



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Ηλεκτρολυτικές ιδιότητες Λεπτών Υμενίων CdSe

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ Δ. ΜΠΟΥΛΜΠΑΣΑΚΟΣ

Επιβλέπων : Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Ηλεκτρολυτικές ιδιότητες Λεπτών Υμενίων CdSe

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ Δ. ΜΠΟΥΛΜΠΑΣΑΚΟΣ

Επιβλέπων : Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή .

Αθήνα, Οκτώβριος 2012

.....
Κ. Δέρβος

Καθηγητής ΕΜΠ

.....
Π. Βασιλείου

Καθηγήτρια ΕΜΠ

.....
Γ. Ματσόπουλος

Καθηγητής ΕΜΠ

.....

ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ Δ. ΜΠΟΥΛΜΠΑΣΑΚΟΣ

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ Δ. ΜΠΟΥΛΜΠΑΣΑΚΟΣ, 2012.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών του τομέα Συστημάτων Μετάδοσης Πληροφορίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και στο εργαστήριο Φυσικοχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Σκοπός της εργασίας είναι η ηλεκτρολυτική εναπόθεση λεπτών υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου, CdSe, σε δοκίμια Νικελίου, Ni και ο χαρακτηρισμός τους με βάση τις ηλεκτρο-οπτικές τους ιδιότητες.

Αναλυτικότερα για την ηλεκτρολυτική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε λουτρό που περιείχε θεϊκό κάδμιο και οξείδια του καδμίου με $\text{pH}=2.2$, ενώ η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους 60°C . Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες συνεχούς τάσης σταθερής τιμής -1V και συνολικά η διαδικασία έγινε για 10 δοκίμια. Από τα δοκίμια αυτά εξετάζονται αναλυτικά τα 6 αφού τα υπόλοιπα δεν ολοκλήρωσαν επιτυχώς την διαδικασία. Στην συνέχεια ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω της λήψης I-V κυματομορφών σε συνθήκες φωτός και σκοταδιού με την βοήθεια κλωβού καταγράφοντας την ένταση του ρεύματος για τάση από -3V έως 3V .

Τα 5 πρώτα κεφάλαια αποτελούν το θεωρητικό μέρος της εργασίας αυτής με σκοπό την κατανόηση των βασικών αρχών της φυσικής των ημιαγωγών με ιδιαίτερη έμφαση στις φωτοηλεκτροοπτικές τους ιδιότητες και στις διεπαφές των ημιαγωγών. Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Τέλος στο έβδομο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και τα συμπεράσματα της εργασίας περί εναπόθεσης σεληνιούχου καδμίου, CdSe, σε υπόστρωμα νικελίου, Ni.

Λέξεις κλειδιά

Ημιαγωγοί, ενεργειακό διάκενο, φωτοβολταϊκή μετατροπή, δίοδος Schottky, ωμική επαφή, ανορθωτική επαφή, ηλεκτρολυτική εναπόθεση, σεληνιούχο κάδμιο, νικέλιο, I-V χαρακτηριστική.

Abstract

This diploma thesis was carried out in the laboratory of Electrical Materials in the faculty of Electrical and Computer Engineering of the National Technical University of Athens and in the laboratory of Physical Chemistry in the Department of Chemical Engineering. The purpose of this study is the electrolytic deposition of thin film Cadmium Selenide, CdSe samples in Nickel, Ni and their characterization based on the electro-optical properties.

Specifically for the electrolytic process used bath containing cadmium sulfate and cadmium oxide with $\text{pH} = 2.2$, the temperature was constant at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. The samples were subjected to 1V DC voltage. The deposition was carried out on 10 samples, 6 of which were studied in detail, as the electrolysis deposition process was not successfully completed on the remaining 4 samples. Upon completion of the process the samples were characterized using I-V measurements after being placed into Faraday cage.

The first five chapters describe the theoretical part of this work aiming at the understanding of the main principles of semiconductor physics as well as metal-semiconductor contacts (Schottky diode) with emphasis in their electro-optical properties. At the same time, it prepares the reader for the practical part, introducing him to the basic meanings required for the full understanding of the experiment. The sixth chapter consists of the experiment, where the arrangements used for the preparation and characterization of the samples are studied in detail, followed by the presentation and comments on the results, leading to the final conclusions on the electrodeposition of cadmium selenide on oxidized nickel under direct current.

Keywords:

Semiconductors, solar cell, Schottky diode, electrodeposition, cadmium selenide (CdSe), Nickel (Ni), rectifier, quantum dots.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1	11
Βασικές θεωρητικές έννοιες.....	12
1.1 Εισαγωγή.....	12
1.2 Χημικοί δεσμοί.....	13
1.3 Ενεργειακές ζώνες.....	14
1.4 Αγωγιμότητα.....	15
Κεφάλαιο 2	17
Ημιαγωγοί.....	17
2.1 Εισαγωγή.....	17
2.2 Ο σχηματισμός των ενεργειακών ζωνών.....	18
2.3 Η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων και η συνάρτηση κατανομής Fermi-dirac.....	19
2.4 Αμιγείς ημιαγωγοί.....	21
2.5 Ημιαγωγοί προσμίξεων.....	23
Κεφάλαιο 3	32
Μελέτη βασικών διατάξεων ημιαγωγών (επαφή μετάλλου-ημιαγωγού δίοδος Schottky).....	32
3.1 Εισαγωγή.....	32
3.2 Ανορθωτική επαφή μετάλλου-ημιαγωγού (δίοδος Schottky).....	32
3.3 Ενεργειακές στάθμες στην επιφάνεια.....	37
3.4 Ο συντελεστής ποιότητας των διόδων Schottky.....	38
3.5 Ροή ηλεκτρικού ρεύματος.....	38
3.6 Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης (I-V).....	39
3.7 Η γραφική παράσταση I-V.....	42

3.8 Ωμικές επαφές.....	44
Κεφάλαιο 4.....	47
Φωτοβολταϊκές Διατάξεις.....	47
4.1 Εισαγωγή.....	47
4.2 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο.....	47
4.3 Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα.....	50
4.3.1 Φωτόρευμα.....	54
4.4 Βασικοί ημιαγωγοί για χρήση ως φ/β στοιχεία.....	56
4.5 Σχεδιασμός φωτοβολταϊκού συστήματος.....	57
Κεφάλαιο 5.....	59
Ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου σε υπόστρωμα νικελίου.....	59
5.1 Εισαγωγή.....	59
5.2 Κάδμιο.....	59
5.3 Σελήνιο.....	60
5.4 Σεληνιούχο κάδμιο.....	61
5.5 Νικέλιο.....	62
5.5.1 Χρήσεις νικελίου.....	63
5.5.2 Κράματα νικελίου.....	63
5.5.3 Ενώσεις νικελίου.....	65
5.6 Ηλεκτρολυτική απόθεση.....	65
Κεφάλαιο 6.....	68
Πειραματική διάταξη-πειραματική διαδικασία.....	68
6.1 Εισαγωγή.....	68
6.2 Πειραματική διάταξη.....	68
6.2.1 Ηλεκτρολυτικό κελί.....	69
6.2.2 Κυκλοφορητής.....	70
6.2.3 Ρότορας και ρυθμιστής στροφών.....	71

6.2.4 Ηλεκτρόδια	73
6.2.5 Διποτενσιοστάτης.....	75
6.3 Πειραματική διαδικασία.....	75
6.3.1 Προετοιμασία δοκιμίων.....	76
6.3.2 Προετοιμασία λουτρού-διαλύματος	78
6.4 Εκτέλεση πειράματος.....	81
6.5 Διατάξεις αξιολόγησης αποτελεσμάτων.....	82
Κεφάλαιο 7.....	85
Μετρήσεις- πειραματικά αποτελέσματα-συμπεράσματα.....	85
7.1 Εισαγωγή.....	85
7.2 Μετρήσεις αποτελέσματα.....	85
7.2.1 Δοκίμιο 2.....	85
7.2.2 Δοκίμιο 6.....	87
7.2.3 Δοκίμιο 7.....	90
7.2.4 Δοκίμιο 9.....	94
7.2.5 Δοκίμιο 3.....	98
7.2.6 Δοκίμιο 5.....	102
7.2.7 Δοκίμιο 8.....	105
7.3 Γενικές παρατηρήσεις-Συμπεράσματα.....	107
Κεφάλαιο 8.....	109
Βιβλιογραφία.....	109

... Κάθε ευμεγέθης σε χρόνο, κόπο και διάρκεια προσπάθεια, κρύβει μια μικρή ιστορία με πολλούς ήρωες. Είθισται να μνημονεύονται οι πιο σημαντικοί στο σημείο αυτό και να αναγνωρίζεται η συνεισφορά τους...

Θα ήθελα λοιπόν να ευχαριστήσω αρχικά τον καθηγητή μου Κωνσταντίνο Δέρβο, Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π., για την ουσιαστική καθοδήγηση του στην πραγματοποίηση αυτής της μελέτης. Με τις παρατηρήσεις και υποδείξεις του πιστεύω κατάφερα να ολοκληρώσω κάτι πολύ ενδιαφέρον, πρωτότυπο και πολύ χρήσιμο για την μετέπειτα σταδιοδρομία μου.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Κυρία Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ για την διάθεση των εργαστηρίων και υλικών χωρίς τα οποία η διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας θα ήταν αδύνατη.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θέλω να πω στον δρ. Αργυρόπουλο Θεόδωρο και κυρίως την υ.δ Παλαιολογοπούλου Μαρία, για την καθοδήγησή τους σε πρακτικό αλλά και θεωρητικό επίπεδο στην οποία οφείλεται και η επιτυχής διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, που με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών, τόσο οικονομικά όσο και ψυχολογικά. Χωρίς αυτούς ο δρόμος της φοιτητικής μου ζωής θα ήταν ακατόρθωτος. Τους είμαι ευγνώμων για την αγάπη και την εμπιστοσύνη που μου δείχνουν καθημερινά.

Κεφάλαιο 1

Βασικές θεωρητικές έννοιες

1.1 Εισαγωγή

Η επιστήμη των υλικών περιλαμβάνει την διερεύνηση της σχέσης που υπάρχει ανάμεσα στην δομή τους και στις διάφορες ιδιότητες που εμφανίζουν, όπως ηλεκτρικές-μηχανικές, θερμικές, μαγνητικές, οπτικές και ιδιότητες φθοράς. Η δομή των υλικών αυτών σχετίζεται με την οργάνωση των εσωτερικών τους συστατικών. Σε υπό-ατομικό επίπεδο τα ηλεκτρόνια σε ατομικό τα άτομα ή μόρια που σχηματίζονται σε μικροσκοπικό οι δομές που παρατηρούμε με την βοήθεια μικροσκοπικών διατάξεων αλλά και μακροσκοπικά οι δομές που είναι εμφανείς και δια γυμνού οφθαλμού. Όπως είπαμε και πριν οι δομές τους καθορίζουν και τις διαφορετικές ιδιότητες που τα χαρακτηρίζει αλλά και κατά κάποιο τρόπο τα ορίζει και ξεχωρίζει από άλλα. Όλα τα υλικά εκτίθενται σε εξωτερικά ερεθίσματα και εκεί παρατηρούμε πως αποκρίνονται και με ποια ένταση για να βγάλουμε κάποια συμπεράσματα. Πιο συγκεκριμένα εμάς θα μας απασχολήσουν πως τα υλικά που θα μελετήσουμε αποκρίνονται σε εξωτερικά ηλεκτρικά πεδία δηλαδή ποιες είναι οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες

1.2 Χημικοί δεσμοί

Οι χημικές ενώσεις σχηματίζονται με την ένωση δύο ή και περισσότερων ατόμων. Η σχηματιζόμενη ένωση είναι επιτυχής και σταθερή όταν η νέα δομή που δημιουργείται είναι χαμηλότερης ενέργειας από αυτή που υπήρχε πριν την ένωση. Η χαμηλότερη αυτή ενεργειακή συνθήκη έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ελκτικών δυνάμεων υπεύθυνων για την δυνατή συνένωση. Το ελκτικό αυτό πεδίο ονομάζεται χημικός δεσμός. Για παράδειγμα στο νερό δύο άτομα υδρογόνου ενώνονται με ένα άτομο οξυγόνου με χημικούς δεσμούς. Οι χημικοί δεσμοί κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες

- Ετεροπολικός δεσμός ή ιοντικός :μεταξύ ατόμων που το ένα άτομο προσφέρει ηλεκτρόνια και το άλλο δέχεται δηλαδή μεταξύ ηλεκτροαρνητικών και ηλεκτροθετικών με αποτέλεσμα την δημιουργία θετικών(με σθένος $+n$) και αρνητικών (με σθένος $-n$) ιόντων με κορεσμένη δομή.
- Ομοιοπολικός ή μεταλλικός :όταν τα ηλεκτρόνια μοιράζονται εξίσου από τα άτομα στο μόριο. Σχηματίζονται μεταξύ ομοίων ατόμων και ένα κλασικό παράδειγμα ομοιοπολικού δεσμού είναι φυσικά το μόριο του υδρογόνου. Στα άτομα των μεταλλικών στοιχείων τα ηλεκτρόνια σθένους είναι χαλαρά συνδεδεμένα με τον πυρήνα με αποτέλεσμα την εύκολη μετακίνηση τους από τον έναν πυρήνα στον άλλον. Αν σε αυτό προσθέσουμε ότι το ηλεκτρικό ρεύμα είναι μετακίνηση ηλεκτρονίων εύκολα θα φτάσουμε στο συμπέρασμα ότι τα μέταλλα επιτρέπουν αυτή την κίνηση και άρα είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού.
- Δυνάμεις Van der Waals: πρόκειται για ενδομοριακές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων με σχηματίζουν ένα μόριο
- Δεσμός υδρογόνου: αναπτύσσεται μεταξύ δύο μερικών ηλεκτρικών φορτίων αντίθετης πολικότητας, λόγω ανισομερούς κατανομής του ηλεκτρικού φορτίου των μορίων.

