάζας είναι ο χρόνος επιβολής του παλμού T_{on} . Ειδικότερα αν η τιμή του T_{on} είναι σχετικά μικρή τότε το πάχος της στοιβάδας διάχυσης δ_p θα είναι μικρό. Αυτό συμβαίνει διότι ο χρόνος δεν είναι αρκετός ώστε η στοιβάδα να προσλάβει νέα ιόντα και να διασταλεί μέχρι το σημείο εκείνο όπου επικρατεί η εξαναγκασμένη διάχυση. Επομένως η μεταφορά των ιόντων γίνεται μόνο μέσω διάχυσης από μικρές σχετικά αποστάσεις, όπου η υδροδυναμική ροή είναι μειωμένη, λόγω έντονων φαινομένων τριβής. [13]

Το μοντέλο του Ibl καταλήγει στα εξής συμπεράσματα :

- η πυκνότητα του παλμικού ρεύματος απόθεσης i_p είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης στην εσωτερική στοιβάδα διάχυσης, δ_p
- η μέση τιμή της πυκνότητας του παλμικού ρεύματος i_m είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης στην εξωτερική στοιβάδα διάχυσης δ_s
- για χρόνους απόθεσης T_{on} μικρότερους από την περίοδο Θ , το πάχος της παλλόμενης εσωτερικής στοιβάδας διάχυσης, δ_p δίνεται από την

$$\text{σχέση } \delta_p = 2\sqrt{\frac{DT_{on}}{\pi}}, \text{ δηλαδή εξαρτάται μόνο από τον χρόνο απόθεσης.}$$

Έχει διαπιστωθεί ότι για μια συνήθη τιμή του συντελεστή διάχυσης $D=10^{-5}$ cm²/sec και για μικρούς χρόνους παλμού (π.χ. για 3 msec < T_{on} < 30 msec), το πάχος της στοιβάδας διάχυσης κυμαίνεται από 0,2 έως 2 μm, κατά πολύ μικρότερο από το σύνηθες πάχος της στοιβάδας διάχυσης για συνθήκες συνεχούς ρεύματος, η οποία κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες μm μέχρι και 10 μm περίπου, στις περιπτώσεις ισχυρής ανάδευσης. Τα πολύ μικρά πάχη της στοιβάδας διάχυσης κατά το T_{on} συνεπάγονται πολύ υψηλές στιγμιαίες πυκνότητες ρεύματος i_p , δίνοντας έτσι ένα μεγάλο πλεονέκτημα στο παλμικό ρεύμα, έναντι του συνεχούς. [30,32]

4.4 Επίδραση Του Παλμικού Ρεύματος Στα Χωρητικά Φαινόμενα Της Διπλοστοιβάδας

Κατά την εμβάπτιση των μεταλλικών ηλεκτροδίων στο διάλυμα και πριν από την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου, η ηλεκτρική ομοιογένεια του διαλύματος τοπικά διαταράσσεται. Τούτο έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια μετάλλου/διαλύματος, στην οποία τα αρνητικά φορτία είναι προσανατολισμένα προς την πλευρά του μετάλλου και τα θετικά προς την πλευρά του διαλύματος. Στη διπλοστοιβάδα αυτή διακρίνονται δύο διαφορετικά "επίπεδα": α) Το "**εσωτερικό επίπεδο Helmholtz**" (Inner Helmholtz Plane - IHP), το οποίο είναι σε άμεση επαφή με το ηλεκτρόδιο, αποτελείται από ένα μονομοριακό στρώμα δίπολων μορίων διαλύτη και επιλεκτικά προσροφημένα ιόντα και το πάχος του είναι περίπου ίσο με τη διάμετρο των μορίων του διαλύτη και β) το "**εξωτερικό επίπεδο Helmholtz**" (Outer Helmholtz Plane - OHP), το οποίο αποτελείται από εφυδατωμένα ιόντα διατεταγμένα παράλληλα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενώ τα υπόλοιπα ιόντα διαχέονται προς το εσωτερικό (bulk) του διαλύματος με πυκνότητα φορτίου που ελαττώνεται προοδευτικά. Το "επίπεδο" αυτό έχει πάχος που κυμαίνεται από μερικά Å έως μερικές εκατοντάδες Å, ανάλογα με τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Το φορτίο όλων αυτών των ιόντων δημιουργεί στη μεταλλική επιφάνεια ένα αντίθετο φορτίο από επαγωγή, με αποτέλεσμα τη δημιουργία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας.[48]

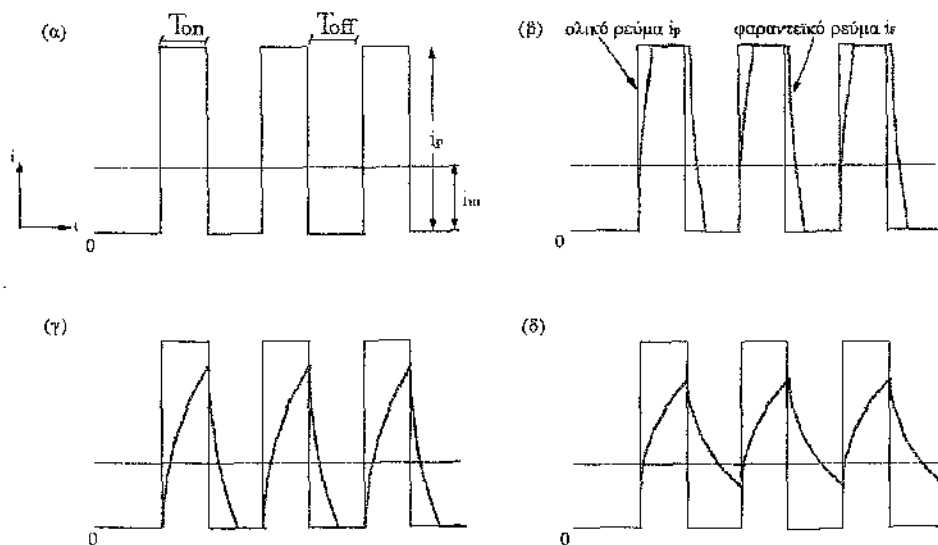
Κατά την εφαρμογή του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, στην αρχή κάθε παλμού το καθοδικό δυναμικό έχει την τιμή ισορροπίας, με συνέπεια να μη γίνεται απόθεση. Η διπλοστοιβάδα γενικά χαρακτηρίζεται από μεγάλες τιμές χωρητικότητας και για να αρχίσει η αναγωγή των ιόντων, πρέπει αυτή να φορτιστεί, ώστε το δυναμικό της να αποκτήσει την τιμή που αντιστοιχεί στην επιβαλλόμενη από τη γεννήτρια τιμή πυκνότητας ρεύματος. Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα συμπεριφέρεται, συνεπώς, ως πυκνωτής και ο χρόνος που απαιτείται για να λάβει το δυναμικό την απαιτούμενη τιμή καλείται '**χρόνος φόρτισης, t_c** ', ενώ ο χρόνος που απαιτείται για να αποφορτιστεί η στοιβάδα κατά τη διακοπή του ρεύματος, καλείται αντίστοιχα '**χρόνος εκφόρτισης, t_d** ' [32].

Στην αρχή κάθε παλμού, το ρεύμα που παρέχεται από το τροφοδοτικό, i_p , αποτελείται από δύο διαφορετικές συνιστώσες, ένα ρεύμα χωρητικό, i_c , υπεύθυνο για τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας και ένα ρεύμα φαραντεϊκό, i_F , υπεύθυνο για την απόθεση του μετάλλου επάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια: $i_p = i_c + i_F$. Καθώς η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα φορτίζεται, το δυναμικό λαμβάνει περισσότερο αρνητικές τιμές και έτσι το φαραντεϊκό ρεύμα i_F αυξάνεται συνεχώς, μέχρι να φτάσει την απαιτούμενη από τις συνθήκες τιμή, οπότε και αποκαθίσταται η συνθήκη απόθεσης: $i_p = i_F$.

Ωστόσο, οι συνθήκες φόρτισης και εκφόρτισης της διπλοστοιβάδας, καθώς και η τιμή που θα λάβει τελικά το φαραντεϊκό ρεύμα i_F εξαρτώνται τόσο από τις επιβαλλόμενες ηλεκτρολυτικές συνθήκες, όσο και από τη διάρκεια των χρόνων t_c και t_d σε σχέση με τη διάρκεια του χρόνου απόθεσης T_{on} και τη διάρκεια διακοπής της απόθεσης T_{off} . Στο Σχήμα 4.3 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος, i_p , σε συνάρτηση με το χρόνο, για διάφορες περιπτώσεις των χρόνων t_c και t_d σε σχέση με τη διάρκεια του παλμού.[14]

Στο Σχήμα 4.3α ο t_c είναι αμελητέος σε σχέση με τη διάρκεια του χρόνου απόθεσης T_{on} , οπότε το ρεύμα, i_p συμπίπτει με το αντίστοιχο που επιβάλλει η γεννήτρια και η μορφή του παλμού δεν αλλοιώνεται, εξαιτίας των χωρητικών φαινομένων. Στο Σχήμα 4.3β ο t_c είναι συγκρίσιμος, αλλά μικρότερος από τη διάρκεια του χρόνου απόθεσης, με συνέπεια η μορφή του παλμού να αλλοιώνεται σε ένα μικρό βαθμό. Εξάλλου, το φαραντεϊκό ρεύμα δε μηδενίζεται αμέσως, καθώς η εκφόρτιση της στοιβάδας απαιτεί ένα χρονικό διάστημα για να ολοκληρωθεί. Στο Σχήμα 4.3γ ο t_c είναι μεγαλύτερος

από το χρόνο T_{on} , ενώ ο χρόνος εκφόρτισης της στοιβάδας t_d είναι μικρότερος από το χρόνο διακοπής του παλμού T_{off} . Τούτο έχει ως αποτέλεσμα η φόρτιση της στοιβάδας να μην ολοκληρώνεται ποτέ και το φαραντεϊκό ρεύμα να μη λαμβάνει την τιμή i_p , που επιβάλλει η γεννήτρια. Τέλος, στο Σχήμα 4.3δ ο t_c είναι μεγαλύτερος από τη διάρκεια του χρόνου απόθεσης, ενώ ο χρόνος εκφόρτισης της στοιβάδας t_d είναι μεγαλύτερος από το χρόνο διακοπής της απόθεσης T_{off} . Στην περίπτωση αυτή, η μορφή του παλμού αλλοιώνεται σε σημαντικό βαθμό και οι συνθήκες που επικρατούν προσομοιάζουν με συνθήκες συνεχούς ρεύματος, αφού το i_F δεν αποκτά ποτέ την τιμή που επιβάλλεται από τη γεννήτρια, αλλά ταλαντώνεται γύρω από μια μέση τιμή. Στις περιπτώσεις (β) και (δ), πρέπει να σημειωθεί ότι αν και είναι αναμενόμενο η απόδοση του ρεύματος απόθεσης να είναι χαμηλή, τελικά η εμφάνιση χωρητικού ρεύματος κατά την εκφόρτιση της στοιβάδας συνεπάγεται την απόθεση μετάλλου και κατά το χρόνο διακοπής T_{off} . [14]



Σχήμα 4.3: Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος κατά την επιβολή συνθηκών παλμικού ρεύματος, σε συνάρτηση με τους χρόνους φόρτισης t_c και εκφόρτισης t_d της διπλοστοιβάδας :
 (α) $t_c \ll T_{on}$ (β) $t_c \ll T_{on}$ (γ) $t_c > T_{on}$ και $t_d < T_{off}$ (δ) $t_c \gg T_{on}$ και $t_d \ll T_{off}$.

Συνεπώς, προκειμένου η μορφή του παλμού να παραμένει αναλλοίωτη και να αποφεύγεται η εκδήλωση χωρητικών φαινομένων στην ηλεκτρική διπλοστοιβάδα, κατά την επιλογή των συνθηκών ηλεκτρόλυσης πρέπει να λαμβάνεται υπόψη τόσο η σχέση της διάρκειας του παλμού T_{on} με το χρόνο φόρτισης t_c , όσο και του χρόνου διακοπής του ρεύματος T_{off} με το χρόνο εκφόρτισης της στοιβάδας t_d . Εάν οι χρόνοι T_{on} και T_{off} είναι αρκετά μεγάλοι, τότε η φόρτιση και εκφόρτιση της στοιβάδας θα ολοκληρώνεται επαρκώς και δεν θα υπάρχει πιθανότητα προσομοίωσης των συνθηκών του παλμικού ρεύματος με τις αντίστοιχες του συνεχούς.

4.5 Επίδραση Των Παραμέτρων Του Παλμικού Ρεύματος Στην Ηλεκτρολυτική Απόθεση

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.2 η χρήση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς εισάγει τρεις επιπλέον παραμέτρους στη μελέτη του φαινομένου της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, η πυκνότητα του ρεύματος i_p , ο χρόνος επιβολής του παλμού T_{on} , ο χρόνος διακοπής του παλμού T_{off} . Οι παράμετροι αυτές καθώς και η συχνότητα του παλμού ν , μεταβάλλονται ανεξάρτητα μεταξύ τους και επηρεάζουν σημαντικά τη δομή, τη μορφολογία και τις ιδιότητες της απόθεσης.

Η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης i_p επηρεάζει σημαντικά τα φαινόμενα ηλεκτροκρυστάλλωσης. Η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος συνεπάγεται μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών, οδηγώντας στην παρασκευή μικροκρυσταλλικών επικαλύψεων με ομοιόμορφη και στιλπνή επιφάνεια και συμπαγή δομή. Ανάλογα με το χρόνο απόθεσης T_{on} , η πυκνότητα ρεύματος μπορεί να πάρει υψηλότερες τιμές, ώστε να έχουμε καλύτερα αποτελέσματα. Βέβαια, η αύξηση της πυκνότητας i_p μπορεί να πραγματοποιηθεί ως ένα σημείο, τόσο από πρακτικούς όσο και από θεωρητικούς λόγους.

Ο χρόνος απόθεσης T_{on} σχετίζεται άμεσα με το πάχος της παλλόμενης στοιβάδας διάχυσης δ_p . Συγκεκριμένα, για μικρό χρόνο απόθεσης έχουμε μικρό πάχος της στοιβάδας διάχυσης, κατά συνέπεια σε αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος κατά την εφαρμογή του παλμού που τελικά οδηγεί σε παρασκευή μικροκρυσταλλικών επικαλύψεων.

Ο χρόνος διακοπής της απόθεσης T_{off} επιδρά, με αρκετά πολύπλοκο τρόπο, στα φαινόμενα προσρόφησης και εκρόφησης των διαφόρων χημικών ειδών στη μεταλλική επιφάνεια και τη δημιουργία των αποθεμάτων. Πιο αναλυτικά, για μεγάλους χρόνους διακοπής τα αποθέματα που παρασκευάζονται είναι μικροκρυσταλλικά, πυκνότερης δομής, περισσότερο στιλπνά και λιγότερο πορώδη. Όμως, το γεγονός ότι κατά την εφαρμογή του επόμενου παλμού η επιφάνεια διαθέτει περισσότερα ενεργά κέντρα, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της προσρόφησης των διαφόρων χημικών ειδών. Όλοι οι ερευνητές καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η επιλογή του κατάλληλου συνδυασμού του χρόνου απόθεσης και διακοπής είναι κρίσιμη για την παρασκευή αποθεμάτων με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Η επίδραση της συχνότητας ν του παλμικού ρεύματος στην ποιότητα των επικαλύψεων είναι πολύ σημαντική. Έχει δειχθεί ότι υψηλές συχνότητες παλμών ευνοούν την παρασκευή αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες. Η κατάλληλη επιλογή της συχνότητας του παλμικού ρεύματος απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή κι αυτό γιατί μεγάλη αύξηση της συχνότητας μπορεί να οδηγήσει σε τέτοια παραμόρφωση της παλμικής κυματομορφής που να προσομοιάζει με τις συνθήκες επιβολής συνεχούς ρεύματος. Η επίτευξη των βέλτιστων επιλογών για χαμηλές συχνότητες περιορίζεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας, ενώ η επίτευξη των βέλτιστων επιλογών για υψηλές συχνότητες περιορίζεται από χωρητικά φαινόμενα στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη.

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Γενικά

Το κεφάλαιο αυτό είναι μια εισαγωγή του πειραματικού μέρους αυτής της εργασίας. Εδώ θα περιγράψουμε την προετοιμασία του δοκιμίου και των διαλυμάτων, τη διάταξη που χρησιμοποιήσαμε για την παρασκευή των λεπτών υμενίων και τις συνθήκες που εφαρμόσαμε.

5.2 Οργανολογία Και Πειραματική Διάταξη

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα πειραματική εργασία είναι οι ακόλουθες :

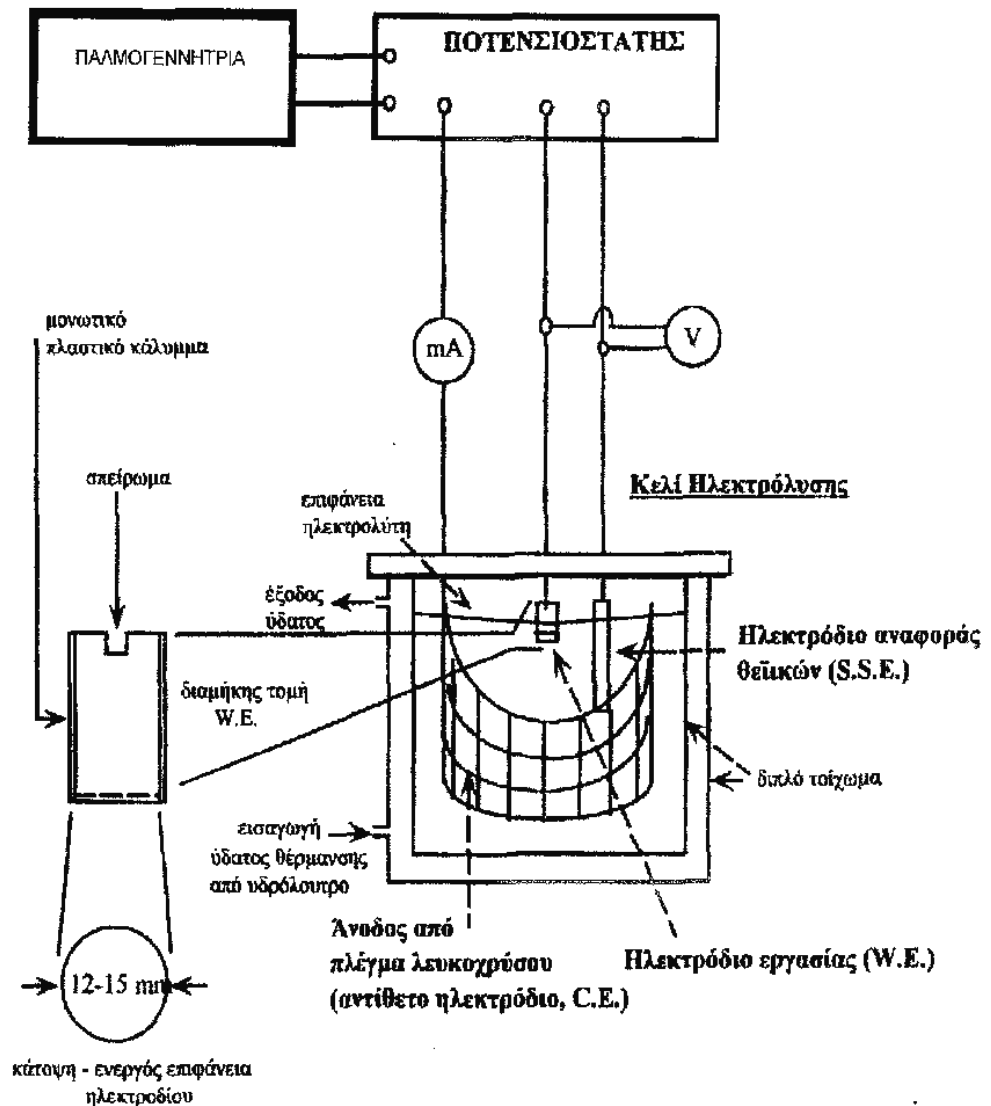
I. Για τη διαδικασία της απόθεσης

- Μια ηλεκτρολυτική κυψελίδα
- Ένας ποτενσιοστάτης
- Μια γεννήτρια παλμών
- Τρία ηλεκτρόδια
- Ένα ηλεκτρονικό πεχάμετρο
- Δύο ψηφιακά πολύμετρα
- Μια συσκευή περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας
- Μια θερμαντική συσκευή
- Ένας ηλεκτρικός θερμαστής
- Ένα υδατόλουτρο
- Ένας μαγνητικός αναδευτήρας
- Ένα μαγνητάκι ανάδευσης

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 5.1

II. Για την προετοιμασία των δοκιμίων

- Μια ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας
- Μια συσκευή υπερήχων
- Γυαλόχαρτα
- Συσκευή λείανσης



Σχήμα 5.1: Πειραματική διάταξη.

5.2.1 Ηλεκτροχημική Κυψελίδα

Η ηλεκτρολυτική κυψελίδα είναι ένα γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος και όγκου 500ml με διπλά τοιχώματα. Εντός των τοιχωμάτων, με σκοπό την θέρμανση της, κυκλοφορεί ζεστό νερό που προέρχεται από την θερμαντική συσκευή. Η επιθυμητή θερμοκρασία στην κυψελίδα επιτυγχάνεται μέσω εξωτερικού κυκλώματος υδατόλουτρο με θερμοστάτη, το οποίο μέσω

συστήματος εισόδου - εξόδου ρυθμίζει τη θερμοκρασία που επιθυμούμε (85°C) με προσέγγιση $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Για να έχουμε καλύτερη ανάδευση του λουτρού εφαρμόσαμε σύστημα ανάδευσης με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα στον πυθμένα της κυψελίδας. Το σύστημα αυτό είναι απαραίτητο μόνο στο στάδιο της προετοιμασίας του λουτρού και όχι κατά την διάρκεια της ηλεκτροπόθεσης, αφού στο δεύτερο στάδιο η ανάδευση επιτυγχάνεται με την περιστροφή του ηλεκτροδίου εργασίας.

Η κυψελίδα κλείνει με καπάκι που είναι κατασκευασμένο από Plexiglas, το οποίο φέρει δύο οπές κατάλληλου μεγέθους ώστε να τοποθετηθούν τα ηλεκτρόδια εντός του λουτρού. Τέλος, επειδή το λουτρό εξατμίζεται και κατά συνέπεια μεταβάλλεται η σύσταση του, πρέπει όταν κλείνουμε την κυψελίδα να μην αφήνουμε κενά.



Φωτογραφία 5.1:
Ηλεκτροχημική κυψελίδα
διάταξης

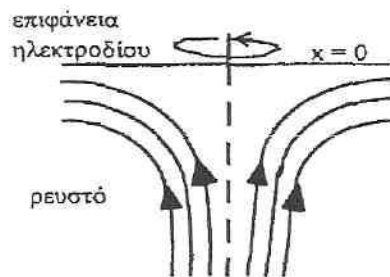
5.2.2 Ηλεκτρόδια

Στην διάταξη αυτή χρησιμοποιείται σύστημα τριών ηλεκτροδίων τα οποία είναι τα εξής :

- Ηλεκτρόδιο Εργασίας (W.E.)
- Ηλεκτρόδιο Αναφοράς (R.E.)
- Αντίθετο Ηλεκτρόδιο ή Ηλεκτρόδιο Μέτρησης (C.E.)

Το ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode), αποτελεί την κάθοδο στη διάταξη μας, είναι ένας άξονας ο οποίος στη μία πλευρά έχει σπείρωμα. Εκεί προσαρμόζουμε το δοκίμιο πάνω στο οποίο θα γίνει η απόθεση. Η άλλη πλευρά στερεώνεται ο περιστρεφόμενο στέλεχος ενός ηλεκτρονικού κινητήρα με δυνατότητα επιλογής της ταχύτητας περιστροφής. Το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δρα σαν αντλία που έλκει στην επιφάνεια του το διάλυμα κάθετα, εξακοντίζοντάς το στη συνέχεια στην περιφέρεια (Σχήμα 5.2). Πρέπει να τονίσουμε ότι τα αποθέματα που παρασκευάζονται με το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο έχουν μικρότερο πάχος στο κέντρο του δοκιμίου παρά στην

περιφέρεια. Με ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής ελέγχεται η μεταφορά μάζας στο διάλυμα και κατά συνέπεια η κινητική του ηλεκτροχημικού συστήματος. Η ταχύτητα περιστροφής που επιλέχθηκε για τις αποθέσεις της συγκεκριμένης εργασίας είναι 500 rpm.



Σχήμα 5.2: Ροή του ηλεκτρολύτη στο περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εργασίας.

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

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode) είναι εκείνο ως προς το οποίο συγκρίνεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Στην διάταξη αυτή χρησιμοποιείται το SSE (Saturated Sulphate Electrode) $Pt / Hg / Hg_2SO_4 / K_2SO_4$ και το δυναμικό του σε θερμοκρασία $25^\circ C$ είναι $0,64 V$ ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Οι αποθέσεις πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία $85^\circ C$, τότε το δυναμικό του SSE είναι $0,59 V$ ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Τέλος το αντίθετο ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter Electrode) αποτελείται από ένα πλέγμα λευκόχρυσου Pt κατά την χρήση του οποίου έχουμε μετατόπιση των δυναμικών ισορροπίας των στοιχείων σε αρνητικότερα δυναμικά.

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

5.2.3 Ποτενσιοστάτης

Ο ποτενσιοστάτης είναι το όργανο με τη βοήθεια του οποίου εφαρμόζεται το δυναμικό στην κάθοδο της διάταξής μας. Ο ποτενσιοστάτης είναι μία ηλεκτρονική συσκευή, με την οποία μπορούμε να εφαρμόσουμε μια σταθερή τιμή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας ή να σαρώσουμε μια περιοχή δυναμικού. Είναι ένας τελεστής ενισχυτής - ακολουθητής τάσης, ο οποίος στη μια είσοδο του συνδέεται με μια κατάλληλη πηγή δυναμικού και στην άλλη με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η έξοδος του τροφοδοτεί με ρεύμα το ηλεκτρολυτικό κελί και η τάση μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς διατηρείται σταθερή.

Ο ποτενσιοστάτης συνδέεται σε σειρά με ένα ψηφιακό πολύμετρο που χρησιμοποιείται ως αμπερόμετρο για το έλεγχο της έντασης του ρεύματος τροφοδοσίας της κυψελίδας.

Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Wenking το μοντέλο PGS 81R που φαίνεται στη φωτογραφία 5.2.



Φωτογραφία 5.2:
Ποτενσιοστάτης Wenking
μοντέλο PGS 81R.

5.2.4 Παλμογεννήτρια

Η παλμογεννήτρια χρησιμοποιείται για την παραγωγή τετραγωνικών παλμών κατά την επιβολή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς.

Η γεννήτρια που χρησιμοποιείται είναι της εταιρίας Wenking το μοντέλο DPC 72 που φαίνεται στη φωτογραφία 5.3. Η γεννήτρια αυτή έχει τη δυνατότητα παραγωγής απλών και διπλών παλμών, οι οποίοι επιβάλλονται στα ηλεκτρόδια υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Τα χαρακτηριστικά των παλμών (ύψος, πλάτος, συχνότητα και πολικότητα) είναι δυνατόν να καθοριστούν ύστερα από ειδικές ρυθμίσεις της γεννήτριας.



Φωτογραφία 5.3:
Παλμογεννήτρια Wenking
μοντέλο DPC 72.

5.3 Προετοιμασία Δοκιμίων

Τα δοκίμια που χρησιμοποιούμε είναι ηλεκτρόδια τιτανίου. Η προετοιμασία των δοκιμίων του τιτανίου περιλαμβάνει την μόνωση της παράπλευρης επιφάνειας τους με θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό και τον καθαρισμό της ελεύθερης επιφάνειας τους, στην οποία θα εναποτεθεί το ημιαγώγιμο φιλμ.

Ο καθαρισμός της επιφάνειας των δοκιμίων περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια :

- Λείανση με γυαλόχαρτα μειωμένου μεγέθους κόκκου
- Λείανση σε περιστρεφόμενο τσόχινο τροχό με σκόνη αλουμίνας (οξείδιο του αλουμινίου- Al_2O_3) σε μορφή σκόνης, διαμέτρου κόκκου 0.3 μm
- Καθαρισμός σε ποτήρι ζέσεως με υπερκαθαρό νερό και εμβάπτιση τους στη συσκευή υπερήχων για 5 λεπτά
- Καθαρισμός της επιφάνειας με βαμβάκι που είναι εμβαπτισμένο σε ακετόνη
- Καθαρισμός σε ποτήρι ζέσεως με αιθανόλη και εμβάπτιση τους στη συσκευή υπερήχων για 5 λεπτά.
- Καθαρισμός σε ποτήρι ζέσεως με υπερκαθαρό νερό και εμβάπτιση τους στη συσκευή υπερήχων για 5 λεπτά (2 ή 3 επαναλήψεις).
- Χημική κατεργασία με διάλυμα HF 10% για 10s, με σκοπό τη διάλυση του επιφανειακού, παθητικού στρώματος οξειδίου
- Καθαρισμός σε ποτήρι ζέσεως με υπερκαθαρό νερό και εμβάπτιση τους στη συσκευή υπερήχων για 1 λεπτό.



Φωτογραφία 5.4:
Περιστρεφόμενη βάση με
Βελούδινη επιφάνεια



Φωτογραφία 5.5:
Συσκευή λουτρού υπερήχων

Το Ti παρουσιάζει μια εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση, γεγονός που οφείλεται στην ύπαρξη ενός συμπαγούς και συνεκτικού στρώματος οξειδίου που καθιστά την επιφάνειά του παθητική. Καθώς είναι πολύ δραστικό μέταλλο σε καθαρή μορφή παρουσιάζει μεγάλη χημική συγγένεια με το O₂, το N₂ και το H₂. Η προσρόφηση των αερίων αυτών στην επιφάνειά του οδηγεί αρχικά στο σχηματισμό ενώσεων στις οποίες το Ti συμμετέχει με μικρούς αριθμούς οξείδωσης (π.χ. Ti₂O₃, TiN, υδρίδια TiH_x), ενώ παρατεταμένη έκθεση του μετάλλου στην ατμόσφαιρα ή σε κατάλληλο χημικό περιβάλλον οδηγεί συνήθως στην παρουσία περισσειας O₂ και περεταίρω οξείδωση του TiO₃ σε TiO₂.

Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του προστατευτικού οξειδίου, τόσο πιο θετικό είναι το δυναμικό ισορροπίας του μετάλλου σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα ή αλλιώς, τόσο πιο 'ευγενή' συμπεριφορά παρουσιάζει αυτό. Βέβαια, το δυναμικό του μετάλλου δεν είναι ομοιόμορφο σε όλη την έκταση της επιφάνειάς τους. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ότι το στρώμα του οξειδίου είναι μικρό-πορώδες και η πρόσβαση του ηλεκτρολύτη στο μεταλλικό Ti είναι δυνατή μονάχα μέσω των πόρων του επιφανειακού στρώματος. Άλλωστε, όταν προστίθενται στον ηλεκτρολύτη άλατα ευγενέστερων (λιγότερο ηλεκτροθετικών) μετάλλων, παρατηρείται μια ισχυρή απόκλιση του ηλεκτροδιακού δυναμικού του Ti προς τη θετική κατεύθυνση. Η συμπεριφορά αυτή συνηγορεί με την υπόθεση του πορώδους του επιφανειακού στρώματος καθώς, θεωρείται ότι τα ευγενή μέταλλα αποτίθενται και καλύπτουν μερικώς τους πόρους της επιφάνειας. Σε αντίθετη περίπτωση η παρουσία τους (των ευγενών στοιχείων) δε θα είχε καμία επίδραση στην ηλεκτρική συμπεριφορά του Ti.

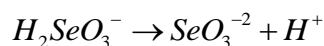
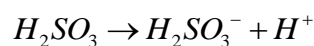
Ένα ηλεκτρόδιο Ti παρουσιάζει ένα συνεχώς αυξανόμενο αρνητικό δυναμικό όταν εμβαπτιστεί σε οξύ, το οποίο βαθμιαία διαλύει το επιφανειακό στρώμα οξειδίου. Το υδροφορικό οξύ προσβάλλει δραστικά το επιφανειακό οξείδιο και ως εκ τούτου αποτελεί τον καλύτερο διαλύτη γι' αυτό (πιθανόν λόγω του σχηματισμού διαλυτών φθορο-συμπλόκων κατά την αντίδραση). Η χημεία της επίδρασης του οξέος στην επιφάνεια του Ti είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η συγκέντρωση του οξέος, η φύση της επιφάνειας (βαθμός λείανσης, παρουσίαση προσμίξεων) κτλ. [89]

Κατά την προετοιμασία των δοκιμών, η χημική προσβολή και η διάλυση του παθητικού στρώματος έγινε με διάλυμα HF συγκέντρωσης 10%.

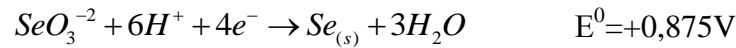
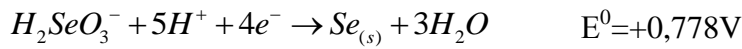
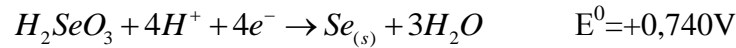
5.4 Προετοιμασία Λουτρού

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει CdSO₄ και SeO₂ με τυπικές συγκεντρώσεις CdSO₄ 0,2 M και SeO₂ 2mM, ενώ έχει οξυνθεί με H₂SO₄ έτσι ώστε να έχει pH~ 2,2. Για την παρασκευή του διαλύματος CdSO₄ 0,2 M χρησιμοποιήθηκε σκόνη CdSO₄ και υπερκαθαρό νερό (σε 300 ml νερού προσθέτουμε 15,39 gr CdSO₄) και στη συνέχεια προστέθηκαν 6 ml διαλύματος SeO₂ 0,1 M.

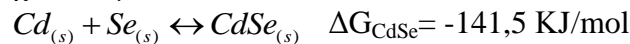
Το οξείδιο του σεληνίου εντός του διαλύματος παίρνει τη μορφή σεληνιόδους οξέως, το οποίο με την σειρά του δίσταται κατά τα ακόλουθα στάδια :



Έτσι στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις :

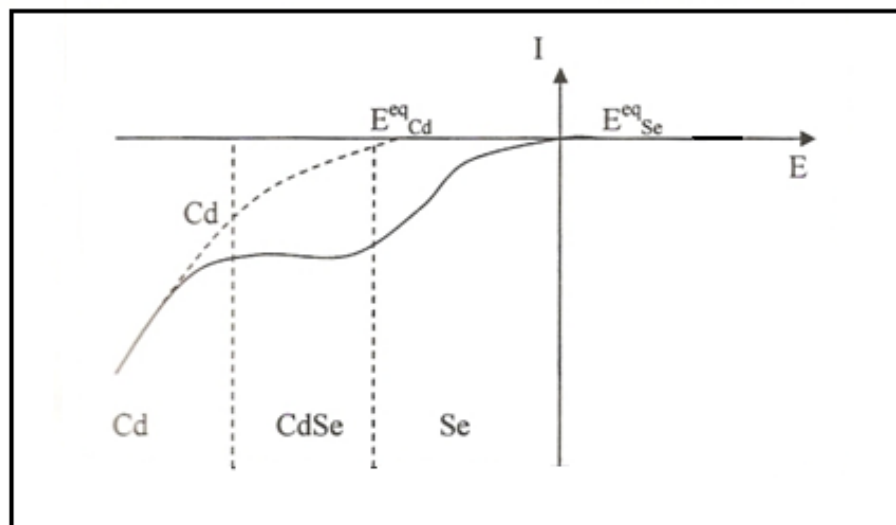


Η δράση αναγωγής του H^+ αγνοείται διότι δεν ευνοείται κινητικά σε σχέση με τις λοιπές αντιδράσεις. Επίσης λαμβάνει χώρα η αυθόρμητη, μη ηλεκτρολυτική δράση του σχηματισμού εξαγωγικού σεληνιούχου καδμίου ($CdSe$):



Η ενέργεια που απελευθερώνεται από την παραπάνω δράση, καταναλώνεται για τις δύο μη αυθόρμητες δράσεις αναγωγής του Cd και του Se . Έτσι το κάδμιο συναποτίθεται με το σελήνιο σε δυναμικά θετικότερα από ότι αναμένεται με βάση τα αρχικά δυναμικά ισορροπίας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει μια τυπική καμπύλη πόλωσης που φαίνεται στο Σχήμα 5.5.



Σχήμα 5.5: Βολτογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού.

Στο Σχήμα 5.3 φαίνεται πως υπάρχουν τρεις περιοχές απόθεσης. Στην περιοχή I αποτίθεται μόνο Cd , στην περιοχή III αποτίθεται μόνο Se και στην περιοχή II γίνεται συναπόθεση Cd και Se . Από βιβλιογραφικά δεδομένα προκύπτει ότι η περιοχή συναπόθεσης βρίσκεται περίπου μεταξύ $-0,9V$ και $-1,1 V$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

6.1 Γενικά

Μετά την παρασκευή των αποθεμάτων, για τον χαρακτηρισμό και τη μελέτη της δομής τους αλλά και για τον καθορισμό των ημιαγώγιμων ιδιοτήτων τους ακολουθείται η εξής διαδικασία :

- Χαρακτηρισμός της δομής με την χρήση περιθλασιμέτρου ακτινών X (XRD)
- Οπτικός χαρακτηρισμός και στοιχειακή ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM - EDAX)
- Μέτρηση φωτοβολταϊκής απόδοσης με χρήση φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC).

6.2 Περιθλασίμετρο Ακτινών X (XRD)

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από το Γερμανό φυσικό W. Rontgen, ενώ η κυματική τους φύση αποδείχθηκε με τα πειράματα περίθλασης του Max von Laue το 1913. Αργότερα ο Barkla επαλήθευσε και την ηλεκτρομαγνητική φύση των ακτινών X αφού απέδειξε ότι είναι εγκάρσια κύματα. Η ανάπτυξη της τεχνικής της περίθλασης των ακτινών X για την μελέτη της κρυσταλλικής δομής αναπτύχθηκε από τους W. και L. Bragg. [41]

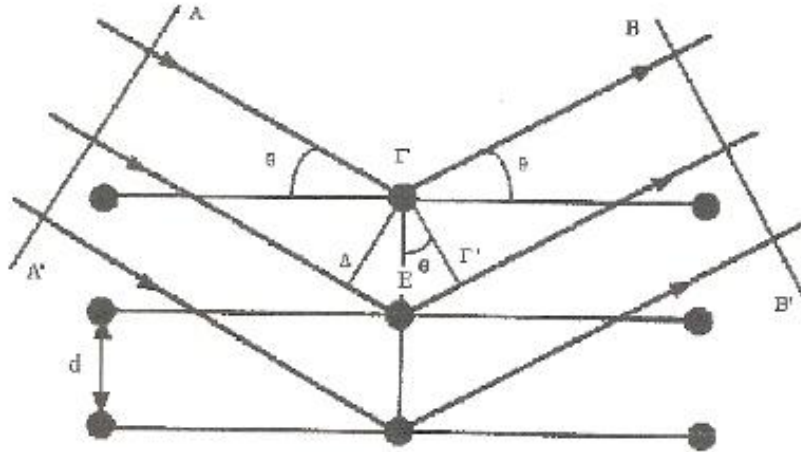
6.2.1 Σκέδαση Bragg [2]

Με τον όρο περίθλαση ακτινών X εννοούμε τη σκέδαση της ακτινοβολίας από άτομα ενός κρυστάλλου. Για μεγάλο πλήθος περιοδικά διατεταγμένων ατόμων τα σκεδαζόμενα κύματα μπορούν να συμβάλλουν. Εάν τα σκεδαζόμενα κύματα βρίσκονται σε φάση, υπάρχει ενισχυτική συμβολή και προκύπτουν περιθλώμενες δέσμες σε συγκεκριμένες κατευθύνσεις. Αυτές οι κατευθύνσεις εξαρτώνται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και από τη συμμετρία του κρυσταλλικού δείγματος.

Έστω άτομα σε ένα κρυσταλλικό δείγμα με παράλληλα και ισαπέχοντα πλεγματικά επίπεδα, στο οποίο προσπίπτει υπό γωνία θ μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος λ , (Σχήμα 6.1).