1.3 Ενεργειακές ζώνες

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει τα μέταλλα είναι εκείνα που εύκολα μπορούν να απελευθερώσουν τα ηλεκτρόνια σθένους, όπου ηλεκτρόνια σθένους με την σειρά τους είναι εκείνα που καταλαμβάνουν τις εξωτερικές ηλεκτρονιακές καταστάσεις s ή d . Επίσης μια ιδιότητα των μεταλλικών υλικών είναι ότι τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται μεταξύ τροχιών διαφορετικών ατόμων, δηλαδή ανήκουν εξίσου σε όλα τα άτομα της ομάδας που σχηματίζουν το υλικό. Όμως τα ηλεκτρόνια αυτά δεν μπορούν να χαρακτηρίζονται από την ίδια ενέργεια, αλλά θα πρέπει να ικανοποιούν την απαγορευτική αρχή του Pauli σύμφωνα με την οποία η κάθε ενεργειακή κατάσταση μπορεί να καταληφθεί από δύο μόνον ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο spin. Αποτέλεσμα αυτής της αρχής των ενεργειακών καταστάσεων είναι η δημιουργία μιας ολόκληρης “ενεργειακής” ζώνης που αποτελείται από τεράστιο πλήθος συσσωρευμένων διακριτών καταστάσεων. Η υψηλότερη ενεργειακή στάθμη που διακατέχεται από ηλεκτρόνιο ονομάζεται *ενεργειακή στάθμη Fermi* και συμβολίζεται E_F . Οι κενές (μη-κατειλημμένες) καταστάσεις- s (που βρίσκονται πάνω από την στάθμη E_F) μπορούν επίσης να συμπεριλάβουν ηλεκτρόνια, όταν εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό πεδίο. Μπορούμε επίσης να τονίσουμε πως όλα τα μέταλλα έχουν κενές ενεργειακές καταστάσεις ηλεκτρονίων, οι οποίες μπορούν να καταληφθούν από ελεύθερα ηλεκτρόνια. Η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου αφήνει πίσω του μια κενή κατάσταση που ονομάζεται *οπή και φέρει θετικό φορτίο*. Στην συνέχεια θα διαφοροποιήσουμε τα απελευθερωμένα ευκίνητα ηλεκτρόνια που διαμορφώνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα από τα δεσμευμένα ώστε να κατανοήσουμε ότι τα ελεύθερα ανήκουν στην ενεργειακή ζώνη αγωγιμότητας, ενώ τα δεσμευμένα στην ενεργειακή ζώνη σθένους. Οι δύο ζώνες που αναφέραμε διαχωρίζονται μεταξύ τους από το ενεργειακό διάκενο, E_{gg} , η τιμή του οποίου δείχνει την ενέργεια που χρειάζεται για την μεταφορά ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους προς την ζώνη αγωγιμότητας (απαιτούμενη ενέργεια θραύσης ενός ομοιοπολικού δεσμού).

1.4 Αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα οφείλεται στην μετακίνηση φορτισμένων φορέων, όπως τα ηλεκτρόνια, προς συγκεκριμένη κατεύθυνση κατόπιν της επιβολής πεδίου. Η κίνηση αυτή λαμβάνει μέρος εφόσον τα ηλεκτρόνια αποδεσμευτούν χωρικά από τα άτομα όπου ανήκουν. Έχει μεγάλη σημασία να σημειωθεί πως τα 'ελεύθερα' αυτά ηλεκτρόνια βρίσκονται σε 'αέναον' θερμική κίνηση μέσα στο υλικό και χωρίς την παρουσία πεδίου που όμως λόγω της τυχαίας κατεύθυνσης τους δεν προκαλούν ηλεκτρικό ρεύμα αφού κύριο γνώρισμα του ρεύματος είναι η συγκεκριμένα φορά και κατεύθυνση. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι:

$$E = \frac{V}{L} \quad (1.1)$$

V: η τάση του συσσωρευτή

L: το μήκος του σύρματος

Το ηλεκτρικό πεδίο με την σειρά του θα ασκήσει μια δύναμη στα ελεύθερα ηλεκτρόνια η οποία δίνεται από την σχέση:

$$F = e \times E = m \times \gamma \quad (1.2)$$

Όπου e το φορτίο του ηλεκτρονίου, m η μάζα του και γ η επιτάχυνση του. Η ολίσθηση του ηλεκτρονίου γίνεται προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή που επιβάλλει το πεδίο και από την συνισταμένη κίνηση όλων των ηλεκτρονίων δημιουργείται το ηλεκτρικό ρεύμα I amperes(A), η οποία υπακούει στον νόμο του Ohm:

$$V = I \cdot R \quad (1.3)$$

R η αντίσταση του υλικού η οποία με την σειρά της δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} = \frac{L}{\sigma \cdot A} \quad (1.4)$$

ρ η ειδική αντίσταση ($\Omega\text{-cm}$), σ η ειδική αγωγιμότητα ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹. Στην πράξη πολύ χρήσιμο είναι να εξετάζουμε την πυκνότητα του ρεύματος, $J(A/m^2)$

$$J = \frac{I}{A} \quad (1.5)$$

Επίσης πολύ σημαντικός είναι και ο κλασικός ορισμός του ηλεκτρικού ρεύματος ,ο οποίος λέει:

$I =$ ολική ροή ηλεκτρικού φορτίου ανά μονάδα χρόνου

Η ειδική αγωγιμότητα που αναφέραμε και πιο πάνω δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma = \frac{q \cdot \tau}{m} \cdot (q \cdot N) = \mu \cdot q \cdot N \quad (1.6)$$

Όπου μ είναι η ειδική κινητικότητα των φορτισμένων φορέων ($\text{cm}^2/\text{V.S}$). Τονίζεται ότι η υψηλή αγωγιμότητα των μετάλλων αποδίδεται στην αυξημένη συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων και όχι στην ευκινησία ή την κινητικότητα τους.

Κεφάλαιο 2

Ημιαγωγοί

2.1 Εισαγωγή

Έχοντας κάνει μια πρώτη ανάλυση των βασικών θεωριών που αποτελούν την βάση για την κατανόηση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας τώρα είμαστε σε θέση να αναλύσουμε μια μεγάλη ομάδα υλικών που έχουν παίξει πολύ σημαντικό ρόλο στην εποχή μας αλλά και στην ανάπτυξη της τεχνολογίας, τους *ημιαγωγούς*. Αρχικά θα δώσουμε έναν πρώτο ορισμό, ως ημιαγωγοί ορίζονται τα στερεά που έχουν χάσμα το οποίο όμως είναι πολύ μικρό ώστε να έχουν μετρήσιμη αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες μικρότερες από το σημείο τήξεως.

$$(E_g \leq 2eV) \quad (2.1)$$

Επίσης ημιαγωγός είναι κάθε υλικό που επιτρέπει να περνά το ηλεκτρικό φορτίο από μέσα του με προϋποθέσεις όμως την αύξηση της θερμοκρασίας ή την πρόσπτωση φωτός. Η ειδική αντίσταση των ημιαγωγών κυμαίνεται μεταξύ αυτής των μονωτών και των αγωγών. Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες τους *αμιγείς ημιαγωγούς* και τους *ημιαγωγούς προσμίξεων*. Οι πρώτοι αποτελούνται από καθαρά μονοκρυσταλλικά υλικά, ενώ οι δεύτεροι εμπεριέχουν ελεγχόμενα ποσοστά και είδη προσμίξεων που καλούνται *προσμίξεις* ή *νοθεύσεις*. Οι ημιαγωγοί προσμίξεων ανάλογα με την πρόσμιξη διαχωρίζονται σε *τύπου n* ή *τύπου p*. Επίσης κάποια πολύ ενδιαφέροντα ιστορικά στοιχεία είναι πώς η ημιαγωγική συμπεριφορά ανακαλύφθηκε το 1920 και το 1947 οι Shockley, Bardeen και Brattain κατασκεύασαν το πρώτο τρανζίστορ στα Bell labs των ΗΠΑ.

1	1																	2		
	H																	He		
2	3	4													5	6	7	8	9	10
	Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
3	11	12													13	14	15	16	17	18
	Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ro		
7	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112								
	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Rb	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub								

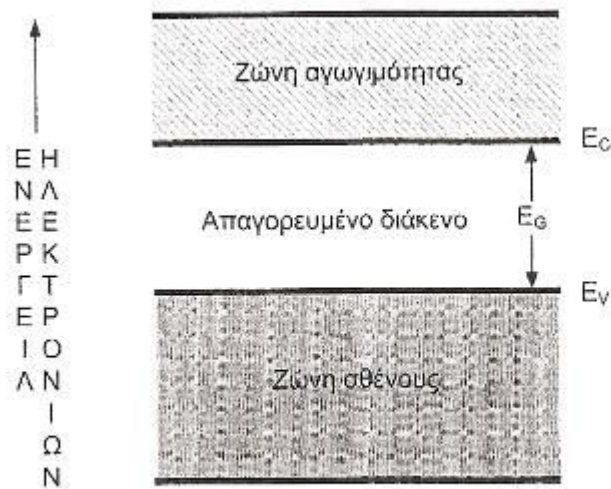
Λανθανίδες	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ακτινίδες	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Rk	Cf	Es	Fm	Md	No	Ir

Σχήμα 2.1 : περιοδικός πίνακας στοιχείων με χρωματισμένα τα ημιαγώγιμα.

2.2 Ο σχηματισμός των ενεργειακών ζωνών

Τα ηλεκτρόνια στα κρυσταλλικά στερεά μπορούν να υπάρξουν μόνο σε σαφώς καθορισμένες ενεργειακές ζώνες, γεγονός που αποτελεί θεμελιώδη κανόνα των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των ημιαγώγιμων υλικών. Για παράδειγμα στα άτομα Si που βρίσκονται αρκετά μακριά οι ενεργειακές τους ζώνες είναι διακριτές, όμως για μια κρίσιμη απόσταση μεταξύ τους οι ζώνες που προκύπτουν από τις στάθμες 3s και 3p διαταράσσονται οπότε οι αρχικές στάθμες χάνουν την ταυτότητά τους, φαινόμενο που ονομάζεται *υβριδισμός*. Μικρότερες αποστάσεις συντελούν στην εμφάνιση ενεργειακά κατώτερης ζώνης, όπως επίσης και μιας ανώτερης ζώνης όπου ο συνολικός αριθμός των διατιθέμενων σταθμών παραμένει αναλλοίωτος (8N). Οι εμφανιζόμενες ζώνες αναφέρονται αντίστοιχα ως *ζώνη αγωγιμότητας* και *ζώνη σθένους* (ανώτερη-κατώτερη). Τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους συμβάλλουν στην δημιουργία των

χημικών δεσμών του κρυστάλλου, ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας είναι ελεύθερα συμβάλλοντας έτσι στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού.