Η γωνία ανάκλασης θα ισούται με την γωνία πρόσπτωσης και θα είναι θ . Η προϋπόθεση για να υπάρχει περιθλώμενη δέσμη είναι οι σκεδαζόμενες ακτίνες X να βρίσκονται σε φάση κατά μήκος ενός μετώπου κύματος, όπως το BB' . Για να συμβαίνει αυτό πρέπει οι διαδρομές των ακτίνων X μεταξύ των μετώπων AA' και BB' να διαφέρουν ακριβώς κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας.

Επομένως η διαφορά δρόμου δ πρέπει να είναι $\delta = n\lambda$ (6.1) όπου n ακέραιος αριθμός.



Σχήμα 6.1: Περίθλαση ακτίνων X σε κρυσταλλικό δείγμα

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

$$\delta = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (6.2)$$

Έτσι από (5.1) και (5.2) καταλήγουμε στο νόμο του Bragg

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

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

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

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

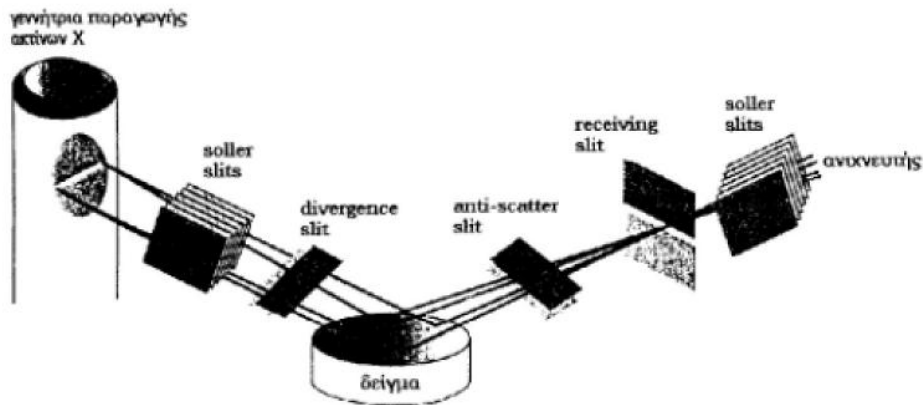
6.2.2 Περιθλασίμετρο

Για τον προσδιορισμό της γωνίας θ χρησιμοποιείται περιθλασίμετρο ακτίνων X, Siemens D5000. Τα τρία βασικά τμήματα ενός περιθλασιμέτρου είναι:

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

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

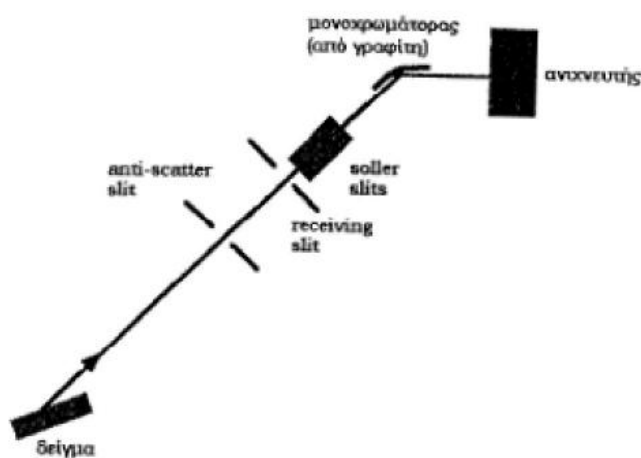
Η δέσμη των ακτίνων X έπειτα από την έξοδο της από την γεννήτρια παραγωγής ακτίνων X περνάει από μια σειρά οπτικών διαφραγμάτων, slits. Η διάταξη των διαφραγμάτων σε ένα περιθλασίμετρο ακτίνων X απεικονίζεται στο Σχήμα 6.2.



Σχήμα 6.2 : Σχηματική παράσταση περιθλασιμέτρου

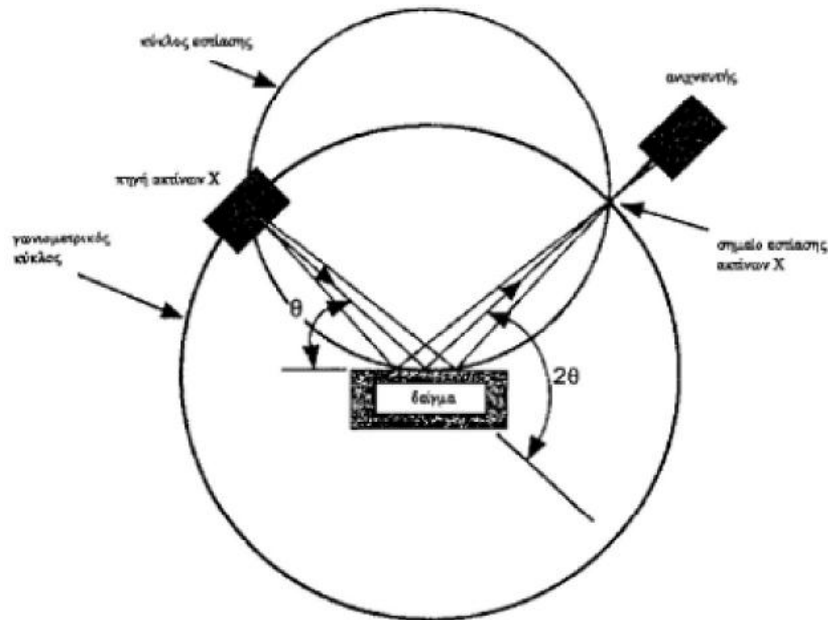
Αρχικά, η δέσμη περνάει από τα sollar slits, τα οποία είναι μια σειρά μεταλλικών διαφραγμάτων, που την ευθυγραμμίζουν. Τα διαφράγματα αυτά κατασκευάζονται από μέταλλα με μεγάλο ατομικό αριθμό, όπως το ταντάλιο, λόγω της μεγάλης τους απορροφητικής ικανότητας. Ακολούθως υπάρχει το divergence slit που καθορίζει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

Αφού η δέσμη υποστεί περίθλαση από το δείγμα περνάει από μια άλλη σειρά διαφραγμάτων. Το anti-scatter slit μειώνει την ακτινοβολία υποβάθρου έτσι ώστε ο ανιχνευτής να δεχθεί ακτίνες X μόνο από την περιοχή του δείγματος. Έπειτα η δέσμη συγκλίνει περνώντας από το receiving slit το οποίο καθορίζει το εύρος της δέσμης που εισέρχεται στον ανιχνευτή. Μια ακόμη σειρά sollar slit είναι τοποθετημένη μετά το receiving slit και πριν από το μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωμάτορας, Σχήμα 6.3, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από κρύσταλλο-γραφίτη, χρησιμεύει στην αποκοπή της K_{β} ακτινοβολίας ώστε να επιτευχθεί μονοχρωματική ακτινοβολία. Τοποθετείται μετά το δείγμα γιατί εξαφανίζει την ακτινοβολία υποβάθρου, που προέρχεται από το δείγμα. Ο μονοχρωμάτορας είναι προσανατολισμένος με τέτοιο τρόπο, ώστε να περιθλά μόνο την K_{α} ακτινοβολία.



Σχήμα 6.3: Θέση μονοχρωμάτορα στην διάταξη

Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιείται πηγή ακτίνων X μονοχρωματικής δέσμης και μήκους κύματος $\lambda=1,5406\text{\AA}$ (πηγή χαλκού). Η γωνία, που σχηματίζεται μεταξύ του επιπέδου του δείγματος και της πηγής των ακτίνων X , είναι θ - γωνία πρόσπτωσης- δηλαδή η γωνία Bragg ενώ η γωνία μεταξύ της προβολής της πηγής και του ανιχνευτή είναι 2θ . Για αυτόν τον λόγο η περίθλαση των ακτίνων X που παράγεται με αυτήν την γεωμετρία, είναι γνωστή ως θ - 2θ γεωμετρία.



Σχήμα 6.4: Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του περιθλασιμέτρου

Η θέση της πηγής, σε αυτή τη γεωμετρία, παραμένει σταθερή ενώ μεταβάλλεται η κλίση του δειγματοχώρου και του ανιχνευτή. Η ακτίνα του κύκλου εστίασης δεν είναι σταθερή αλλά αυξάνεται όταν η γωνία 2θ μειώνεται, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.4. Το εύρος των γωνιών 2θ που χρησιμοποιείται καθορίζεται από την κρυσταλλική δομή των υλικών και τη χρονική διάρκεια του πειράματος.

Στην παρούσα εργασία το εύρος που χρησιμοποιήθηκε είναι $2\theta=10^\circ -60^\circ$. Στο περιθλασίμετρο η πάνω επιφάνεια του δειγματοφορέα βρίσκεται στο κέντρο ενός κύκλου, του γωνιομετρικού κύκλου, που διέρχεται από το σημείο εκπομπής των ακτίνων X και από το σημείο που ανιχνεύονται οι περιθλασόμενες ακτίνες X . Ο γωνιομετρικός κύκλος έχει δηλαδή σταθερή ακτίνα. Σημαντικό είναι και το γωνιόμετρο το οποίο περιλαμβάνει τον δειγματοφορέα και φέρει βραχίονες στους οποίους στηρίζονται η πηγή και ο ανιχνευτής. Υπάρχει επίσης σύστημα που ψύχει το περιθλασίμετρο και συγκεκριμένα το χαλκό καθώς αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της διαδικασίας παραγωγής των ακτίνων X . [41-42]

6.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope - SEM) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με τα κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X.

Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτινών X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.[43]

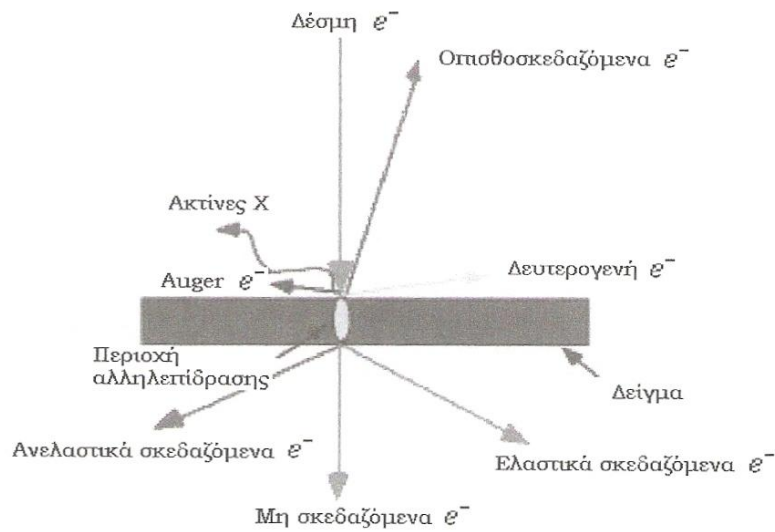
6.3.1 Αλληλεπιδράσεις Δέσμης - Δείγματος

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από:

- ❖ τον αριθμό των ηλεκτρονίων που έχουμε στη δέσμη
- ❖ τη διάμετρο της δέσμης
- ❖ την ενέργεια των ηλεκτρονίων
- ❖ το είδος του δείγματος

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.8.

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



Σχήμα 6.6: Αλληλεπίδραση δείγματος - δέσμης.

Αυτά συλλέγονται από δύο αντίστοιχους ανιχνευτές ηλεκτρονίων και μετατρέπονται σε τάση, η οποία ενισχύεται μέσω κατάλληλου ενισχυτή. Η ενισχυμένη τάση εφαρμόζεται στο πλέγμα του καθοδικού σωλήνα με αποτέλεσμα να αυξομειώνεται η ένταση του ρεύματος που τον διαρρέει και ως εκ τούτου και η ένταση της φωτεινής κηλίδας στην οθόνη. Η σχηματιζόμενη εικόνα αποτελείται από χιλιάδες τέτοιες κηλίδες διαφορετικής έντασης που διαδέχονται η μία την άλλη με πολύ ταχύ ρυθμό. Διάφοροι συνδυασμοί ανιχνευτών οδηγούν σε σύνθετες εικόνες, όπου τονίζεται ιδιαίτερα ή το ανάγλυφο ή η διαφορά στη χημική σύνθεση μεταξύ διαφόρων συστατικών. [44-45]

6.3.2 Οργανολογία

Το όργανο, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το μοντέλο Quanta 2000 της εταιρείας FEI συνδυασμένο με φασματόμετρο ακτίνων X ενεργειακής διασποράς - EDAX. Το Quanta επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 100.000 x, με διακριτική ικανότητα 6 nm.

6.3.2.1 Περιγραφή Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

Τα κύρια μέρη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι:

- ❖ Η στήλη (ή κολόνα) του μικροσκοπίου (electron column)
- ❖ Ο θάλαμος του δοκιμίου (specimen chamber)
- ❖ Το σύστημα δημιουργίας κενού (vacuum pumping system)
- ❖ Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου (electronic control)
- ❖ Το σύστημα εικόνας (imaging system).

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα (filament) διαμέτρου 0.25 mm, κατασκευασμένο από βολφράμιο. Μια μικρή τάση εφαρμόζεται στα δύο άκρα του, ώστε να διαρρέεται από ένα μικρό ρεύμα και θερμαίνεται με φαινόμενο Joule στους 2500 °C. Τα ηλεκτρόνια "εξατμίζονται"

(φαινόμενο θερμοϊονικής εκπομπής) παράγοντας γύρω από το νήμα ένα ηλεκτρονικό νέφος. Το νήμα βρίσκεται στο άνω μέρος της στήλης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και χρησιμεύει ως κάθοδος.

Η άνοδος (θετικά φορτισμένη σε σχέση με το νήμα με μια τάση 5-30 KV) βρίσκεται σε χαμηλότερη στάθμη της στήλης του μικροσκοπίου και έλκει πολύ ισχυρά τα ηλεκτρόνια που παράγονται από το νήμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να επιταχύνονται προς την άνοδο και από εκεί να μετακινούνται ευθύγραμμα προς την επιφάνεια του δοκιμίου που βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης.

Για τη συμπύκνωση του ηλεκτρονικού νέφους σε δέσμη ηλεκτρονίων το νήμα περιβάλλεται από έναν κύλινδρο, αρνητικά φορτισμένο ως προς αυτό, ο οποίος δρα ως πλέγμα και εστιάζει τα ηλεκτρόνια σε μια κηλίδα διαμέτρου d_0 ακριβώς πάνω από την άνοδο. Εκεί βρίσκεται μεταλλική πλάκα τέλεια γυαλισμένη, με οπή στο κέντρο της για τη διέλευση της ηλεκτρονιακής δέσμης.

Είναι απαραίτητο για τη σωστή λειτουργία του μικροσκοπίου να υφίσταται υψηλό κενό μέσα στην κολόνα του μικροσκοπίου και στο θάλαμο δοκιμίων. Αυτό δημιουργείται μέσω μιας κλασικής αντλίας ελαίου διαχύσεως, που παράγει κενό 10^{-6} Torr ενώ τελευταία χρησιμοποιούνται στροβιλομοριακές αντλίες ώστε να μειωθεί η τάση ατμών του ελαίου, που στις αντλίες διαχύσεως συμπυκνώνεται σε μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια του δοκιμίου μειώνοντας τη διαχωριστική ικανότητα. Οι λόγοι που επιβάλλουν τη δημιουργία κενού είναι πολλοί. Καταρχήν, μια δέσμη ηλεκτρονίων δε μπορεί να δημιουργηθεί και να κρατηθεί σταθερή μέσα σε αέριο περιβάλλον, διότι κατά τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα άτομα του αερίου θα συνέβαιναν ενεργειακές ανταλλαγές με αποτέλεσμα την εφαρμογή σπινθήρων, του ιονισμού του αερίου και τη διάχυση των ηλεκτρονίων προς διάφορες κατευθύνσεις. Η κίνηση των ηλεκτρονίων θα εμποδίζονταν επίσης από μόρια που μπορούν να προέρχονται από την ίδια την κολόνα ή από το παρασκεύασμα. Τα ίδια τα μόρια θα μπορούσαν να αντιδράσουν σχηματίζοντας προϊόντα που θα συμπυκνώνονταν και επάνω στο παρασκεύασμα, σκιάζοντας τις λεπτομέρειες του. Ακόμα, το νήμα που παράγει τα ηλεκτρόνια θα καigόταν αμέσως όπως ακριβώς θα συνέβαινε σε έναν κοινό λαμπτήρα πυρακτώσεως.

Το δημιουργούμενο κενό διατηρείται με συμπληρωματική άντληση κατά τη διάρκεια της παρατήρησης. Επειδή το δοκίμιο είναι δυνατόν να απελευθερώνει εγκλεισμένα αέρια, λόγω του υψηλού κενού, πρέπει να αποφεύγονται υλικά που εμφανίζουν υψηλή τάση ατμών ή αποσυντίθενται κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων.

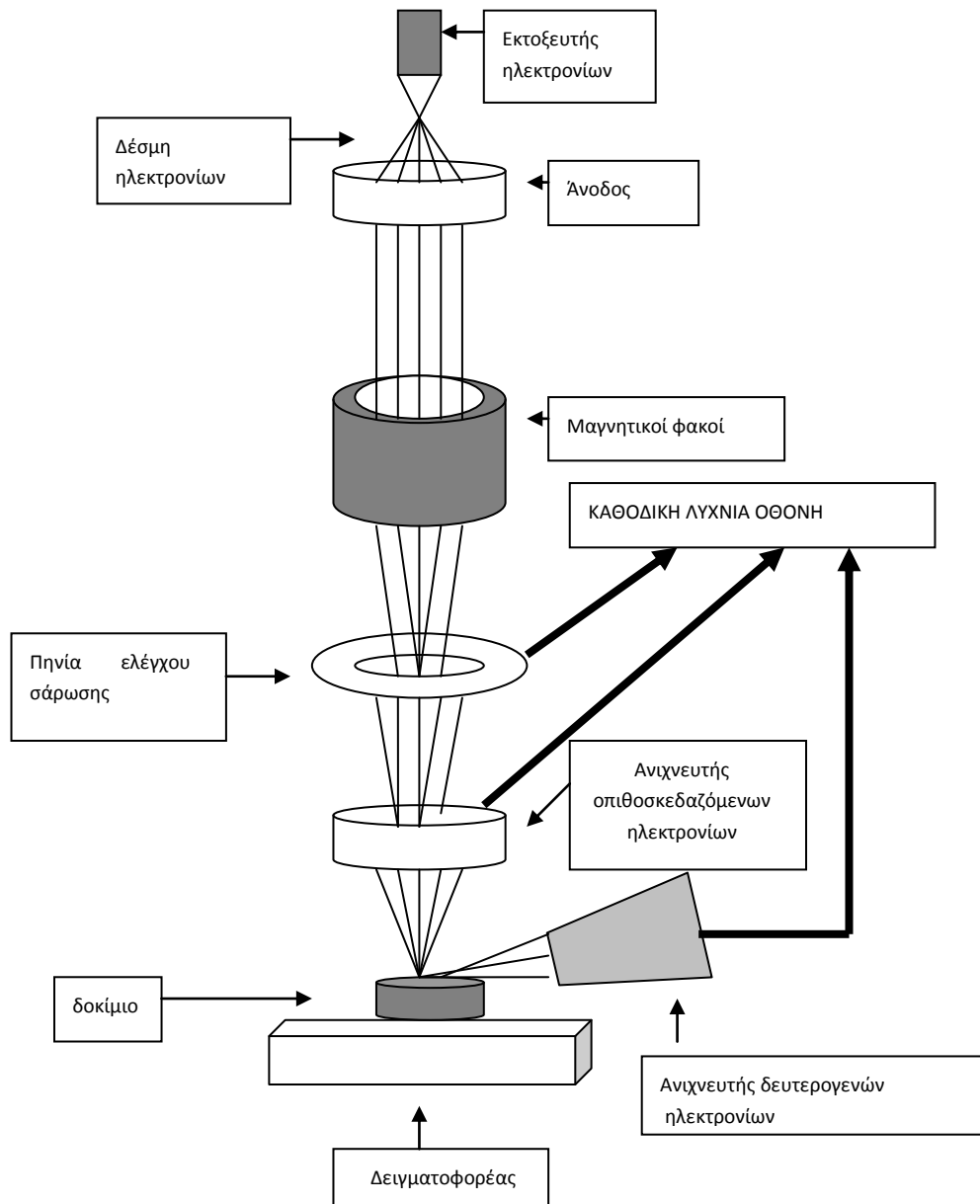
6.3.2.2 Μαγνητικοί Φακοί

Σε κάθε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιούνται για την εστίαση των ηλεκτρονίων σωληνοειδή πηνία που παράγουν μαγνητικά πεδία και τα οποία είναι γνωστά ως κυλινδρικοί μαγνητικοί φακοί. Φακοί από γυαλί δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν, διότι τα ηλεκτρόνια δεν διαθλώνται σε αυτό.

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

6.3.2.3 Διαδρομή Δέσμης Στη Στήλη του Μικροσκοπίου

Η διαμόρφωση και η διαδρομή της δέσμης μέσα στη στήλη μετά την έξοδο της από το ηλεκτρονιοβόλο προσδιορίζεται από δύο συστήματα ηλεκτρονικών φακών. Στο άνω μέρος της στήλης βρίσκονται δύο συγκεντρωτικοί φακοί, οι οποίοι παράγουν δύο διαδοχικές συγκλίσεις της δέσμης ηλεκτρονίων. Η δέσμη αυτή εστιάζεται σε ένα σημείο στην επιφάνεια του δοκιμίου από τον αντικειμενικό φακό που βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης, ακριβώς πάνω από το δοκίμιο (Σχήμα 6.7).



Σχήμα 6.7: Διάταξη μερών του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Η σάρωση γίνεται με τη βοήθεια πηνίων σάρωσης (scan coils), τα οποία ενεργοποιούνται από τη μεταβαλλόμενη τάση που παράγει η γεννήτρια σάρωσης (scan generator). Το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο μετακινεί τη δέσμη των ηλεκτρονίων, της οποίας το εστιασμένο σημείο σαρώνει σύμφωνα με ένα ορισμένο σχήμα την επιφάνεια που έχει επιλεχθεί. Η ίδια ακριβώς τάση

εφαρμόζεται και στους ακροδέκτες του καθοδικού σωλήνα της οθόνης (CRT). Έτσι το σχήμα μετακίνησης της δέσμης των ηλεκτρονίων αναπαράγεται ακριβώς από την απόκλιση του φωτεινού σημείου επί της οθόνης. [9,43]

6.4: Μέτρηση Φωτοβολταϊκής Απόδοσης

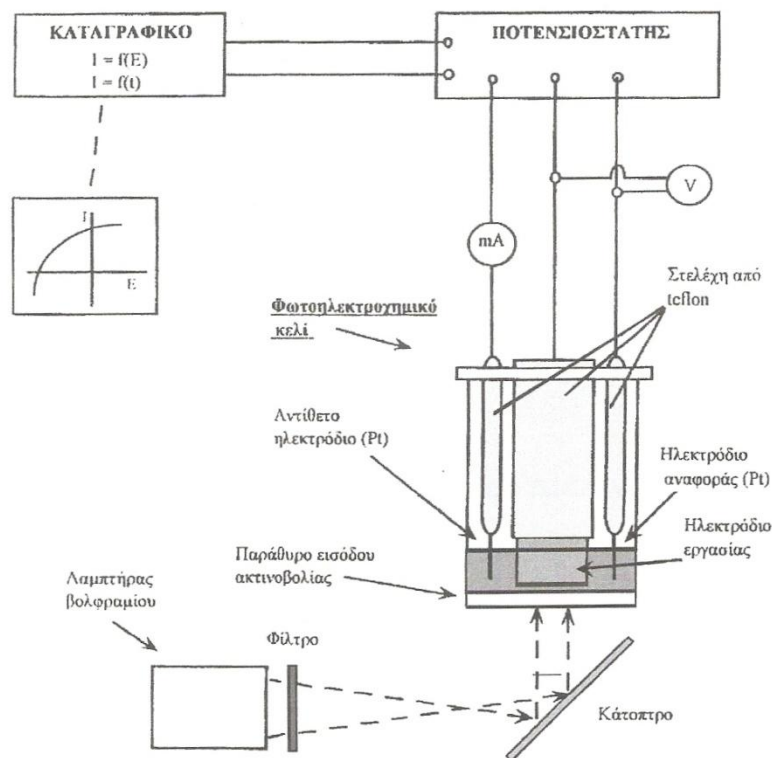
Η μέτρηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης ενός λεπτού ημιαγωγίμου υμενίου γίνεται με τη βοήθεια ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού ή αλλιώς στοιχείο υγρής επαφής (PEC), έναν ποτενσιοστάτη, ένα καταγραφικό και ένα σύστημα εκπομπής φωτεινής ενέργειας. Η φωτοβολταϊκή διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 6.10.

Το φωτοηλεκτροχημικό κελί είναι ένα γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος και όγκου 50 ml. Το καπάκι του κελιού διαθέτει τρεις κατάλληλες σε διαστάσεις οπές, έτσι ώστε να τοποθετούνται χωρίς να υπάρχουν κενά τα ηλεκτρόδια μας.

Όπως προαναφέρθηκε εντός του κελιού τοποθετούνται τρία ηλεκτρόδια, τα οποία είναι τα εξής:

- ❖ το ηλεκτρόδιο εργασίας, στο οποίο έχει τοποθετηθεί το υπό μέτρηση υλικό μας
- ❖ το ηλεκτρόδιο αναφοράς και
- ❖ το αντίθετο ηλεκτρόδιο

Τα δύο τελευταία ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από λευκόχρυσο (Pt) για να αποφεύγεται η πόλωση του αντίθετου ηλεκτροδίου. Τα ηλεκτρόδια αυτά συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη, ο οποίος συνδέεται με δύο κανάλια του καταγραφικού, έτσι ώστε να παίρνουμε καμπύλη έντασης ρεύματος I - τάσης V. [12]



Σχήμα 6.10: Διάταξη φωτοηλεκτρικής κυψελίδας.

Εντός του φωτοηλεκτροχημικού κελιού τοποθετούμε ποσότητα από τον ηλεκτρολύτη (περίπου 15 ml). Ως ηλεκτρολύτης στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα υδατικό διάλυμα πολυθειανιώντων, η σύσταση του οποίου είναι 1M θείου (S), 1M καυστικού νατρίου (NaOH) και η 1M θειούχου νατρίου (Na₂S). Πρέπει να επισημάνουμε ότι το διάλυμα αυτό είναι άκρως διαβρωτικό για την απόθεση μας και για αυτό το λόγο η μέτρηση αυτή πρέπει να πραγματοποιείται μετά από το XRD και SEM. Στον ηλεκτρολύτη εμβαπτίζεται το ηλεκτρόδιο εργασίας που φέρει το ημιαγωγικό υμένιο.

Με τη βοήθεια ενός λαμπτήρα βολφραμίου και ενός φίλτρου μπορούμε να πετύχουμε παρόμοιο οπτικό φάσμα με το ηλιακό, αλλά με μεγάλη ένταση στο υπέρυθρο, και με ένα κάτοπτρο μπορούμε να κατευθύνουμε τη φωτεινή ακτινοβολία στην κάτω βάση του κελιού.

Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που αναπτύσσεται, τα θειούχα αέρια που απελευθερώνονται είναι επικίνδυνα. Γι' αυτό το λόγο μονώνουμε καλά το καπάκι του κελιού με Teflon, καθώς και τα κενά που μπορούν να υπάρξουν μεταξύ των ηλεκτροδίων και του κατακιού. Επίσης λειτουργεί και ένας ανεμιστήρας, έτσι ώστε να μειώσουμε τη θερμοκρασία στο φωτοηλεκτροχημικό κελί.



Φωτογραφία 6.1:
Διάταξη μέτρησης της
φωτοβολταϊκής απόδοσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7
ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ
ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΟΥΣ

7.1 Γενικά

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται 21 αποθέματα, που ελήφθησαν σε διαφορετικές συνθήκες. Αρχικά παρουσιάζεται μια σειρά αποθέσεων, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν υπό συνεχές ρεύμα και στη συνέχεια αποθέματα που παρασκευάστηκαν με χρήση παλμικού ρεύματος. Αν και σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με παλμικό ρεύμα, η χρήση συνεχούς ρεύματος είναι απαραίτητη για να μπορεί να γίνει σύγκριση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Οι αποθέσεις έγιναν σε υπόστρωμα Ti και χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε CdSO_4 0,2 M και SeO_2 2mM με $\text{pH}=2,2$ και θερμοκρασία 85°C .

Μετά την παρασκευή των αποθεμάτων ακολούθησε χαρακτηρισμός τους που περιελάμβανε τα εξής στάδια:

- ❖ Οπτικός χαρακτηρισμός και στοιχειακή ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM-EDAX)
- ❖ Χαρακτηρισμός της δομής με χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων X (XRD)
- ❖ Μέτρηση φωτοβολταϊκής απόδοσης με χρήση φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC).

7.2 Παρασκευή Δειγμάτων Με Χρήση Συνεχούς Ρεύματος (DC)

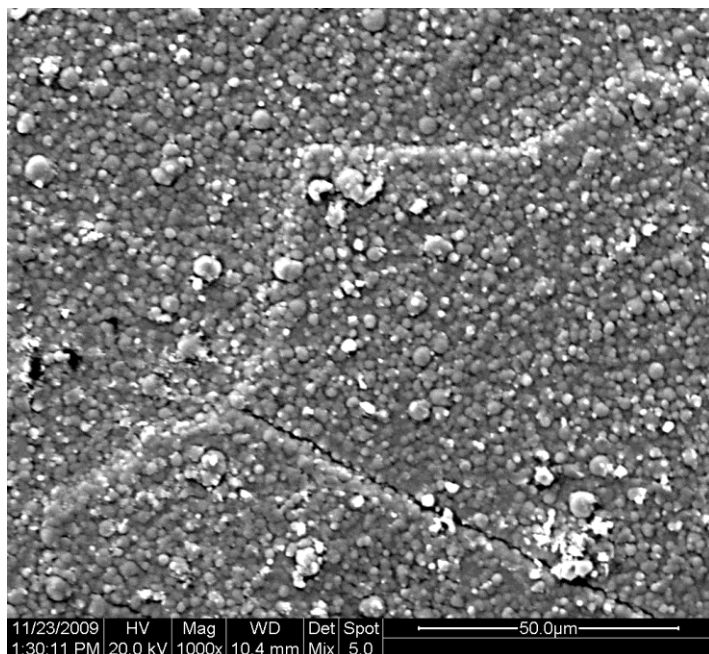
➤ 1ο δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση συνεχούς ρεύματος ποτενσιοστατικά με τιμή επιβαλλόμενης τάσης **-0,9 V**. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **45min**.

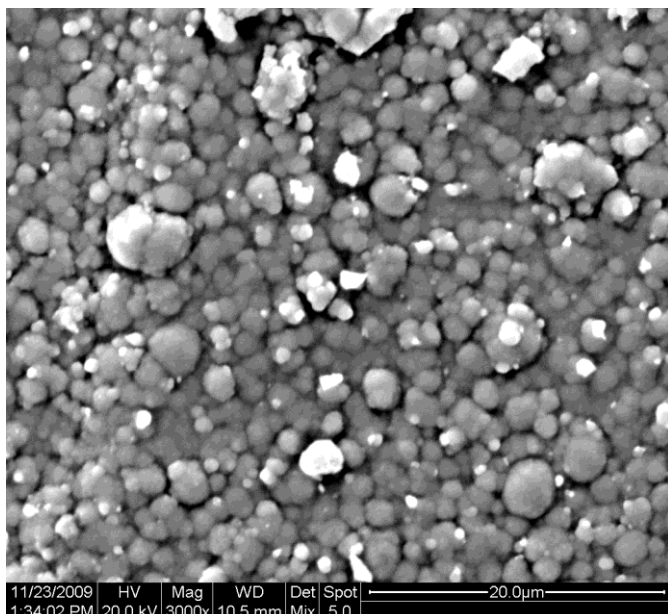
Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX

Από το SEM ελήφθησαν δύο μικρογραφίες οι οποίες φαίνονται παρακάτω. Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο 6, όπου περιγράφεται αναλυτικά το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, οι πληροφορίες/ μικρογραφίες που παίρνουμε προέρχονται από τα εκπεμπόμενα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Υπάρχει όμως και η δυνατότητα να λάβουμε μικρογραφίες που αποτελούν μια μίξη των δύο προαναφερθέντων. Τέτοιου τύπου φωτογραφίες (mixed) είναι αυτές που παρουσιάζονται παρακάτω και η αναλογία της μίξης είναι 35% δευτερογενή και 65% οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Οι λόγοι για τους οποίους προτιμήθηκε να παρουσιαστούν οι mixed φωτογραφίες είναι καθαρά λόγοι ευκρίνειας.

Η μεγέθυνση και οι λοιπές παράμετροι κατά λήψη των μικρογραφίες αναγράφονται στην εικόνα.



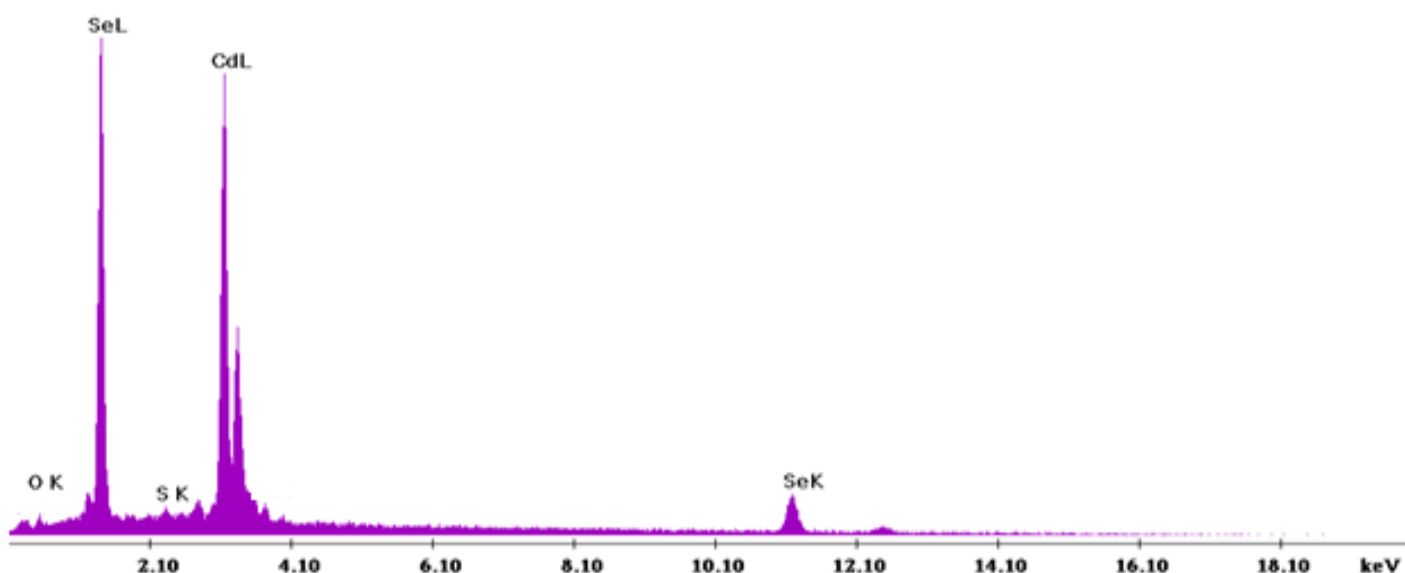
Μικρογραφία 7.1:
Γενική κάτοψη επιφάνειας
δείγματος που
παρασκευάστηκε με συνεχές
ρεύμα και τάση -0,9 V
(μεγέθυνση: × 1000)



Μικρογραφία 7.2:
Συμπλέγματα κόκκων
(μεγέθυνση: × 3000)

Στη μικρογραφία 7.1 φαίνεται μια γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και στη μικρογραφία 7.2 φαίνεται η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός κόκκων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το σφαιρικό τους σχήμα.

Από την ανάλυση EDAX προκύπτει το διάγραμμα που φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 7.1). Στον πίνακα 7.1 αναγράφονται η κατά βάρος περιεκτικότητα και η αναλογία ατόμων %. Επίσης, βλέπουμε ότι δεν έχουμε αποτελέσματα για Ti, και επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το επίστρωμά μας έχει ένα ικανοποιητικό πάχος. Το O και το S έχουν προέλθει από το CdSO_4 και το H_2SO_4 .



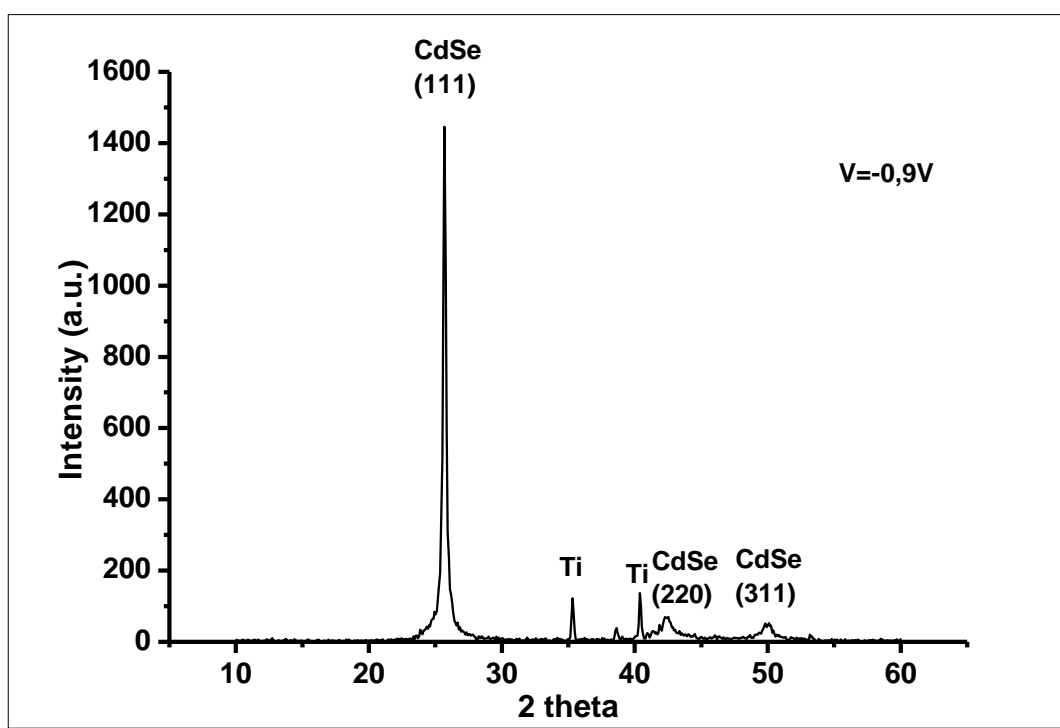
Σχήμα 7.1: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας 7.1

Στοιχείο	Wt%	At%
Cd	60,00	46,39
Se	37,40	41,15
S	0,60	1,64
O	2,00	10,82

Διάγραμμα XRD

Ακολουθεί το διάγραμμα XRD του δείγματος (Σχήμα 7.2). Ο οριζόντιος άξονας αναφέρεται σε μοίρες 2θ και ο κατακόρυφος σε απεριθμήσεις του οργάνου. Η σάρωση έγινε σε γωνίες από 10° έως 60° με βήμα $0,083^\circ$ και βήμα χρόνου 1s.