Σχήμα 2.2 : συμβατικό διάγραμμα για το ενεργειακό διάκενο σε έναν αγωγό για δεδομένη απόσταση μεταξύ των ατόμων

2.3 Η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων και η συνάρτηση κατανομής Fermi-dirac

Το πλήθος των ενεργειακών καταστάσεων που περιέχονται στο μοντέλο ενός μονοδιάστατου επιμήκους τετραγωνικού φρέατος μήκους L κατά την διεύθυνση x δίνεται από την σχέση:

$$E(x) = \frac{h^2 \cdot r_x^2}{8 \cdot m \cdot L^2} \quad (2.2)$$

Στην περίπτωση των τριών διαστάσεων θα έχουμε αντίστοιχα κύβο με σχέση:

$$E = \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot L^2} \cdot (r_x^2 + r_y^2 + r_z^2) \quad (2.3)$$

Όπου h η σταθερά του Planck, L το μήκος και r οι θετικοί ακέραιοι που προσδιορίζουν την θέση της ενεργειακής κατάστασης E . Επίσης ο αριθμός των πιθανών ενεργειακών καταστάσεων στο χώρο δίνεται από την σχέση:

$$= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (2.4)$$

Η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων ΔN , στις οποίες μπορούν να τοποθετηθούν ηλεκτρόνια των οποίων οι ενέργειες είναι μεταξύ E και $E+dE$ δίνεται από:

$$\Delta N = N(E + dE) - N(E) = 2 \cdot \pi \cdot K^{\frac{3}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}} \cdot dE \quad (2.5)$$

Στην συνέχεια για να υπολογίσουμε τις κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις θα πρέπει να βρούμε την πιθανότητα για κάθε μια από τις καταστάσεις που αντιστοιχεί στην ενεργειακή τιμή E , να είναι κατειλημμένη από ηλεκτρόνιο. Η συνάρτηση αυτή $F(E)$, που περιγράφει την ενεργειακή κατανομή της πιθανότητας ονομάζεται συνάρτηση κατανομής *Fermi-Dirac* και δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (2.6)$$

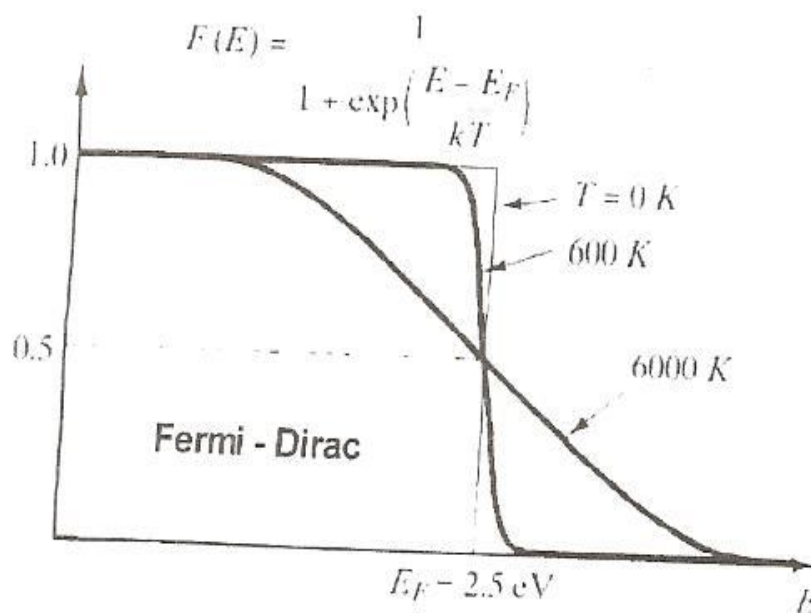
Όπου E_F η ενεργειακή στάθμη Fermi, k η σταθερά Boltzmann, και T η απόλυτη θερμοκρασία. Κάποιες από τις χαρακτηριστικές ιδιότητες της συνάρτησης αυτής είναι οι εξής:

- $E = E_F \Rightarrow F(E) = \frac{1}{2} \quad (2.7)$

- $T = 0, \iota) F(E) = 1 \Leftrightarrow E < E_F$
 $\iota\iota) F(E) = 0 \Leftrightarrow E > E_F \quad (2.8)$

- $F(E) \cong \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right), (E - E_F) \ll kT \quad (2.9)$

- $F(E) \cong 1 - \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right), (E - E_F) \gg kT \quad (2.10)$



Σχήμα 2.3: γραφική παράσταση για την συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac σε θερμοκρασίες 0K, 600K, 6000K. Η ενέργεια Fermi έχει ληφθεί ίση προς 2,5 eV

Τέλος μπορούμε σχετικά εύκολα να κατανοήσουμε ότι η συνάρτηση $1-F(E)$ περιγράφει την κατανομή για τις μη κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις:

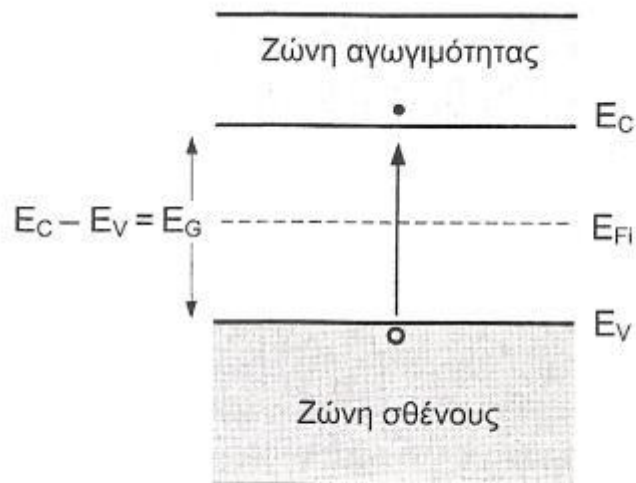
$$1 - F(E) = \exp\left(-\frac{E_F - E}{kT}\right) \quad (2.11)$$

2.4 Αμιγείς ημιαγωγοί

Στους αμιγείς ημιαγωγούς, από τους οποίους οι πιο γνωστοί και διαδεδομένοι είναι το πυρίτιο και το γερμάνιο, που είναι καθαρά υλικά δεν υπάρχουν άτομα προσμίξεων, δότες, αποδέκτες για τον λόγο αυτό την δημιουργία φορέων αποτελεί η απευθείας διέγερση πάνω από το ενεργειακό διάκενο. Αποτέλεσμα η διέγερση των ηλεκτρονίων προς την ζώνη αγωγιμότητας και η δημιουργία οπής στην ζώνη σθένους.

$$n = p = n_i \quad (2.12)$$

Όπου n_i η αμιγής πυκνότητα μέγεθος που εξαρτάται από το υλικό και την θερμοκρασία. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η διαδικασία της διέγερσης :

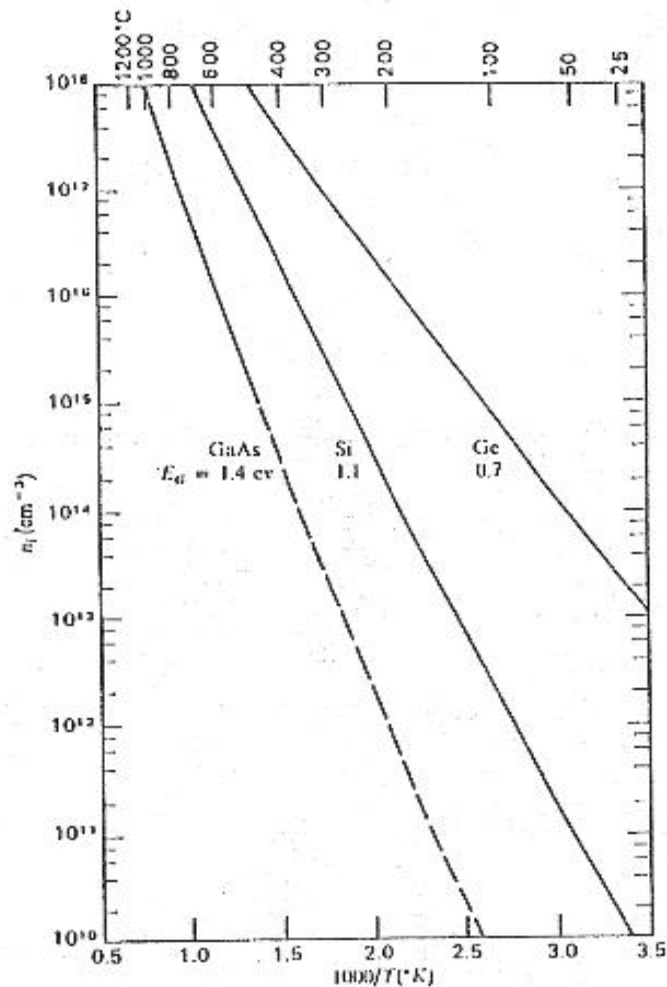


Σχήμα 2.4 : διέγερση φορέα από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής. Το μέγεθος E_{Fi} συμβολίζει τη στάθμη Fermi για αμιγή ημιαγωγό

Επίσης η στάθμη Fermi των αμιγών ημιαγωγών για θερμοκρασία δωματίου είναι:

$$E_F = \frac{E_G}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left[\frac{N_V}{N_C} \right], N_V \cong N_C \Rightarrow E_F = \frac{E_G}{2} \quad (2.13)$$

Τέλος παρατίθεται διάγραμμα όπου φαίνεται η εξάρτηση του μεγέθους n_i από την θερμοκρασία και το είδος του ημιαγωγού:

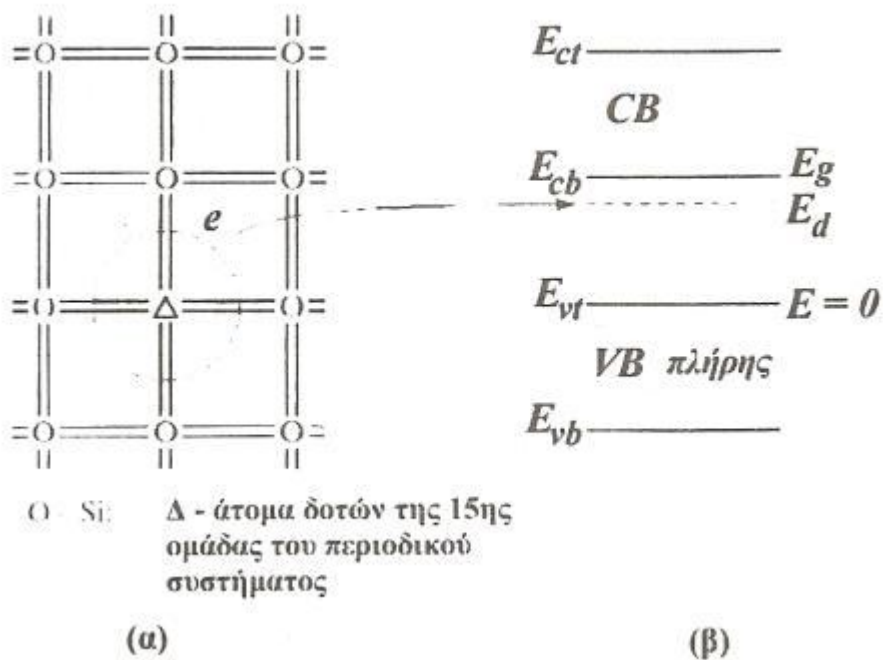


Σχήμα 2.5 : ημιλογαριθμική παράσταση των αριθμών n_i για Ge, Si, GaAs σε συνάρτηση με την απόλυτη θερμοκρασία του μέσου, T , και λόγο $1000/T$.

2.5 Ημιαγωγοί προσμίξεων

Οι ημιαγωγοί προσμίξεων (ή ημιαγωγοί προσθήκης) δημιουργούνται μετά από νόθευση ή μετά από προσθήκη ελεγχόμενων περιεκτικότητας προσμίξεων σε στοιχειακό ημιαγωγό. Η μέθοδος με την οποία επιτυγχάνεται η εισαγωγή και ο έλεγχος των προσμίξεων κατά την κατεργασία του κρυστάλλου είναι αυτή της τετηγμένης ζώνης. Τα συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται για την προσθήκη προέρχονται είτε από στοιχεία της 13^{ης} (III) ομάδας του

περιοδικού πίνακα είτε της 15^{th} (V). Έτσι από τις ομάδες αυτές μπορεί να δημιουργηθεί ένα στερεό διάλυμα στο οποίο τα άτομα της πρόσμιξης αντικαθιστούν μερικά από τα άτομα του πυριτίου ή του γερμανίου και καταλαμβάνουν πλεγματικές θέσεις στον κρύσταλλο. Από την 15^{th} ομάδα συνήθως αναφέρονται: ο φώσφορος, P, το αρσενικό As, το αντιμόνιο Sb, και το βισμούθιο Bi και αποτέλεσμα των προσμίξεων αυτών είναι η δημιουργία ημιαγωγών τύπου-n. Αντίστοιχα από την 13^{th} ομάδα αναφέρονται ως συνήθη: το βόριο B, το αλουμίνιο Al, το γάλλιο Ga και το ίνδιο In με αποτέλεσμα την δημιουργία ημιαγωγών τύπου-p. Όπου n, p ημιαγωγοί φορέων πλειονότητας ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα. Κατά την μετάβαση από την μη-μεταλλική προς την μεταλλική κατάσταση αγωγιμότητας το πυρίτιο γνωρίζουμε ότι μπορεί να αποκτήσει και μεταλλική συμπεριφορά αγωγιμότητας στους 0 K περίπου με τη προσθήκη μιας κρίσιμης συγκέντρωσης ατόμων φωσφόρου. Όσο οι τιμές αυτές είναι μικρότερες από αυτή την κρίσιμη τιμή το υλικό εξακολουθεί να είναι τύπου-n. Κάθε ένα από τα άτομα της πρόσμιξης όταν αντικαθιστά το άτομο του πυριτίου στην δομή των ομοιοπολικών δεσμών απελευθερώνει το επιπρόσθετο (πέμπτο) ηλεκτρόνιο του, εισάγοντας με τον τρόπο αυτό ένα ευκίνητο φορέα αρνητικού φορτίου το οποίο μπορεί να κινείται ελεύθερα στο πλέγμα του πυριτίου. Το εγκλωβισμένο θετικό ιόν του φωσφόρου, που απομένει στο κρυσταλλικό πλέγμα δεν προσφέρει στην αγωγιμότητα αφού δεν κινείται. Ο φώσφορος ή οποιαδήποτε άλλο στοιχείο από την 15^{th} ομάδα όταν αντικαθιστά άτομα ενός στοιχειακού ημιαγωγού, ονομάζεται δότης ηλεκτρονίων. Παρόλο ότι το επιπρόσθετο ηλεκτρόνιο αρχικά συνδέεται με το μητρικό άτομο του δότη, απαιτεί πολύ μικρό ποσό ενέργειας προκειμένου να διεγερθεί προς τις αγωγίμες καταστάσεις για τον λόγο αυτό στο διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας που περιλαμβάνει τις ζώνες αγωγιμότητας-σθένους το επιπρόσθετο ηλεκτρόνιο του δότη εισάγεται αρχικά στις ενεργειακές καταστάσεις των ατόμων δοτών, E_d , οι οποίες βρίσκονται μέσα στο απαγορευμένο διάκενο αλλά πολύ κοντά στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας E_{cd} όπως φαίνεται και στο σχήμα.



Σχήμα 2.6 : (α) τα στοιχεία της 15^{ης} ομάδας του περιοδικού συστήματος παρέχουν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια σε ημιαγωγό προσμίξεων τύπου-n.

(β) η δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων για τα άτομα των δοτών, σε σχέση με τη θέση του ενεργειακού διακένου στο πυρίτιο.

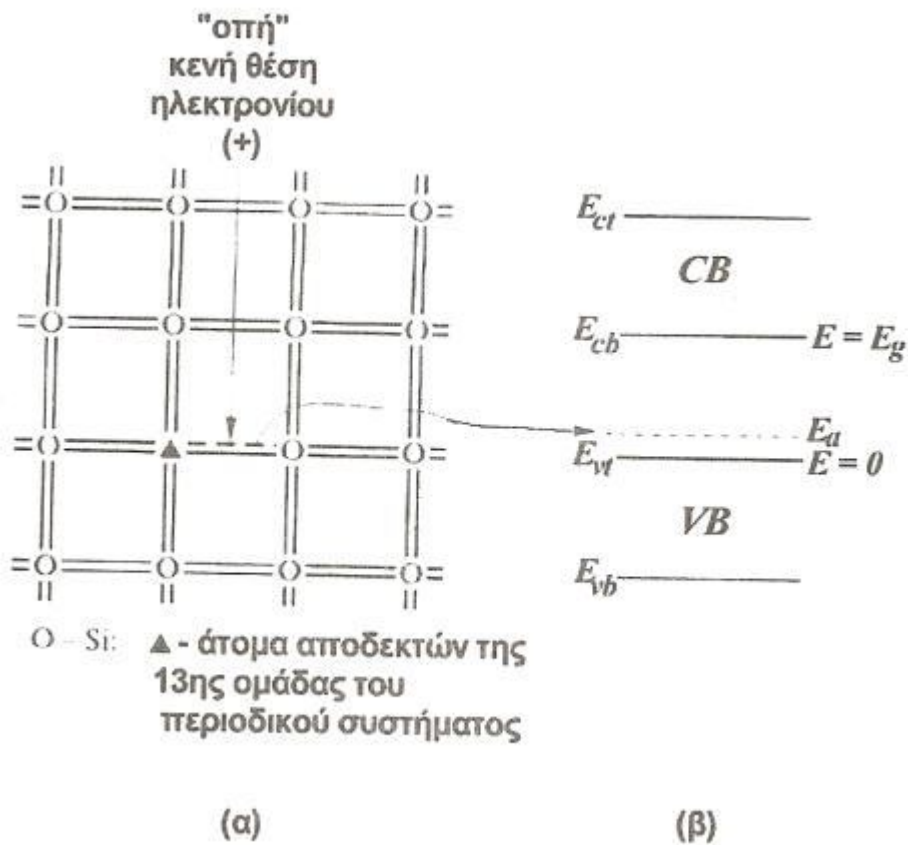
Έτσι μπορούμε να καταλάβουμε ότι η απαιτούμενη ενέργεια ιοντισμού ($\Delta E = E_g - E_d$) είναι περίπου ίση με 0,025 eV τιμή αρκετά μικρή ώστε να μπορεί να προσληφθεί από την θερμική ενέργεια του πλέγματος. Ορισμένες τυπικές τιμές για την ενέργεια ιοντισμού των δοτών ΔE συνοψίζονται και στον παρακάτω πίνακα.

(α) Πυρίτιο, Si					
Δότες			Αποδέκτες		
Πρόσμιξη		$\Delta E = E_g - E_d$ (eV)	Πρόσμιξη		$\Delta E = E_a - \theta$ (eV)
φωσφόρος	P	0,044	βόριο	B	0,045
αρσενικό	As	0,049	αλουμίνιο	Al	0,057
αντιμώνιο	Sb	0,039	γάλλιο	Ga	0,067
λίθιο	Li	0,033	ίνδιο	In	0,160

(β) Γερμάνιο, Ge					
Δότες			Αποδέκτες		
Πρόσμιξη		$\Delta E = E_g - E_d$ (eV)	Πρόσμιξη		$\Delta E = E_a - \theta$ (eV)
λίθιο	Li	0,0093	ψευδάργυρος	Zn	0,0290
φωσφόρος	P	0,0120	βόριο	B	0,0140
αρσενικό	As	0,0127	αλουμίνιο	Al	0,0102
αντιμώνιο	Sb	0,0097	γάλλιο	Ga	0,0108
βισμούθιο	Bi	0,0120	ίνδιο	In	0,0112
			χαλκός	Cu	0,0400

Σχήμα 2.7 : οι τιμές για την ενέργεια ιοντισμού ΔE των προσμιζέων ατόμων δοτών και (απο)δεκτών (α) στο πυρίτιο και (β) στο γερμάνιο

Κατά αναλογία όταν ένα στοιχείο της 13^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα αντικαθιστά ένα άτομο πυριτίου στο πλέγμα φέρει μαζί του μόνο τρία ηλεκτρόνια σθένους δηλαδή ένα λιγότερο από αυτά που διέθετε το πυρίτιο. Έτσι έχουμε την απουσία ενός ηλεκτρονίου για να σχηματισθούν τέσσερις ομοιοπολικοί δεσμοί με αποτέλεσμα την εισαγωγή μιας κενής ηλεκτρονιακής κατάστασης στη ζώνη σθένους, δηλαδή τη δημιουργία μιας οπής. Έτσι λοιπόν καταλήγουμε στο να λαμβάνουμε έναν ημιαγωγό τύπου n .



Σχήμα 2.8 : (α) στοιχείο της 13^{ης} ομάδας του περιοδικού συστήματος αντικαθιστά άτομο πυριτίου στον κρύσταλλο, δημιουργώντας μία κενή ηλεκτρονιακή θέση (οπή) η οποία φέρει στο σύνολό της θετικό φορτίο: ημιαγωγός προσμίξεων τύπου-p

(β) η οριοθέτηση της δυναμικής ενέργειας των ατόμων δοτών E_d , σε σχέση με τη θέση του ενεργειακού διακένου στο πυρίτιο.

Το είδος του φορέα που μετακινείται είναι τα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία μεταπηδούν προς γειτονικές κενές δεσμικές καταστάσεις (*hopping conduction*). Με στάθμη αναφοράς την ενεργειακή τιμή της κορυφής της ζώνης σθένους ($E_{vt}=0$) καταλαβαίνουμε ότι τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους θα χρειασθούν να προσλάβουν ενέργεια $\Delta E = E_d - 0$ προκειμένου να μεταπηδήσουν σε ενεργειακές καταστάσεις (απο)δεκτών, δημιουργώντας οπές. Οι απαιτούμενες ενέργειες ιονισμού για διαφορετικά στοιχεία σε πλέγμα Si και Ge φαίνεται στον πίνακα που παρουσιάστηκε παραπάνω. Για να ελαχιστοποιηθούν οι χρόνοι απόκρισης των διατάξεων που θα κατασκευαστούν με ημιαγωγούς προσμίξεων, θα πρέπει να διασφαλιστεί η μέγιστη κινητικότητα των φορέων (ηλεκτρονίων-οπών). Για ακριβώς αυτό τον

λόγο θα πρέπει οι ενεργειακές καταστάσεις που εισάγονται από τα άτομα δοτών-αποδεκτών E_d και E_a αντίστοιχα σε ενεργειακές τιμές πολύ κοντινές στα όρια της κάθε ζώνης. Η ελαχιστοποίηση αυτή επιτυγχάνεται με τους δύο παρακάτω παρασκευαστικούς τρόπους:

1. Ως στοιχεία προσμίξεων επιλέγονται άτομα παραπλήσιου μεγέθους με αυτά που πρόκειται να αντικατασταθούν
2. Τα προσμειγνύμενα άτομα καταλαμβάνουν πλεγματικές θέσεις στον κρύσταλλο του υλικού

Παρατηρούμαι ότι τα απαιτούμενα ποσά ενέργειας ΔE στους ημιαγωγούς με προσθήκες είναι πολύ μικρά με αποτέλεσμα η ηλεκτρική αγωγιμότητα να εκδηλώνεται πολύ πιο εύκολα στους ημιαγωγούς μρ προσμίξεις από ότι στους αντίστοιχους αμιγείς ημιαγωγούς. Έτσι εν κατακλείδι οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται στις τεχνολογικές εφαρμογές περιλαμβάνουν στο σύνολο τους προσμίξεις οι οποίες επιλέγονται με βάση τις σχεδιαστικές και κατασκευαστικές απαιτήσεις.

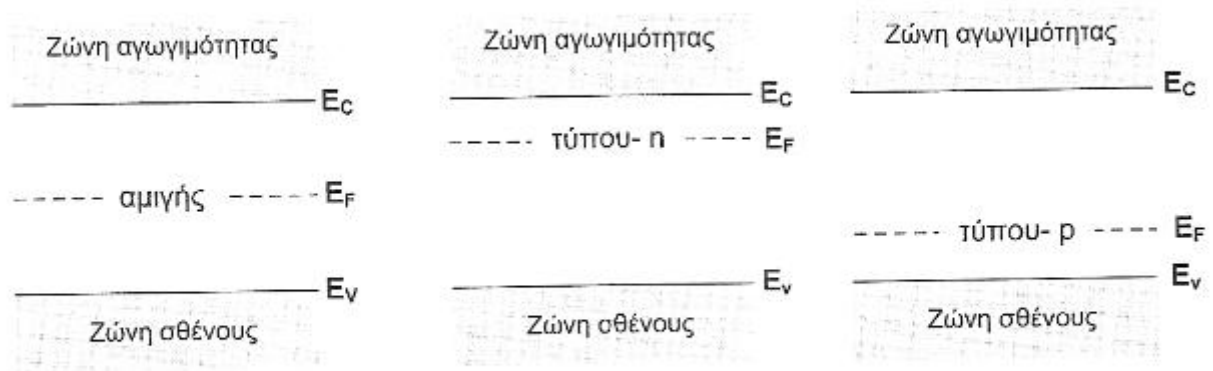
Η στάθμη Fermi για την περίπτωση τύπου n :

$$E_F = E_C - kT \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right), N_D \gg N_A \quad (2.14)$$

Για ημιαγωγούς τύπου p :

$$E_F = E_v + kT \ln\left(\frac{N_v}{N_A}\right), N_A \gg N_D \quad (2.15)$$

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι μετατοπίσεις της στάθμης Fermi στις διάφορες περιπτώσεις.



Σχήμα 2.9 : μετατόπιση της στάθμης E_F μέσα στο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού για αμιγή και νοθευμένο ημιαγωγό (υλικό τύπου n και p)

Στους ημιαγωγούς τύπου n υπάρχει πληθώρα ολίσθησης ηλεκτρονίων οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως φορείς πλειονότητας και οι οπές που υπάρχουν φορείς μειονότητας. Τα ηλεκτρόνια των υλικών προτιμούν τις χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις. Αυτό σε υλικά με προσμίξεις εξασφαλίζεται με την μετάπτωση ηλεκτρονίων από δότες σε στάθμες αποδεκτών. Η τελική συγκέντρωση ισούται:

$$\begin{aligned} n &= N_D - N_A \\ p &= N_A - N_D \quad (2.16) \end{aligned}$$

Η διαδικασία αυτή ονομάζεται *αντιστάθμιση*. Επίσης οι βαθιές ενεργειακές στάθμες που έχουν χαρακτηριστικά αποδεκτών τείνουν να αποσπάσουν τα ιονισμένα ηλεκτρόνια από τους δότες χωρίς να δημιουργήσουν αγωγιμότητα οπών. Αυτό συμβαίνει επειδή απαιτείται μεγάλο ποσό ενέργειας, πράγμα που σημαίνει ότι ακόμα και αν $N_A \gg N_D$ είναι δυνατή η κατασκευή κρυστάλλου χωρίς το ακριβές μέγεθος N_A . Σε αυτό τον τρόπο αντιστάθμισης στηρίζεται η κατασκευή μικροκυματικών διατάξεων στερεάς κατάστασης. Ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας που θα μελετήσουμε είναι η εξάρτηση από την θερμοκρασία του ποσοστού ιοντισμού προσμίξεων δοτών-αποδεκτών. Κάθε ιοντισμένο άτομο δότη, N_D^+ , (θετικά φορτισμένο) συνεισφέρει κατά κανόνα ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας και κάθε ιοντισμένο άτομο αποδέκτη, N_A^- , (αρνητικά φορτισμένο), δημιουργεί κατά κανόνα μια οπή