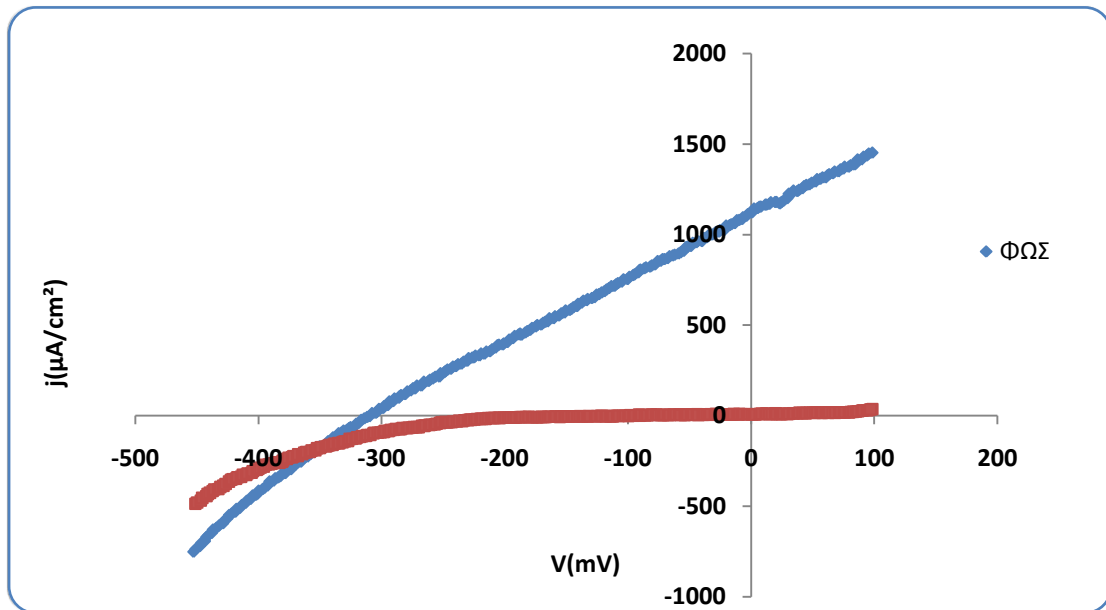


Σχήμα 7.2: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με συνεχές ρεύμα και τάση -0,9V.

Στο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές του αποθέματός μας με τον προσανατολισμό τους, καθώς και οι κορυφές του υποστρώματος. Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη). Η ένταση της (111) κορυφής είναι ίση με 1450. Από τη μορφή των κορυφών του CdSe μπορούμε να συμπεράνουμε ότι έχουμε καλή κρυστάλλωση. Η μικρή ένταση των κορυφών του υποστρώματος (Ti) υποδηλώνει ικανοποιητικό πάχος δείγματος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό

Η καμπύλη πόλωσης (Σχήμα 7.4) ελήφθη υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος με φωτισμό 1 ήλιο και σάρωση του δυναμικού από -450mV έως $+100\text{mV}$ με βήμα 10 mV/s .



Σχήμα 7.3: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με συνεχές ρεύμα και τάση $-0,9\text{V}$.

Ο κατακόρυφος άξονας παριστά την πυκνότητα ρεύματος ενώ ο οριζόντιος την τάση. Στην καμπύλη αυτή μας ενδιαφέρουν τα εξής στοιχεία:

- ❖ Ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} , που προκύπτει για $V=0$
- ❖ Τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} , που προκύπτει για $I=0$
- ❖ Συντελεστής πλήρωσης FF
- ❖ Φωτοβολταϊκή Απόδοση η

Τα παραπάνω στοιχεία αναγράφονται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2

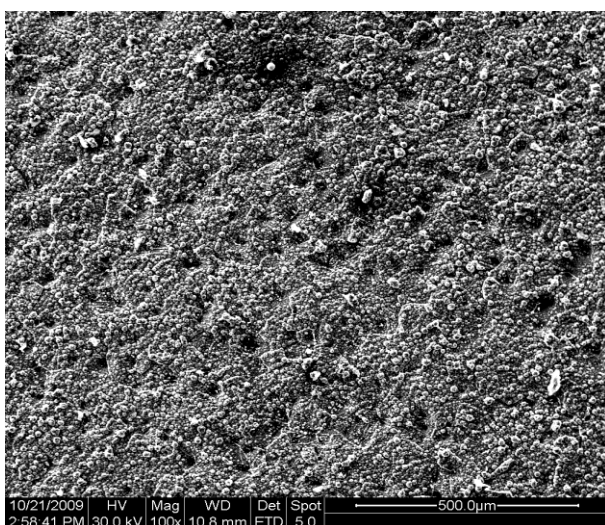
I_{sc}	1221,86 μA
V_{oc}	-309,819 mV
FF	0,259
η	0,0867%

➤ 2ο δείγμα

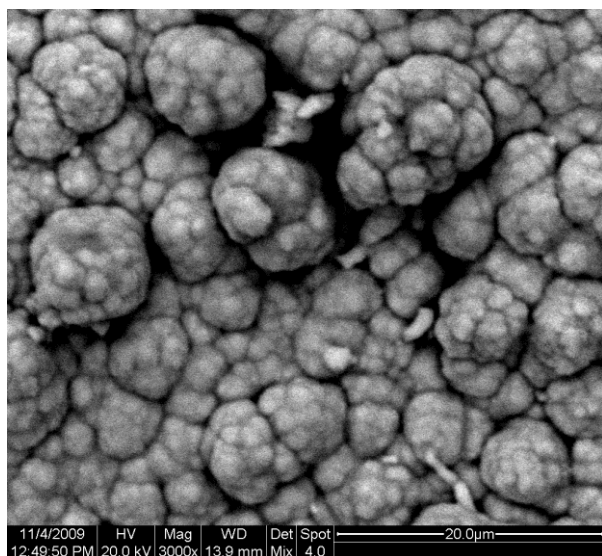
Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση συνεχούς ρεύματος ποτενσιοστατικά με τιμή επιβαλλόμενης τάσης **-1 V**. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **30 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX

Στη μικρογραφία 7.3 φαίνεται η γενική κάτοψη του δείγματος και στη μικρογραφία 7.4 φαίνεται η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση όπου διακρίνονται τα συμπλέγματα κόκκων που σχηματίζονται, ενώ στο πίσω μέρος της μικρογραφίας διακρίνουμε ένα σκοτεινό υπόβαθρο. Η διαφορά ανάμεσα στα συσσωματώματα και στο υπόβαθρο είναι το πάχος του υλικού και όχι η σύσταση του, όπως επιβεβαιώνεται από την ανάλυση EDAX.

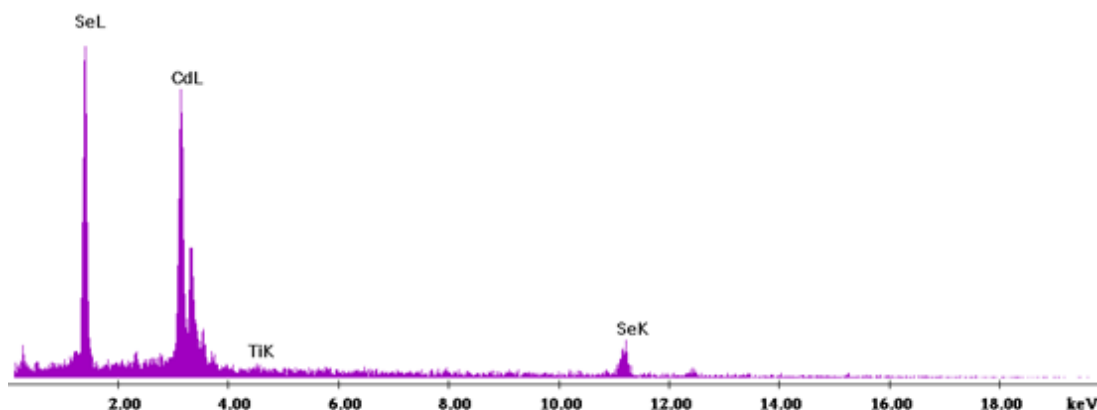


Μικρογραφία 7.3:
Γενική κάτοψη της επιφάνειας
του δείγματος που
παρασκευάστηκε με συνεχές
ρεύμα και τάση -1 V
(μεγέθυνση: × 1000)

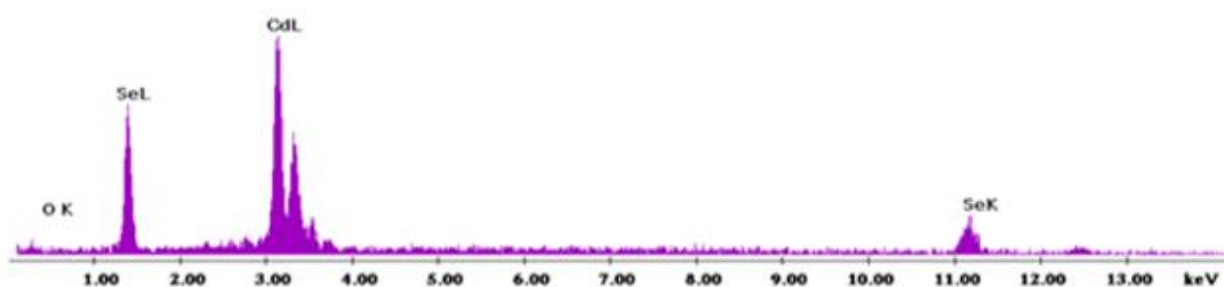


Μικρογραφία 7.4:
Συμπλέγματα κόκκων
(μεγέθυνση: × 3000)

Από την ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια τους δείγματος και πάνω στον κόκκο (σημειακή ανάλυση) συμπεραίνουμε ότι υπάρχει σχεδόν στοιχειομετρική αναλογία Cd και Se. Επίσης, παρατηρούμε ότι το τιτάνιο (Ti) είναι σε πολύ μικρό ποσοστό και επομένως το επίστρωμά μας έχει ικανοποιητικό πάχος.



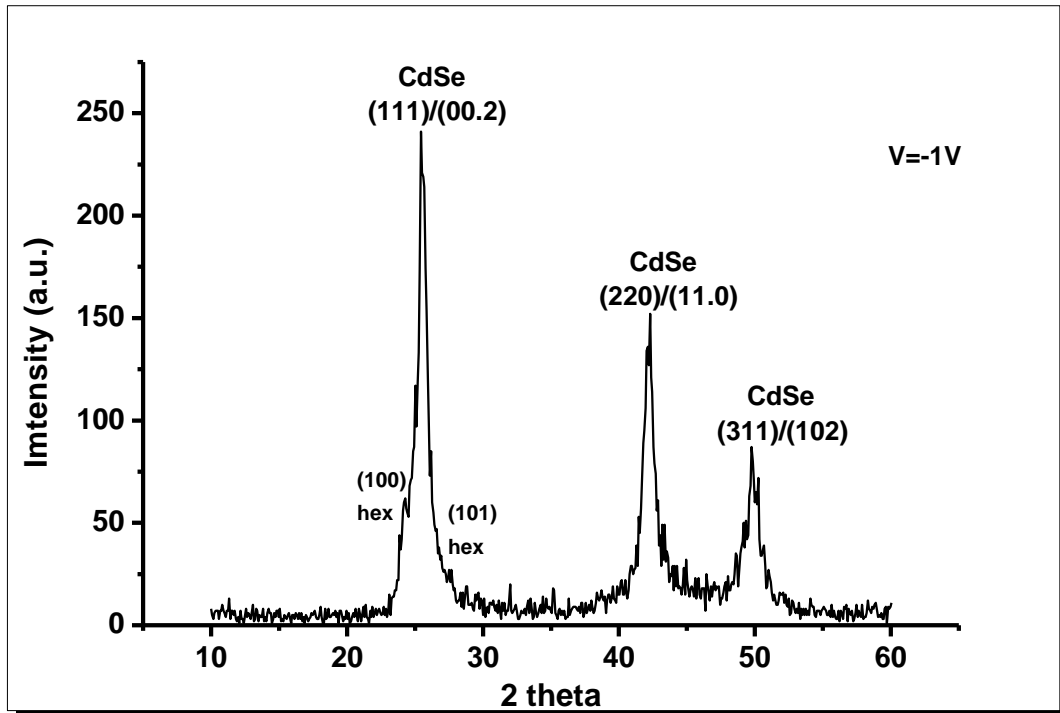
Σχήμα 7.4: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος .



Σχήμα 7.5: Ανάλυση EDAX πάνω στους κόκκους που σχηματίζονται (σημειακή ανάλυση).

Πίνακας 7.3

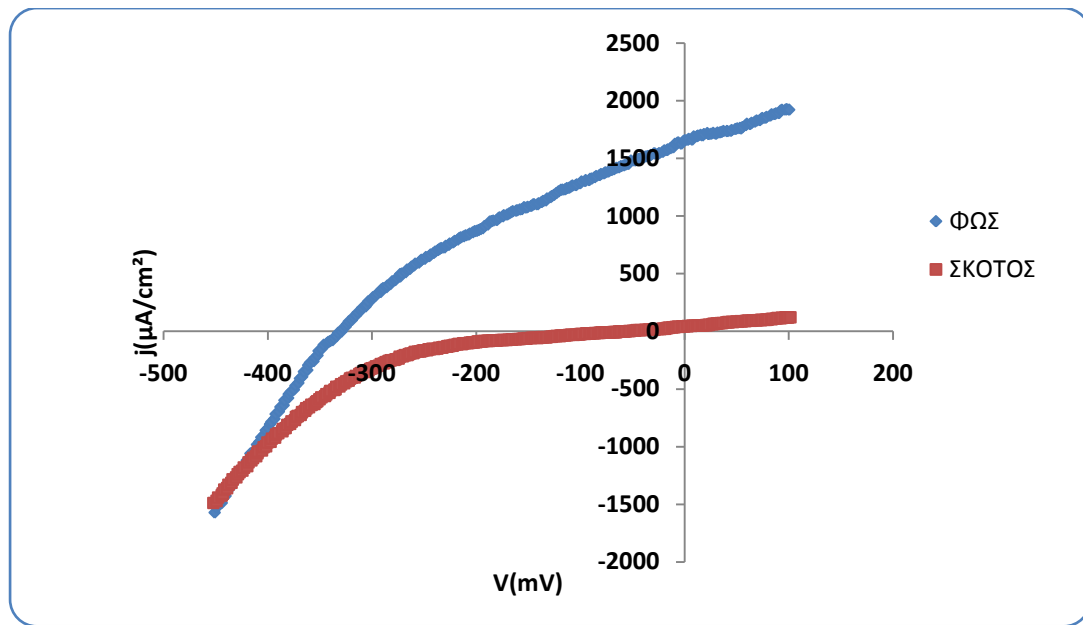
Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%	Κόκκος Wt%	Κόκκος At%
Cd	55,68	46,76	58,93	47,03
Se	44,00	52,61	39,66	45,05
Ti	0,32	0,63	-	-
O	-	-	1,41	7,92

Διάγραμμα XRD

Σχήμα 7.6: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με συνεχές ρεύμα και τάση -1V.

Στο διάγραμμα παρατηρούμε ότι έχουμε κυβική δομή με τάση μετάβασης σε εξαγωνική δομή. Να σημειωθεί ότι η ένταση της (111)/(00.2) κορυφής είναι περίπου 240 - αρκετά μικρότερη από την (111) κορυφή του προηγούμενου δείγματος, όπου είχαμε καθαρά κυβική δομή. Στο διάγραμμα δεν φαίνεται το Ti, γεγονός που υποδεικνύει ικανοποιητικό πάχος αποθέματος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.7: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με συνεχές ρεύμα και τάση -1V.

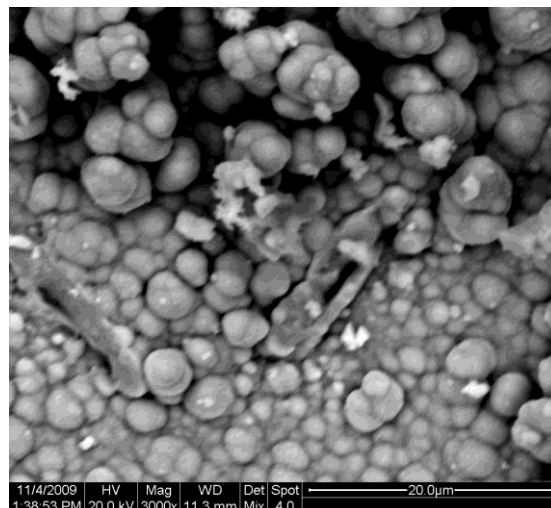
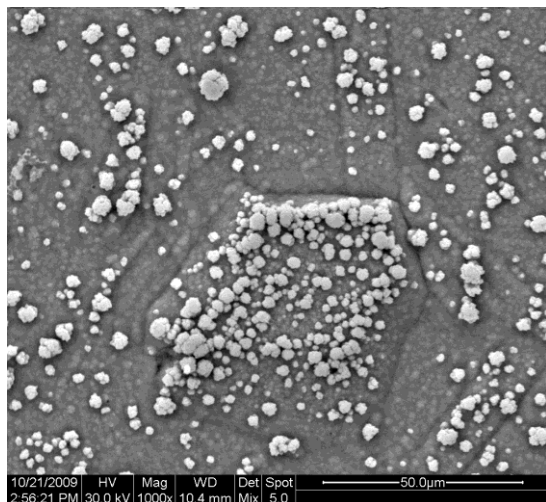
Πίνακας 7.4

I_{sc}	1875,06 μA
V_{oc}	-332,652 mV
FF	0,323
η	0,178%

➤ 3ο δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση συνεχούς ρεύματος ποτενσιοστατικά με τιμή επιβαλλόμενης τάσης **-1,1 V**. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **30 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX



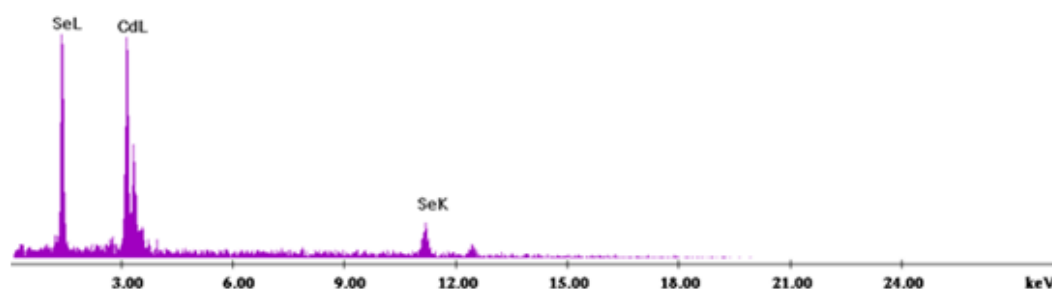
Μικρογραφία 7.5:

Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάστηκε με συνεχές ρεύμα και τάση $-1,1 \text{ V}$ (μεγέθυνση: $\times 1000$)

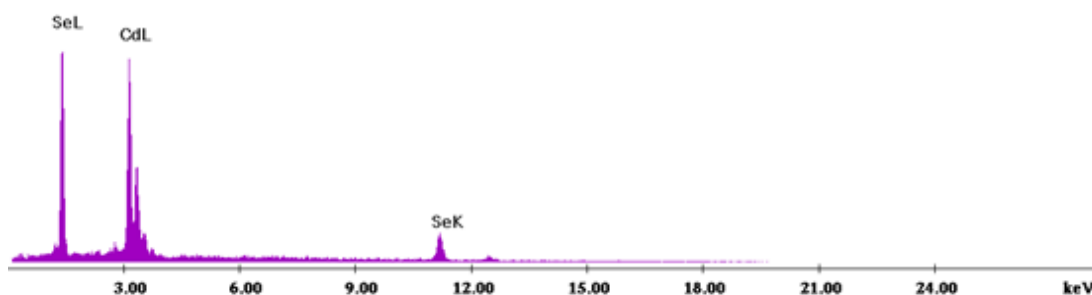
Μικρογραφία 7.6:

Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση: $\times 3000$)

Στη μικρογραφία 7.4 φαίνεται μια γενική κάτοψη του δείγματος. Παρατηρούμε ότι στη μικρογραφία αυτή διακρίνονται δύο διαφορετικές περιοχές. Η μία περιοχή που παρατηρείται φαίνεται σαν ένα σκουρόχρωμο υπόβαθρο, πάνω στο οποίο αναπτύσσονται κάποια συσσωματώματα. Στη μικρογραφία 7.6 φαίνεται η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση όπου διακρίνονται τα συμπλέγματα κόκκων που σχηματίζονται.



Σχήμα 7.8: Ανάλυση EDAXσυνολικά στην επιφάνεια του δείγματος .

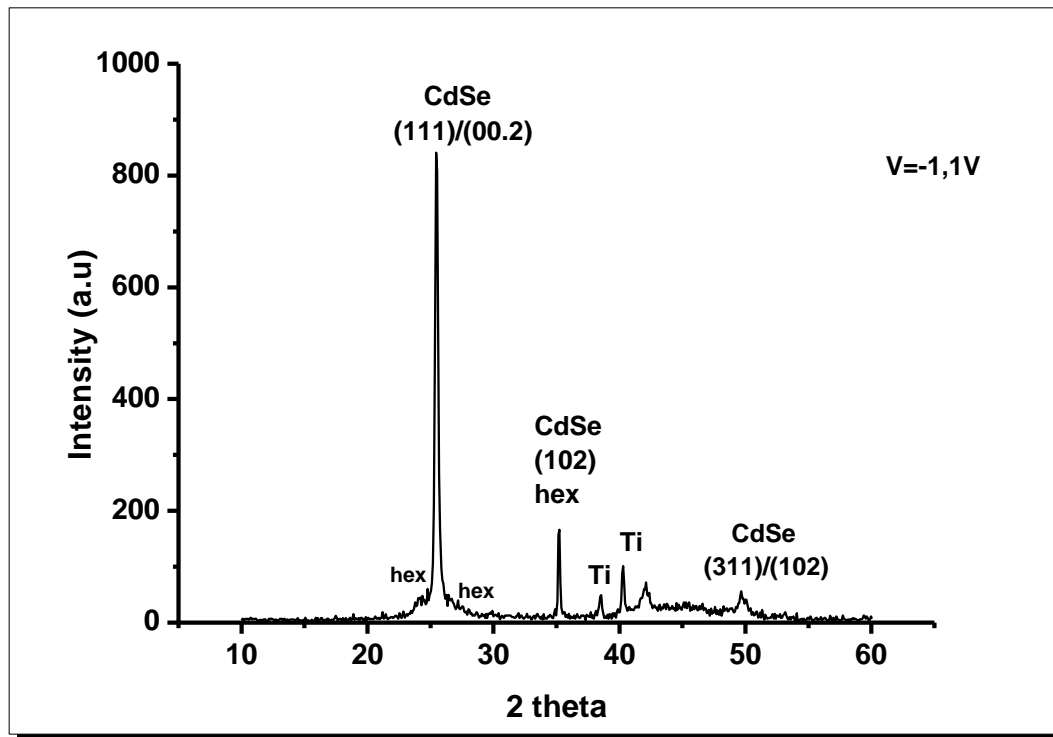


Σχήμα 7.9: Ανάλυση EDAX πάνω στους κόκκους που σχηματίζονται (σημειακή ανάλυση)

Πίνακας 7.5

Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%	Κόκκος Wt%	Κόκκος At%
Cd	44,44	35,98	52,68	43,89
Se	55,56	64,02	47,32	56,11

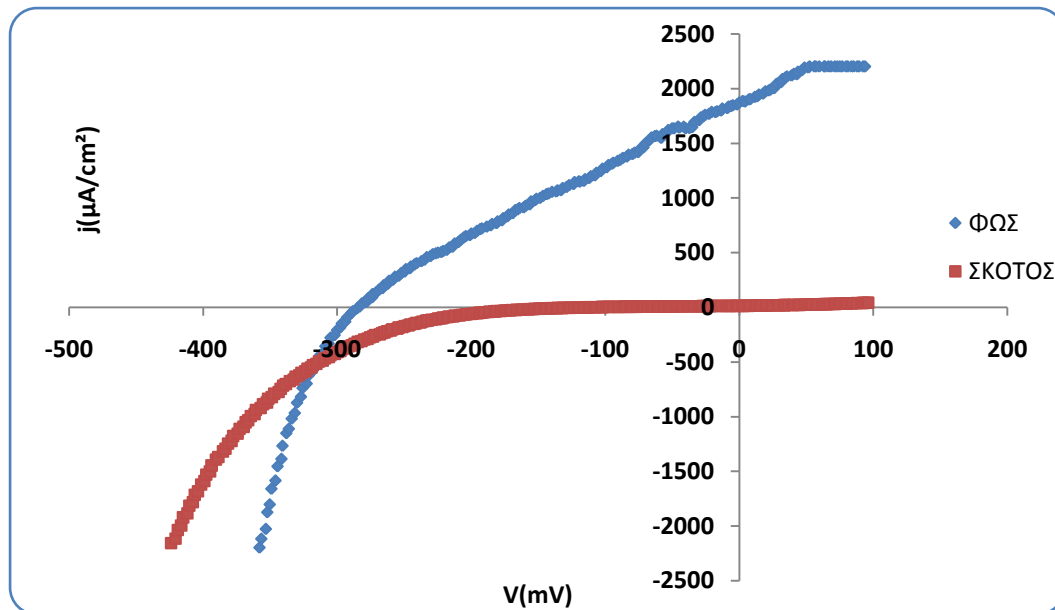
Από την ανάλυση EDAX στη συνολική επιφάνεια του δείγματος παρατηρούμε ότι έχουμε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Se, ενώ πάνω στους κόκκους συμπεραίνουμε ότι υπάρχει σχεδόν στοιχειομετρική αναλογία Cd και Se.. Επίσης παρατηρούμε ότι δεν έχουμε τιτάλιο (Ti) , επομένως το επίστρωμά μας έχει ικανοποιητικό πάχος.

Διάγραμμα XRD

Σχήμα 7.10: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με συνεχές ρεύμα και τάση -1,1V.

Στο διάγραμμα παρατηρούμε ότι έχουμε κυβική και εξαγωνική δομή. Η ένταση της (111)/(00.2) κορυφής είναι περίπου 830. Να σημειωθεί ότι στις 35° εμφανίζεται κορυφή εξαγωνικής δομής με προσανατολισμό (102). Η μικρή ένταση των κορυφών του υποστρώματος (Ti) υποδηλώνει ικανοποιητικό πάχος δείγματος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.11: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με συνεχές ρεύμα και τάση -1,1V.

Πίνακας 7.6

I_{sc}	2116,176 μA
V_{oc}	-283,324 mV
FF	0,284
η	0,151%

7.3 Παρασκευή Δειγμάτων Με Χρήση Παλμικού Ρεύματος (PC)

Κύριος σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της χρήσης παλμικού ρεύματος στην παρασκευή CdSe και ο προσδιορισμός εκείνων των συνθηκών που παρουσιάζουν την καλύτερη φωτοβολταϊκή απόδοση. Αρχικά έγιναν αποθέσεις σε duty cycle-d.c.%=70% και σε συχνότητες 10, 1 και 0,1 Hz . Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν αποθέσεις σε d.c.%=50% στις ίδιες συχνότητες. Οι παραπάνω μετρήσεις έγιναν σε $V_{on}=-0,9$, -1 και -1,1 V και $V_{off}=0$ V.

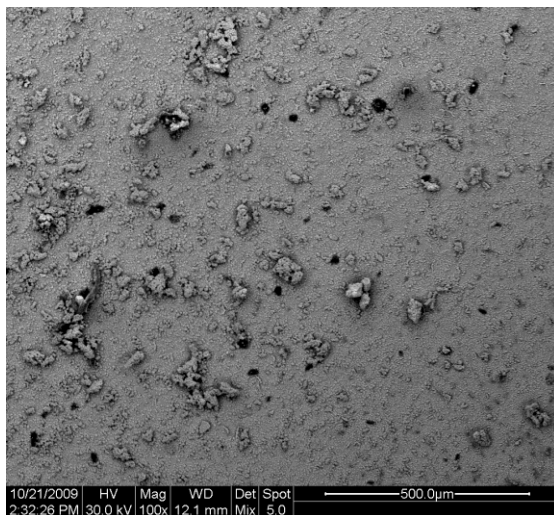
Πρέπει να επισημάνουμε ότι κατά την χρήση παλμικού ρεύματος οι αποθέσεις διάρκεσαν πολύ περισσότερο χρόνο, από ότι με τη χρήση συνεχούς ρεύματος. Λόγω του παλμού το μέσο ρεύμα που διέρχεται από το δοκίμιο, στο ίδιο χρονικό διάστημα, είναι πολύ μικρότερο και το δοκίμιο χρειάζεται να μείνει στο ηλεκτρολυτικό λουτρό περισσότερο χρόνο.

➤ 1ο δείγμα

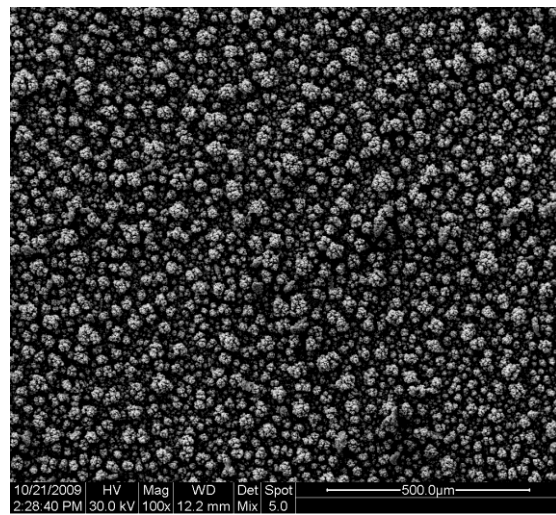
Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 10Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **75 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX

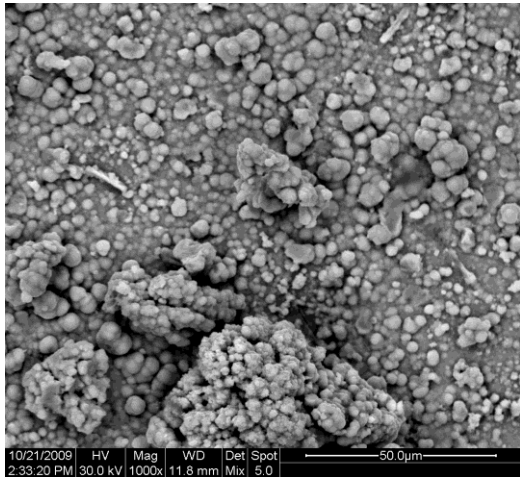
Στο δείγμα διακρίνονται δύο περιοχές. Η περιοχή 1 αναπτύχθηκε κεντρικά στο δοκίμιο ενώ η περιοχή 2 περιφερειακά και είναι περισσότερο ασταθής (μακροσκοπικά είχε τη μορφή μαύρης σκόνης).



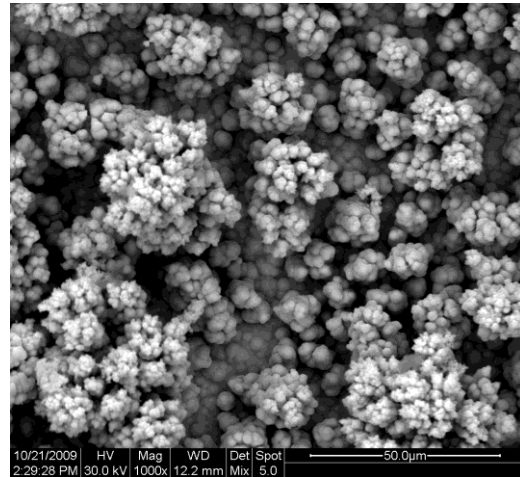
Μικρογραφία 7.7:
Γενική κάτοψη της περιοχής 1 του δείγματος (μεγέθυνση: $\times 100$)



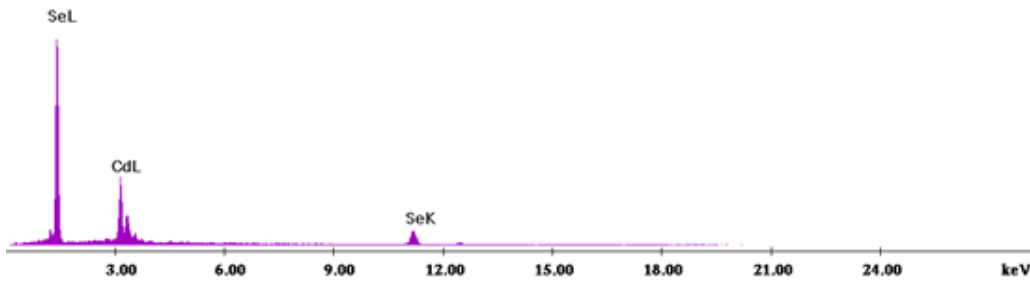
Μικρογραφία 7.8:
Γενική κάτοψη της περιοχής 2 δείγματος (μεγέθυνση: $\times 100$)



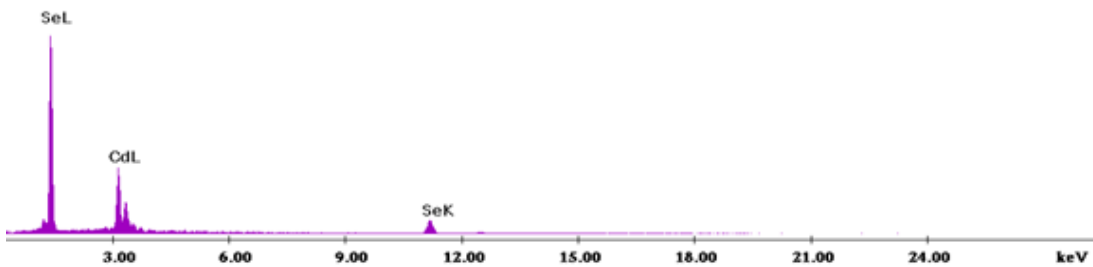
Μικρογραφία 7.9:
 Συμπλέγματα κόκκων στην
 περιοχή 1 του δείγματος
 (μεγέθυνση: × 1000)



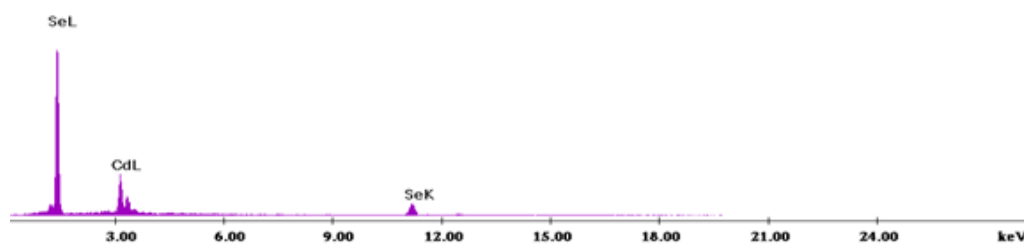
Μικρογραφία 7.10:
 Συμπλέγματα κόκκων στην
 περιοχή 2 του δείγματος
 (μεγέθυνση: × 1000)



Σχήμα 7.12: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.



Σχήμα 7.13: Ανάλυση EDAX πάνω στους κόκκους της περιοχής 1 (σημειακή ανάλυση).



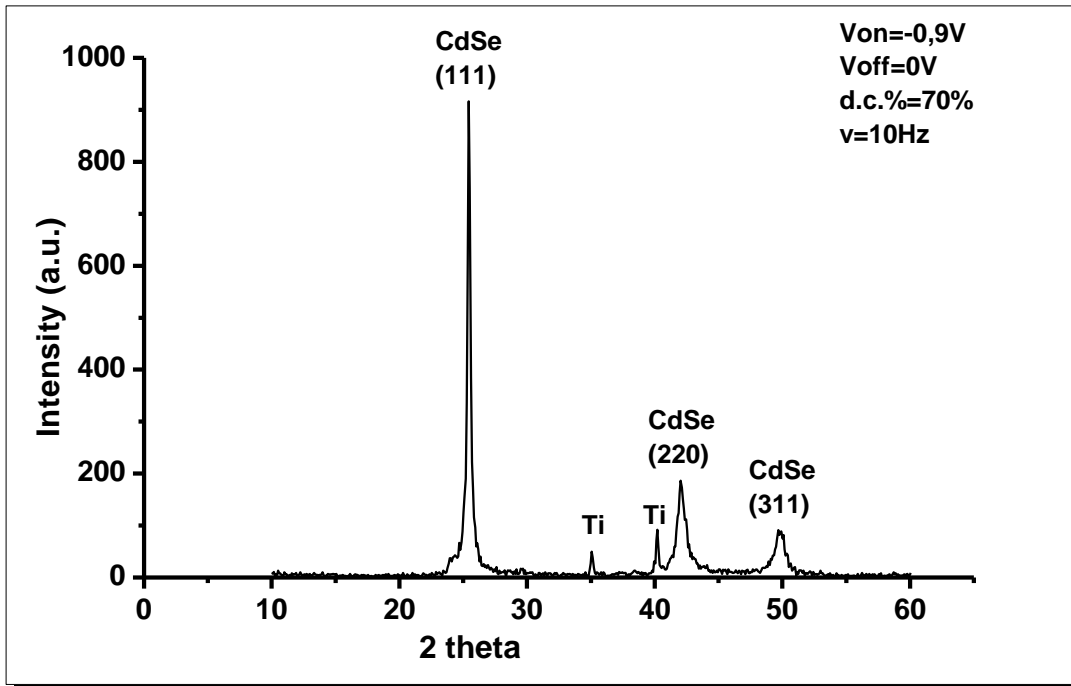
Σχήμα 7.14: Ανάλυση EDAX πάνω στους κόκκους της περιοχής 2(σημειακή ανάλυση).

Πίνακας 7.7

Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%	Περιοχή 1 Wt%	Περιοχή 1 At%	Περιοχή 2 Wt%	Περιοχή 2 At%
Cd	39,65	31,58	32,76	25,50	42,74	34,40
Se	60,35	68,42	67,24	74,50	57,26	65,60

Από την ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η στοιχειομετρία των κόκκων είναι καλύτερη στην περιοχή 2 από την περιοχή 1. Επίσης παρατηρούμε ότι δεν έχουμε τιτάσιο (Ti) , επομένως το επίστρωμά μας έχει ικανοποιητικό πάχος.

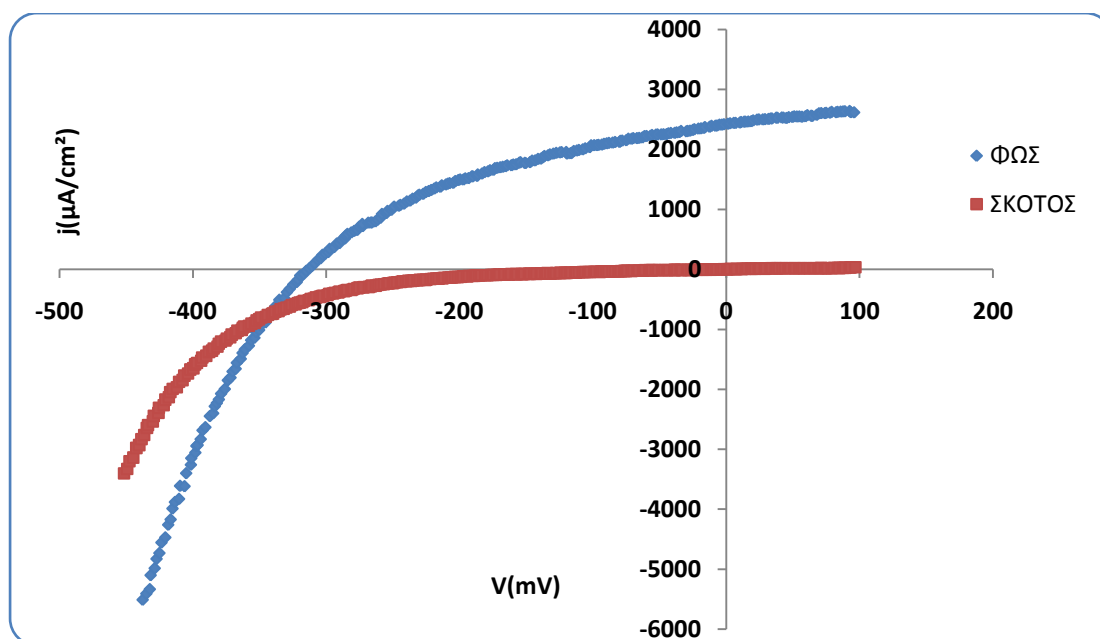
Διάγραμμα XRD



Σχήμα 7.15: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, $d.c. = 70\%$ και $v = 10Hz$.

Στο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές του αποθέματός μας με τον προσανατολισμό τους, καθώς και οι κορυφές του υποστρώματος. Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα. Από τη μορφή των κορυφών του CdSe μπορούμε να συμπεράνουμε ότι έχουμε καλή κρυστάλλωση. Η ένταση της (111) κορυφής είναι ίση με 900. Η μικρή ένταση των κορυφών του υποστρώματος (Ti) υποδηλώνει ικανοποιητικό πάχος δείγματος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.16: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 10Hz$.

Πίνακας 7.8

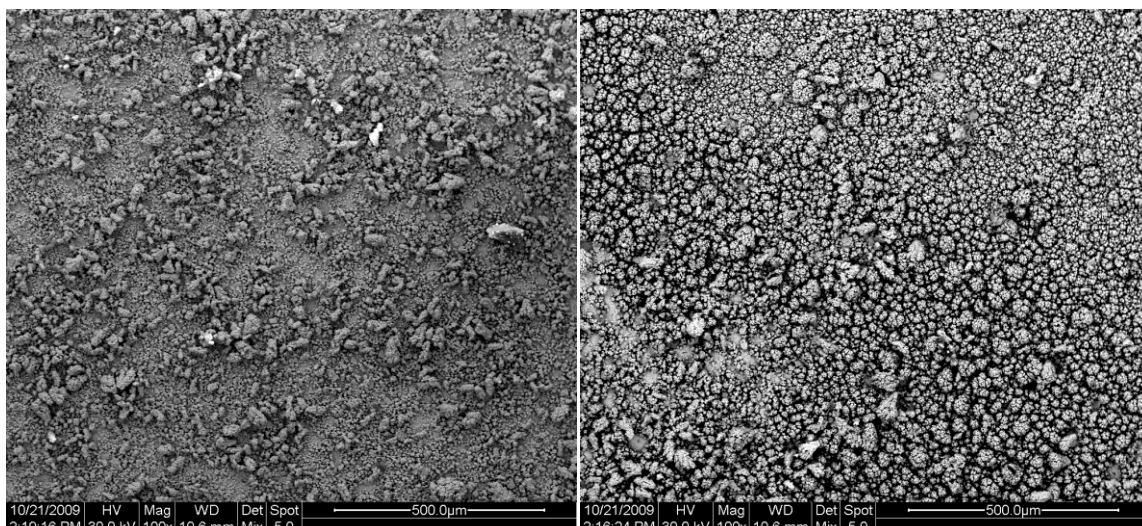
I_{sc}	2743,96 μA
V_{oc}	-312,582 mV
FF	0,394
η	0,298%

➤ 2ο δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 10Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **75 min**.

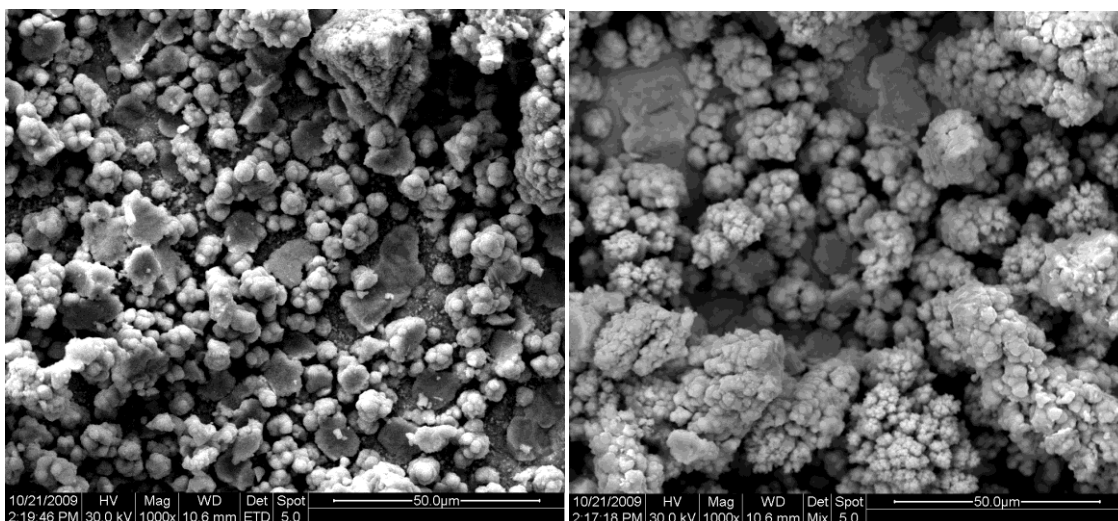
Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX

Στο δείγμα πάλι διακρίνονται δύο περιοχές. Η περιοχή 1 αναπτύχθηκε κεντρικά στο δοκίμιο ενώ η περιοχή 2 περιφερειακά και είναι περισσότερο ασταθής (μακροσκοπικά είχε τη μορφή μαύρης σκόνης).



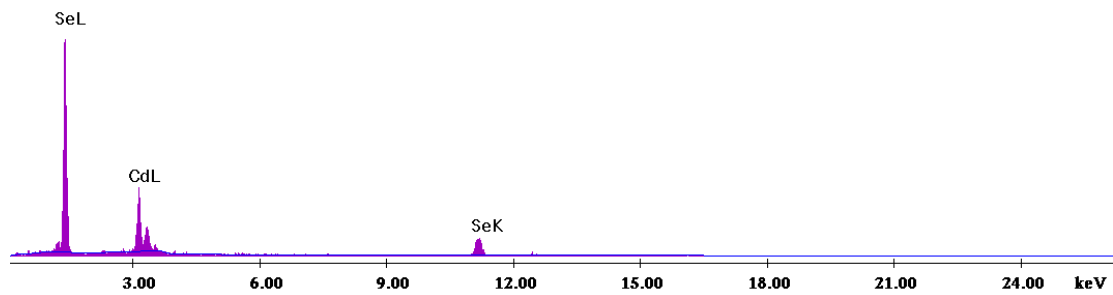
Μικρογραφία 7.11:
Γενική κάτοψη της περιοχής 1 του δείγματος (μεγέθυνση: $\times 100$)

Μικρογραφία 7.12:
Γενική κάτοψη της περιοχής 2 δείγματος (μεγέθυνση: $\times 100$)

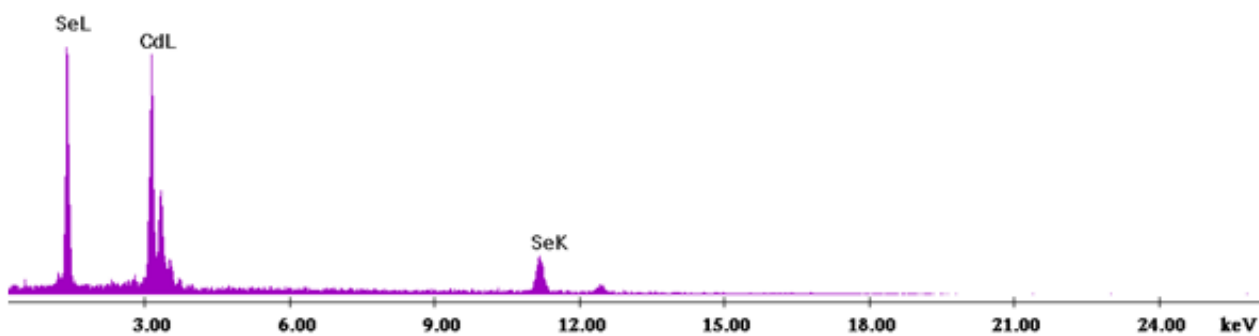


Μικρογραφία 7.13:
Συμπλέγματα κόκκων στην περιοχή 1 του δείγματος. (μεγέθυνση: $\times 1000$)

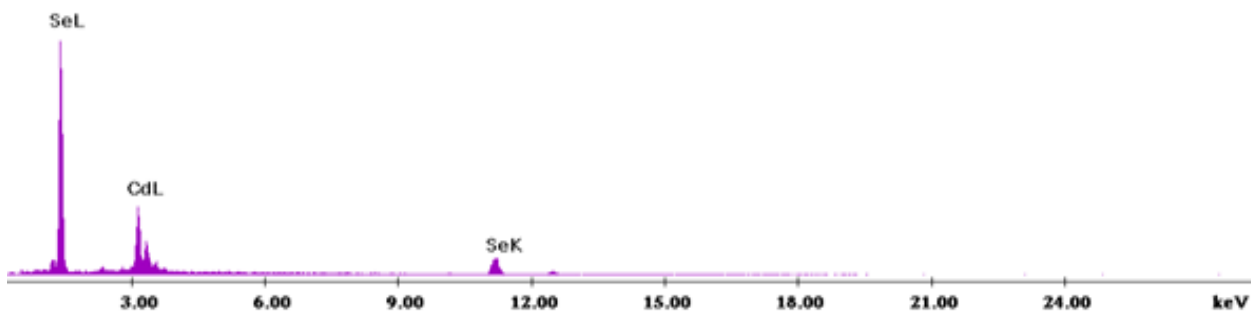
Μικρογραφία 7.14:
Συμπλέγματα κόκκων στην περιοχή 2 του δείγματος. (μεγέθυνση: $\times 1000$)



Σχήμα 7.17: Ανάλυση EDAX στην περιοχή 1.



Σχήμα 7.18: Ανάλυση EDAX στην περιοχή 2.



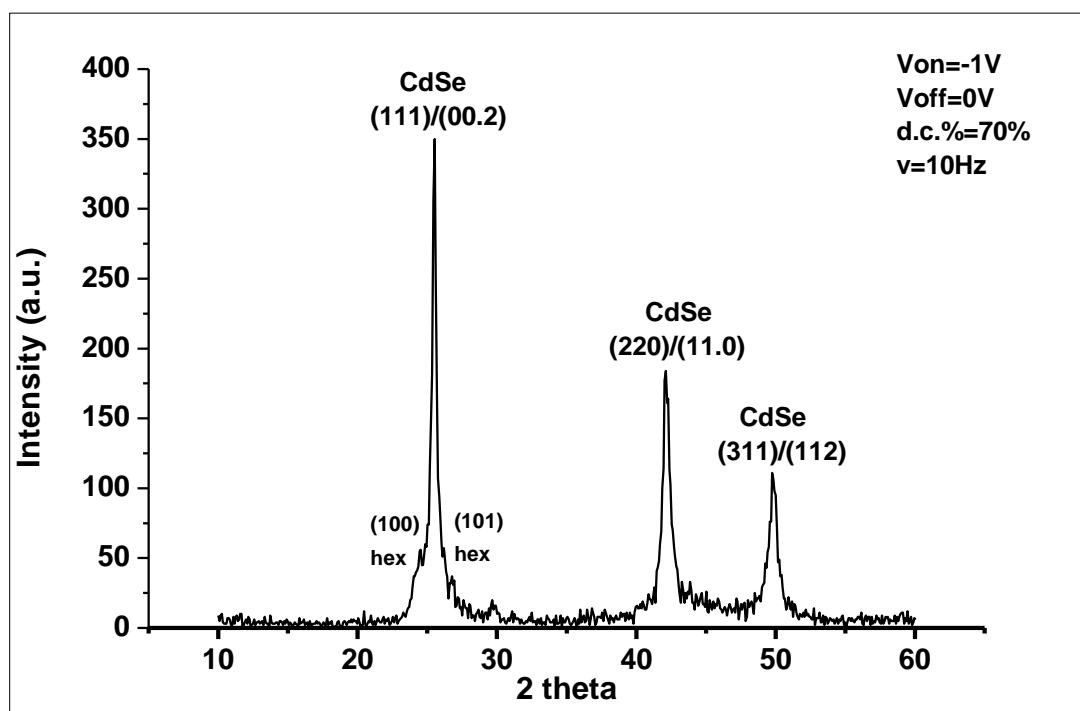
Σχήμα 7.19: Ανάλυση EDAX πάνω στους κόκκους της περιοχής 1 (σημειακή ανάλυση).

Πίνακας 7.9

Στοιχείο	Περιοχή	Περιοχή	Περιοχή	Περιοχή	Κόκκος	Κόκκος
	1	1	2	2	1	1
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
Cd	33,52	26,15	46,06	37,50	34,92	27,38
Se	66,48	73,85	53,94	62,50	65,08	72,62

Από την ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η στοιχειομετρία σε Cd και Se των κόκκων στην περιοχή 2 είναι καλύτερη από την περιοχή 1. Από την ανάλυση αυτή παρατηρούμε ότι δεν έχουμε τιτάριο (Ti), επομένως το επίστρωμά μας έχει ικανοποιητικό πάχος.

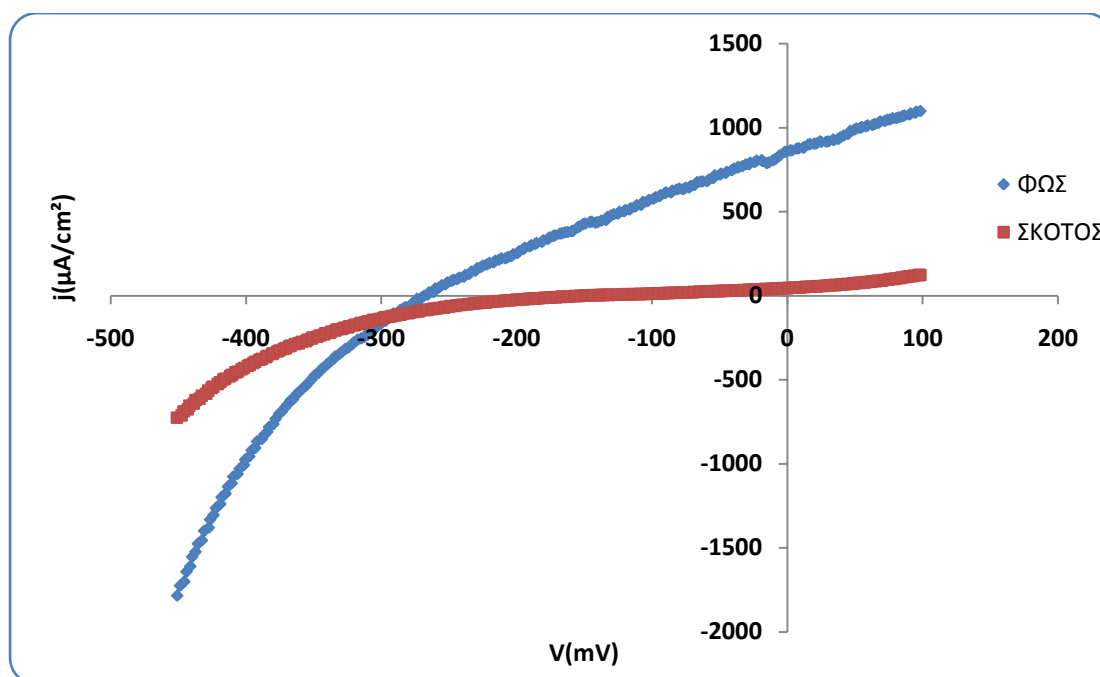
Διάγραμμα XRD



Σχήμα 7.20: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c. = 70\%$ και $\nu = 10Hz$.

Στο διάγραμμα παρατηρούμε ότι έχουμε κυβική δομή με τάση μετάβασης σε εξαγωνική δομή. Η ένταση της (111)/(00.2) κορυφής είναι περίπου 350. Στο διάγραμμα δεν φαίνεται το Ti, γεγονός που υποδεικνύει ικανοποιητικό πάχος αποθέματος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.21: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 10Hz$.

Πίνακας 7.10

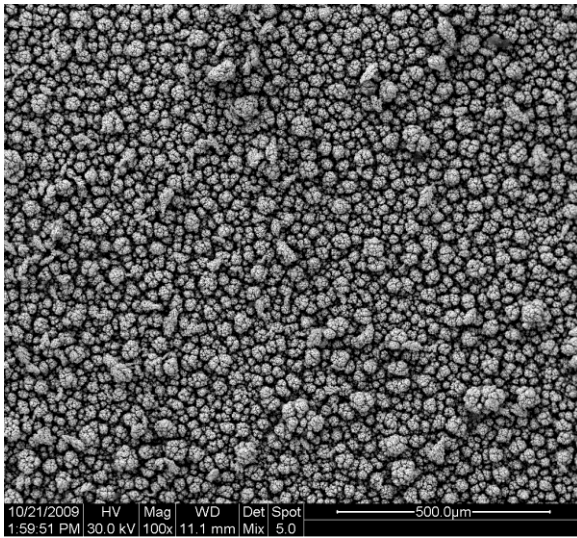
I_{sc}	972,76μA
V_{oc}	-268,609mV
FF	0,279
η	0,0645%

➤ 3ο δείγμα

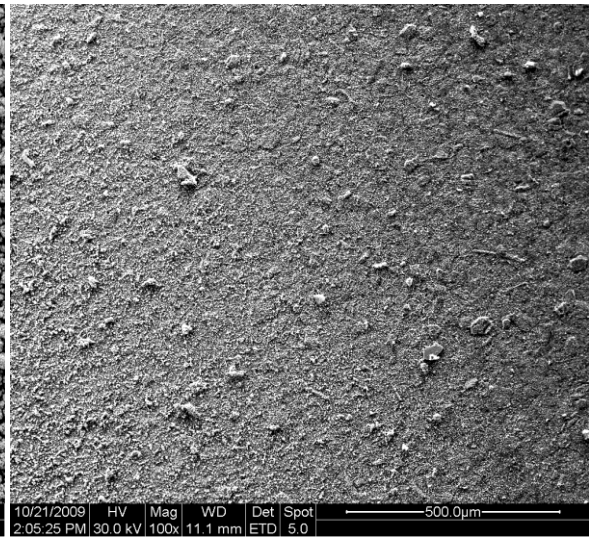
Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -1,1$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 10Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **75 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX

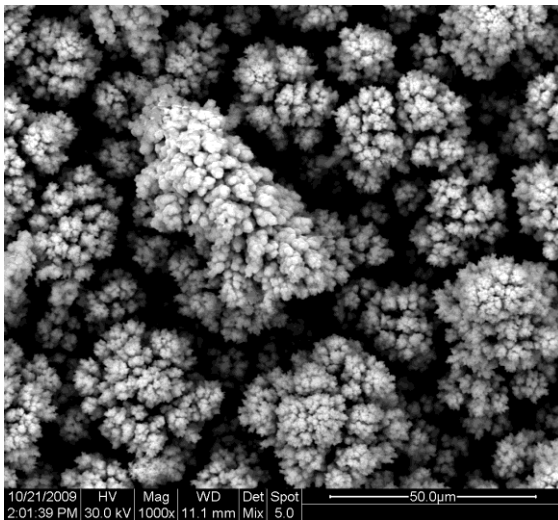
Στο δείγμα διακρίνονται δύο περιοχές. Η περιοχή 2 αναπτύχθηκε κεντρικά στο δοκίμιο ενώ η περιοχή 1 περιφερειακά και είναι περισσότερο ασταθής (μακροσκοπικά είχε τη μορφή μαύρης σκόνης). Από τη μικρογραφία 7.16 μπορούμε να πούμε ότι η περιοχή του δείγματος είναι λεπτόκοκκη σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα.



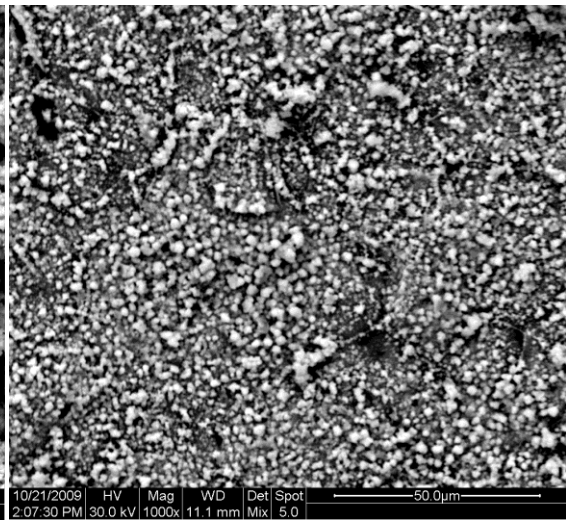
Μικρογραφία 7.15:
Γενική κάτοψη της περιοχής 1 του δείγματος (μεγέθυνση: $\times 100$)



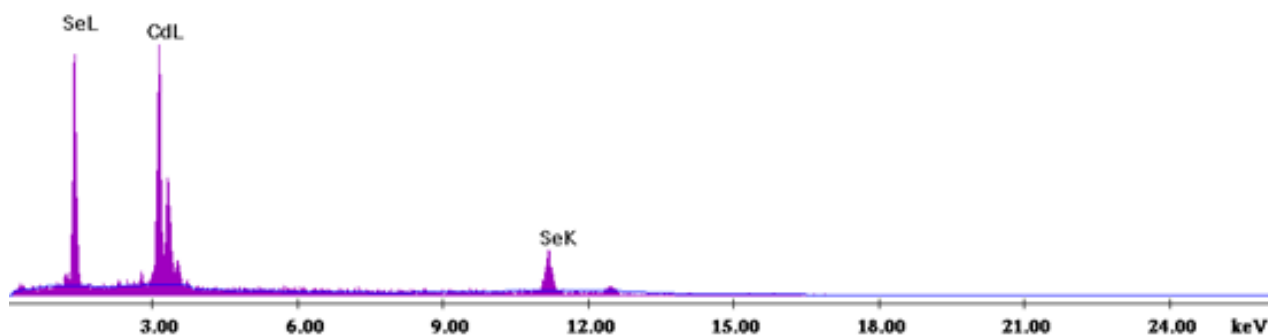
Μικρογραφία 7.16:
Γενική κάτοψη της περιοχής 2 δείγματος (μεγέθυνση: $\times 100$)



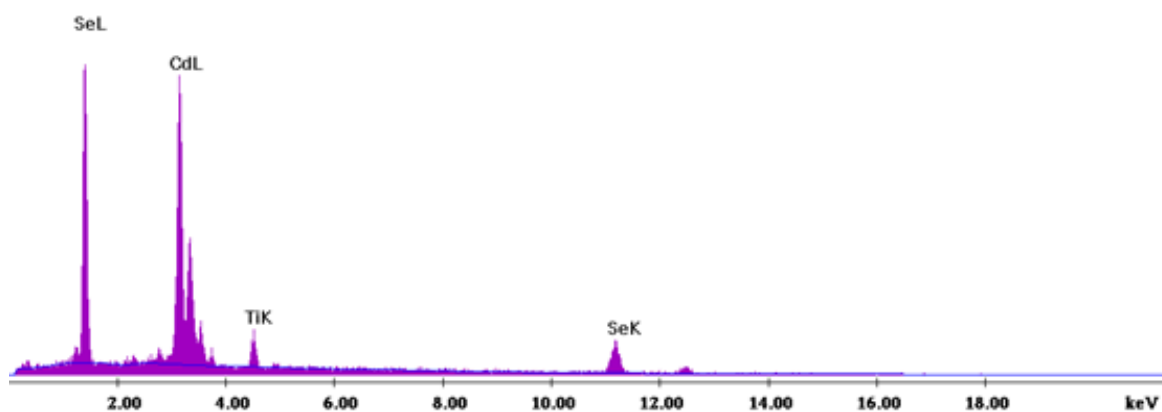
Μικρογραφία 7.17:
Δενδριτικοί σχηματισμοί στην περιοχή 1 του δείγματος (μεγέθυνση: $\times 1000$)



Μικρογραφία 7.18:
Κόκκοι στην περιοχή 2 του δείγματος (μεγέθυνση: $\times 1000$)



Σχήμα 7.22: Ανάλυση EDAX στην περιοχή 1(σημειακή ανάλυση).



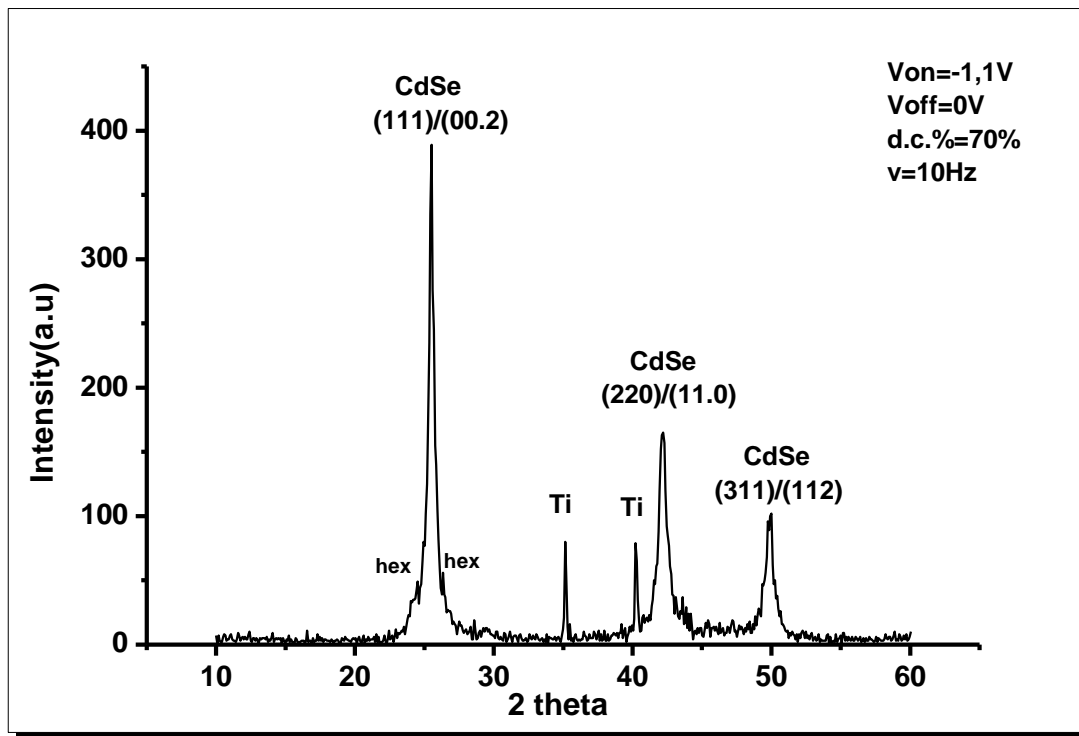
Σχήμα 7.23: Ανάλυση EDAX στην περιοχή 2.

Πίνακας 7.11

Στοιχείο	Περιοχή 1	Περιοχή 1	Περιοχή 2	Περιοχή 2
	Wt%	At%	Wt%	At%
Cd	53,51	43,36	47,31	38,68
Se	42,47	48,99	52,69	61,32
Ti	4,02	7,65	-	-

Από την ανάλυση EDAX προκύπτει ότι υπάρχει καλύτερη στοιχειομετρία σε Cd και Se στην περιοχή 1. Η περιοχή 2 εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Se. Επίσης, παρατηρούμε ότι έχουμε μικρή περιεκτικότητα σε τιτάνιο (Ti), επομένως το επίστρωμά μας έχει ικανοποιητικό πάχος.

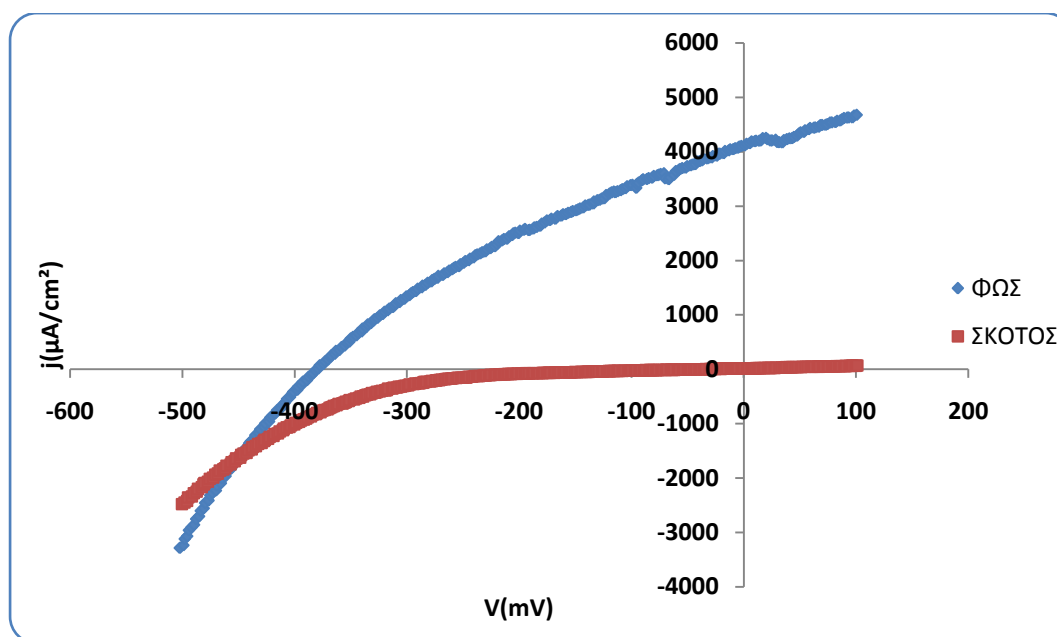
Διάγραμμα XRD



Σχήμα 7.24: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $v = 10Hz$.

Στο διάγραμμα παρατηρούμε ότι έχουμε κυβική δομή, με τάση μετάβασης σε εξαγωνική δομή. Η ένταση της (111)/(00.2) κορυφής είναι περίπου 390. Στο διάγραμμα οι κορυφές του Ti είναι εντονότερες συγκριτικά με τα προηγούμενα δείγματα, γεγονός που υποδεικνύει μικρότερο πάχος αποθέματος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.25: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 10Hz$.

Πίνακας 7.12

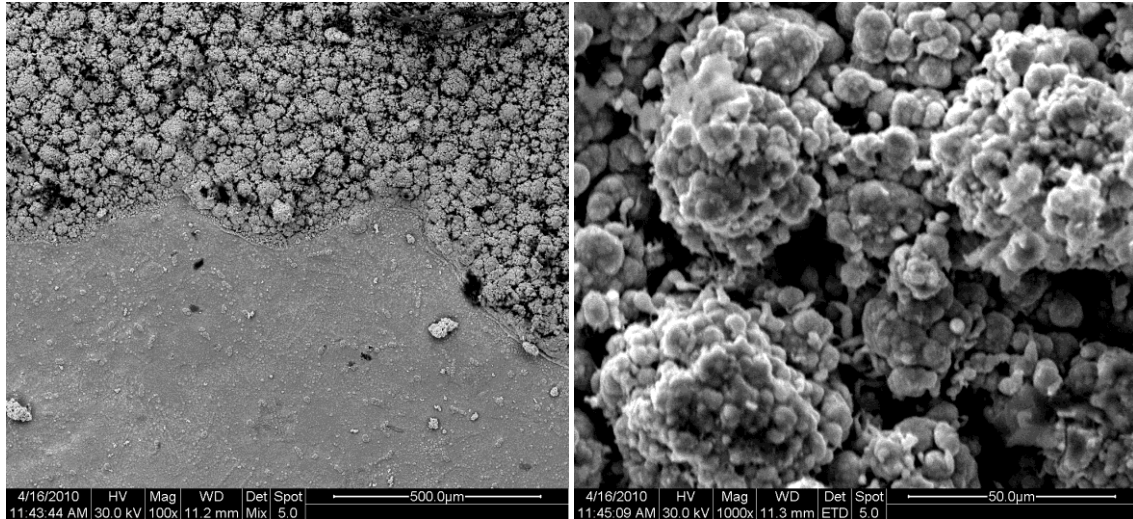
I_{sc}	4653,26μA
V_{oc}	-378,915mV
FF	0,330
η	0,514%

➤ 4ο δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 1Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **105 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX

Στο δείγμα διακρίνονται δύο περιοχές. Περιφερειακά εμφανίζεται μεγαλύτερη συσσώρευση κόκκων ενώ κεντρικά μικρότερη (πιο λεπτό το στρώμα στο κέντρο).

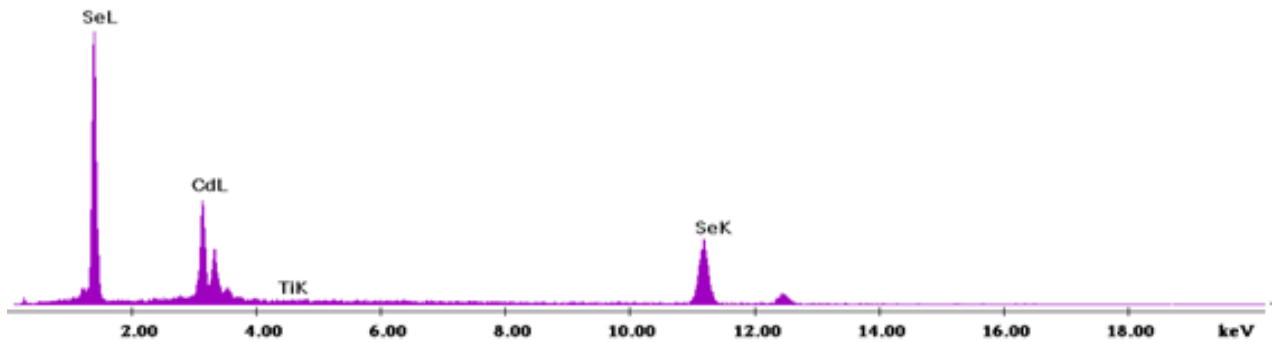


Μικρογραφία 7.19:

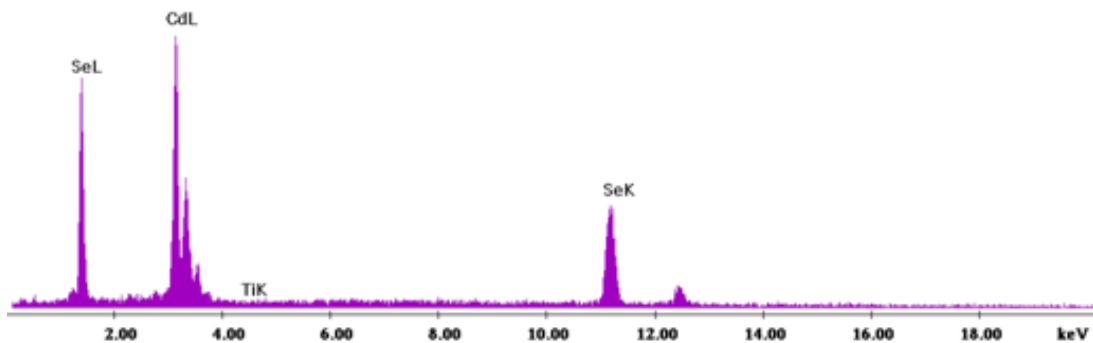
Γενική κάτοψη του δείγματος όπου διακρίνουμε τις δύο περιοχές που σχηματίζονται (μεγέθυνση: $\times 100$)

Μικρογραφία 7.20:

Συμπλέγματα κόκκων στην περιφέρεια του δοκιμίου (μεγέθυνση: $\times 1000$)



Σχήμα 7.26: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.



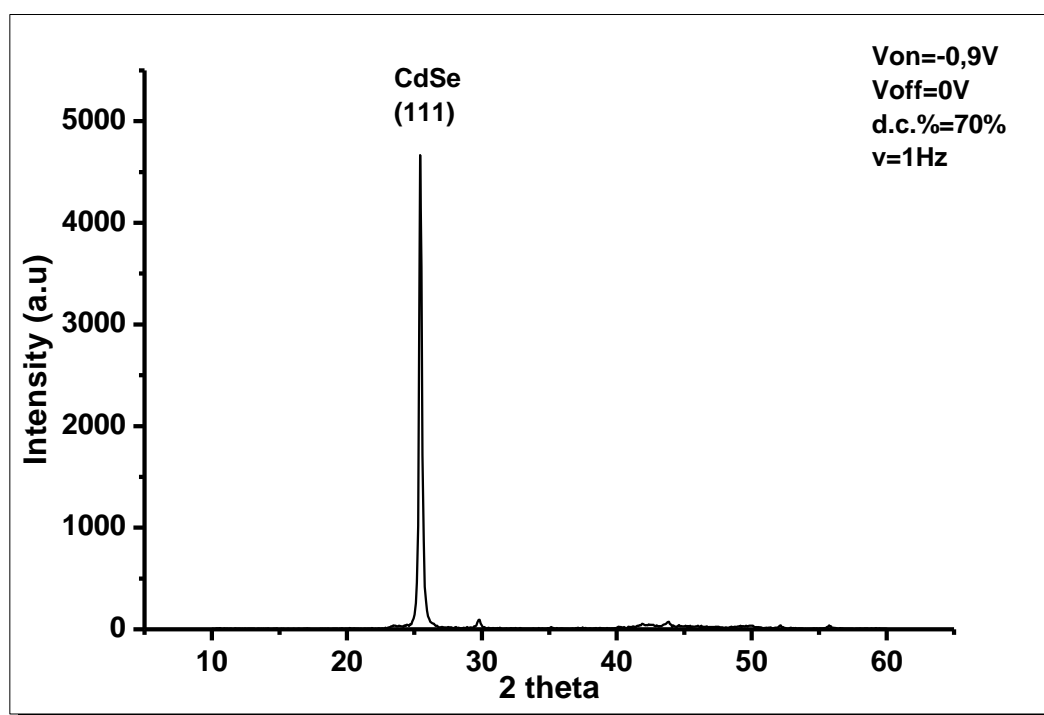
Σχήμα 7.27: Ανάλυση EDAX πάνω στους κόκκους που σχηματίζονται (σημειακή ανάλυση).

Πίνακας 7.13

Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%	Κόκκος Wt%	Κόκκος At%
Cd	41,67	33,34	51,39	42,54
Se	58,00	66,05	48,37	57,00
Ti	0,33	0,61	0,24	0,46

Από την ανάλυση EDAX προκύπτει ότι υπάρχει σχετική στοιχειομετρία σε Cd και Se πάνω στους κόκκους. Επίσης, παρατηρούμε ότι έχουμε μικρή περιεκτικότητα σε τιτάριο (Ti), επομένως το επίστρωμά μας έχει ικανοποιητικό πάχος.

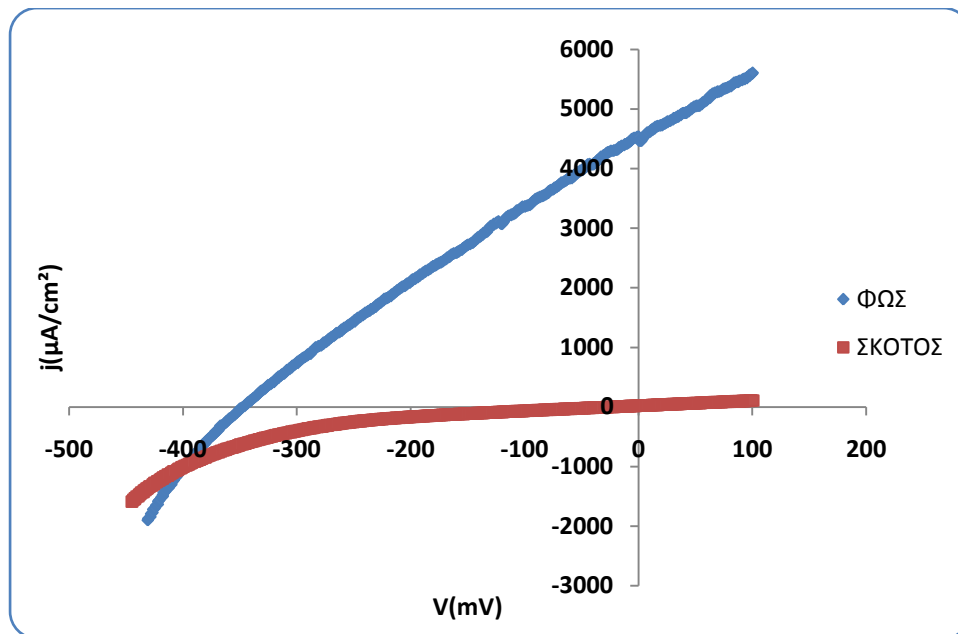
Διάγραμμα XRD



Σχήμα 7.28: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, d.c.% =70% και $v=1Hz$.

Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη) Η ένταση της (111) κορυφής είναι ίση με 4700 και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ένταση από όλα τα προηγούμενα δείγματα. Από τη μορφή της κορυφής του CdSe μπορούμε να συμπεράνουμε ότι έχουμε καλή κρυστάλλωση. Στο διάγραμμα δεν βλέπουμε ίχνη Ti. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι το δείγμα μας έχει ικανοποιητικό πάχος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.29: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, $d.c\% = 70\%$ και $\nu = 1Hz$.