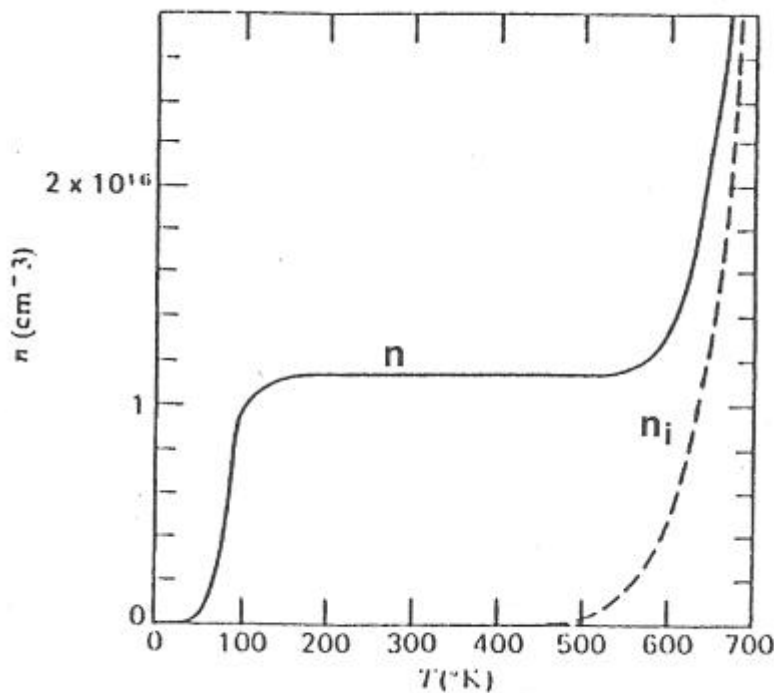
στη ζώνη σθένους. Στην συνέχεια για να βρούμε την συγκέντρωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων θα χρησιμοποιήσουμε την στατιστική Fermi.

$$N_D^+ = n = \frac{N_D}{1 + \frac{N_D}{N_C} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (2.17)$$

Όπου ΔE είναι η ενέργεια δεσμού του δότη.

$$N_A^+ = p = \frac{N_A}{1 + \frac{N_A}{N_V} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (2.18)$$

Η συνολική μεταβολή του n σε συνάρτηση με την θερμοκρασία φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2.10 : μεταβολή της συγκέντρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία σε μονοκρυστάλλο πυριτίου που περιλαμβάνει προσμίξεις φωσφόρου

Με την αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού αρχίζει ο ιοντισμός δοτών, ο οποίος πρακτικά ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία της τάξης των 150K. Η περιοχή αυτή στην οποία εμφανίζει σταθερή συγκέντρωση ονομάζεται *περιοχή εξάντλησης*. Τέλος σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες η συγκέντρωση των φορέων αυξάνεται εκθετικά σύμφωνα με την σχέση:

$$n_i(T) \propto \exp\left(\frac{-E_G}{2kT}\right) \quad (2.19)$$

Αυτό αποτελεί την αρχική αιτία του φαινομένου της *θερμικής φυγής* στις ημιαγώγιμες διατάξεις.

Κεφάλαιο 3

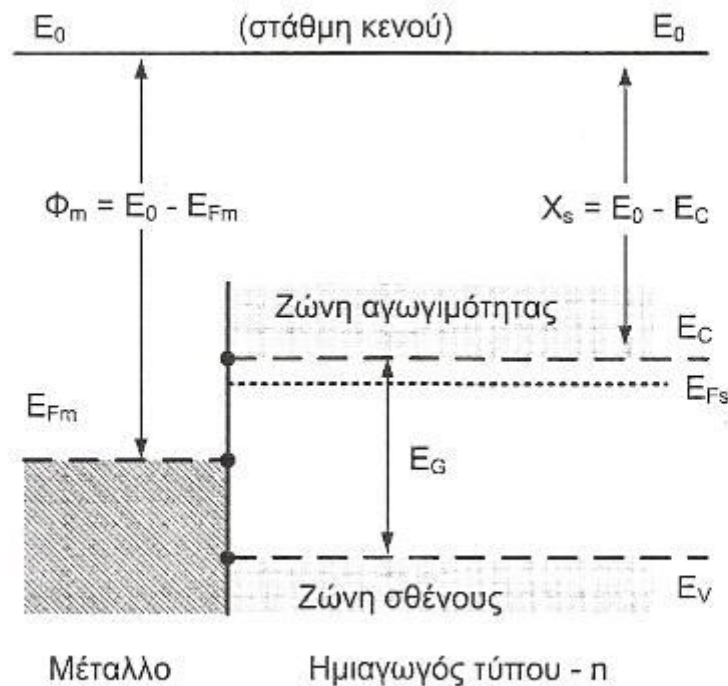
Μελέτη βασικών διατάξεων ημιαγωγών (επαφή μετάλλου-ημιαγωγού δίοδος Schottky)

3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα δούμε ότι όλες οι διατάξεις στερεάς κατάστασης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη εσωτερικών φραγμάτων δυναμικού και από την δυνατότητα μεταβολής με την εφαρμογή κάποιου εξωτερικού δυναμικού. Βασικό συστατικό των φραγμάτων αυτών είναι ο θεμελιώδης θερμοδυναμικός περιορισμός που οδηγεί στην θερμοδυναμική ισορροπία, κατά την οποία τα ηλεκτρόνια πρέπει να χαρακτηρίζονται από μια σταθερή στάθμη Fermi.

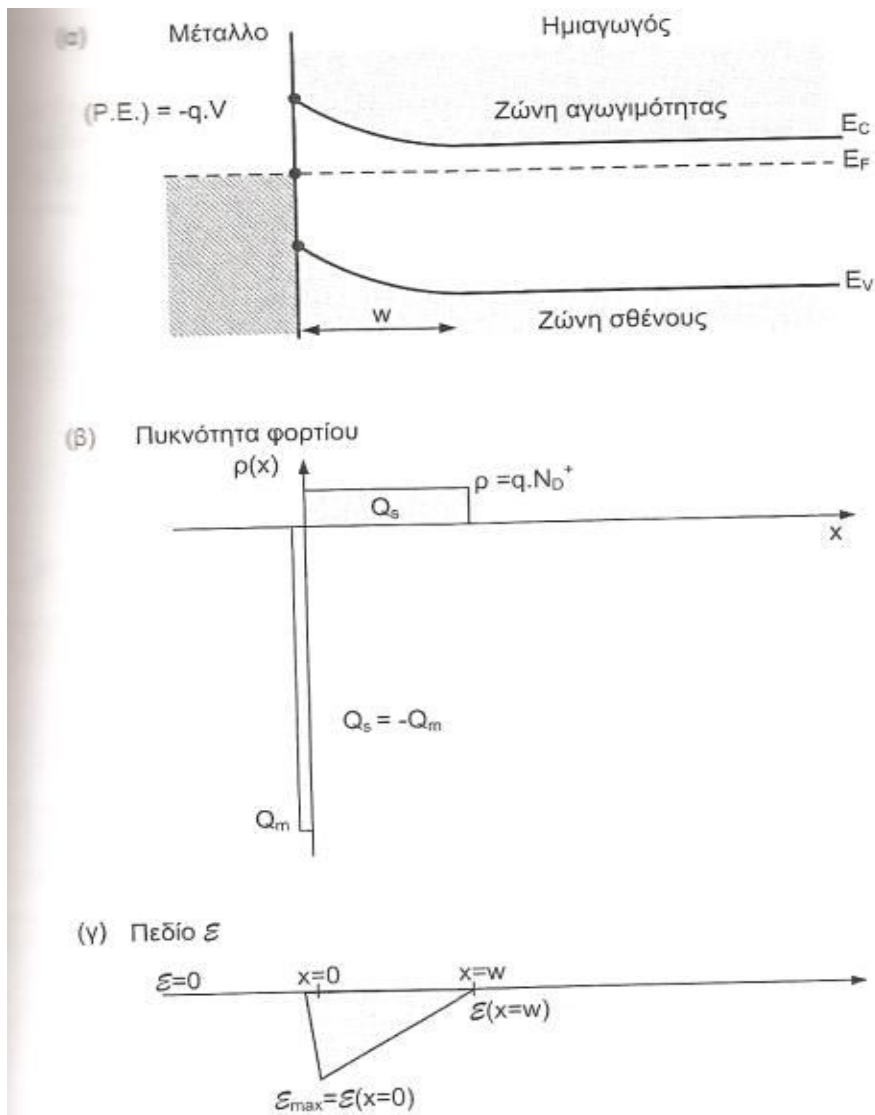
3.2 Ανορθωτική επαφή μετάλλου-ημιαγωγού (δίοδος Schottky)

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι χαρακτηριστικές για το μέταλλο και τον ημιαγωγό αντίστοιχα πριν την μεταξύ τους επαφή.



Σχήμα 3.1 : διάγραμμα που εμφανίζει την στάθμη κενού και τις ενεργειακές στάθμες Fermi , μετάλλου και ημιαγωγού τύπου-n, πριν από την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας στην περιοχή της επαφής

Οι στάθμες Fermi στα μέταλλα παρατηρούμαι ότι κατά κανόνα βρίσκονται πιο χαμηλά από την αντίστοιχη στάθμη στους ημιαγωγούς τύπου n. Αμέσως μετά την επαφή τα ηλεκτρόνια από την υψηλότερη στάθμη μεταφέρονται ταχύτατα προς την χαμηλότερη στάθμη Fermi. Τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται στο μέταλλο προσκολλώνται στην επιφάνεια του και του προσδίδουν ένα στρώμα αρνητικού φορτίου, Q_m , αφήνοντας πίσω στον ημιαγωγό μια περιοχή κενή από ελεύθερα ηλεκτρόνια, *περιοχή απόθησης φορέων* που για την περίπτωση ημιαγωγού τύπου n είναι θετικά φορτισμένη με φορτίο Q_s , ίσο και αντίθετο με το Q_m . Η διαδικασία αυτή είναι της τάξης των 10^{-13} s. Η κατανομή της δυναμικής ενέργειας μετά την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 3.2 : τυπικά διαγράμματα στην περιοχή της επαφής ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού τύπου-n, μετά από την μεταξύ τους επαφή και την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας.
 (α) κατανομή για την δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων (P.E) στην περιοχή της επαφής μετάλλου-ημιαγωγού τύπου-n, σε συνάρτηση με την απόσταση x .
 (β) κατανομή των φορτίων Q_m και Q_s σε συνάρτηση με την απόσταση x .
 (γ) μεταβολή της τιμής του ηλεκτροστατικού πεδίου $E(x)$ σε συνάρτηση με την απόσταση- x .

Στην ιδανική περίπτωση το φράγμα δυναμικού έχει τιμή :

$$\Phi_b = \Phi_m - X_s \quad (3.1)$$

Το συνολικό εύρος w , βρίσκεται εντός του ημιαγωγού (κυρίως), αφού το Q_m στο μέταλλο κατανέμεται σε μήκος Debye (≈ 0.5 Angstrom) τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερο από το μήκος w .

Για να συνδέσουμε την πυκνότητα φορτίου $\rho(x)$ και το ηλεκτροστατικό πεδίο θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Poisson.

$$\varepsilon_{(x)} = \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s} \cdot \int \rho(x) dx \Rightarrow \varepsilon_{(x)} = \frac{q \cdot N_D^+ \cdot x}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s} + c \quad (3.2)$$

Όπου c σταθερά ολοκλήρωσης και με την χρησιμοποίηση των οριακών συνθηκών έχουμε:

$$\varepsilon_{(x=w)=0},$$

$$c = \frac{-q \cdot N_D^+ \cdot w}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s} \quad (3.3)$$

$$\varepsilon_{(\max)} = -\varepsilon_{(\max)} \left[1 - \frac{x}{w} \right]$$

$$\varepsilon_{(\max)} = \frac{q \cdot N_D^+ \cdot w}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s} \quad (3.4)$$

Το ηλεκτροστατικό δυναμικό στην περιοχή της ένωσης δίνεται από την σχέση:

$$V_{TOT} = \frac{\varepsilon_{(\max)} \cdot w}{2} \quad (3.5)$$

Επίσης η μαθηματική έκφραση που δίνει το εύρος της περιοχής είναι:

$$w = \sqrt{\frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s \cdot V_{TOT}}{q \cdot N_D^+}} \quad (3.6)$$

Αν εφαρμόζεται και εξωτερική τάση V_{APP} τότε το συνολικό δυναμικό στην περιοχή δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$V_{TOT} = \Phi_b + V_{APP} \quad (3.7)$$

Η ανάστροφη πόλωση προκαλεί αύξηση του φαινομένου του φράγματος δυναμικού $V_{APP(r)} > 0$, ενώ η ορθή προκαλεί ελάττωση του φαινομένου $V_{APP(r)} < 0$. Ένα επίσης σημαντικό

μέγεθος είναι χωρητικότητα μιας διόδου η οποία είναι ανά μοναδιαία επιφάνεια και είναι η εξής:

$$C_D = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_s}{w} \Rightarrow C_D = \sqrt{\frac{q \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s \cdot N_D^+}{2 \cdot V_{TOT}}} \quad (3.8)$$