Πίνακας 7.14

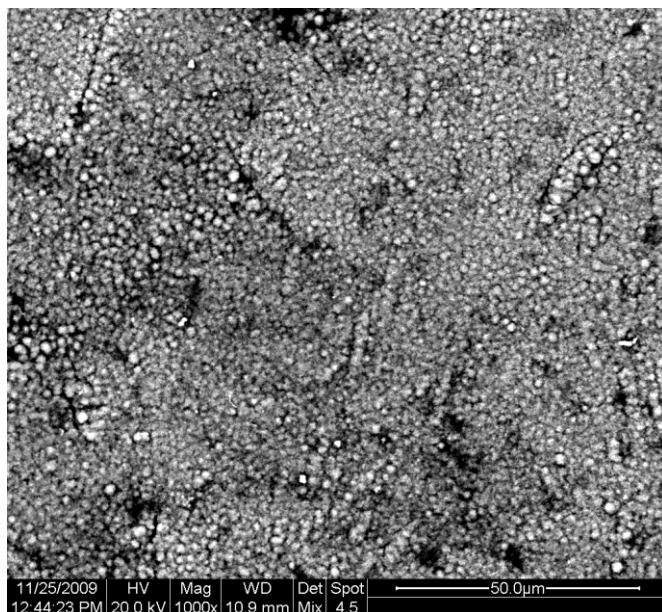
I_{sc}	5043,66 μA
V_{oc}	-347,821mV
FF	0,275
η	0,427%

➤ 5ο δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 1Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **105 min**.

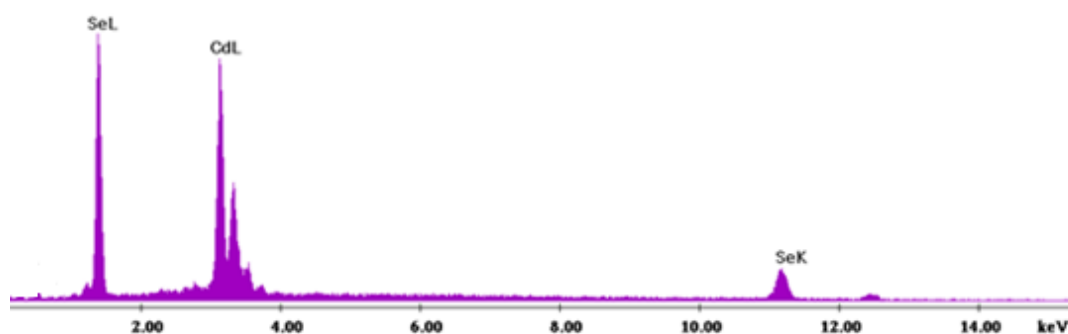
Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX

Στη μικρογραφία 7.21 φαίνεται η μορφολογία των σχηματισμών των κόκκων και ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι είναι αρκετά λεπτόκοκκοι.



Μικρογραφία 7.21:
Γενική κάτοψη του δείγματος
(μεγέθυνση: $\times 1000$)

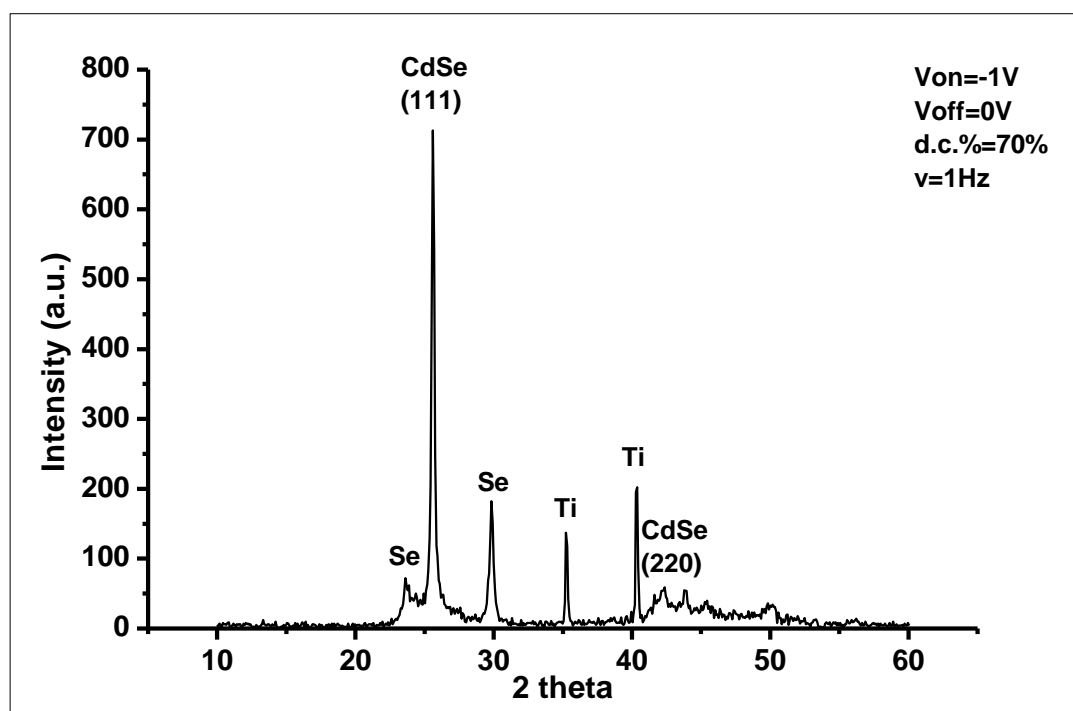
Από τη ανάλυση EDAX βλέπουμε ότι δεν έχουμε αποτελέσματα για Ti, και επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το επίστρωμά μας έχει ένα ικανοποιητικό πάχος.



Σχήμα 7.30: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος .

Πίνακας 7.15

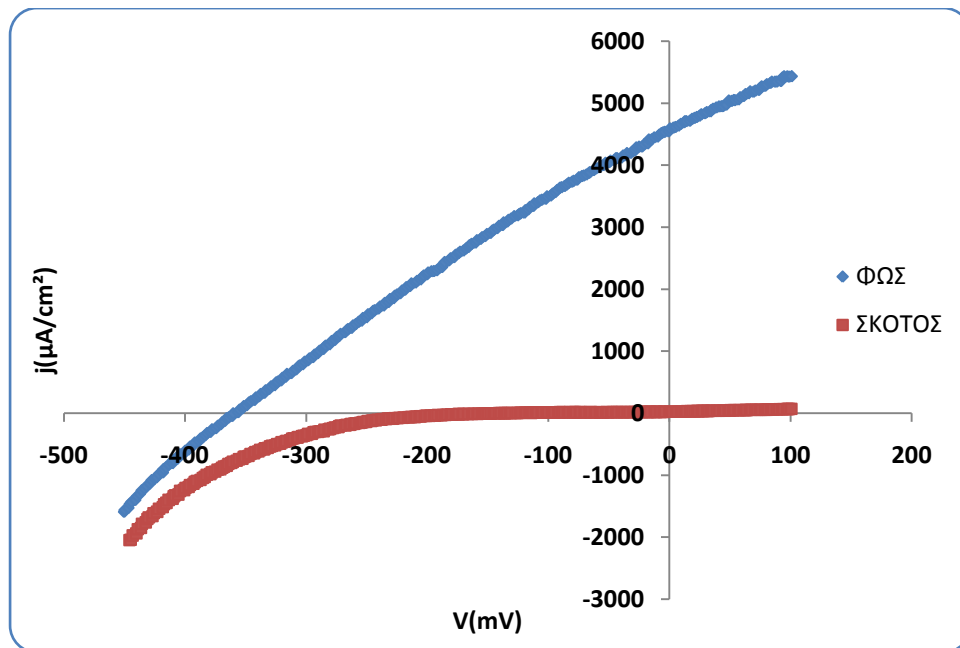
Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%
Cd	34,39	34,39
Se	74,41	74,41

Διάγραμμα XRD

Σχήμα 7.31: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, d.c.% = 70% και $\nu = 1Hz$.

Στο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές του αποθέματός μας με τον προσανατολισμό τους, καθώς οι κορυφές του υποστρώματος (Ti) και οι κορυφές σεληνίου (Se). Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη). Η ένταση της (111) κορυφής είναι ίση με 720. Οι κορυφές του Se υποδεικνύουν την ύπαρξη ελεύθερου Se.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.32: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{\text{on}} = -0,9\text{V}$, $V_{\text{off}} = 0\text{V}$, $\text{d.c.}\% = 70\%$ και $\nu = 1\text{Hz}$.

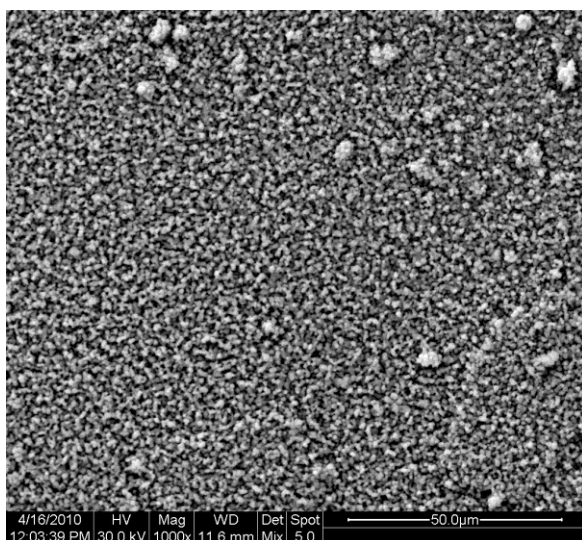
Πίνακας 7.16

I_{sc}	5139,36 μA
V_{oc}	-360,227mV
FF	0,309
η	0,452%

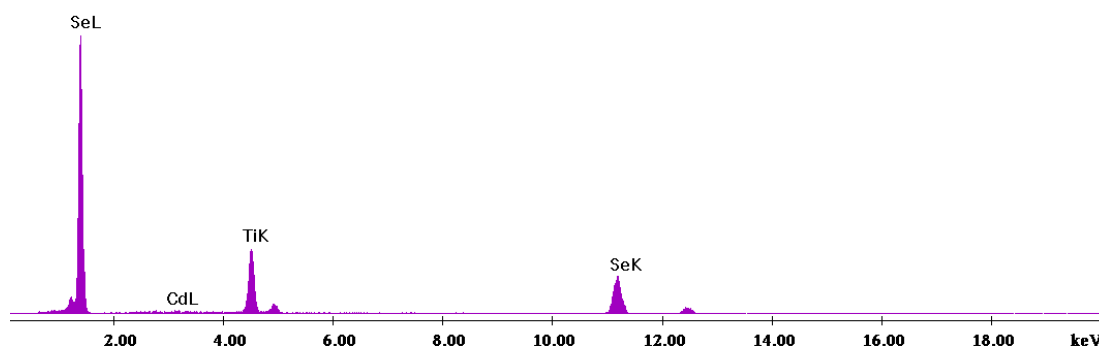
➤ **6ο δείγμα**

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 1Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **105 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 7.22:
Γενική κάτοψη του δείγματος
(μεγέθυνση: $\times 1000$)

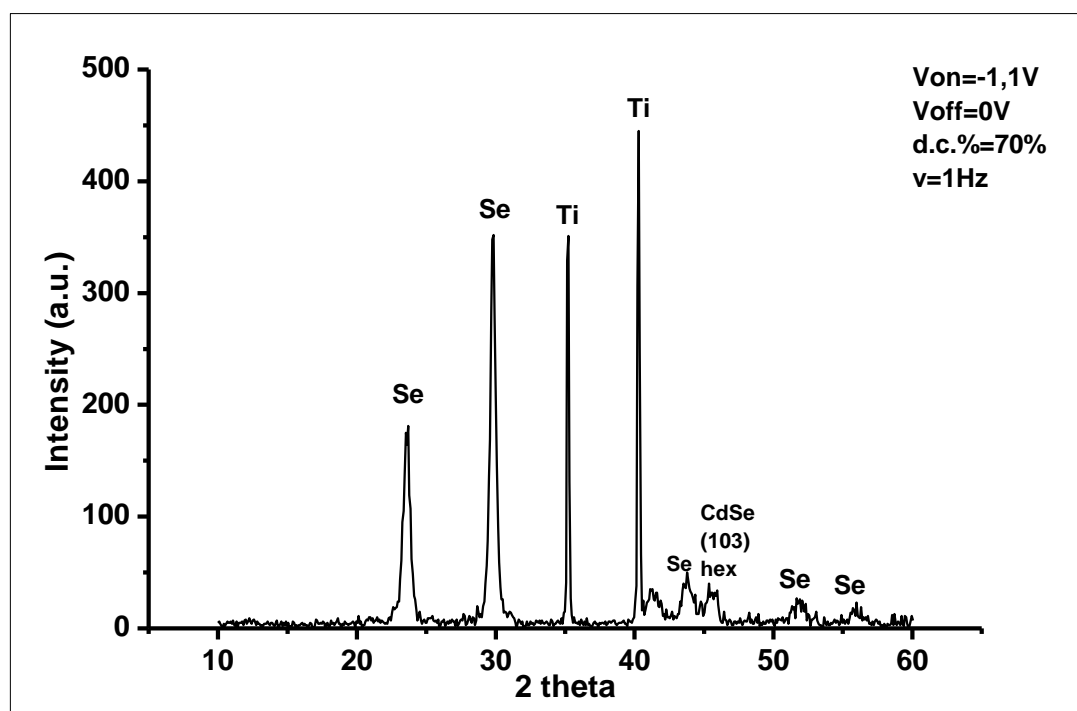


Σχήμα 7.33: Ανάλυση EDAXσυνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.

Από την ανάλυση EDAX βλέπουμε ότι έχουμε μεγάλη περιεκτικότητα Se, ενώ το Cd βρίσκεται σε ίχνη.

Πίνακας 7.17

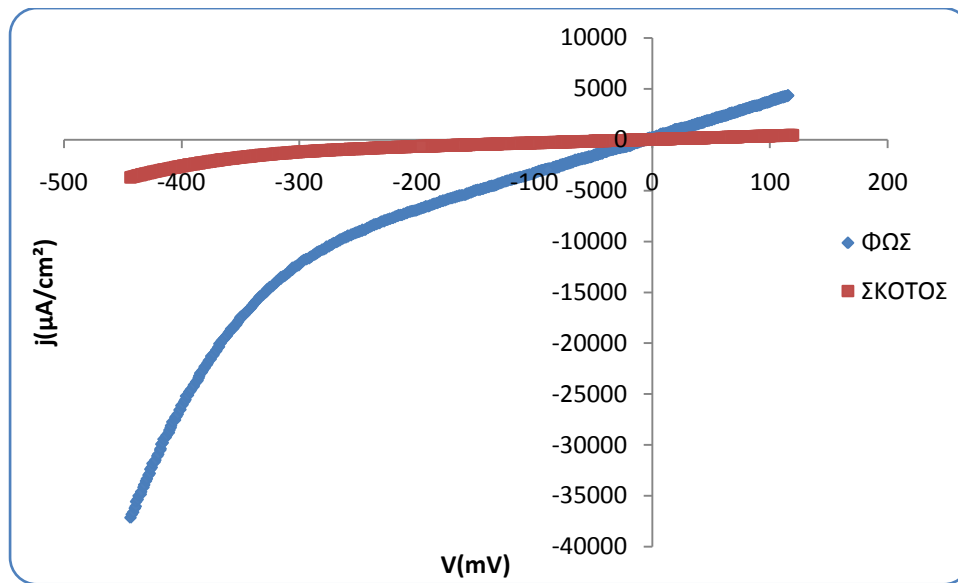
Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%
Cd	1,31	0,80
Se	74,57	64,70
Ti	24,12	34,50

Διάγραμμα XRD

Σχήμα 7.34: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $v = 1Hz$.

Στο διάγραμμα φαίνονται πολύ έντονες οι κορυφές του σεληνίου (Se) και υποδεικνύουν την ύπαρξη ελεύθερου Se. Έντονες είναι και οι κορυφές του υποστρώματος (Ti), επομένως συμπεραίνουμε ότι το απόθεμά μας έχει πολύ μικρό πάχος. Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο εξαγωνικό σύστημα (δομή βουρτσίτη) με προσανατολισμό (103), η ένταση όμως της κορυφής είναι πολύ μικρή.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.35: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{\text{on}} = -1,1\text{V}$, $V_{\text{off}} = 0\text{V}$, $d.c\% = 70\%$ και $\nu = 10\text{Hz}$.

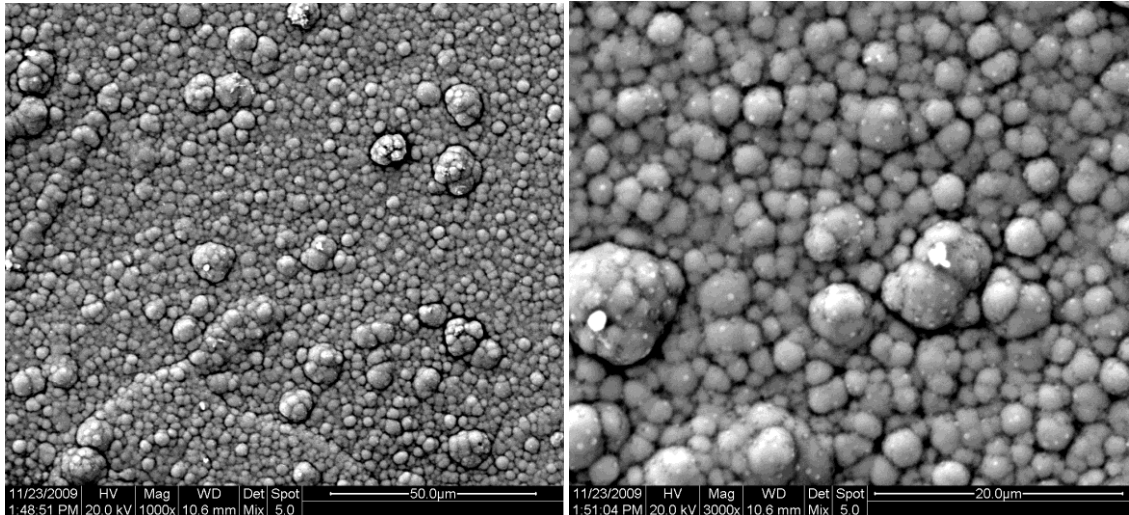
Πίνακας 7.18

I_{sc}	218,16 μA
V_{oc}	-5,718mV
FF	0,035
η	0,039%

➤ **7ο δείγμα**

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 0,1Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **105min**.

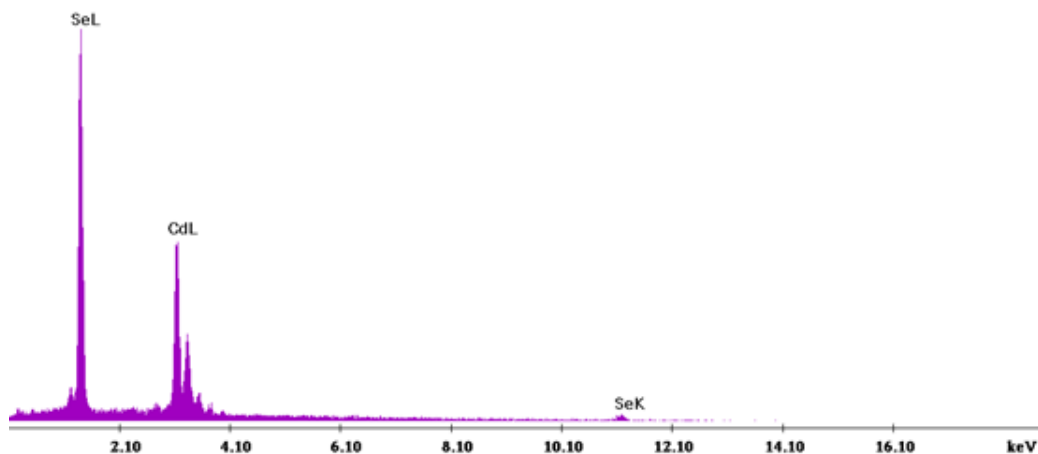
Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 7.23:
Γενική κάτοψη του δείγματος
(μεγέθυνση: $\times 1000$)

Μικρογραφία 7.24:
Συμπλέγματα κόκκων που
σχηματίζονται (μεγέθυνση: $\times 3000$)

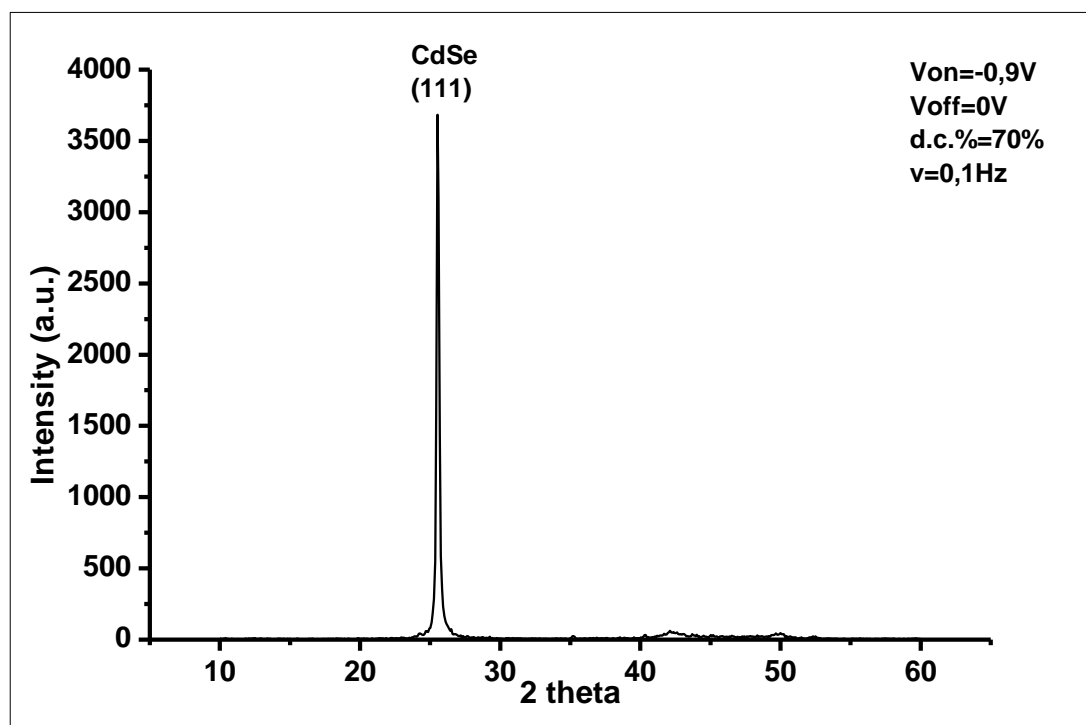
Από την ανάλυση EDAX προκύπτει ότι δεν έχουμε περιεκτικότητα σε τιτάνιο (Ti), επομένως το επίστρωμά μας έχει ικανοποιητικό πάχος.



Σχήμα 7.36: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας 7.19

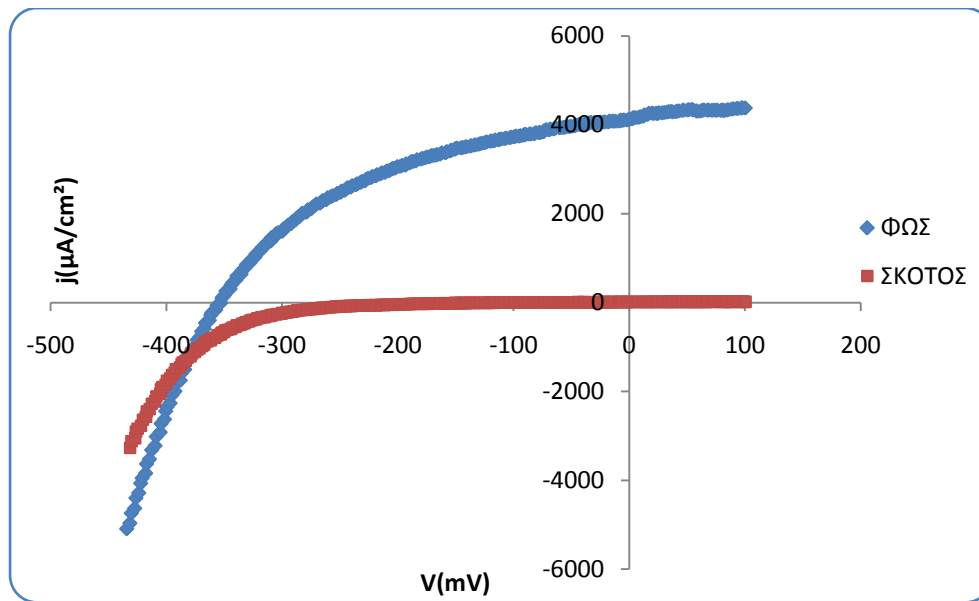
Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%
Cd	47,07	38,45
Se	52,93	61,55

Διάγραμμα XRD

Σχήμα 7.37: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, $d.c. = 70\%$ και $v = 0,1Hz$.

Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη) Η ένταση της (111) κορυφής είναι ίση με 3600. Στο διάγραμμα δεν φαίνεται να υπάρχει τιτάνιο. Άρα το απόθεμα έχει ικανοποιητικό πάχος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.38: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{\text{on}} = -0,9\text{V}$, $V_{\text{off}} = 0\text{V}$, d.c.% = 70% και $\nu = 0,1\text{Hz}$.

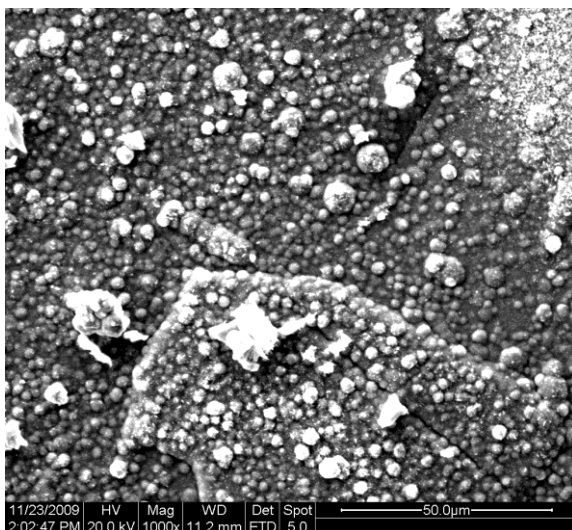
Πίνακας 7.20

I_{sc}	4663,96 μA
V_{oc}	-353,025mV
FF	0,434
η	0,632%

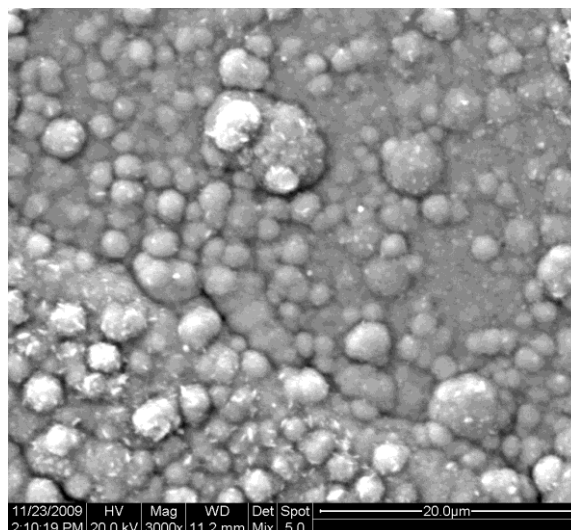
➤ **8ο δείγμα**

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 0,1Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **105 min**.

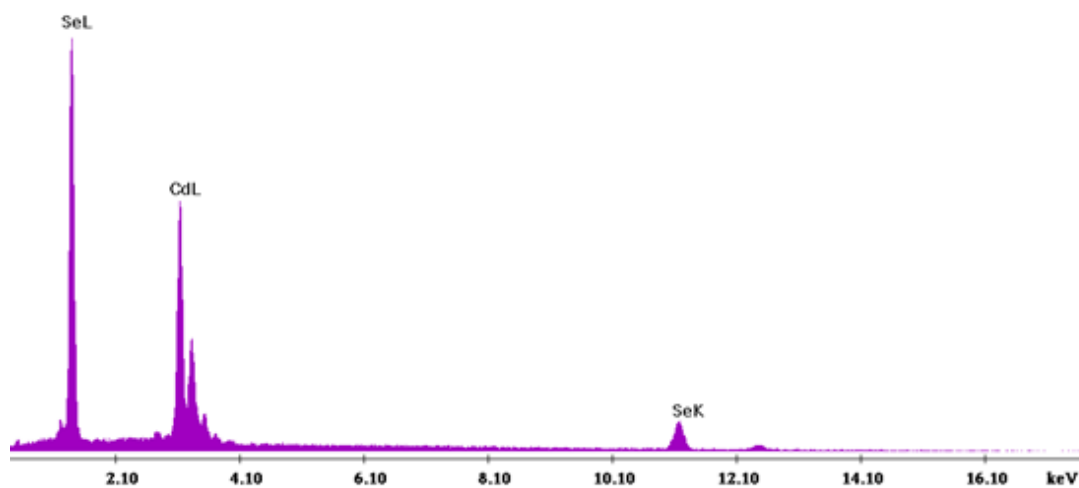
Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 7.25:
Γενική κάτοψη του δείγματος
(μεγέθυνση: $\times 1000$)



Μικρογραφία 7.26:
Συμπλέγματα κόκκων που
σηματίζονται (μεγέθυνση: $\times 3000$)

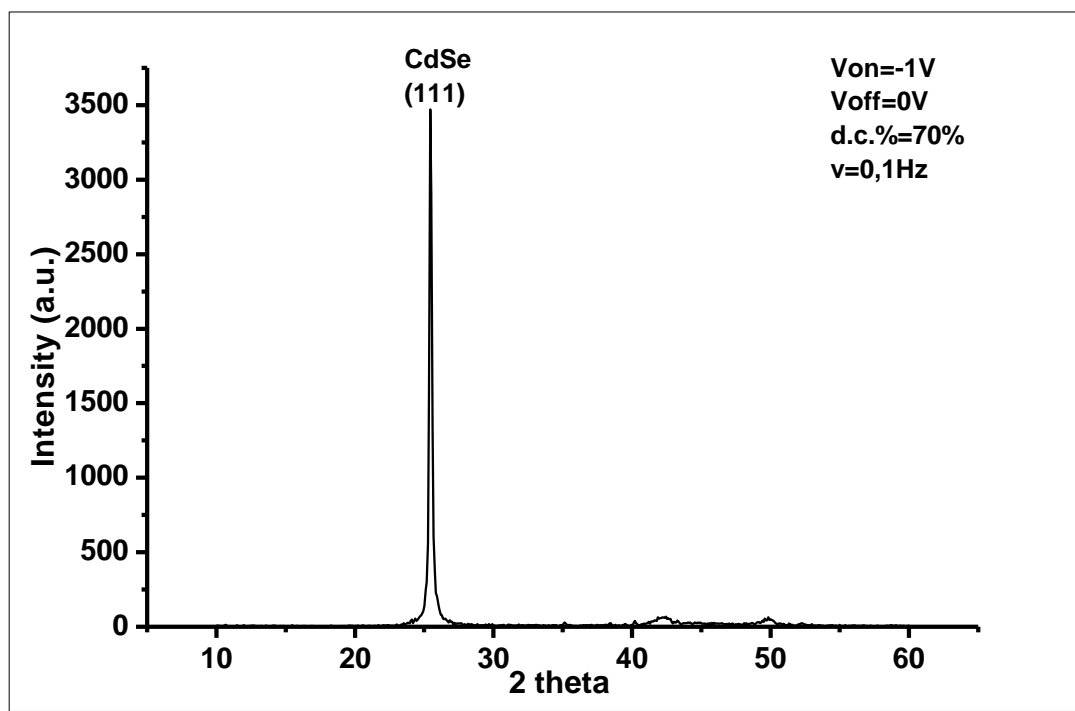


Σχήμα 7.39: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.

Παρατηρούμε ότι δεν έχουμε περιεκτικότητα σε τιτάνιο (Ti), επομένως το επίστρωμά μας έχει ικανοποιητικό πάχος.

Πίνακας 7.21

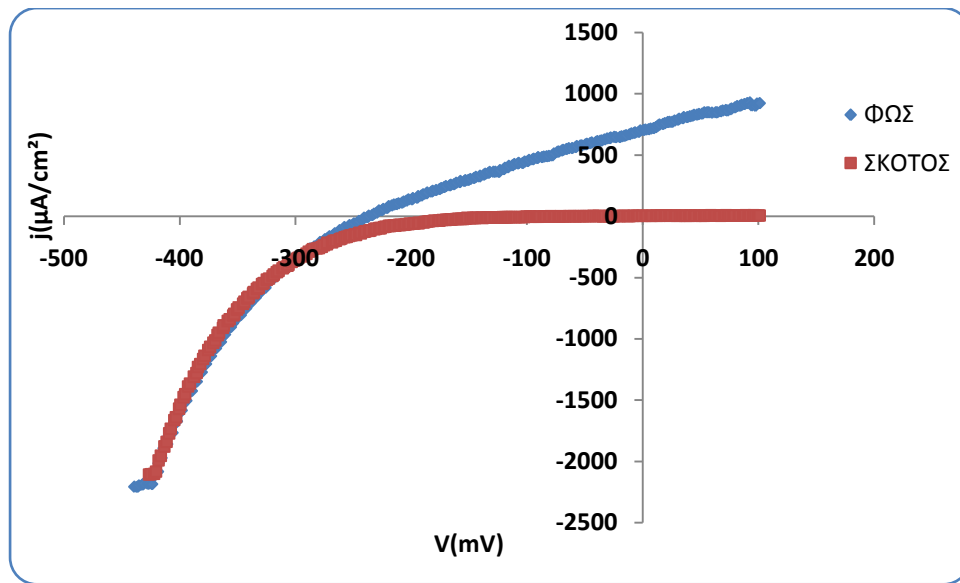
Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%
Cd	54,98	46,17
Se	45,02	53,83

Διάγραμμα XRD

Σχήμα 7.40: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, d.c.% =70% και $\nu = 0,1Hz$.

Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη) Η ένταση της (111) κορυφής είναι ίση με 3500. Από τη μορφή των κορυφών του CdSe μπορούμε να συμπεράνουμε ότι έχουμε καλή κρυστάλλωση. Στο διάγραμμα δεν φαίνεται να υπάρχει τιτάνιο. Άρα το απόθεμα έχει ικανοποιητικό πάχος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.41: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{\text{on}} = -1\text{V}$, $V_{\text{off}} = 0\text{V}$, $\text{d.c.}\% = 70\%$ και $\nu = 0,1\text{Hz}$.

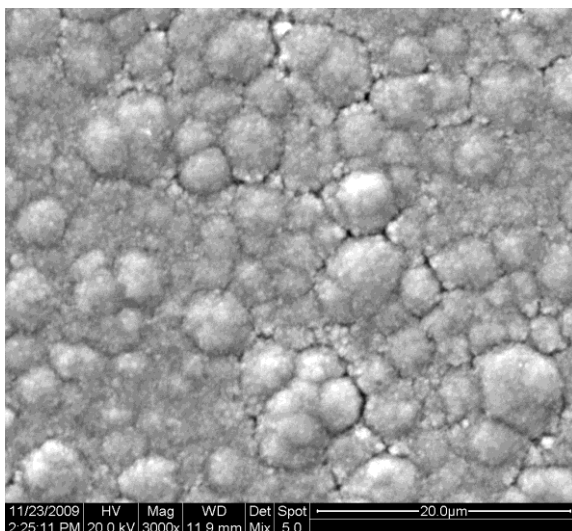
Πίνακας 7.22

I_{sc}	870,96 μA
V_{oc}	-261,872mV
FF	0,287
η	0,0579%

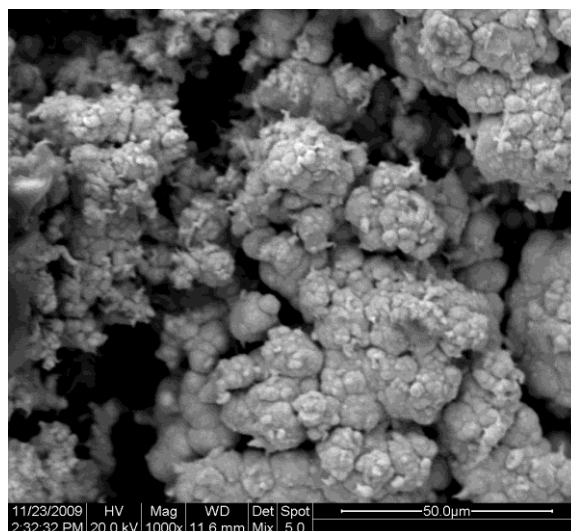
➤ **9ο δείγμα**

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -1,1mV$, $V_{off} = 0mV$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 0,1Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **105 min**.

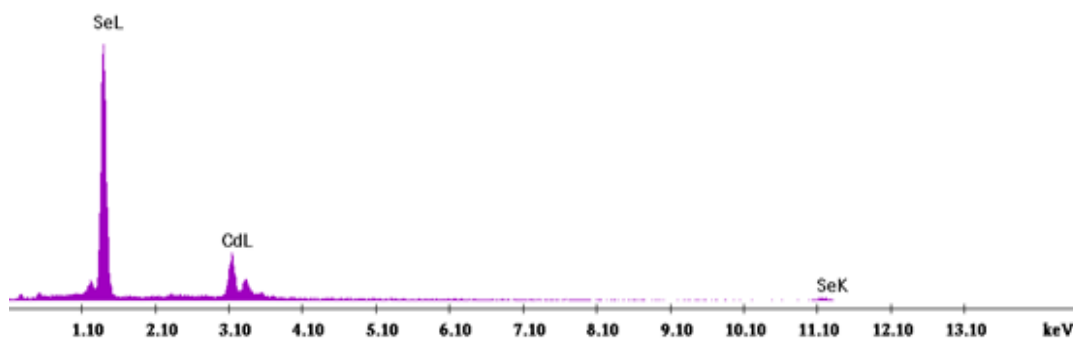
Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 7.27:
Συμπλέγματα κόκκων που σχηματίζονται (μεγέθυνση: $\times 3000$)



Μικρογραφία 7.28:
Δενδριτική ανάπτυξη κόκκων (μεγέθυνση: $\times 1000$)

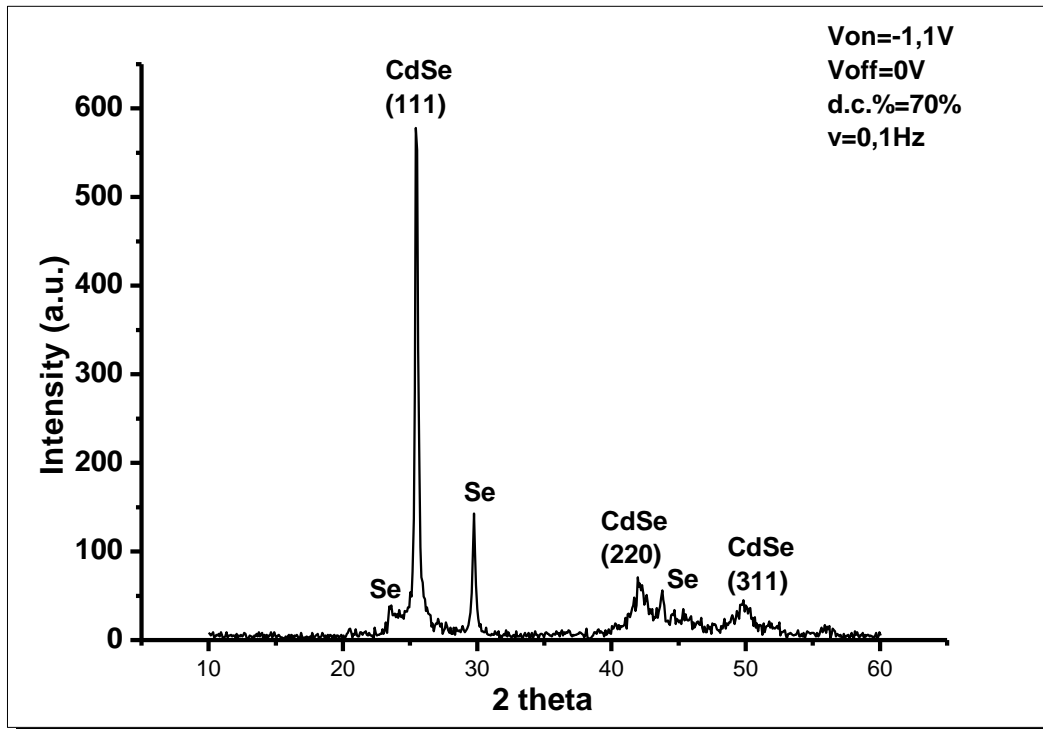


Σχήμα 7.42: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.

Η περιεκτικότητα σε Se είναι αρκετά μεγαλύτερη από το Cd και οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ύπαρξης και ελεύθερου Se, το οποίο επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα XRD.