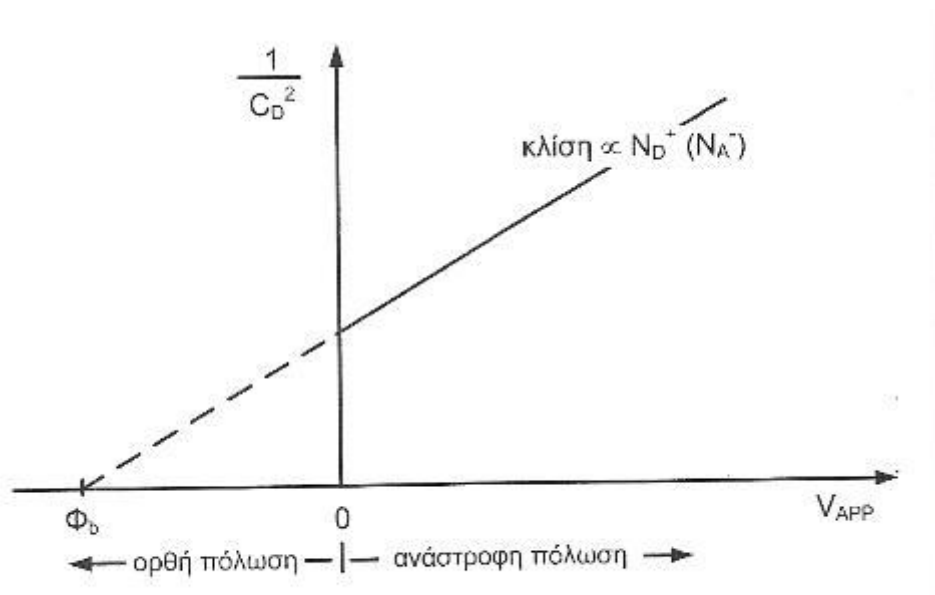
Επίσης η παραπάνω εξίσωση μπορεί να λυθεί και ως εξής:

$$\frac{1}{C_D^2} = \frac{2 \cdot [\Phi_b + V_{APP}]}{q \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s \cdot N_D^+} \quad (3.9)$$

Από την οποία προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

1. Το μέγεθος $1/C_D^2$ είναι γραμμικά ανάλογο του V_{APP}
2. Όταν $\Phi_b = -V_{APP}$ (ορθή πόλωση), το μέγεθος $1/C_D^2 = 0$ και μετρώντας την τιμή του $V_{APP}(V)$ παίρνουμε την τιμή του φράγματος δυναμικού $\Phi_b [eV]$

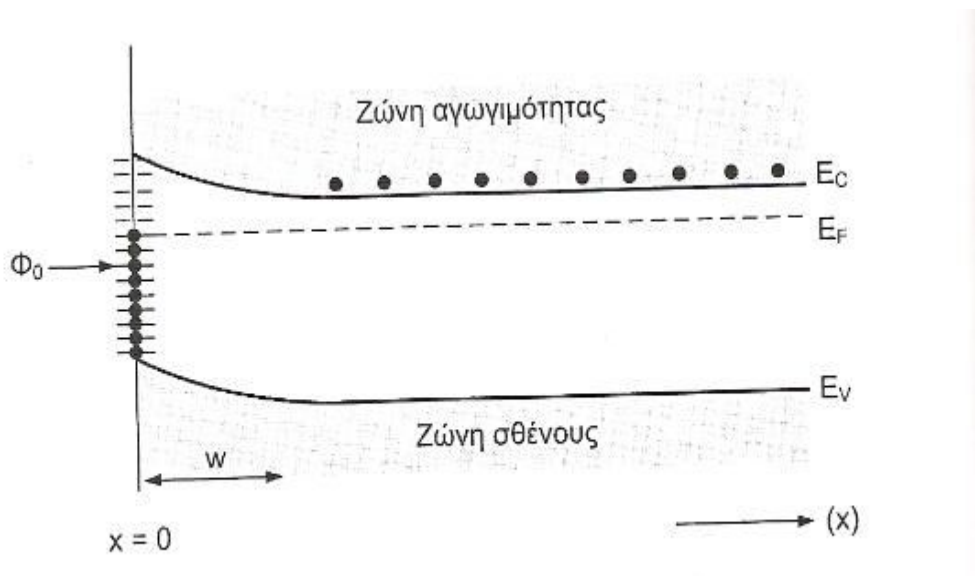
Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η γραφική παράσταση για τον πειραματικό προσδιορισμό του φράγματος όπως εξηγήσαμε και πριν:



Σχήμα 3.3 : πειραματικός τρόπος μέτρησης του Φ_b και της συγκέντρωσης των ιοντισμένων προσμείξεων

3.3 Ενεργειακές στάθμες στην επιφάνεια

Στην επιφάνεια του ημιαγωγίμου μονοκρυστάλλου δημιουργούνται πρόσθετες στάθμες ηλεκτρονίων λόγω της απότομης διακοπής του κρυσταλλικού πλέγματος. Ενεργειακά οι στάθμες που εισάγονται από την επιφάνεια του υλικού βρίσκονται μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους, στις οποίες οφείλονται η υψηλή επιφανειακή αγωγιμότητα, τα ρεύματα διαρροής και η επιφανειακή ηλεκτροστατική φόρτιση. Το πλήρες διάγραμμα που περιλαμβάνει όλες τις στάθμες είναι το παρακάτω:



Σχήμα 3.4 : οι ενεργειακές στάθμες επιφάνειας και η ουδέτερη στάθμη, Φ_0 , σε ημιαγωγό τύπου-n.
Το μέγεθος-x παριστάνει βάθος από την επιφάνεια

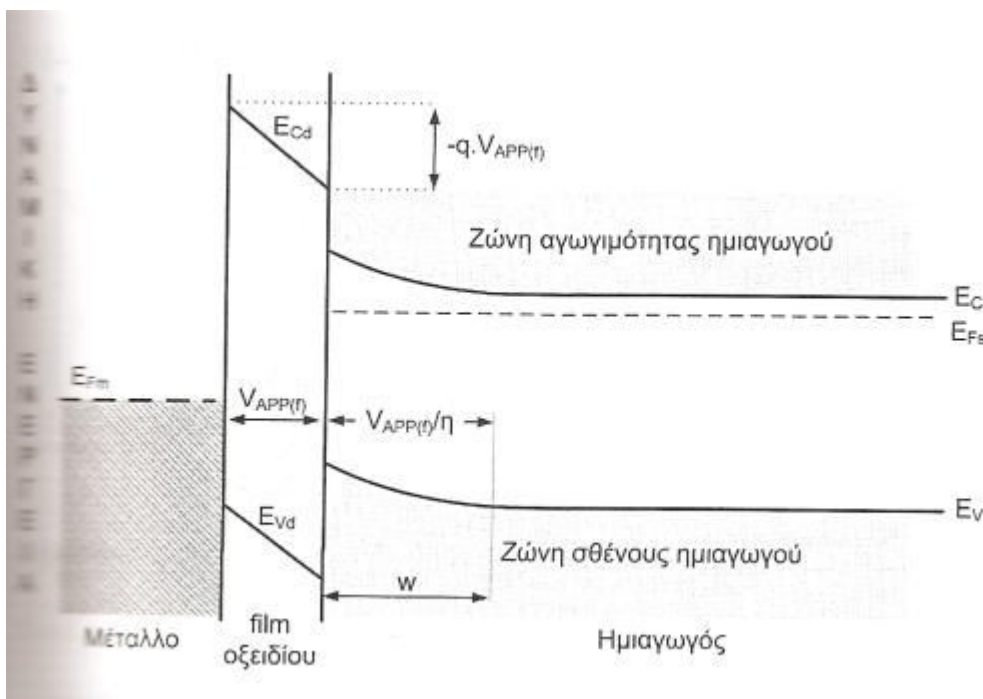
Οι στάθμες αυτές της επιφάνειας προσδίδουν ένα επιφανειακό φορτίο στο υλικό (C/m^2) και η πληρότητα τους πέραν της ουδέτερης στάθμης, Φ_0 , προκαλεί την δημιουργία ουδέτερου φορτίου. Ένα άλλο όνομα για τις στάθμες της επιφάνειας είναι *στάθμες Tamm*. Επίσης άλλες αιτίες που επάγουν στάθμες στην επιφάνεια είναι οι εξής:

1. Προσροφούμενες ακαθαρσίες
2. Επιφανειακά οξείδια
3. Μηχανική καταπόνηση της επιφάνειας
4. Κάθε είδους καταστροφή που εισάγεται κατά την διαδικασία κοπής του κρυστάλλου

Γενικά οι στάθμες αυτές ελαττώνουν το φράγμα δυναμικού και οδηγούν σε επανασύνδεση των φορέων στη επιφάνεια.

3.4 Ο συντελεστής ποιότητας των διόδων Schottky

Όταν εφαρμόζεται μια τάση στην επαφή μετάλλου-ημιαγωγού λόγω της μη ιδανικής συμπεριφοράς της επαφής (ύπαρξη ενδιάμεσων διηλεκτρικών λεπτών υμενίων) μόνο κάποιο μέρος διατίθεται στην *ιδανική επαφή*. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η δυναμική ενέργεια σε μη ιδανική δίοδο με *film οξειδίου*. Στην περίπτωση αυτή μόνο το ποσοστό V_{APP}/n εφαρμόζεται στην περιοχή w , οπότε κατά μήκος του film έχουμε πτώση τάσης $V_{APP} \cdot [(n-1)/n]$. Το μέγεθος n ονομάζεται *συντελεστής ποιότητας δίοδου* και είναι $n \geq 1$.



Σχήμα 3.5 : δυναμική ενέργεια σε μη ιδανική επαφή μετάλλου-ημιαγωγού. Στο ενδιάμεσο διηλεκτρικό film έχουμε πτώση τάσεως V_{df} .

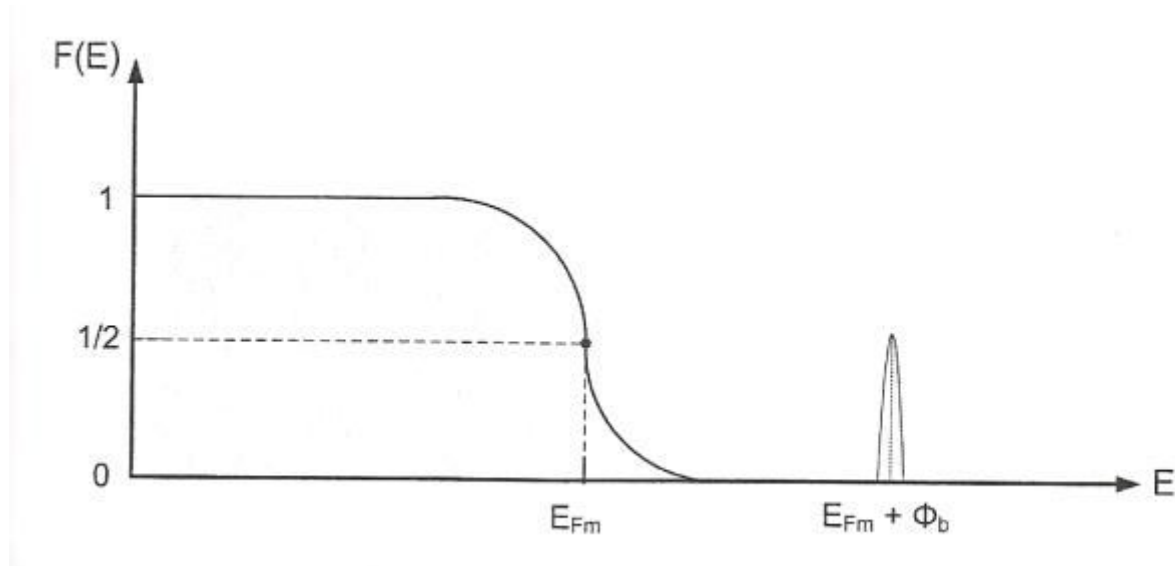
3.5 Ροή ηλεκτρικού ρεύματος

Δύο βασικά χαρακτηριστικά των διόδων αυτών είναι τα εξής :

1. Υπάρχει μόνο ένα είδος φορέων που μεταφέρεται (οι φορείς πλειονότητας του ημιαγωγού)

2. Οι φορείς αυτοί καλούνται να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού (θερμιονομική εκπομπή)

Για παράδειγμα στην περίπτωση ημιαγωγού τύπου n τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού μεταβαίνουν στο μέταλλο υπερπηδώντας το φράγμα δυναμικού με αποτέλεσμα να σε στάθμη Fermi και άρα πολύ χαμηλότερες ενέργειες ,γεγονός που τα χαρακτηρίζει θερμά ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά αποδίδουν με ηλεκτρομαγνητικά ακτινοβολία την ενέργεια τους προκειμένου να αποκτήσουν ενέργεια E_{Fm} . Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η κατανομή $F(E)$ για το μέταλλο στην ορθή πόλωση.



Σχήμα 3.6 : κατανομή για τη συνάρτηση $F(E)$ του μετάλλου στην ορθή πόλωση της διόδου Schottky (ημιαγωγός τύπου-n).

3.6 Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης (I-V)

Γενικά στην θερμιονική εκπομπή προβλέπεται μια πυκνότητα ρεύματος η οποία δίνεται από τον τύπο:

$$J = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Phi}{kT}\right) \quad (3.10)$$

Φ : η τιμή του φράγματος δυναμικού

T : η απόλυτη θερμοκρασία

K : η σταθερά Boltzmann

A^* : η ενεργός σταθερά Richardson

$$A^* = \frac{4 \cdot \pi \cdot q \cdot m^* \cdot k^2}{h^3} \quad (3.11)$$

Κατά την ορθή πόλωση η εφαρμοζόμενη τάση $V_{APP(f)}$ διαφοροποιεί τις στάθμες Fermi ώστε να ισχύει:

$$V_{APP(f)} = E_{Fs} - E_{Fm} = \Phi_n - E_{Fm} \quad (3.12)$$

Οι δύο συνιστώσες που φαίνονται και στο παρακάτω σχήμα είναι οι εξής:

$$J_1 = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left[\frac{-(\Phi_b - q \cdot V_{APP(f)})}{kT}\right]$$

$$J_2 = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left[\frac{-\Phi_b}{kT}\right] \quad (3.13)$$

Άρα η συνολική:

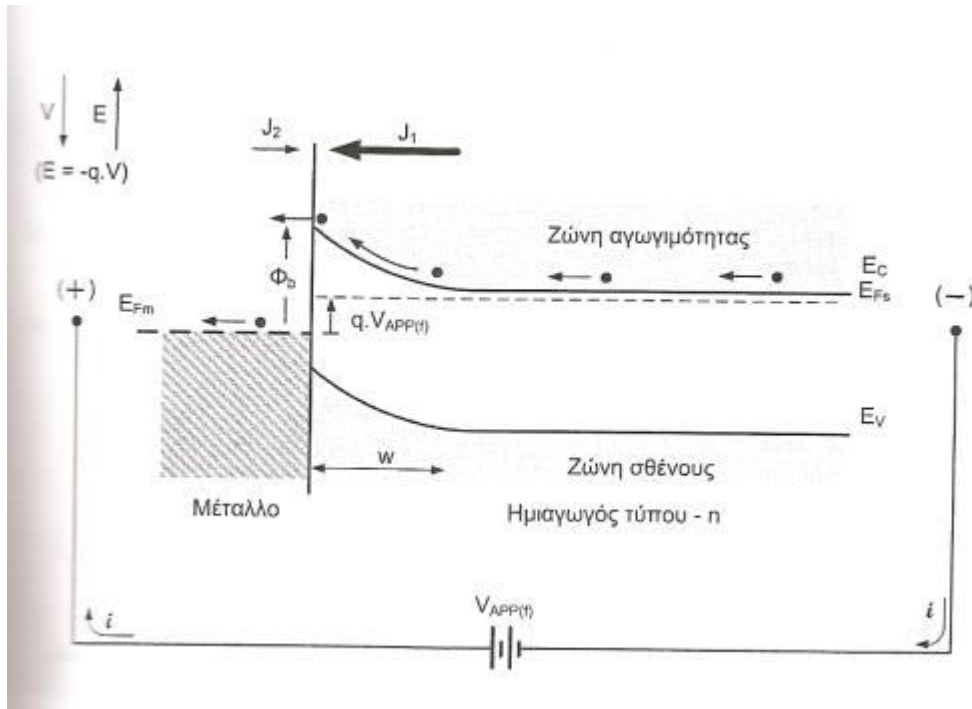
$$J = J_1 + J_2 = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Phi_b}{kT}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{q \cdot V_{APP(f)}}{kT}\right) - 1\right] \quad (3.14)$$

Οπότε καταλήγουμε στην γενική μορφή:

$$J = J_s \cdot \left[\exp\left(\frac{q \cdot V_{APP(f)}}{kT}\right) - 1\right]$$

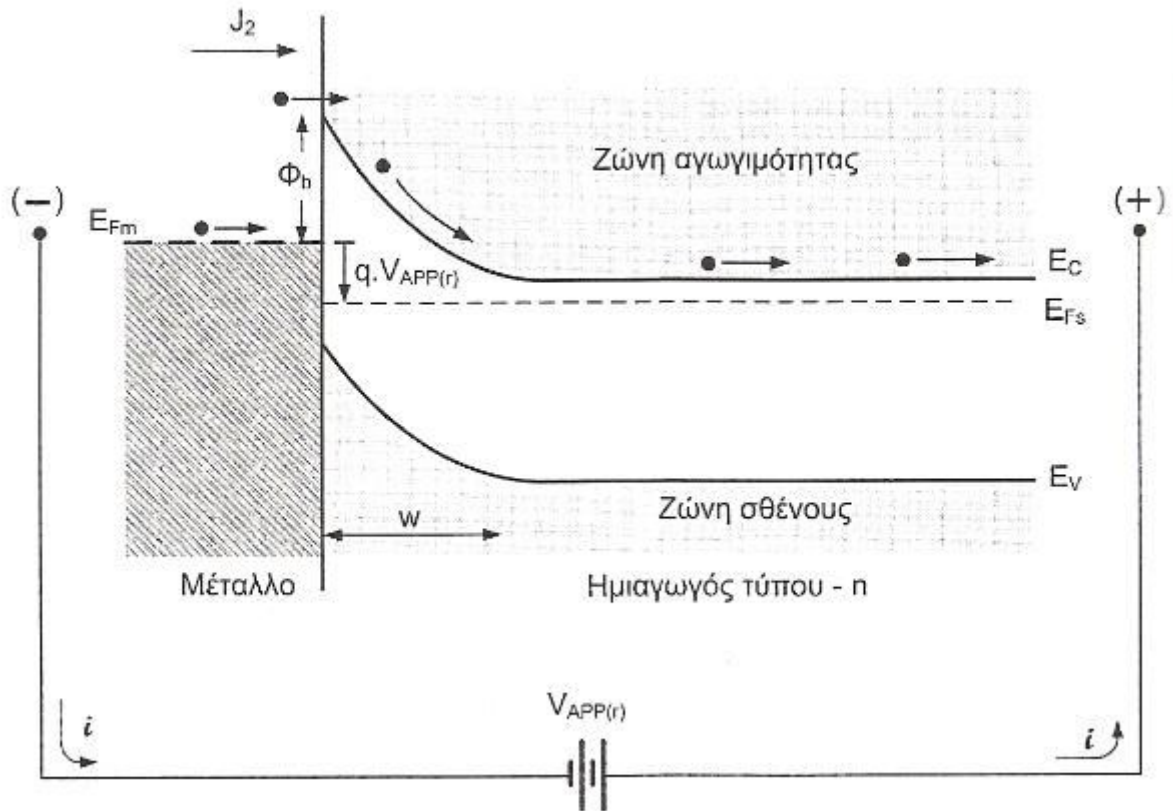
$$J_s = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Phi_b}{kT}\right) \quad (3.15)$$

J_s : ρεύμα κόρου



Σχήμα 3.7 : κατανομή δυναμικής ενέργειας και συνιστώσες ρεύματος σε ορθά πολωμένη δίοδο Schottky.

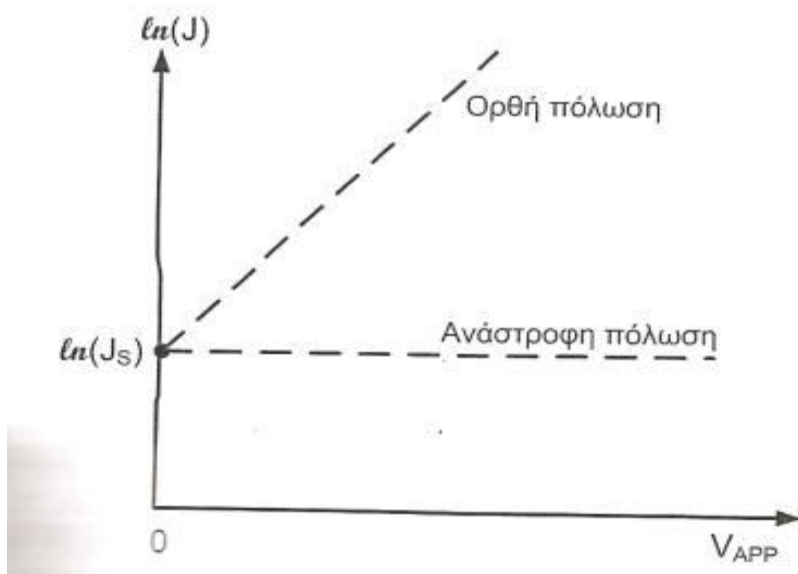
Στην ανάστροφη πόλωση η J_1 είναι αμελητέα άρα ισχύει $J_2=J_S$ όπως φαίνεται και παρακάτω:



Σχήμα 3.8 :κατανομή της δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων σε ανάστροφα πολωμένη δίοδο όπου η μόνη συνιστώσα ρεύματος είναι το $J_2=J_S$ (ρεύμα κόρου ανάστροφης πόλωσης)

3.7 Η γραφική παράσταση I-V

Αρχικά στο παρακάτω σχήμα βλέπουμε την γραφική μιας ιδανικής διόδου αν και στην πραγματικότητα οι διόδοι είναι μη-ιδανικές.

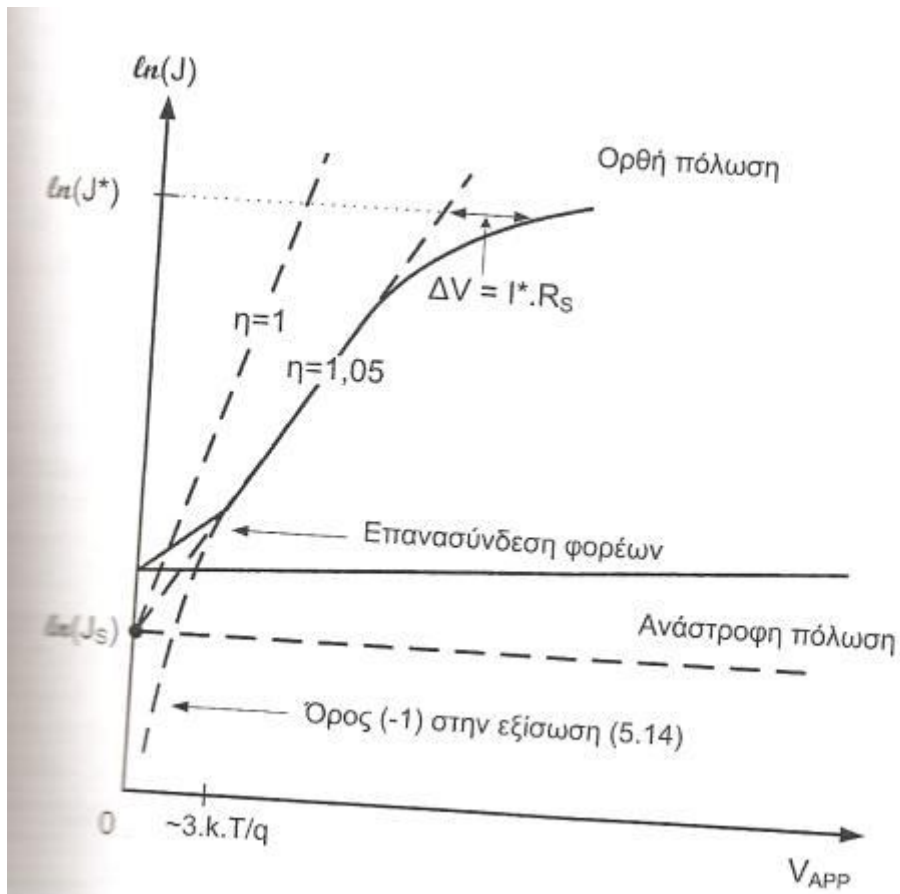


Σχήμα 3.9 : χαρακτηριστική I-V ανορθωτικής επαφής μετάλλου-ημιαγωγού

Κάθε πραγματική διόδος εμφανίζει και μια αντίσταση σειράς R_s η οποία είναι άθροισμα των παρακάτω αντιστάσεων που εμφανίζονται:

1. Στον όγκο του ημιαγωγικού υλικού
2. Στην αντίσταση της ωμικής επαφής στο πίσω τμήμα του ημιαγωγού και του τετραγώνου σύνδεσης
3. Αυτή που βρίσκεται ανάμεσα στην συγκόλληση μεταξύ εξωτερικών αποδεκτών και του τετραγώνου σύνδεσης
4. Στην αντίσταση των εξωτερικών αποδεκτών

Ένας επίσης πολύ σημαντικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα και πρέπει να μελετηθεί είναι το φαινόμενο της σύραγγος κατά το οποίο τα ηλεκτρόνια δεν χρειάζεται να υπερπηδήσουν το φράγμα αλλά περνούν μέσα από αυτό. Έτσι στην ανάστροφη πόλωση το ρεύμα κόρου δεν παραμένει σταθερό αν και η χαρακτηριστική είναι απλώς το J_s . Στο σχήμα κάτωθεν βλέπουμε την χαρακτηριστική της μη-ιδανικής διόδου.