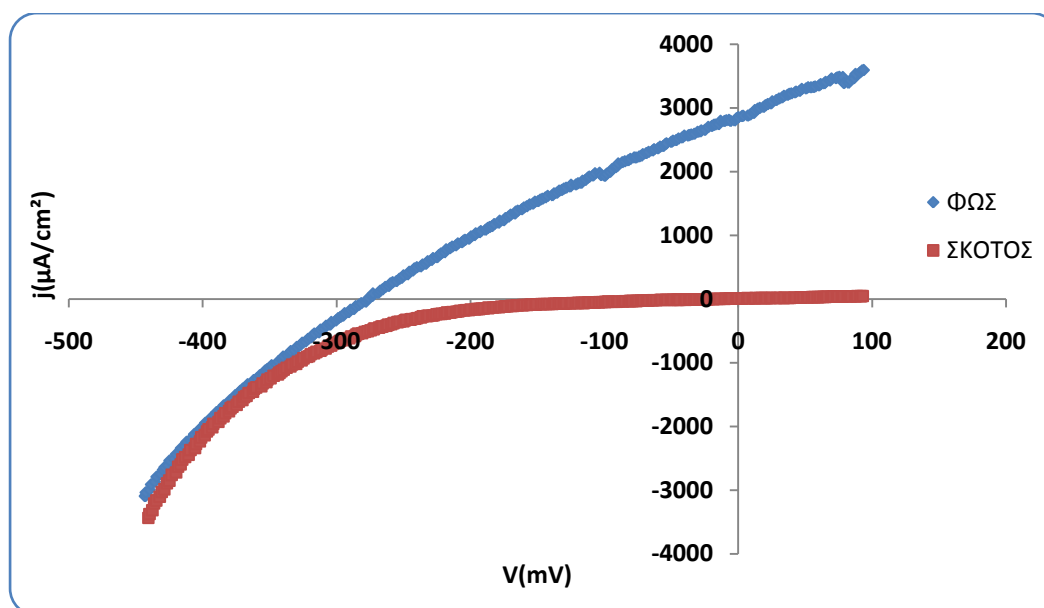
Πίνακας 7.23

Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%
Cd	25,12	19,07
Se	74,88	80,93

Διάγραμμα XRD

Σχήμα 7.43: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $v = 0,1Hz$.

Στο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές του αποθέματός μας με τον προσανατολισμό τους, καθώς και οι κορυφές σεληνίου (Se). Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη). Η ένταση της (111) κορυφής είναι ίση με 580. Οι κορυφές του Se υποδεικνύουν την ύπαρξη ελεύθερου Se.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό

Σχήμα 7.44: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 70\%$ και $\nu = 0,1Hz$.

Πίνακας 7.24

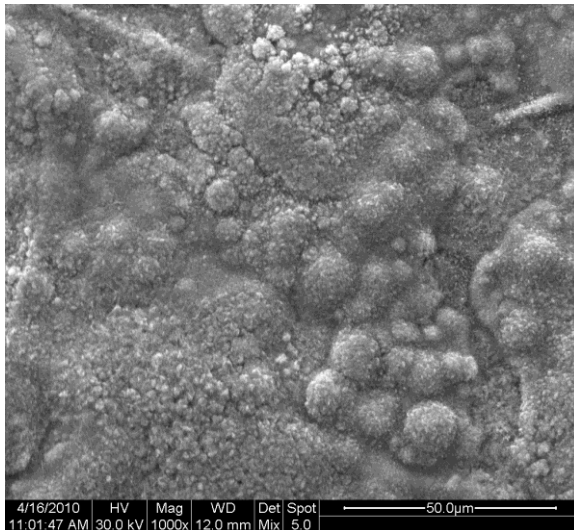
I_{sc}	3228,46μA
V_{oc}	-277,192mV
FF	0,293
η	0,232%

➤ **10ο δείγμα**

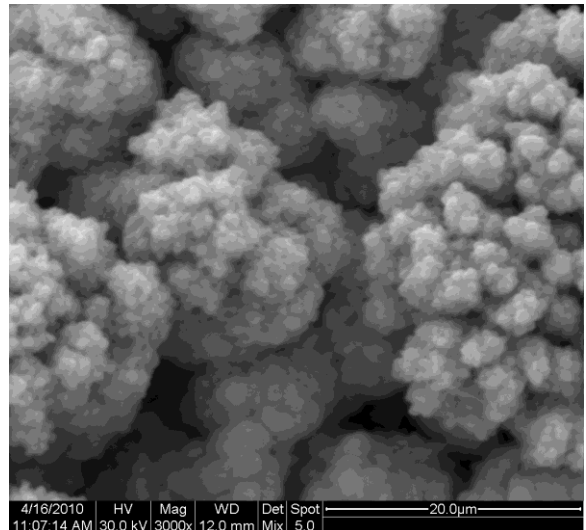
Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 50\%$ και $\nu = 10Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **120 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX

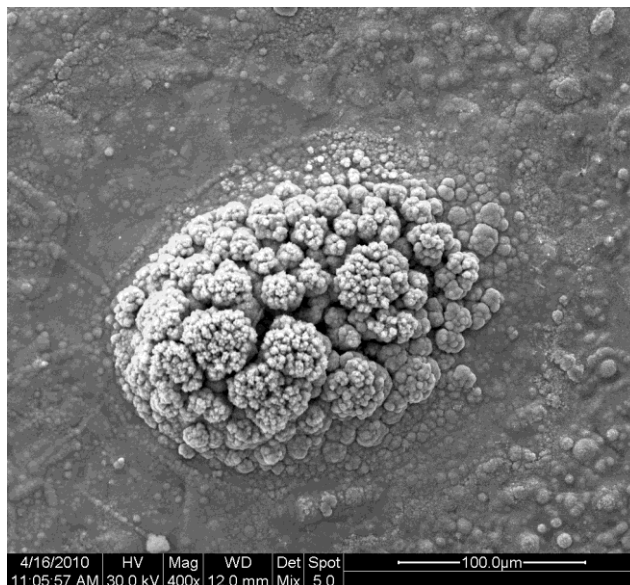
Στη μικρογραφία 7.29 φαίνεται η γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος και στην 7.31 φαίνονται συμπλέγματα κόκκων τα οποία έχουν αναπτυχθεί σποραδικά πάνω στην επιφάνεια.



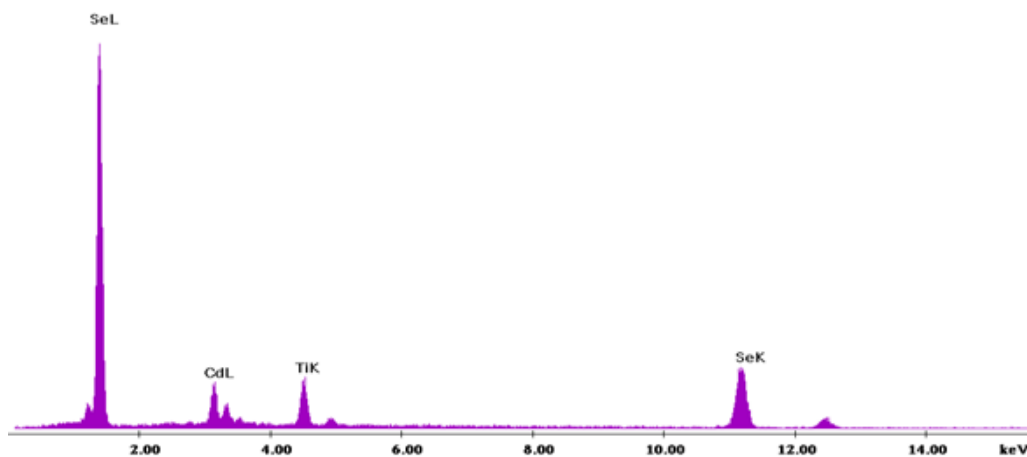
Μικρογραφία 7.29:
Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος (μεγέθυνση: $\times 1000$)



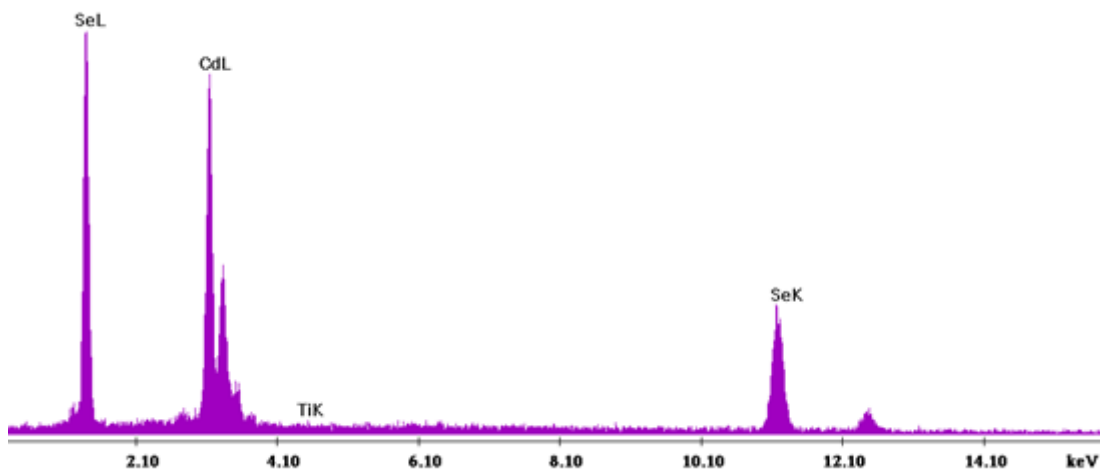
Μικρογραφία 7.30:
Δενδριτική ανάπτυξη κόκκων (μεγέθυνση: $\times 3000$)



Μικρογραφία 7.31:
Σύμπλεγμα κόκκων πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. (μεγέθυνση: $\times 400$)



Σχήμα 7.45: Ανάλυση EDAXσυνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.

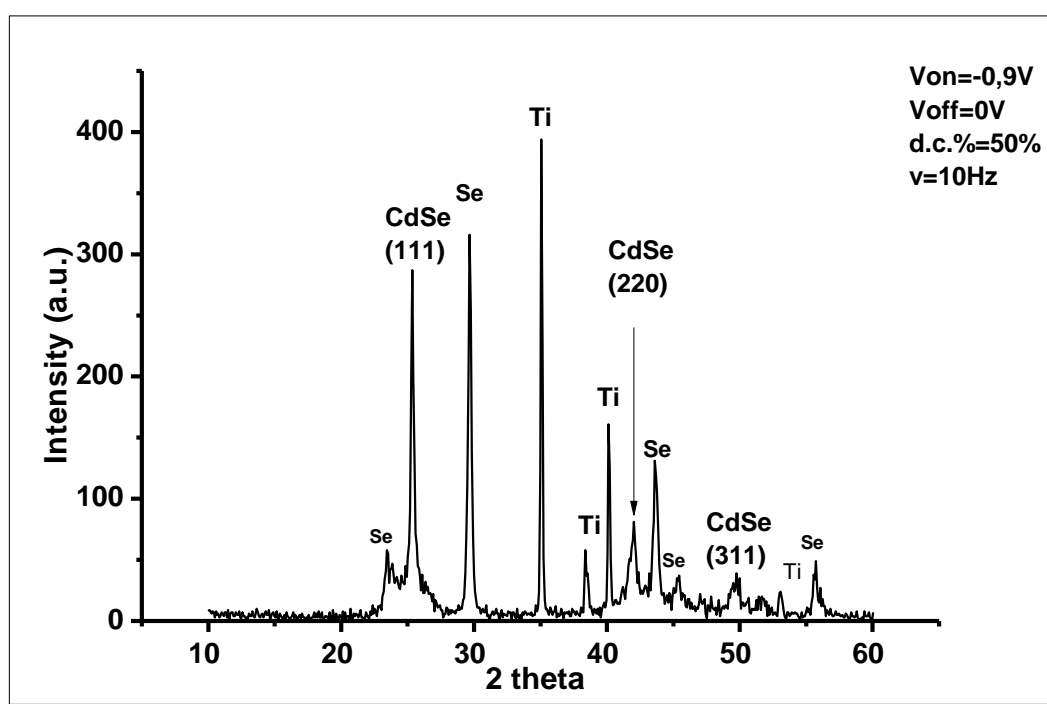


Σχήμα 7.46: Ανάλυση EDAX πάνω στους κόκκους που σχηματίζονται (σημειακή ανάλυση).

Από την ανάλυση EDAX προκύπτει ότι υπάρχει σχετική στοιχειομετρία σε Cd και Se πάνω στα συμπλέγματα των κόκκων (μικρογραφία 7.31), ενώ συνολικά το απόθεμα μας εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Se, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ύπαρξης και ελεύθερου Se. Από την ανάλυση αυτή παρατηρούμε ότι έχουμε υπολογίσιμη περιεκτικότητα και σε τιτάριο (Ti) , επομένως το επίστρωμά μας είναι λεπτό.

Πίνακας 7.25

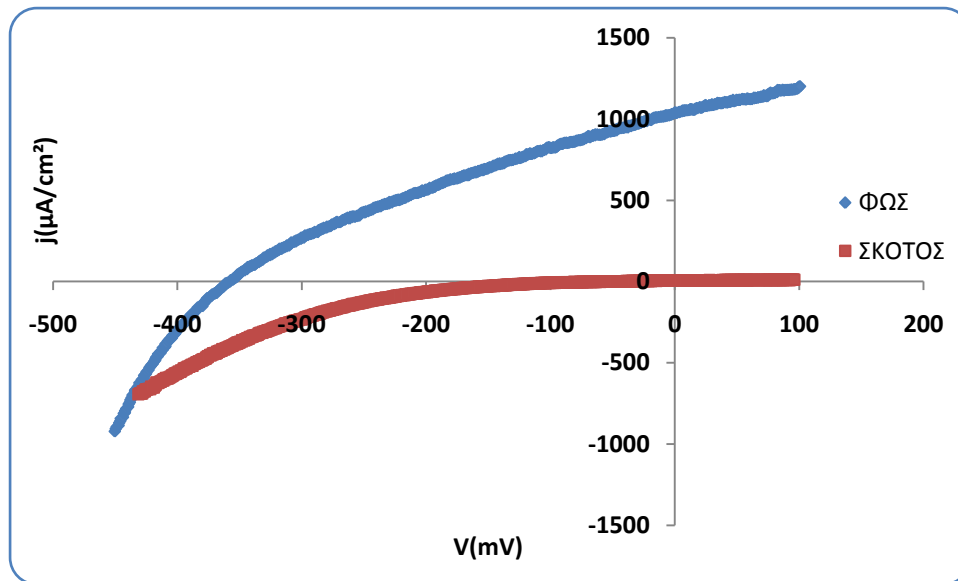
Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%	Κόκκος Wt%	Κόκκος At%
Cd	20,36	14,18	52,69	43,85
Se	68,94	68,34	47,15	55,85
Ti	10,70	10,70	0,16	0,31

Διάγραμμα XRD

Σχήμα 7.47: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 50\%$ και $\nu = 10Hz$.

Στο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές του αποθέματός μας με τον προσανατολισμό τους, καθώς οι κορυφές του υποστρώματος (Ti) και οι κορυφές σεληνίου (Se). Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη). Η ένταση της (111) κορυφής είναι ίση με 290. Οι κορυφές του Se υποδεικνύουν την ύπαρξη ελεύθερου Se. Η ένταση των κορυφών του υποστρώματος (Ti) υποδηλώνουν μικρό πάχος δείγματος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.48: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, d.c.% = 50% και $\nu = 10Hz$.

Πίνακας 7.26

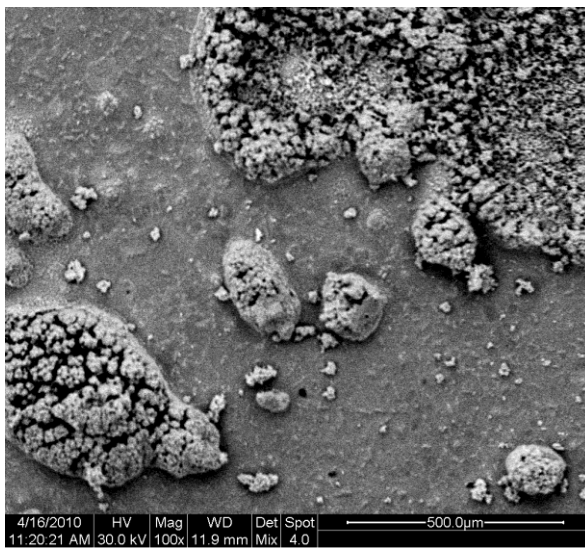
I_{sc}	1176,26 μA
V_{oc}	-358,078mV
FF	0,305
η	0,114%

➤ 11ο δείγμα

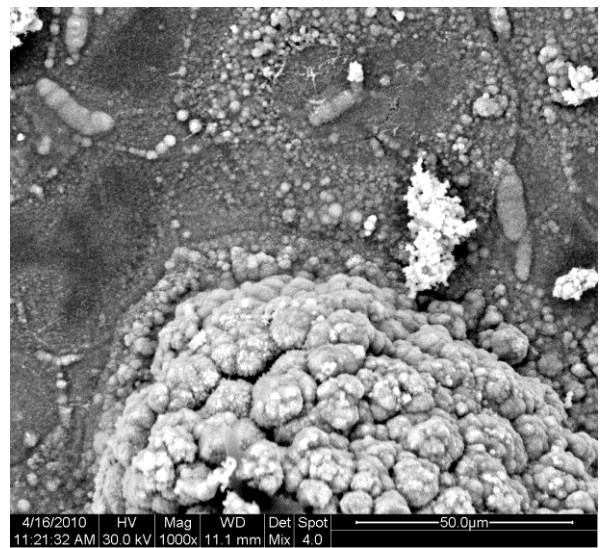
Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 50\%$ και $\nu = 10Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **120 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX

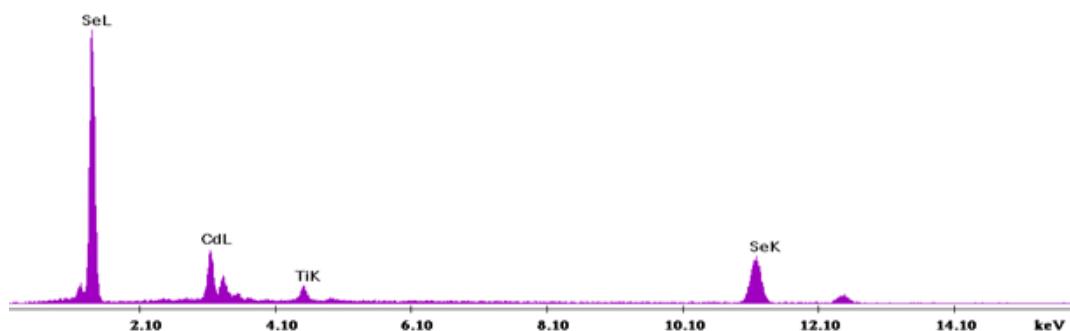
Στη μικρογραφία 7.32 φαίνεται η γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος από την οποία παρατηρούμε ότι το απόθεμα παρουσιάζει ανομοιομορφία. Διακρίνουμε δύο περιοχές. Ένα σκουρόχρωμο υπόβαθρο πάνω στο οποίο έχουμε σποραδικούς σχηματισμούς συμπλεγμάτων κόκκων.



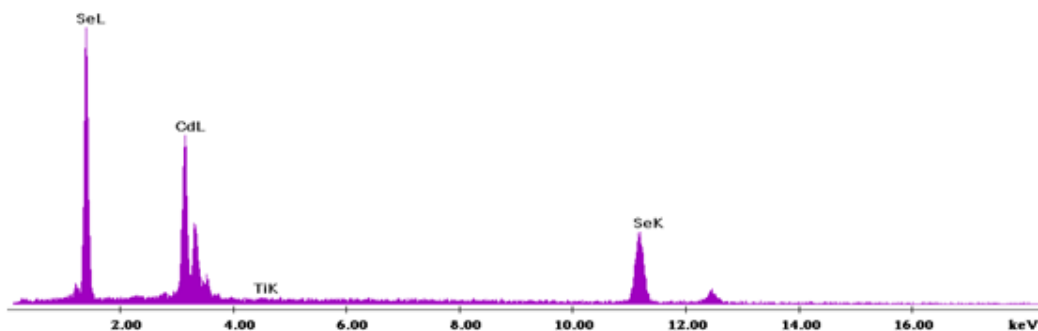
Μικρογραφία 7.32:
Γενική κάτοψη της επιφάνειας του
δείγματος (μεγέθυνση: $\times 100$)



Μικρογραφία 7.33:
Συμπλέγματα κόκκων
(μεγέθυνση: $\times 3000$)



Σχήμα 7.49: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.



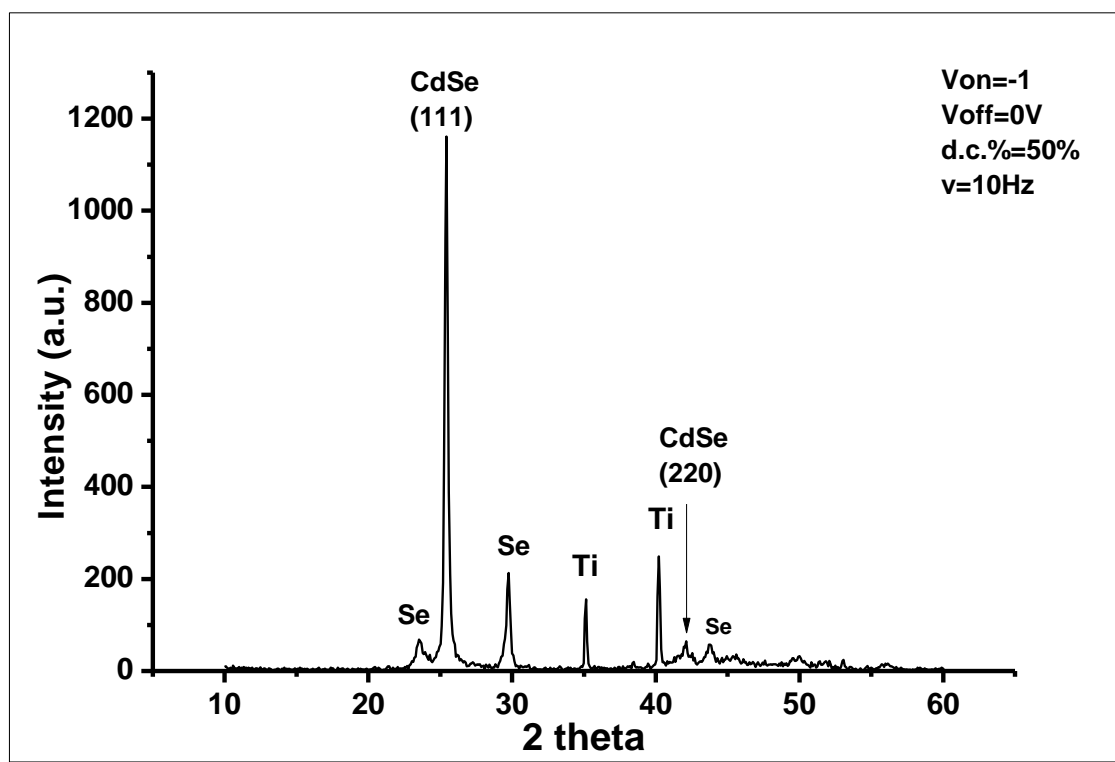
Σχήμα 7.50: Ανάλυση EDAX πάνω στους κόκκους που σχηματίζονται (σημειακή ανάλυση).

Από την ανάλυση EDAX προκύπτει ότι υπάρχει σχετική στοιχειομετρία σε Cd και Se πάνω στα συμπλέγματα των κόκκων (μικρογραφία 7.31), ενώ συνολικά το απόθεμα μας εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Se, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ύπαρξης και ελεύθερου Se. Από την ανάλυση αυτή παρατηρούμε ότι έχουμε μικρή περιεκτικότητα σε τιτάνιο (Ti), επομένως το επίστρωμά μας έχει ικανοποιητικό πάχος.

Πίνακας 7.27

Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%	Κόκκος Wt%	Κόκκος At%
Cd	31,52	23,67	48,38	39,57
Se	63,97	68,38	51,17	59,58
Ti	4,51	7,95	0,44	0,85

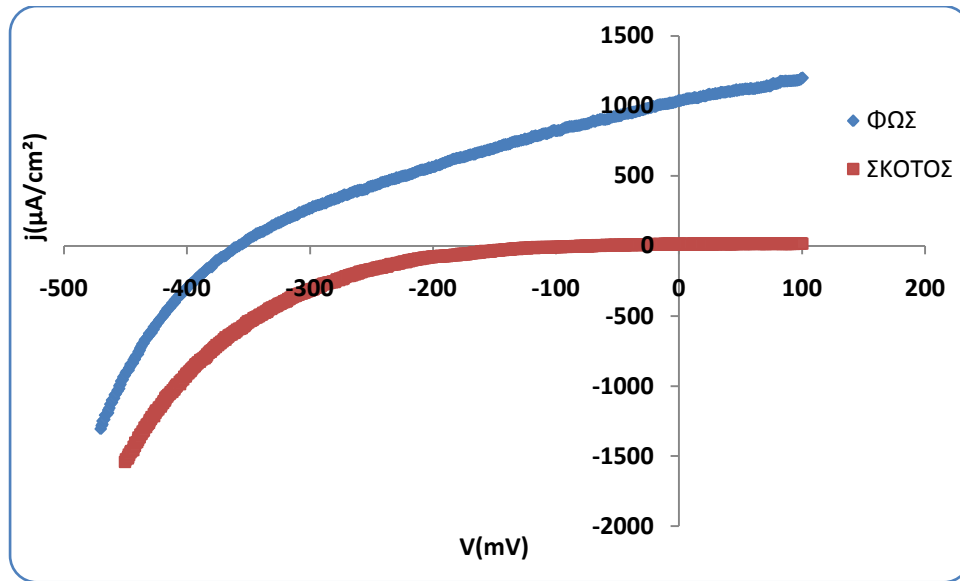
Διάγραμμα XRD



Σχήμα 7.51: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, d.c.% = 50% και $\nu = 10Hz$.

Στο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές του αποθέματός μας με τον προσανατολισμό τους, καθώς και οι κορυφές ελεύθερου σεληνίου. Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα. Η ένταση της (111) κορυφής είναι ίση με 1200. Από τις κορυφές του Ti συμπεραίνουμε ότι έχουμε ικανοποιητικό πάχος αποθέματος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.52: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{\text{on}} = -1\text{V}$, $V_{\text{off}} = 0\text{V}$, d.c.% = 50% και $\nu = 10\text{Hz}$.

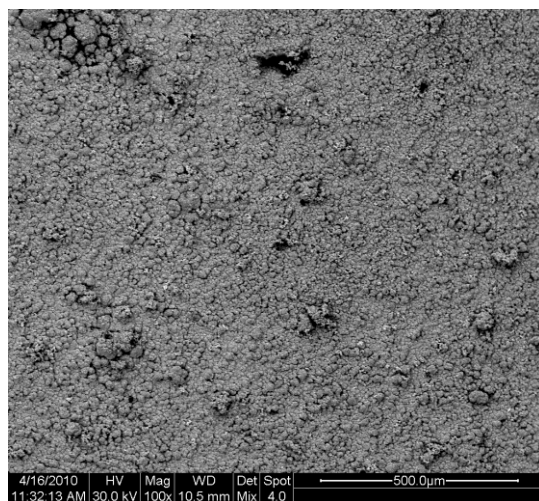
Πίνακας 7.28

I_{sc}	1168,76 μA
V_{oc}	-358,078mV
FF	0,308
η	0,114%

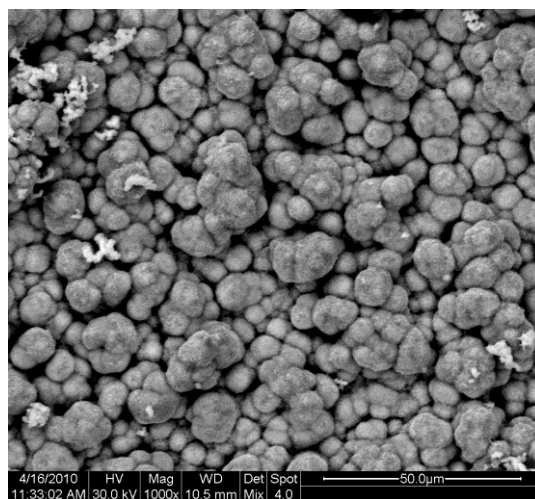
➤ **12ο δείγμα**

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 50\%$ και $\nu = 10Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **120 min**.

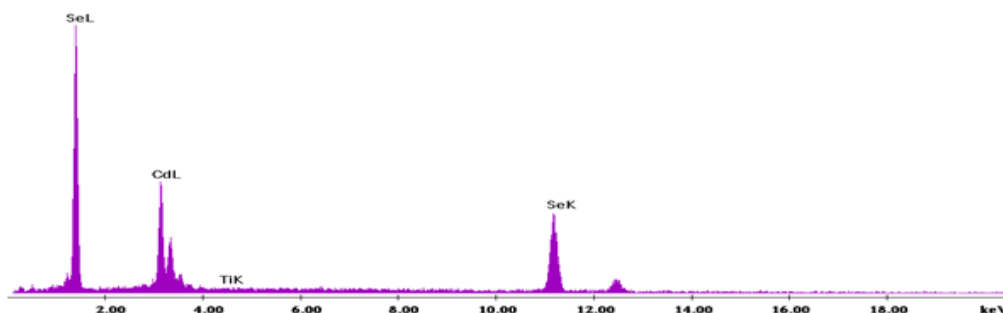
Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX



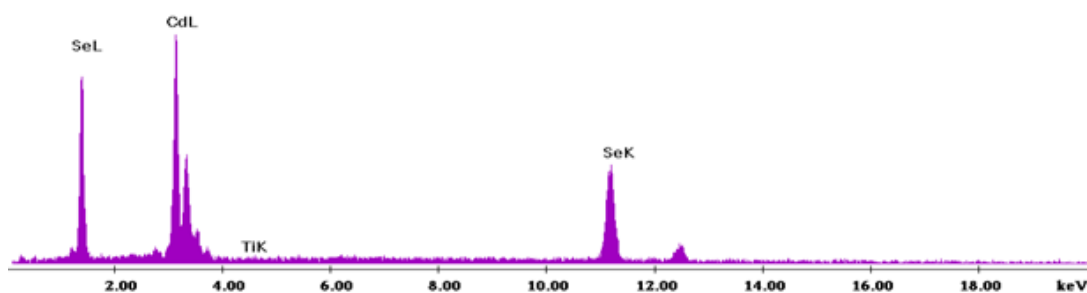
Μικρογραφία 7.34:
Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος (μεγέθυνση: $\times 100$)



Μικρογραφία 7.35:
Σχηματισμός κόκκων . (μεγέθυνση: $\times 1000$)



Σχήμα 7.53: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.



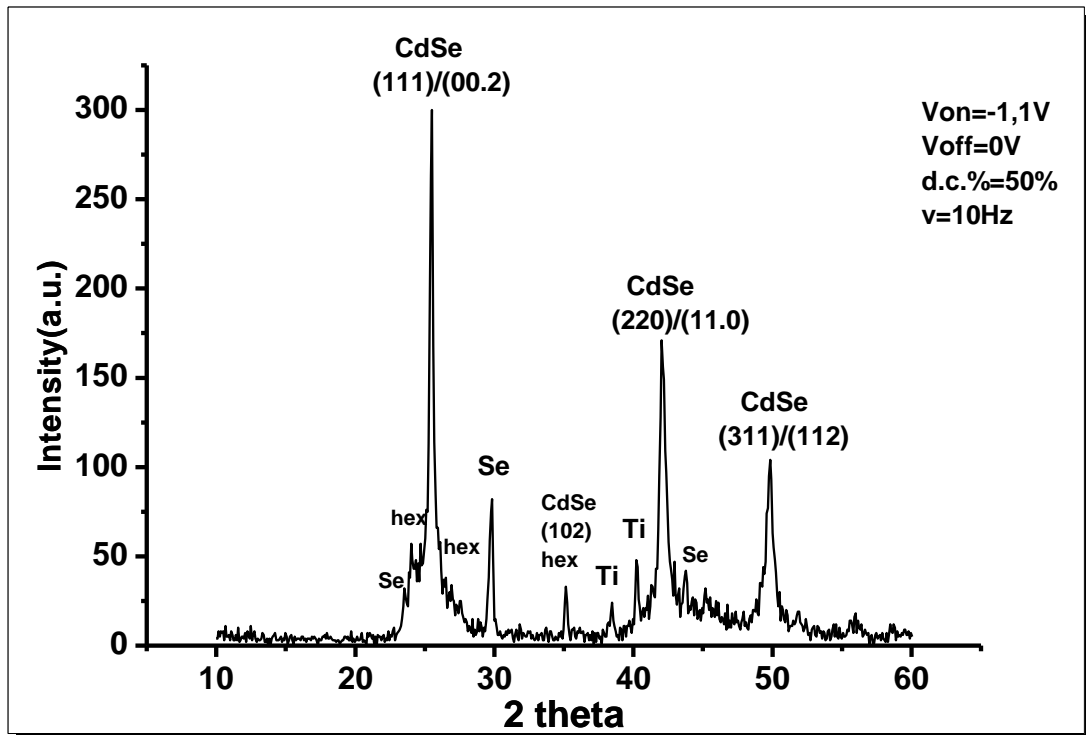
Σχήμα 7.54: Ανάλυση EDAX πάνω στους κόκκους που σχηματίζονται (σημειακή ανάλυση).

Από την ανάλυση EDAX προκύπτει ότι υπάρχει σχετική στοιχειομετρία σε Cd και Se πάνω στους κόκκους, ενώ συνολικά το απόθεμα μας εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Se, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ύπαρξης και ελεύθερου Se. Από την ανάλυση αυτή παρατηρούμε ότι έχουμε μικρή περιεκτικότητα σε τιτάριο (Ti), επομένως το επίστρωμά μας έχει ικανοποιητικό πάχος.

Πίνακας 7.29

Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%	Κόκκος Wt%	Κόκκος At%
Cd	37,85	29,90	49,50	40,74
Se	61,88	69,60	50,35	58,99
Ti	0,27	0,50	0,14	0,28

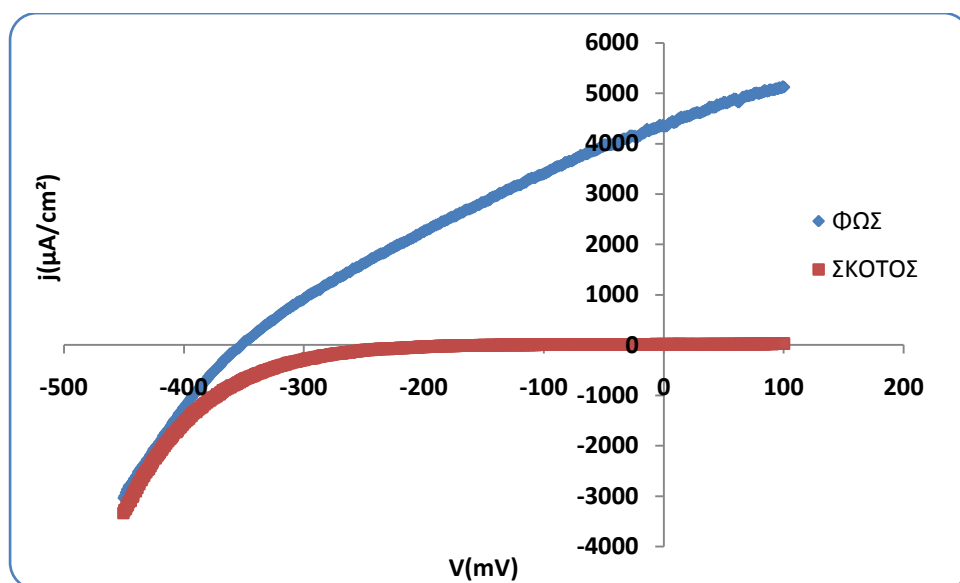
Διάγραμμα XRD



Σχήμα 7.55: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 50\%$ και $\nu = 10Hz$.

Στο διάγραμμα παρατηρούμε ότι έχουμε κυβική και εξαγωνική δομή. Η ένταση της (111)/(00.2) κορυφής είναι περίπου 300. Η μικρή ένταση των κορυφών του υποστρώματος (Ti) υποδηλώνουν ικανοποιητικό πάχος δείγματος. Ακόμα φαίνεται και η ύπαρξη ελεύθερου Se.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.56: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, d.c.% =50% και $\nu = 10Hz$.

Πίνακας 7.30

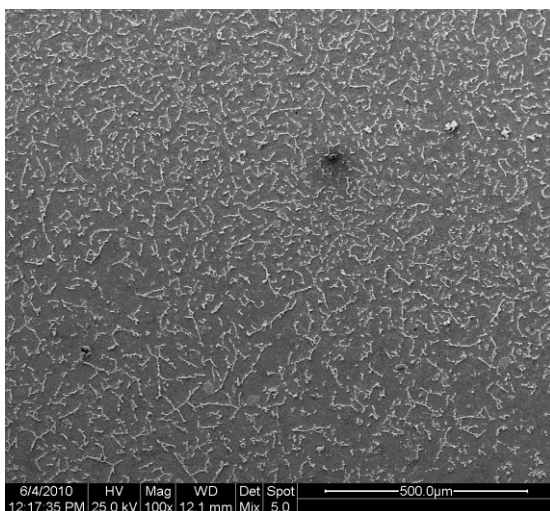
I_{sc}	4922,16μA
V_{oc}	-351,956mV
FF	0,296
η	0,453%

➤ 13ο δείγμα

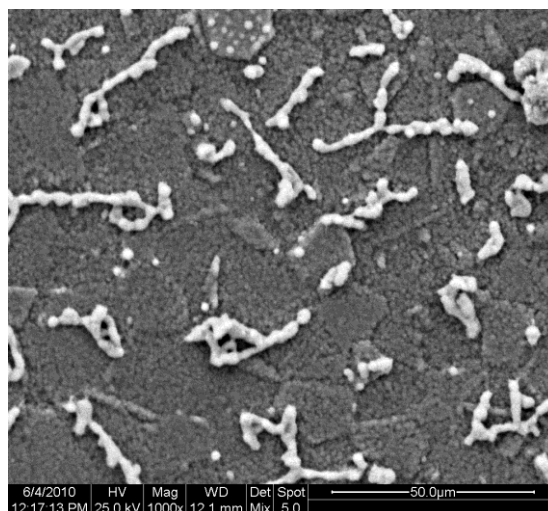
Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, d.c.% =50% και $\nu = 1Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **120 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX

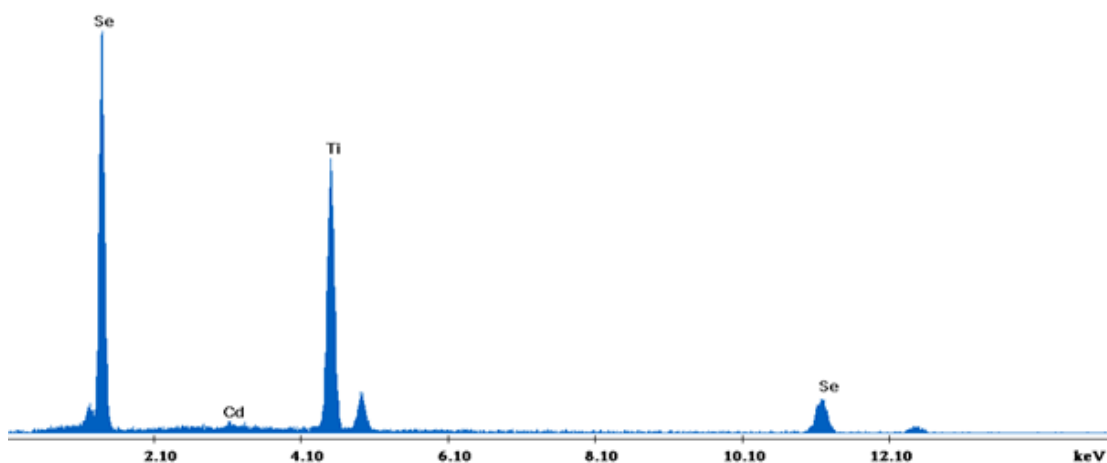
Από τη μικρογραφία 7.36 φαίνεται ότι η μορφολογία αυτού του δείγματος διαφέρει από τα προηγούμενα. Αυτό οφείλεται στο πάχος του αποθέματος που είναι πάρα πολύ λεπτό και μας επιτρέπει να διακρίνουμε την εξαγωνική διάταξη του τιτανίου, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD.



Μικρογραφία 7.36:
Γενική κάτοψη της επιφάνειας του
δείγματος (μεγέθυνση: × 100)



Μικρογραφία 7.37:
Συμπλέγματα κόκκων
(μεγέθυνση: × 1000)



Σχήμα 7.57: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.

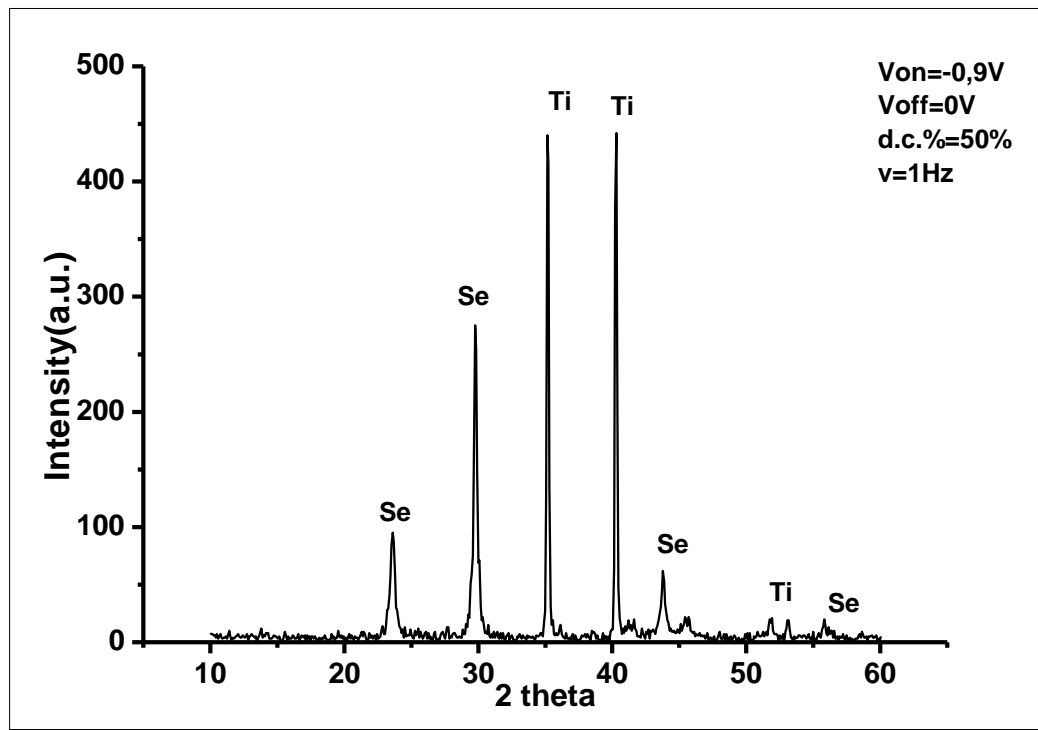
Από την ανάλυση EDAX διαπιστώνουμε την μεγάλη περιεκτικότητα σε Ti και Se και την απουσία του Cd.

Πίνακας 7.31

Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%
Cd	2,41	1,29
Se	48,71	61,52
Ti	48,88	37,19

Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι δεν έχει αποτεθεί ο ημιαγωγός, όπως επιβεβαιώνει και το διάγραμμα XRD.

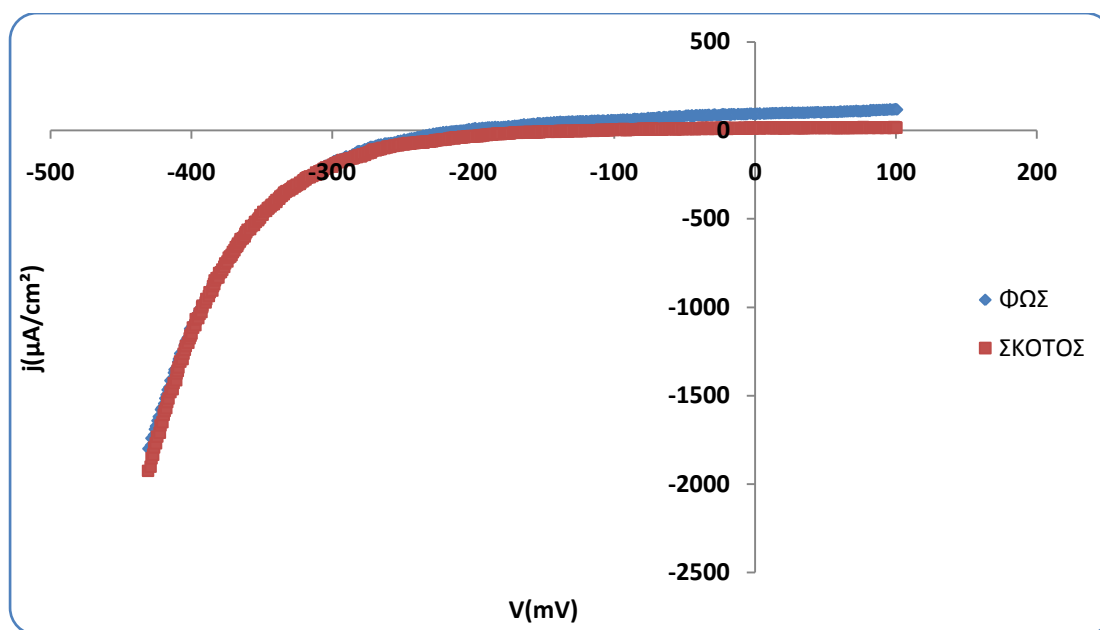
Διάγραμμα XRD



Σχήμα 7.58: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 50\%$ και $v = 1Hz$.

Στο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές ελεύθερου Se και Ti, οι οποίες είναι και ιδιαίτερα έντονες. Από το διάγραμμα φαίνεται να μην έχουμε το σχηματισμό CdSe, όπως ήδη μας έχει δείξει και η ανάλυση EDAX.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.59: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, d.c.% =50% και $\nu=1Hz$.

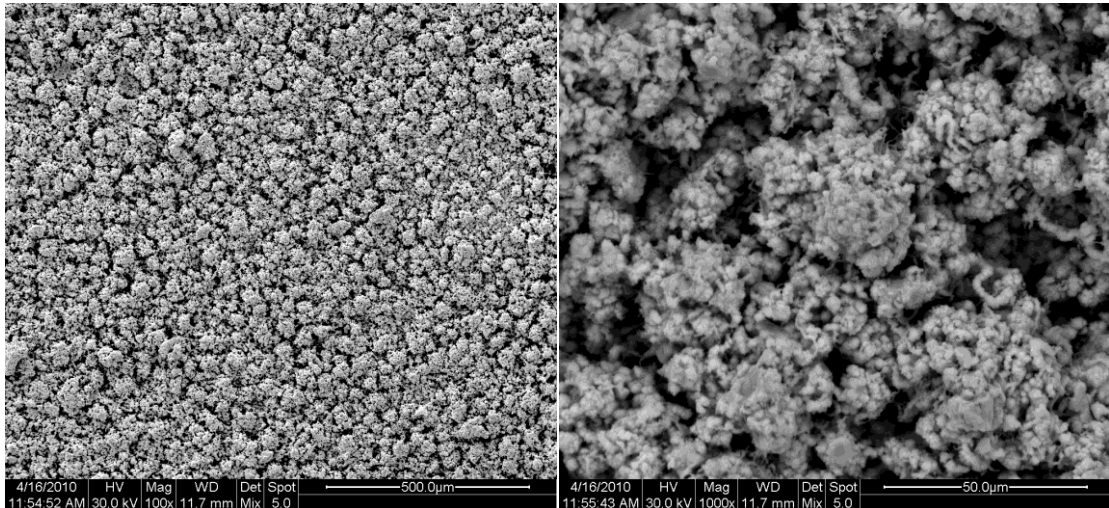
Πίνακας 7.32

I_{sc}	103,86μA
V_{oc}	-203,658mV
FF	0,0287
η	0,0054%

➤ **14ο δείγμα**

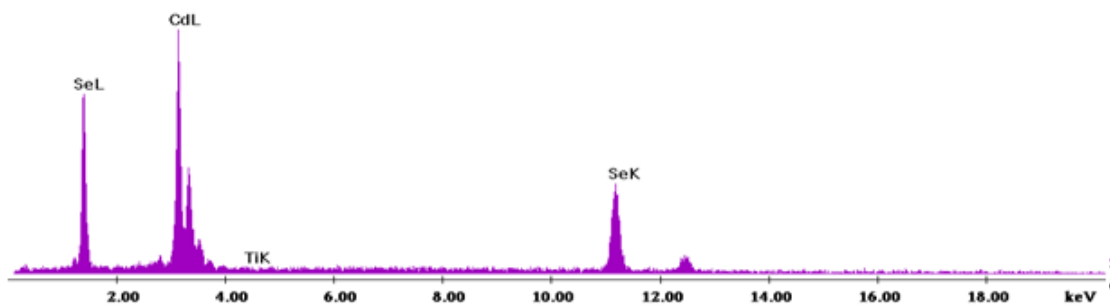
Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 50\%$ και $\nu = 1Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **120 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 7.38:
Γενική κάτοψη της επιφάνειας του
δείγματος (μεγέθυνση: $\times 100$)

Μικρογραφία 7.39:
Δενδριτικός σχηματισμός
(μεγέθυνση: $\times 1000$)



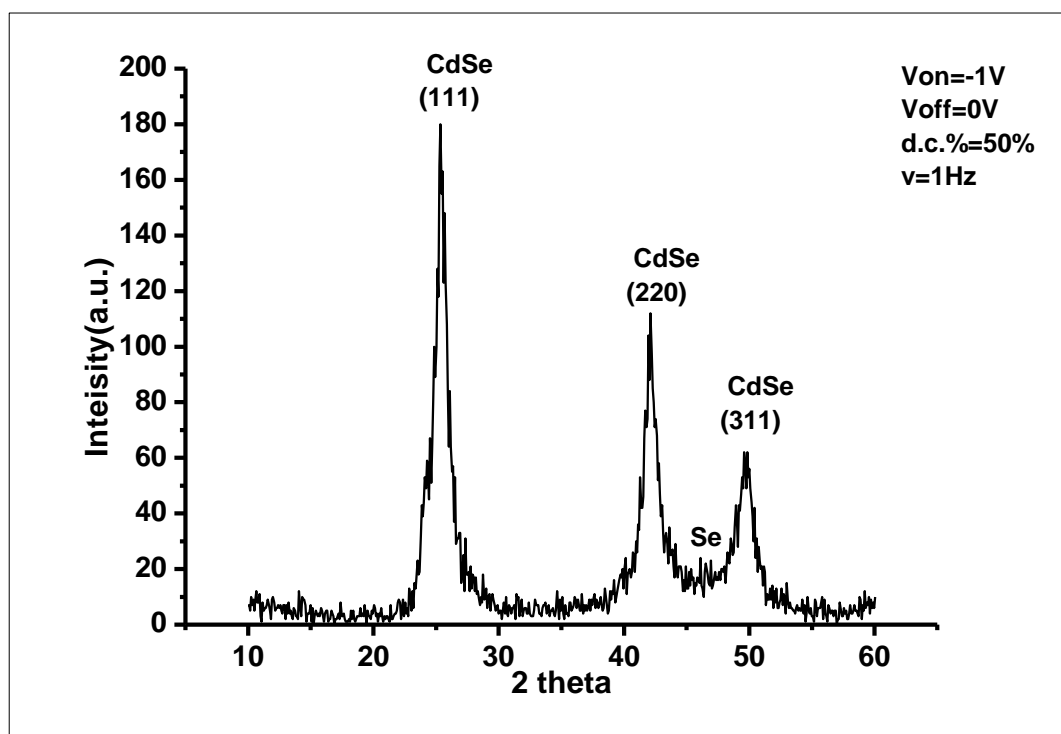
Σχήμα 7.60: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.

Από την ανάλυση EDAX προκύπτει ότι υπάρχει σχετική στοιχειομετρία σε Cd και Se. Επίσης παρατηρούμε ότι έχουμε μικρή περιεκτικότητα σε τιτάνιο (Ti), επομένως το επίστρωμά μας έχει ικανοποιητικό πάχος

Πίνακας 7.33

Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%
Cd	51,80	42,98
Se	48,09	56,80
Ti	0,12	0,22

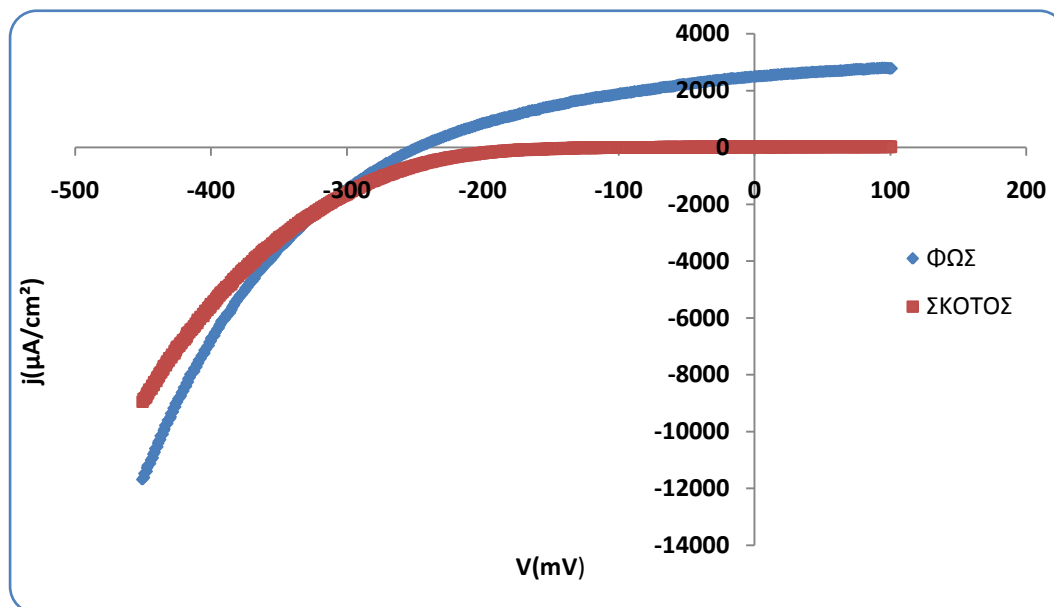
Διάγραμμα XRD



Σχήμα 7.61: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c. = 50\%$ και $\nu = 1Hz$.

Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα (δομή σφαλερίτη), αλλά από τη μορφή των κορυφών μπορούμε να πούμε ότι δεν έχουμε πολύ καλή κρυστάλλωση. Η ένταση της (111) κορυφής είναι ίση με 180.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.62: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, d.c.% = 50% και $\nu = 1Hz$.

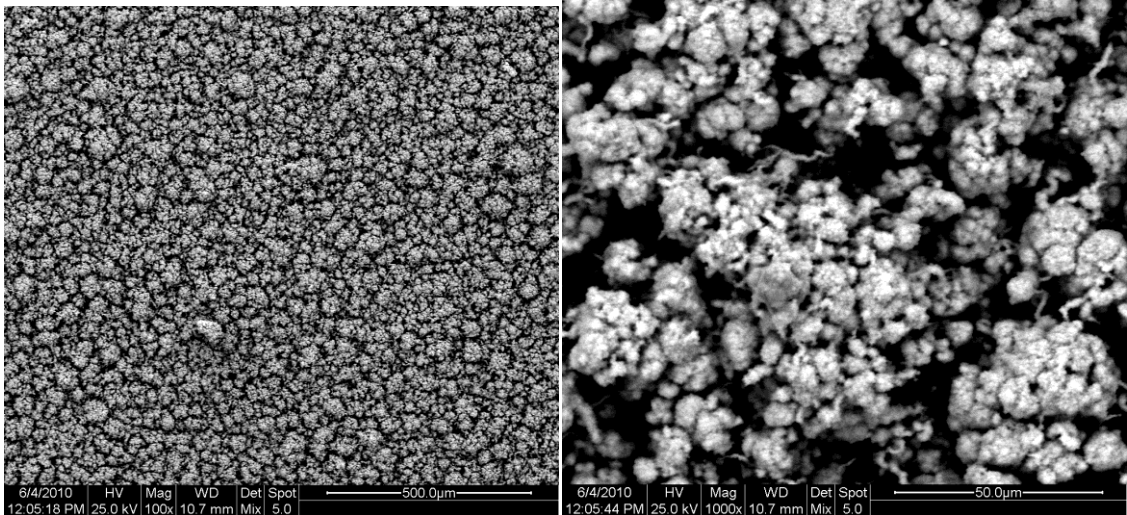
Πίνακας 7.34

I_{sc}	2813,76μA
V_{oc}	-247,621mV
FF	0,347
η	0,214%

➤ **15ο δείγμα**

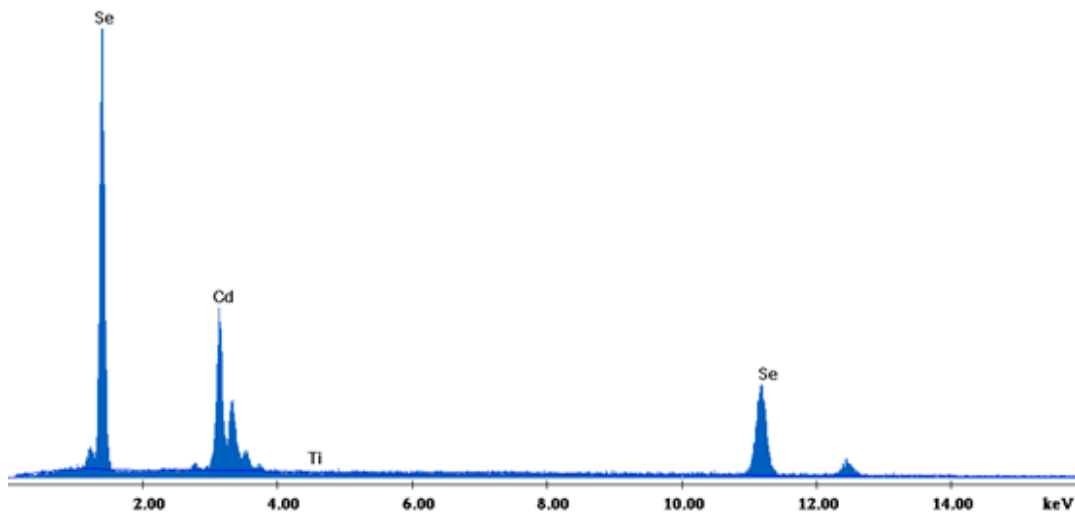
Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 50\%$ και $\nu = 1Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **120 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 7.40:
Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος (μεγέθυνση: $\times 100$)

Μικρογραφία 7.41:
Δενδριτικός σχηματισμός (μεγέθυνση: $\times 1000$)



Σχήμα 7.63: Ανάλυση EDAXσυνολικά στην επιφάνεια του δείγματος .

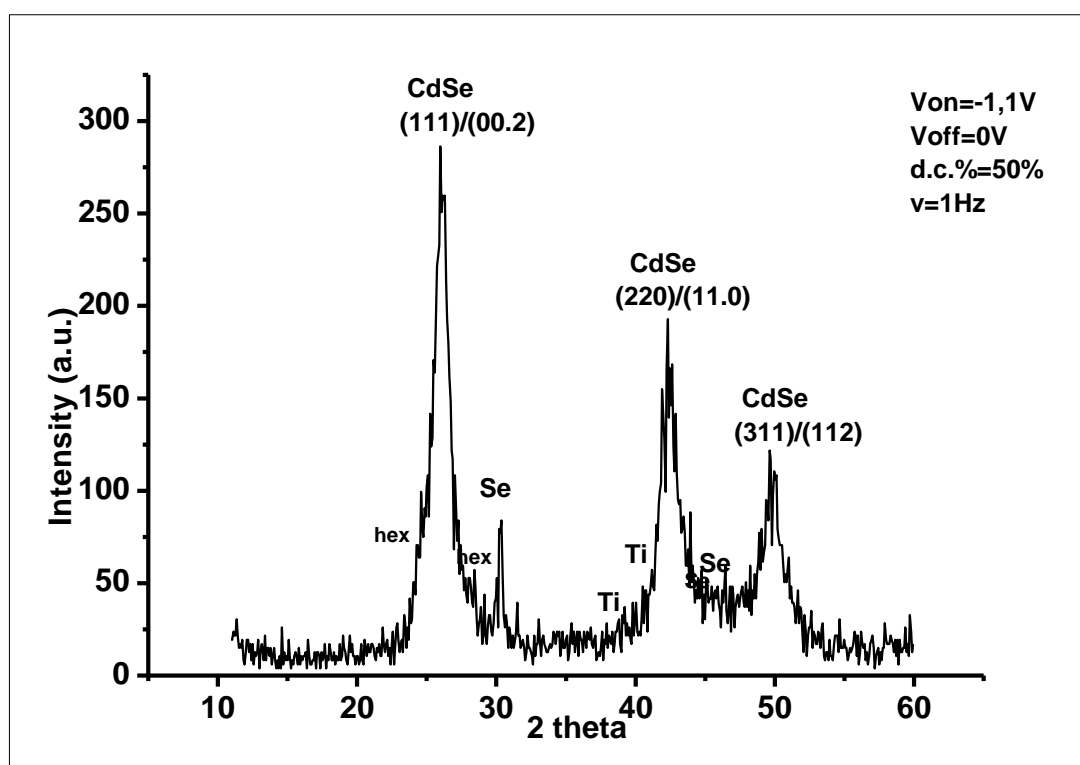
Η περιεκτικότητα σε Se είναι αρκετά μεγαλύτερη από το Cd και οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ύπαρξης και ελεύθερου Se, το οποίο επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα XRD.

Επίσης βλέπουμε ότι έχουμε μικρή περιεκτικότητα Ti, και επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το επίστρωμά μας έχει ένα ικανοποιητικό πάχος.

Πίνακας 7.35

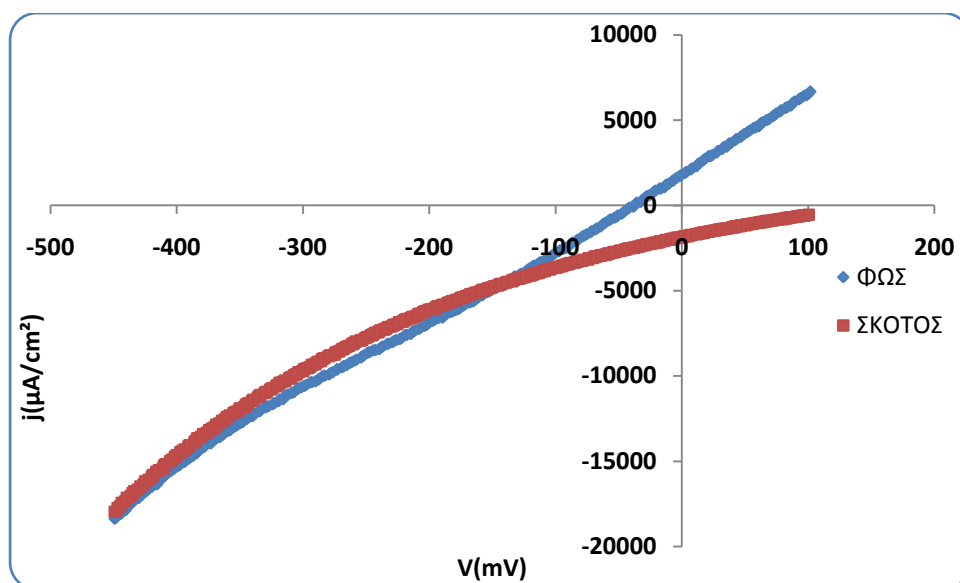
Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%
Cd	34,10	26,63
Se	65,78	73,14
Ti	0,13	0,23

Διάγραμμα XRD



Σχήμα 7.64: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, d.c.% = 50% και $v = 1Hz$.

Στο διάγραμμα παρατηρούμε ότι έχουμε κυβική δομή, με τάση μετάβασης σε εξαγωνική δομή. Η ένταση της (111)/(00.2) κορυφής είναι περίπου 290, και από τη μορφή των κορυφών συμπεραίνουμε ότι δεν έχουμε καλή κρυστάλλωση. Ακόμα υπάρχει και ελεύθερο Se. Η μικρή ένταση των κορυφών του υποστρώματος (Ti) υποδηλώνει ικανοποιητικό πάχος δείγματος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό

Σχήμα 7.65: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 50\%$ και $\nu = 1Hz$.

Πίνακας 7.36

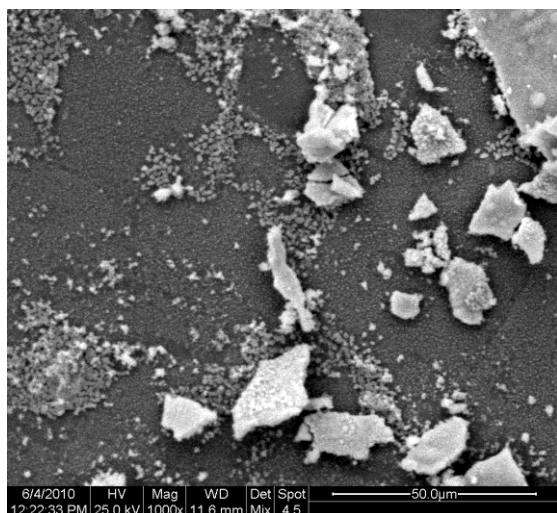
I_{sc}	1919,6μA
V_{oc}	-35,904mV
FF	0,0369
η	0,0225%

➤ **16ο δείγμα**

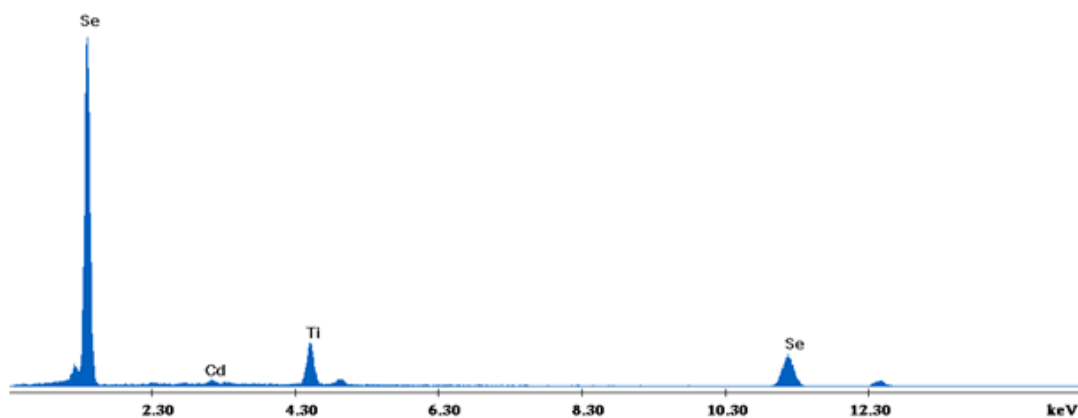
Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 50\%$ και $\nu = 0,1Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **120 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX

Από τη μικρογραφία 7.42 φαίνεται ότι η μορφολογία αυτού του δείγματος χαρακτηρίζεται από την παρουσία Ti και Se.



Μικρογραφία 7.42:
Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος (μεγέθυνση: × 1000)



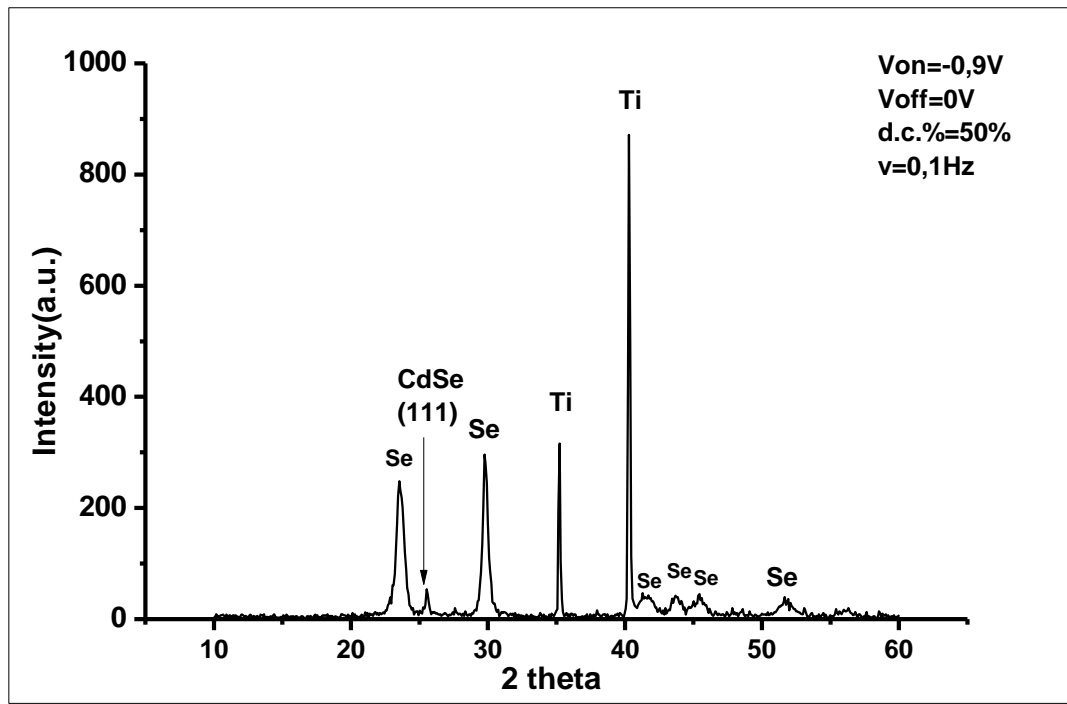
Σχήμα 7.66: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.

Από την ανάλυση EDAX προκύπτει ότι έχουμε μεγάλη περιεκτικότητα σε Se και Ti.

Πίνακας 7.37

Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%
Cd	3,51	2,27
Se	81,21	74,60
Ti	15,28	23,13

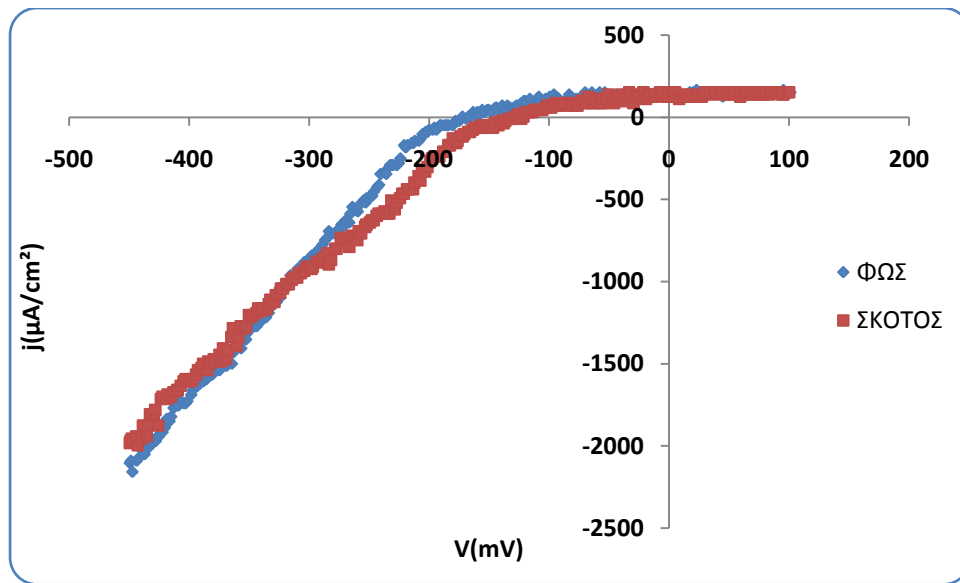
Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι δεν έχει αποτεθεί ο ημιαγωγός, CdSe, όπως επιβεβαιώνει και το διάγραμμα XRD.

Διάγραμμα XRD

Σχήμα 7.67: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, $d.c. = 50\%$ και $\nu = 0,1Hz$.

Στο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές ελεύθερου Se και Ti, οι οποίες είναι και ιδιαίτερα έντονες. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι δεν εννοείται ο σχηματισμός CdSe, όπως ήδη μας έχει δείξει και η ανάλυση EDAX.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.68: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{\text{on}} = -0,9\text{V}$, $V_{\text{off}} = 0\text{V}$, d.c.% = 50% και $\nu = 0,1\text{Hz}$.

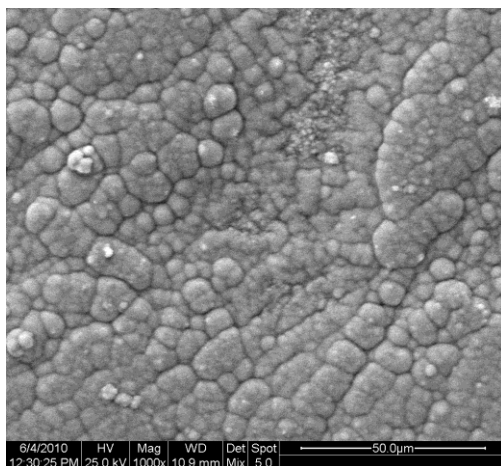
Πίνακας 7.38

I_{sc}	157,6 μA
V_{oc}	-161,53mV
FF	0,0495
η	0,0111%

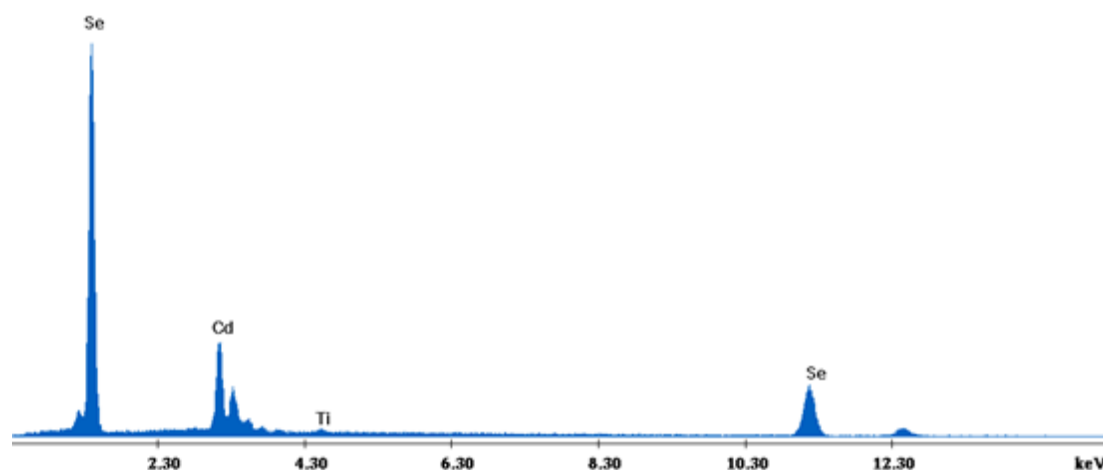
➤ **17ο δείγμα**

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c. \% = 50\%$ και $\nu = 0,1Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **120 min**.

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 7.43:
Συμπλέγματα κόκκων
(μεγέθυνση: $\times 1000$)

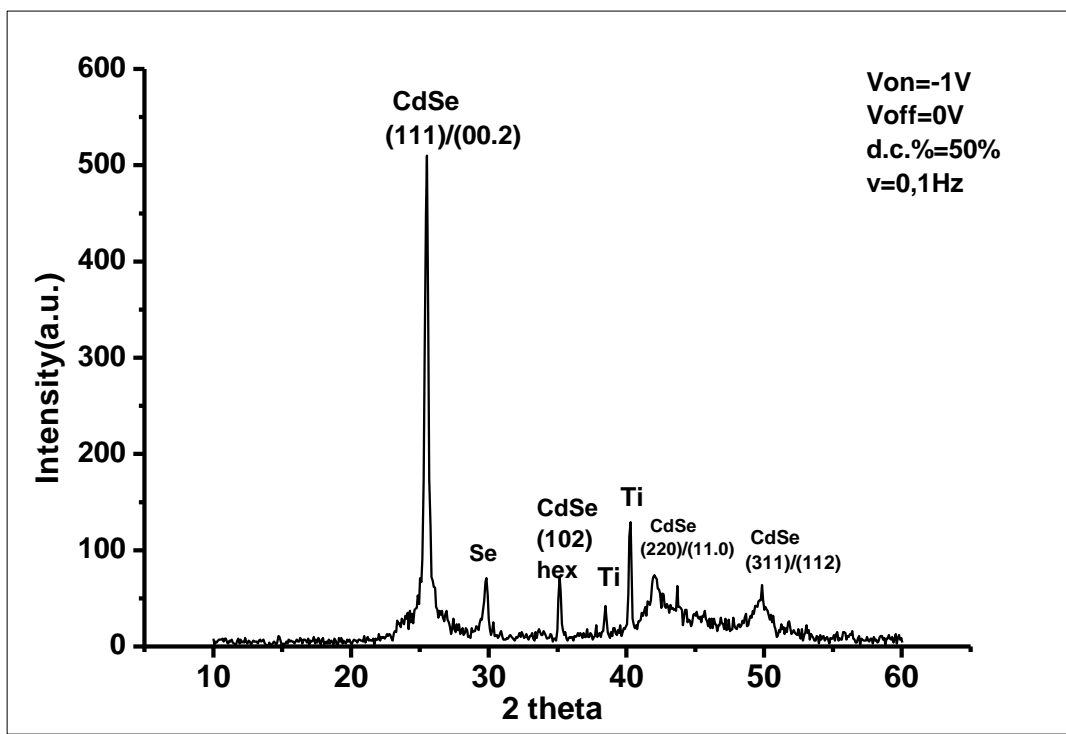


Σχήμα 7.69: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.

Η περιεκτικότητα σε Se είναι αρκετά μεγαλύτερη από το Cd και οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ύπαρξης και ελεύθερου Se, το οποίο επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα XRD. Από τη στοιχειακή ανάλυση βλέπουμε ότι η περιεκτικότητα του Ti είναι μικρή, και επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το επίστρωμά μας έχει ένα ικανοποιητικό πάχος.

Πίνακας 7.39

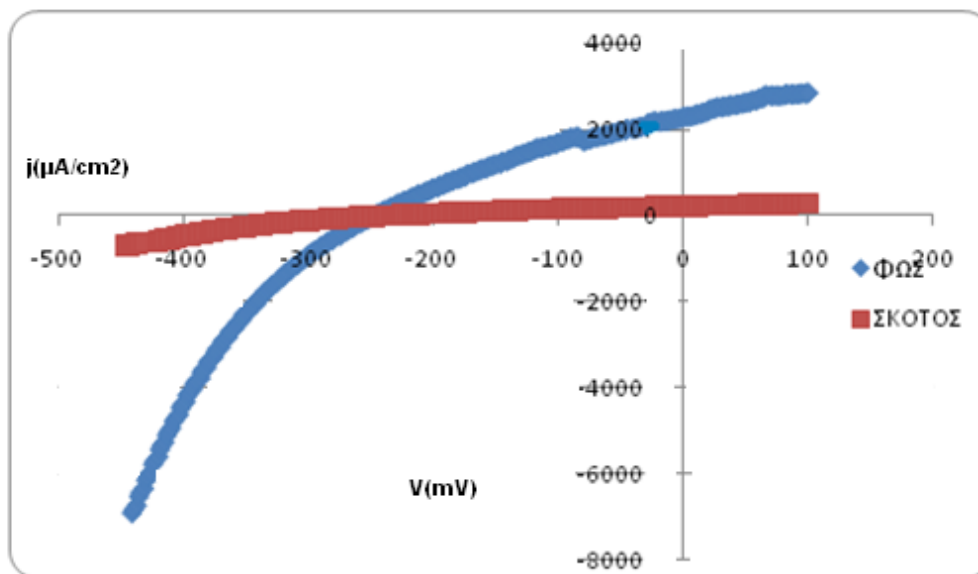
Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%
Cd	35,29	27,58
Se	64,07	71,26
Ti	0,63	1,16

Διάγραμμα XRD

Σχήμα 7.70: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c. = 50\%$ και $\nu = 0,1Hz$.

Στο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές του αποθέματός μας με τον προσανατολισμό τους, καθώς και οι κορυφές του υποστρώματος. Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο κυβικό και στο εξαγωνικό σύστημα. Η ένταση της (111)/(00.2) κορυφής είναι περίπου 500. Οι κορυφές του Se υποδεικνύουν την ύπαρξη ελεύθερου Se. Η μικρή ένταση των κορυφών του υποστρώματος (Ti) υποδηλώνει ικανοποιητικό πάχος δείγματος.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.71: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 50\%$ και $\nu = 0,1Hz$.

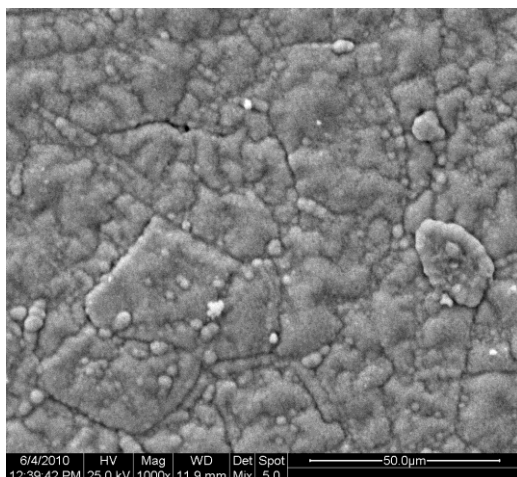
Πίνακας 7.40

I_{sc}	2549,46μA
V_{oc}	-242,719mV
FF	0,345
η	0,189%

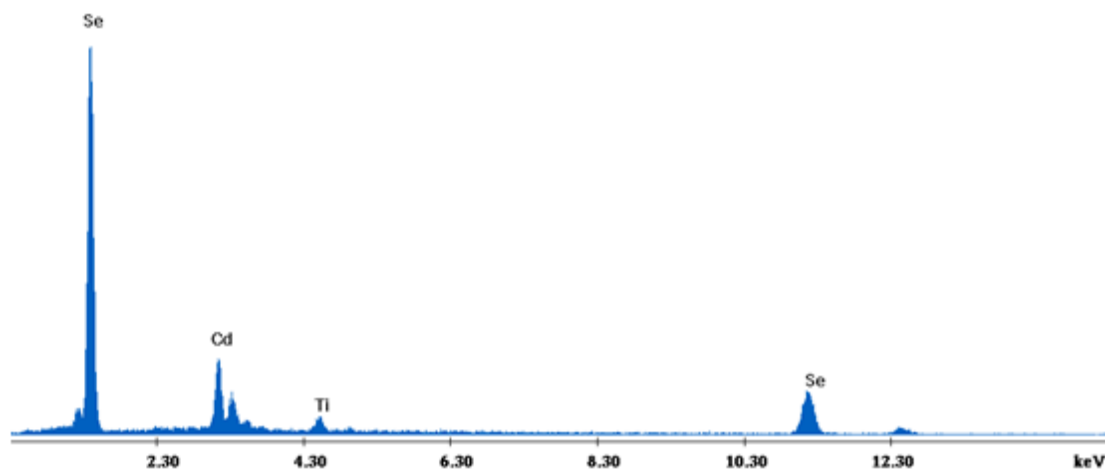
➤ 18ο δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c.\% = 50\%$ και $\nu = 0,1Hz$. Ο χρόνος που διάρκεσε η απόθεση είναι **120 min.**

Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 7.44:
Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος (μεγέθυνση: × 1000)

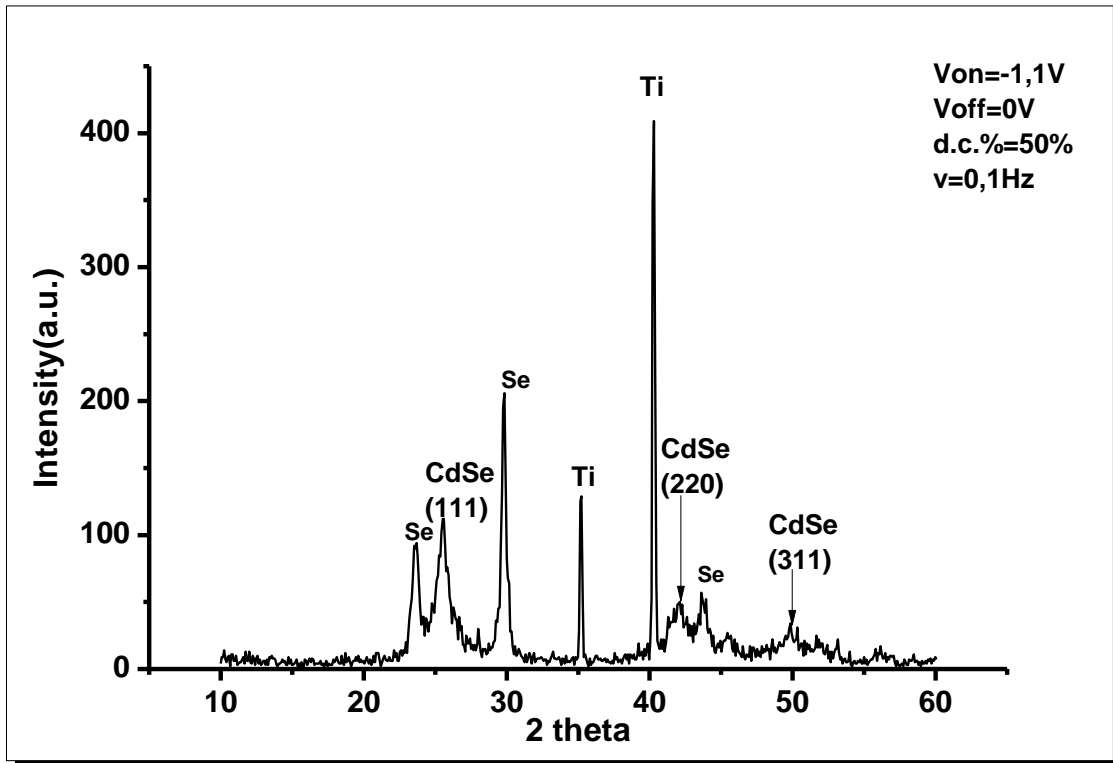


Σχήμα 7.72: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος.

Η περιεκτικότητα σε Se είναι αρκετά μεγαλύτερη από το Cd και οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ύπαρξης και ελεύθερου Se, το οποίο επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα XRD.

Πίνακας 7.41

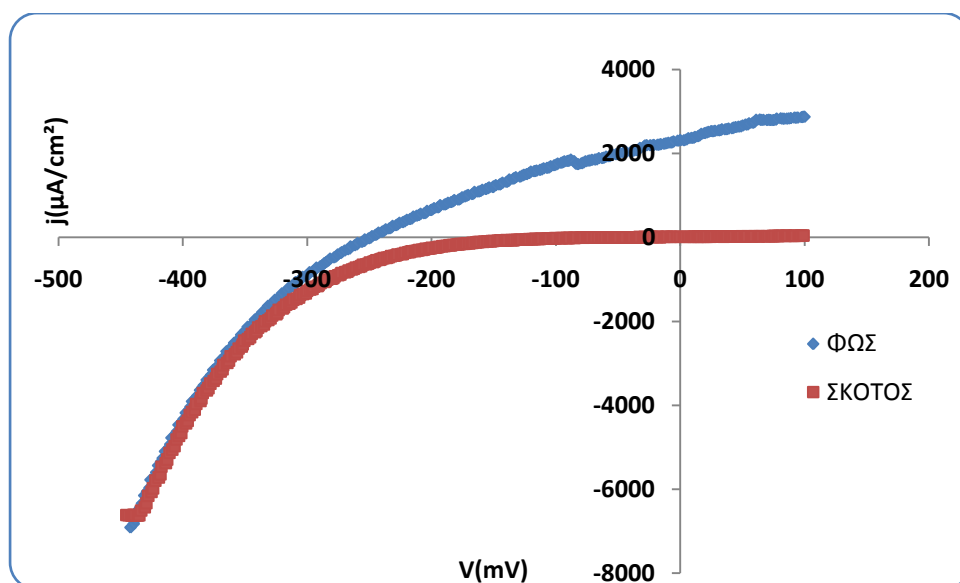
Στοιχείο	Συνολική επιφάνεια Wt%	Συνολική επιφάνεια At%
Cd	31,89	24,16
Se	64,68	69,74
Ti	3,43	6,10

Διάγραμμα XRD

Σχήμα 7.73: Διάγραμμα XRD για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, $d.c. = 50\%$ και $v = 0,1Hz$.

Στο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές του αποθέματός μας με τον προσανατολισμό τους, καθώς και οι κορυφές του υποστρώματος (Ti) και του ελεύθερου Se. Παρατηρούμε ότι το CdSe έχει κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα. Η ένταση της (111) κορυφής είναι ίση με 110. Η μεγάλη ένταση των κορυφών του υποστρώματος (Ti) υποδηλώνει ότι το στρώμα του αποθέματος είναι αρκετά λεπτό.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Σχήμα 7.74: Καμπύλη πόλωσης για δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα και συνθήκες: $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = 0V$, d.c.% = 50% και $\nu = 0,1Hz$.

Πίνακας 7.42

I_{sc}	2307,922μA
V_{oc}	-249,305mV
FF	0,369
η	0,188%

Μελετήθηκαν και οι ακόλουθες συνθήκες:

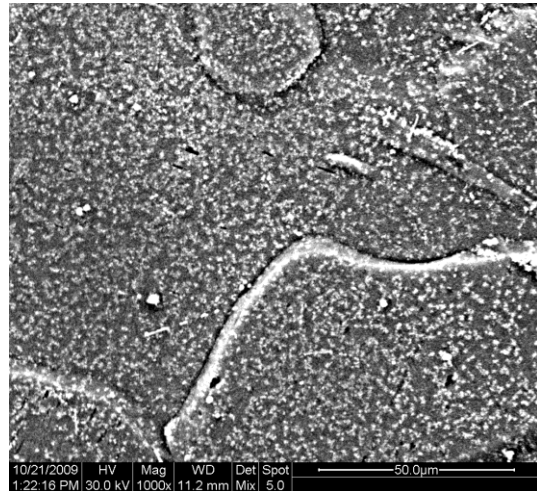
- ❖ $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = +0,5V$ d.c.=70%, $\nu = 10Hz$, $t = 120min$
- ❖ $V_{on} = -1V$, $V_{off} = +0,5V$ d.c.=70%, $\nu = 10Hz$, $t = 120min$
- ❖ $V_{on} = -1,1V$, $V_{off} = +0,5V$ d.c.=70%, $\nu = 10Hz$, $t = 120min$

Οι συνθήκες αυτές ($V_{off} = +0,5V$) δεν ήταν καθόλου ευνοϊκές για τον σχηματισμό του ημιαγωγού όπως έδειξαν οι αντίστοιχες αναλύσεις EDAX, καθώς έχουμε μόνο Se και Ti.

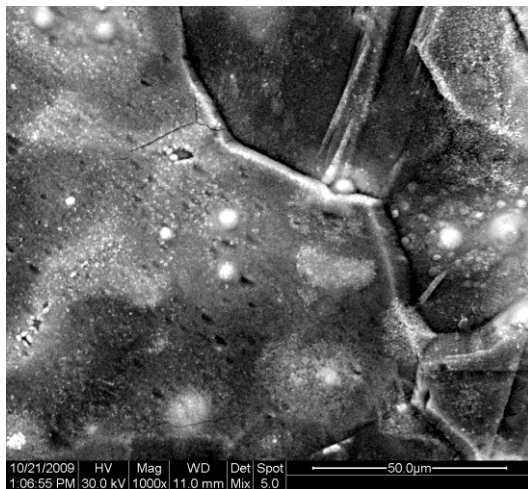
Μικρογραφίες από το SEM-Ανάλυση EDAX



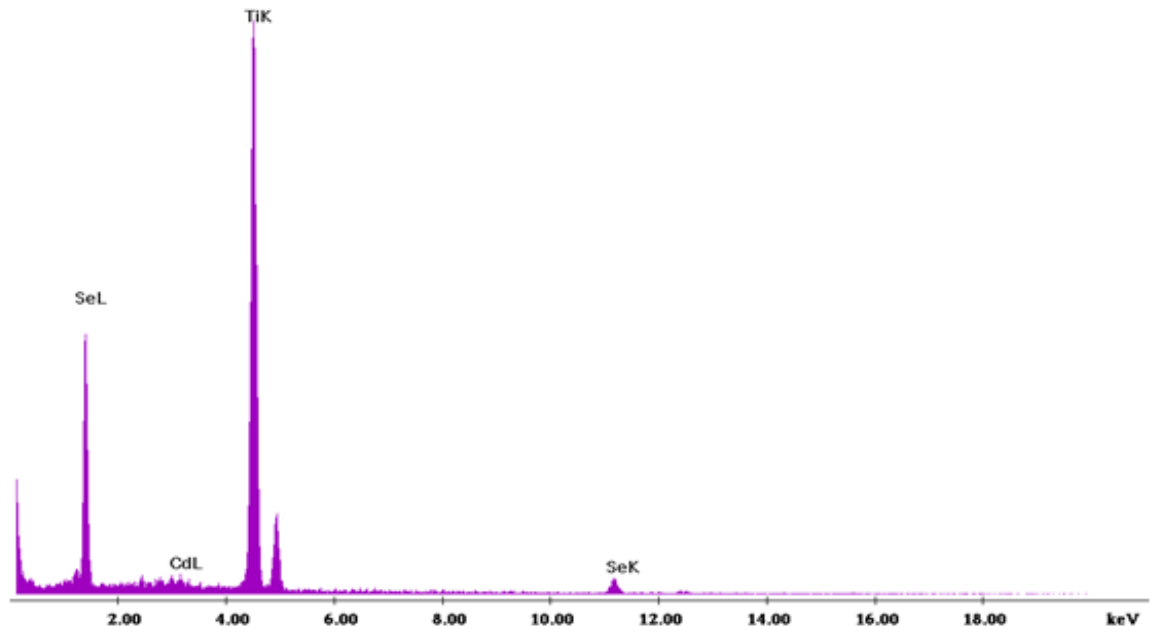
Μικρογραφία 7.45:
Γενική κάτοψη της επιφάνειας
του δείγματος με $V_{on}=-0,9V$
(μεγέθυνση: $\times 1000$)



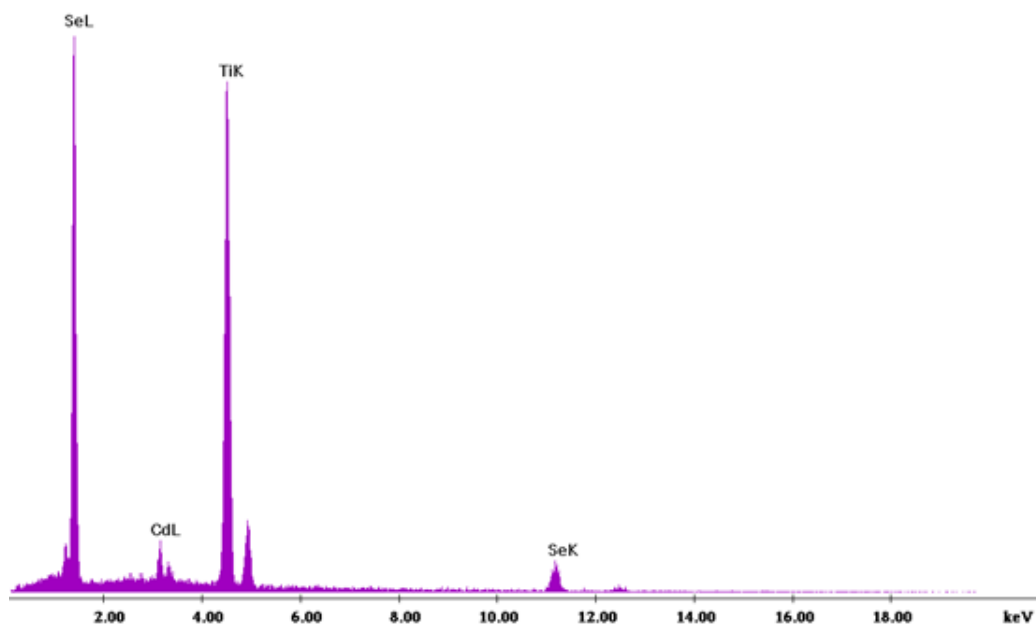
Μικρογραφία 7.46:
Γενική κάτοψη της επιφάνειας του
δείγματος με $V_{on}=-1V$ (μεγέθυνση:
 $\times 1000$)



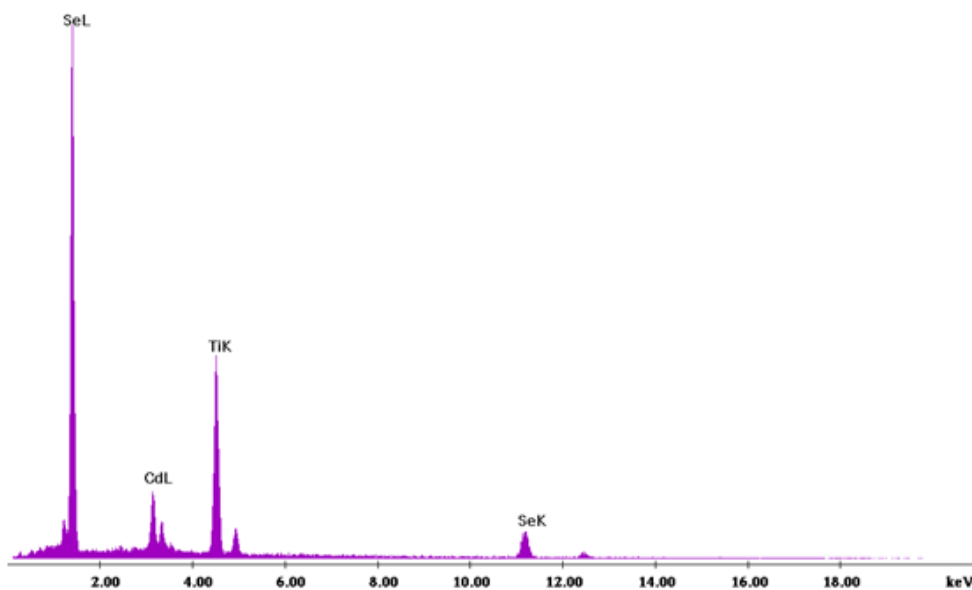
Μικρογραφία 7.47:
Γενική κάτοψη της επιφάνειας του
δείγματος με $V_{on}=-1,1V$
(μεγέθυνση: $\times 1000$)



Σχήμα 7.75: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος ($V_{on}=-0,9V$).



Σχήμα 7.76: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος ($V_{on}=-1V$)



Σχήμα 7.77: Ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος ($V_{on}=-1,1V$).

Πίνακας 7.43

Στοιχείο	$V_{on}=-0,9V$ At%	$V_{on}=-1V$ At%	$V_{on}=-1,1V$ At%
Cd	0,91	4,67	10,09
Se	16,39	43,01	46,33
Ti	82,71	52,32	43,57

Επειδή όπως φαίνεται από τις αναλύσεις δεν έχουμε απόθεση του CdSe δεν έγινε περαιτέρω χαρακτηρισμός των δοκιμίων.

Στον Πίνακα 7.44 φαίνονται συγκεντρωτικά οι συνθήκες που παρασκευάστηκαν τα δείγματα, ο χρόνος απόθεσης, καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις καμπύλες πόλωσης υπό φωτισμό. Επίσης, στην τελευταία στήλη αναγράφεται η δομή των αποθεμάτων, όπως προκύπτει από τα διαγράμματα XRD.

Πίνακας 7.44

Δείγμα	d.c.	V/ V _{on} (mV)	V _{off}	v(Hz)	Χρόνος t(min)	I _{sc} (μ A)	V _{oc} (mV)	FF	n(%)	Δομή
1	DC	-900	-	-	45	1221,86	-309,819	0,259	0,0867	cubic
2	DC	-1000	-	-	30	1875,06	-332,652	0,323	0,178	cubic/hex
3	DC	-1100	-	-	30	2116,176	-283,324	0,284	0,151	cubic/hex
1	PC	70%	-900	0	10	2743,96	-312,582	0,394	0,298	cubic
2	PC	70%	-1000	0	10	972,76	-268,609	0,279	0,0645	cubic/hex
3	PC	70%	-1100	0	10	4653,26	-378,915	0,33	0,514	cubic/hex
4	PC	70%	-900	0	1	4531,972	-347,821	0,306	0,426	cubic
5	PC	70%	-1000	0	1	4592,449	-360,227	0,309	0,452	cubic
6	PC	70%	-1100	0	1	5125,66	-347,821	0,195	0,307	cubic/hex
7	PC	70%	-900	0	0,1	4663,96	-353,025	0,434	0,632	cubic
8	PC	70%	-1000	0	0,1	870,96	-261,872	0,287	0,0579	cubic
9	PC	70%	-1100	0	0,1	3228,46	-277,192	0,293	0,232	cubic/hex
10	PC	50%	-900	0	10	1176,26	-358,078	0,305	0,114	cubic
11	PC	50%	-1000	0	10	1168,76	-358,078	0,308	0,114	cubic
12	PC	50%	-1100	0	10	4922,16	-351,956	0,296	0,453	cubic/hex
13	PC	50%	-900	0	1	103,86	-203,658	0,0287	0,0054	-
14	PC	50%	-1000	0	1	2813,76	-247,621	0,347	0,214	cubic
15	PC	50%	-1100	0	1	1919,6	-35,904	0,0369	0,0255	cubic/hex
16	PC	50%	-900	0	0,1	157,6	-161,53	0,0495	0,0111	cubic
17	PC	50%	-1000	0	0,1	2549,46	-242,719	0,345	0,189	cubic/hex
18	PC	50%	-1100	0	0,1	2307,922	-249,305	0,369	0,188	cubic
19	PC	70%	-900	500	10	-	-	-	-	-
20	PC	70%	-1000	500	10	-	-	-	-	-
21	PC	70%	-1100	500	10	-	-	-	-	-

7.4 Γενικά Συμπεράσματα

Τα φωτορρεύματα είναι ανοδικά, χαρακτηριστικά ημιαγωγών n-τύπου.

Από τα αποθέματα, που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος, όπως έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες, μεγαλύτερη φωτοηλεκτροχημική απόδοση παρουσίασε το 2^ο απόθεμα ($V=-1V$), ενώ μικρότερη το 1^ο ($V=-0,9V$). Στα $-0,9V$ το απόθεμα παρουσιάζει κυβική δομή και καλή κρυστάλλωση, ενώ στα -1 και $-1,1V$ μικτή κυβική και εξαγωνική δομή.

Στα περισσότερα αποθέματα, τα οποία παρασκευάστηκαν με εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, για τις συγκεκριμένες τιμές παραμέτρων, η φωτοηλεκτροχημική απόδοση είναι μεγαλύτερη από εκείνη των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με συνεχές ρεύμα. Η σύσταση, η κρυσταλλικότητα και η μορφολογία της επιφάνειας των δειγμάτων εξαρτώνται σημαντικά από τις ηλεκτρικές παραμέτρους (v , d.c.) της παλμικής απόθεσης.

Συγκεκριμένα, για d.c.%=70%, $V_{on} = -0,9V$ και $V_{off} = 0V$, διαπιστώθηκε ότι τα αποθέματα παρουσιάζουν κυβική δομή. Από τη μορφή των κορυφών στα διαγράμματα XRD, προκύπτει ότι έχουμε καλή κρυστάλλωση. Η μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζεται για συχνότητα $v=0,1Hz$, ενώ η μικρότερη για $v=10Hz$. Σε $V_{on} = -1V$ και $V_{off} = 0V$, τα αποθέματα παρουσιάζουν κυβική δομή για $v=0,1Hz$ και $v=1Hz$, ενώ για $v=10Hz$ έχουμε κυβική δομή με τάση μετάβασης σε εξαγωνική. Η μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζεται για συχνότητα $v=1Hz$. Να σημειωθεί ότι οι αποδόσεις για $V_{on} = -1V$ είναι μικρότερες από τις αποδόσεις για $V_{on} = -0,9V$. Για $V_{on} = -1,1V$ και $V_{off} = 0V$, τα αποθέματα παρουσιάζουν κυβική δομή για $v=0,1Hz$ και $v=1Hz$, ενώ για $v=10Hz$ έχουμε κυβική δομή με τάση μετάβασης σε εξαγωνική. Η μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζεται για συχνότητα $v=10Hz$. Δεν κατέστη δυνατή η παρασκευή αποθεμάτων για $V_{off}=+0,5$.

Για d.c.%=50%, $V_{on} = -0,9V$, $V_{off} = 0V$, και συχνότητες $v=1$ και $0,1 Hz$ τα διαγράμματα XRD δείχνουν ότι δεν έχουμε σχηματισμό CdSe, παρά μόνο απόθεση Se. Για $v=10Hz$, η απόδοση είναι μικρότερη, συγκριτικά με τις αποδόσεις των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν σε d.c.%=70%. Για $V_{on} = -1V$ και $V_{off} = 0V$, τα αποθέματα παρουσιάζουν κυβική δομή για $v=1Hz$ και $v=10Hz$, ενώ για $v=0,1Hz$ έχουμε μικτή κυβική δομή και εξαγωνική δομή. Η τιμή της απόδοσης είναι περίπου ίδια και στις τρεις συχνότητες. Για $V_{on} = -1,1V$ και $V_{off} = 0V$, τα αποθέματα παρουσιάζουν κυβική δομή για $v=0,1Hz$, ενώ για $v=1Hz$ και $v=10Hz$ έχουμε κυβική δομή με τάση μετάβασης σε εξαγωνική. Η μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζεται για συχνότητα $v=10Hz$.

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε ότι μεγαλύτερες αποδόσεις λαμβάνονται για d.c.%=70% από ότι για d.c.%=50%. Για d.c.%=70% παρατηρούμε ότι **βέλτιστες αποδόσεις** παρατηρούνται στις συνθήκες: **$v=10Hz$ και $V_{on}=-1,1V$, $v=1 Hz$ και $V_{on}=-1V$, $v=0,1 Hz$ και $V_{on}=-0,9$** , από τις οποίες η **μεγαλύτερη** είναι η **τελευταία** (κυβική δομή). Για d.c.%=50% παρατηρούμε ότι την καλύτερη απόδοση την έχουμε για συχνότητα παλμού **$v=10Hz$ και $V_{on}=-1,1V$** (μικτή κυβική και εξαγωνική δομή).

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

Τα αποθέματα εμφανίζουν μικτή κυβική και εξαγωνική δομή για $V=-1 V$ και $-1,1 V$. Όταν $V=-0,9V$ τα αποθέματα παρουσιάζουν κυβική δομή και καλή κρυστάλλωση. Η στοιχειομετρία Cd:Se, όπως προκύπτει από τις μετρήσεις EDAX, είναι περίπου 1:1 στα αποθέματα που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Από τα αποθέματα, εξάλλου, που ελήφθησαν υπό συνθήκες παλμικού ρεύματος, τα πιο πολλά περιέχουν σε μικρότερη ή μεγαλύτερη έκταση και ελεύθερο Se.

Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης δε μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα ότι οι μεγαλύτερες αποδόσεις επιτυγχάνονται εκεί όπου έχουμε μικτή εξαγωνική και κυβική δομή. Η συνύπαρξη στα

αποθέματα ελευθέρου Se συσχετίζεται αρνητικά με τη φωτοβολταϊκή απόδοση. Για d.c.=50% βλέπουμε ότι ευνοείται η συναπόθεση στοιχειακού Se.

Προοπτική

Η μελέτη μπορεί να επεκταθεί και σε άλλες τιμές των παραμέτρων του P.C., σε σχέση πάντα με την τάση απόθεσης, όπως υψηλότερες τιμές συχνότητας παλμού στο $V_{on} = -1,1V$ ή μικρότερες τιμές στο $V_{on} = -0,9V$. Επίσης, ενδεχομένως θα είχε ενδιαφέρον να ελεγχθούν και υψηλότερες των 70% τιμές d.c., όπως και χαμηλότερες των 50%.

Σημαντικό ερευνητικό πεδίο φαίνεται να είναι η αξιοποίηση των λαμβανομένων υμενίων ως υποστρωμάτων για την απόθεση κατάλληλων οργανικών ενώσεων, με σκοπό την ανάπτυξη υβριδικών ημιαγωγών. Σχετική έρευνα είναι ήδη σε εξέλιξη στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] William D. Callister, 'Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών', Εκδόσεις Τζιόλα, 2004
- [2] C. Kittel, "Εισαγωγή Στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης", Εκδόσεις Γ. Πνευματικού, Αθήνα (1979)
- [3] Κ.Καγκαράκης, ' Ημιαγωγοί ', Αθήνα, 1985
- [4] Γ.Π. Τριμπέρης, 'Σημειώσεις Φυσικής Στερεάς Κατάστασης', Αθήνα 2000
- [5] Παναγιώτης Βαρώτσος, 'Φυσική Στερεάς Κατάστασης', Εκδόσεις Σαββάλας Αθήνα 1995, 276-283
- [6] <http://www.compasolar.gr/photovoltaic.htm>
- [7] Κ.Καγκαράκη, 'Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία', Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 1987
- [8] <http://ape.chania.teicrete.gr/ape/photovoltaika/photofemnf.htm>
- [9] Μιρτάτ Σ. Μπουρουσιάν, ' Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Ημιαγωγών Καδμίου, Σεληνίου Τελλουρίου', Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 1998
- [10] Χατζάκης Νικόλαος, ' Ηλεκτρολυτική Απόθεση και Χαρακτηρισμός $ZnSe$ $ZnxCd_{1-x}Se$ ', Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Δ. Π. Μ. Σ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα 2003
- [11] Μπότση Σοφία, ' Ηλεκτρο κρυστάλλωση $ZnTe$, $ZnSe$, $Cd_xZn_{1-x}Se$ ', Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Δ.Π.Μ.Σ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα 2003
- [12] Περγέσης Γεώργιος, ' Ηλεκτρολυτική Παρασκευή $CdSe$ από Λουτρά Αιθυλενογλυκόλης και Υδατικά Λουτρά ', Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Δ.Π.Μ.Σ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα 2001
- [13] Π. Γύφτου, 'Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Νικελίου', Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2002
- [14] Μ. Ψαρρού, 'Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Νικελίου Με Νάνο-Σωματίδια Ανθρακοπυριτίου', Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2000
- [15] N. Spyrellis, These de 3eme cycle, Paris (1974)
- [16] A. Cohen, German Patent 75482, 1983 [17] V. V. Romanov, Zh. Prikl Khim., 36 (5) (1963) p.1050
- [18] A.R.Despic & K.I.Popov, 1. Appl. Electrochem.,1 (1971) p.275
- [19] E.Warburg, Ann. Physic, 67 (1899) p.493
- [20] E.Warburg, Ann. Physic, 6 (1901) p.125
- [21] P.Baeyens, Trans. Inst Metal Finishing, 31 (1954) p.429
- [22] J.W.Dini, Metal Finishing, 61 (7) (1963) p.52
- [23] A.J.Aviia & M.J.Brown, Plating, 57 (1970) p.1105
- [24] C.C.Wan, H.Y.Cheh & H.B.Linford, Plating (East Orange,N 1), 61 (6)(1974)p.559-564
- [25] J.Lendvay & Ch.J.Raub, Metal lobe rf Id che, 29 (4) (1975)p.165
- [26] M.Viswanathan & Ch.J.Raub, Galvanotechnik, 66(4)(1975)p.277
- [27] W.Sullivan, Plating (East Orange, N1), 62 (1975) p. 139
- [28] K.I.Popov, D.N.Keca & B.LVuksanovic, 1. Appi. Electrochem., 7 (1977) p.185
- [29] K.I.Popov, M.D.Maksimovic; M.G.Pavlovic & G.R.Ostojic, J.Appl. Electrochem., 7 (1977) p.331
- [30] N. Ibl, J.C. Puippe, H. Angerer, Surf Techn,6(1978), 287
- [31] J.C. Puippe.N. Ibl, Plat. Surf Fin, 66(6) (1980), 68
- [32] N. Ibl, J. Appl. Electrochem, 10 (1980), 81
- [33] J.C. Puippe.N. Ibl, J. Appl. Electrochem, 10 (1980), 775

- [34] R. Olson, *PZal Surf Fin*, 68 (1981), 38
- [35] W. Sullivan, *Plat. Surf Fin*, 62 (1975), 139
- [36] D.T. Chin, R. Sethi, J. Mc Breen, *J. Electrochem. Soc.*, 129(1982), 2677
- [37] E. Raub, O. Loebich, *Metallobejlrliche*, 16 (1962), 1
- [38] W.F. Fiuelnann, F.H. Reid, P.A. Maiisli, S.G Steinemann, *PlalSurfFin*,67(1980),62
- [39] M.H. Gelshinki, L. Gal-Or, J. Yahaiom, *J Electrochem. Soc.*, 129 (1982), 2433
- [40] D.S. Lashmore, J.F. Weinroth, *Plat Surf Fin*, 69 (1982), 72
- [41] C.Suryanarayana and M. Grant Norton, "X-Ray Diffraction-A Practical Approach" , Plenum Press, New York and London', 1998, 50 - 52,63 – 71
- [42] 'Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών' , Δ.Π.Μ.Σ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα 2002, Άσκηση 11
- [43] Εργαστήριο Ενόργανης Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2005, Άσκηση 7
- [44] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman *ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ'*, Εκδόσεις 'ΚΩΣΤΑΡΑΚΗΣ', Αθήνα 2002
- [45] Iowa State University, 'Scanning Electron Microscopy', Materials Science and Engineering Department
- [46] Καρούσος Διονύσης, 'Όπτικός Χαρακτηρισμός Ενώσεων Ημιαγωγών των Ομάδων 12 -16', Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Δ.Π.Μ.Σ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα 2004, 78-83
- [47] K-M. Yir., R.E White, *AiChe Journal*, 36(2) (1990),187
- [48] J.O.M.Bockris & A.K.N. Reddy, 'Modern Electrochemistry', Plenum Press, 3rd edition, New York 1977, 783
- [49] Κ.Θ. Δέρβος & Π. Βασιλείου, 'Εισαγωγή στα Υλικά', Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα 2001,83-90
- [50] H. D. Young, 'Πανεπιστημιακή Φυσική - Τόμος Β', Εκδόσεις Παπαζήση, 8^η Έκδοση
- [51] Malvino, ' Ηλεκτρονική', Εκδόσεις Τζιόλα, 6^η έκδοση, 45-48
- [52] Patsauskas, Yanitskii, Saundargaite, *Proc. 10th Lithuanian Conference on Electrochemistry*, Vilnius (1968) 143 (English translation, U.S. Dept. of Commerce)
- [53] Hodes, Manassen, Cahen, *Nature*, 261, (1976) 403-404
- [54]Funt, Leban, Sherwood, *Electrochemically Codeposited Large area Photoelectrodes for Converting Sunlight to Electrical Energy"*, (part 16) *in Chemistry for Energy*, ed. BY M. Tomlinson, ACS Symposium, Series 90 (1979) 242-249
- [55] Gruszeki, T.; Holmström, B.: "Sol. Energy. Mater.", 31 (1993)227-234
- [56] Skyllas-Kazakos, M., *J. Electroanal. Chem.*, 148 (1983)233-239
- [57] Skyllas-Kazakos, Miiler, *Electrochem. Soc.*, vol 127, No. 11 (1980)2378-2381
- [58] Skyllas-Kazakos, M.; Miller, B., *J. Electrochem. Soc.*, vol 127, Mo.. 11 (1980)869-873
- [59] Houston, G.J.; McCann, J.F.; Haneman, D., *J. Electroanal. Chem.*, 134(1982)37-47
- [60] Chandra, S.; Pandey, R.K., *J. Phys. Stat. State Sol.*, (a) 59 (1980)787-794
- [61] Rauh, R.D.: "Cadmium Chalcogenides (CdSe, CdS, CdTe)" from studies in physical and theoretical chemistry 55,"*Semiconductro Electrodes*" edited by H.O. Finklea, Elsevier (1988) ch. 6,277-327
- [62] Hodes, G.; Albu· Yaron, A.; Cecker, F.; Motisuke, P., *Physical Review B*, vol 36, No. 8 (1987-1) 4215-4221
- [63] Savadago, O.; Mandal, K.C., *Mater. Chem. & Physics*, 31 (1992)301-30955.
- [64] Mandal, K.C; Savadago, O.; *J Mater. & Sci. Lett.*, 10 (1991) 1446-1448 56.
- [65] Tomkiewicz, M.; Ling, I.; Parsons, W. S., *J Electrochem. Soc.*, 129(1982)2016-2022
- [66] Boudreau, R.A.; Rauh, R.D., *J So!. Energ. Mater.*, 7(1982)385-391
- [67] Guttierrez, C.M.T.; Ortega, J., *J. Electrochem. Soc.*, 136(1989)2316
- [68] Guttierrez, C.M.T.; Salvador, P., *J. Sol. Energy Mater.*, vol 138, No 1 (1991)99
- [69] Pandey, R.K.; Gore, R.B.; Roosz, A.J.N., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 20 (1987) 1059-1062

- [70] Pandey, R.K.; Kumar, S.R.; Roop, IN.; Chandra, S., Thin Solid Films, 200(1991) 1
- [71] Ktessin, A.M.; Doan, v.v.; Klein, J.D.; Sailor, M.J., Chem. Mater., vol 3, No. 6 (1991) 1015-1020
- [72] Lade, S.J.; Uplane, M.D., Lokhande, CD., Mater. Chem. & Physics, 68(2001)36-41
- [73] Albu-Yaron, A., Levy-Clement, C; Katty, A.; Bastide, S., Tenne, R., Thin Solid Films, 361-362 (2000) 223-228
- [74] Killedar, V.V.; Katore, S.N.; Bhosale, C.H., Mater. Chem. & Physics, 64 (2000) 166-169
- [75] Ieperuma, o.A.; Vithana, C; Premaratne, K.; Akuranthilaka S.N.; McGrekor, S.M.; Dharmadasa, I.M., J Mat. Science Mat. Electron., vol 9, Iss. 5, (1998) 367-372
- [76] Lade, S.J.; Lokhande CD., Mat Chern. Phys., vo! 49 (1997) 160-163
- [77] Lade, S.J.; Uplane, M.D.; Lokhande CD., Mat. Chem. Phys., 63(2000)99-103
- [78] Gamboa, S.A.; Sebastian, P.J.; Rivera, MA, Sol. Ener. Mat. Sol. Cells, vol 52 (1998) 293-299
- [79] Nair, Jayakrishnan, Chaure, Lobo, Kulkarni, Pandey, R.K., Thin Solid Films, vo!347 (1999) 39-45
- [80] M Bouroushian, Z.Loizos, N.Spyrellis, G.Maurin, Thin Solid Films, 229(1993) 101-106
- [81] M Bouroushian, C. Kollia, Z.Loizos, N.Spyrellis, G.Maurin, Appi. Surf Scio, 115(1997) 103-110
- [82] M Bouroushian, T.Kosanovic, Z.Loizos, N.Spyrellis, Electrochem. Cornm., 2 (2000) 281-285
- [83] M Bouroushian, Charoud-Got, Z.Loizos, N.Spyrellis, J Mater. Science Lett., 19/24 (2000) 2201-2203
- [84] M Bouroushian, Charoud-Got, Z.Loizos, N.Spyreilis, Thin Solid Films, 381 (2001)39-47
- [85] M Bouroushian, C. Kollia, Z.Loizos, N.Spyrellis, G.Maurin,Appl Surf Science, 102(1996) 112-119
- [86] Π. Τζεβελέκος, Ηλεκτρολυτική Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Σεληνιούχου Καδμίου CdSe Με Εφαρμογή Παλμικού Ρεύματος' ,Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Δ.Π.Μ.Σ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα 2001
- [87] Αικ. Κουτσιουμάρη, Παρασκευή λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου με ηλεκτραπόθεση από παλμικά ρεύματα και μελέτη ημιαγωγικών ιδιοτήτων τους' , Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Δ.Π.Μ.Σ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα 2006
- [88] Π.Τζεβελέκος , Α. Κουτσιουμάρη, Κ. Κόλλια, Ζ. Λοϊζος , 'Ηλεκτρολυτική Παρασκευή εξαγωγικών ημιαγωγών CdSe με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων', Πρακτικά 6^ο Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής , Τόμος Α', (Μάιος 2007), σελ233
- [89] Bard, A.J., 'Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements', Marcel dekker Inc., N.Y. &Basel, Vol. IV (1974)