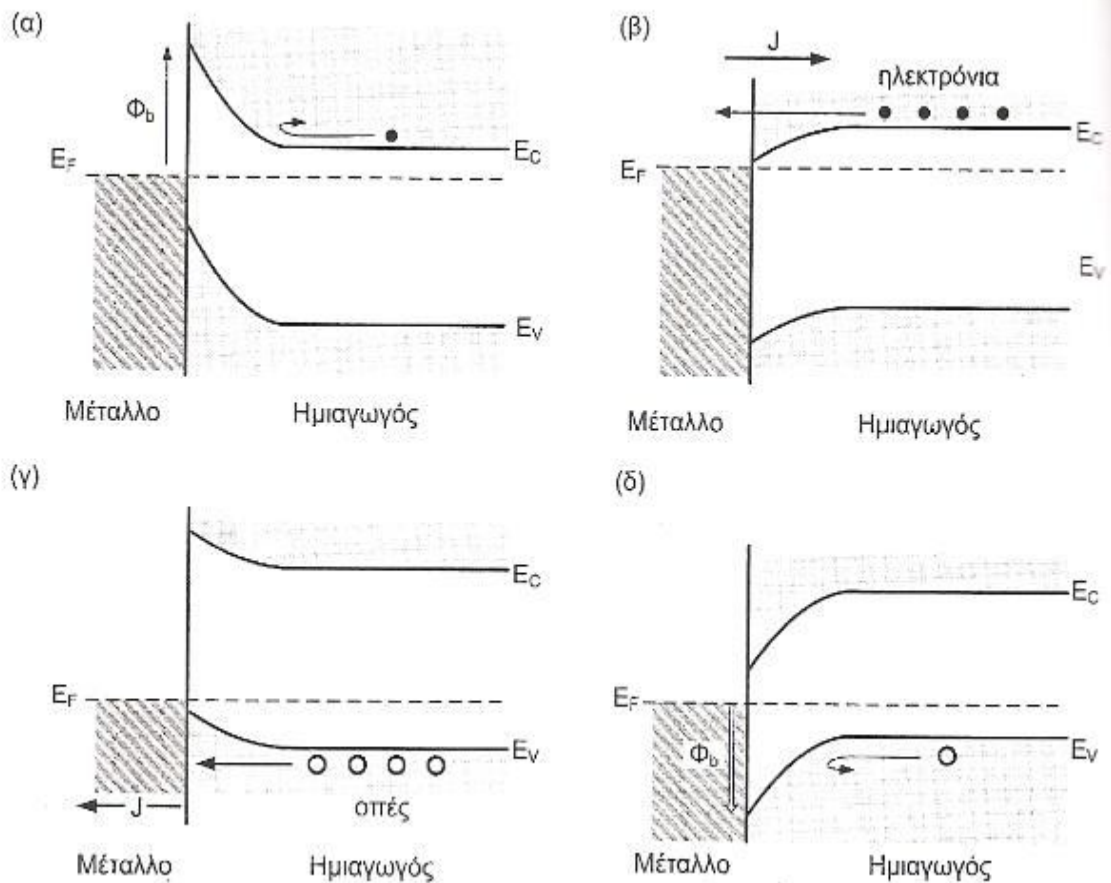
Σχήμα 3.10 : χαρακτηριστική I-V ιδανικής διόδου Schottky

3.8 Ωμικές επαφές

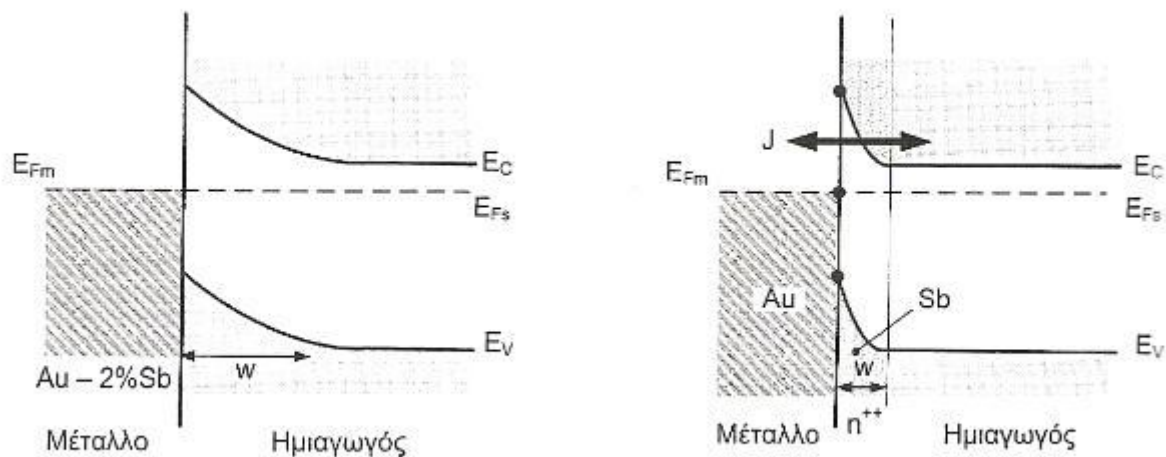
Θα μελετήσουμε τους δύο βασικούς τρόπους για την κατασκευή ωμικών επαφών:

1. Κριτήριο αποτελεί η επιλογή του μετάλλου. Τότε πρέπει να εξετάζεται το έργο εξόδου του μετάλλου (Φ_m) ανάλογα με τον τύπο του ημιαγωγού και την ηλεκτροσυγγένεια του (X_S) με σκοπό να μην είναι ανορθωτική
 - Ημιαγωγός τύπου-n $\rightarrow \Phi_m < X_S$
 - Ημιαγωγός τύπου-p $\rightarrow \Phi_m > X_S$
 - Στις άλλες περιπτώσεις οδηγούμαστε σε ανορθωτικές διατάξεις

2. Όταν η κατασκευή στηρίζεται στο *φαινόμενο της σύραγγας*. Αρχικά δημιουργείται μια ανορθωτική επαφή με εξαιρετικά λεπτή περιοχή απόθησης (w). Για παράδειγμα σε ημιαγωγό τύπου-n αρχικά γίνεται εναπόθεση, με εξάχνωση σε κενό κατόπιν ακολουθεί θέρμανση των εναποτιθέμενων κραμάτων σε θερμοκρασία $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Έτσι η αρχικά ανορθωτική επαφή έχει καταστεί προσπελάσιμη μέσω του φαινομένου της σύραγγας. Ακολουθούν τα σχήματα για τις δύο περιπτώσεις αντίστοιχα.



Σχήμα 3.11 : οι διάφοροι συνδυασμοί επαφών μετάλλου-ημιαγωγού, για υλικά τύπου-n και p, είναι δυνατόν να καταλήγουν σε ωμικές ή ανορθωτικές διατάξεις



Σχήμα 3.12 : η διάχυση των ατόμων αντιμονίου (Sb) κοντά στην επιφάνεια του Si τύπου-n προξενεί μετατροπή της ανορθωτικής επαφής (αριστερά) σε ωμική επαφή (δεξιά) λόγω της συρρίκνωσης της περιοχής απόθησης φορέων w και της ενεργοποίησης του μηχανισμού φορέων που οφείλεται στο φαινόμενο σήραγγος

Κεφάλαιο 4

Φωτοβολταϊκές Διατάξεις

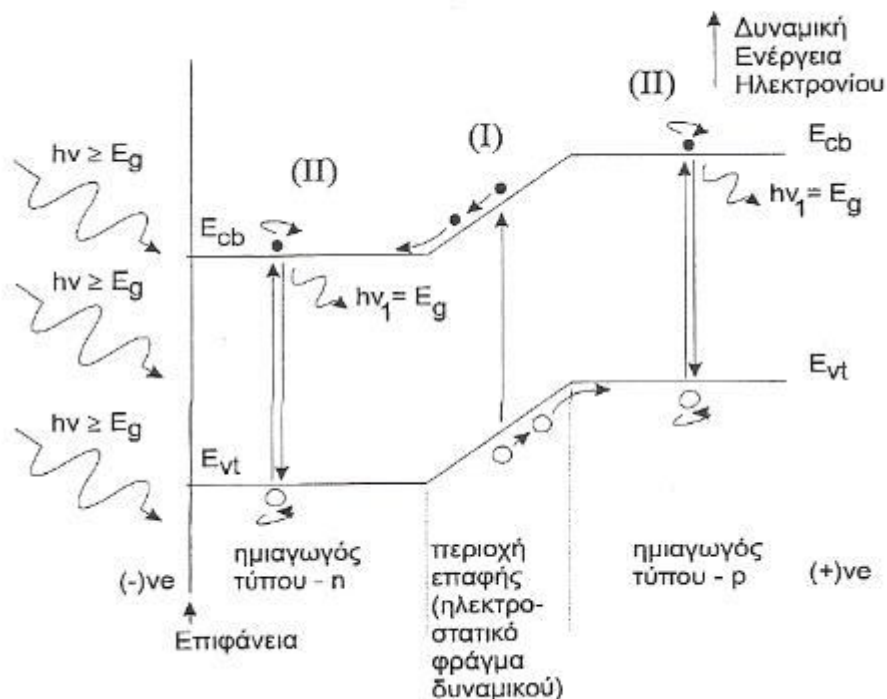
4.1 Εισαγωγή

Σήμερα όσο ποτέ άλλοτε βλέπουμε ότι οι φωτοβολταϊκές εφαρμογές τυγχάνουν μεγάλης ανάπτυξης και είναι ίσως η πιο διαδεδομένη μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας προς όλες τις μάζες, ειδικευμένους πάνω σε αυτή επιστήμονες, όσο και σε απλούς ανθρώπους όπου μέσω κάποιων ευρωπαϊκών προγραμμάτων χρησιμοποίησαν φωτοβολταϊκά στοιχεία στις στέγες των σπιτιών τους. Άρα βλέπουμε ότι είναι διατάξεις που έχουν μπει για τα καλά στην ζωή μας οπότε και οφείλουμε να γνωρίζουμε τις αρχές στις οποίες στηρίζονται. Επίσης το στρώμα σεληνιούχου καδμίου που κατασκευάσαμε έχει πολύ σημαντικές ιδιότητες που εκμεταλλεύονται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Τέλος δεν πρέπει να ξεχνάμε το περιβάλλον το οποίο ζούμε που ευνοεί όσο τίποτε άλλο τέτοιου είδους εφαρμογές χάρη στην μεγάλη ηλιοφάνεια που χαρακτηρίζει την χώρα μας. Όλα τα παραπάνω μας οδηγούν να μελετήσουμε σε βάθος τις διατάξεις αυτές.

4.2 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Βασικό στοιχείο της λειτουργίας των ηλιακών στοιχείων είναι η δημιουργία ενός φράγματος δυναμικού σε όλο το πλάτος του στοιχείου που ακτινοβολείται ,δυναμικό που υπάρχει σε μικρό βάθος στην πλευρά που προσπίπτει η ακτινοβολία. Τα φωτόνια της ακτινοβολίας που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού είναι σε θέση να

δημιουργήσουν ένα ζεύγος ελεύθερων φορέων, δηλαδή ένα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας και μια οπή στην ζώνη σθένους. Οι θετικοί και οι αρνητικοί φορείς ηλεκτρικού φορτίου όμως πρέπει να διαχωριστούν πράγμα για το οποίο είναι υπεύθυνο το φράγμα δυναμικού. Ο διαχωρισμός των φορτίων αυτών γίνεται με σκοπό την ελαχιστοποίηση της ενέργειας του. Για να κατανοήσουμε καλύτερα το φαινόμενο αυτό μπορούμε να σκεφτούμε τα ηλεκτρόνια ως μικρές μπάλες με μάζα m και τις οπές αντίστοιχα ως φυσαλίδες που βρίσκονται σε κεκλιμένο επίπεδο με τάση τα μεν να κυλούν προς τα κάτω και τα δε να ανεβαίνουν προς τα πάνω με σκοπό όπως είπαμε και πριν να μειώσουν την δυναμική τους ενέργεια. Ένα παράδειγμα για να κατανοήσουμε την παραπάνω διαδικασία είναι η δίοδος p-n όπου ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το μέρος τύπου n ενώ οι οπές προς το μέρος τύπου p με αποτέλεσμα την συσσώρευση αντίθετων φορτίων στα δύο άκρα που με την σειρά της προκαλεί μια διαφορά δυναμικού στους δύο ακροδέκτες του ηλιακού στοιχείου για όσο χρονικό διάστημα κρατά η ακτινοβολία. Η διαδικασία που αναφέρθηκε ονομάζεται *φωτοβολταϊκό φαινόμενο*. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η διαδικασία αυτή:



Σχήμα 4.1 : το ηλιακό στοιχείο που αποτελείται από την επαφή ημιαγωγού τύπου-n και τύπου-p. το σχήμα παρουσιάζει το διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων σε συνάρτηση με το βάθος από την επιφάνεια. Στο ηλιακό στοιχείο προσπίπτει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με ενέργεια

$$E=hV$$

Παρατηρούμαι από το σχήμα ότι αν υπάρξει δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής στην περιοχή του φράγματος θα υπάρξει και διαχωρισμός, τα μεν ηλεκτρόνια θα κυλήσουν προς τα κάτω ενώ οι οπές προς τα πάνω ενώ αν υπάρξει δημιουργία σε κάποια άλλη περιοχή δεν θα διαχωριστούν τα αντίθετα φορτία αλλά αφού περάσουν τον χρόνο ζωής τους θα επανασυνδεθούν εκπέμποντας φωτόνιο ενέργειας $E=hn=E_g$. Επίσης ακόμα ένα πολύ σημαντικό στοιχείο είναι η ευκολία με την οποία τα φωτόνια απορροφώνται από τον ημιαγωγό. Ως ροή φωτονίων ορίζεται το πλήθος των φωτονίων ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου σε σχέση με την διανυόμενη απόσταση της ακτινοβολίας μέσα στον ημιαγωγό. Η ροή μειώνεται με την αύξηση της απόστασης κάτι που φαίνεται και από την παρακάτω σχέση:

$$-\frac{d\Phi}{dx} = a \cdot \Phi_x \quad (4.1)$$

Όπου

a : ο συντελεστής απορρόφησης

Με την βοήθεια της εξίσωσης Beer:

$$\Phi_x = \Phi_0 \cdot \exp(-ax) \quad (4.2)$$

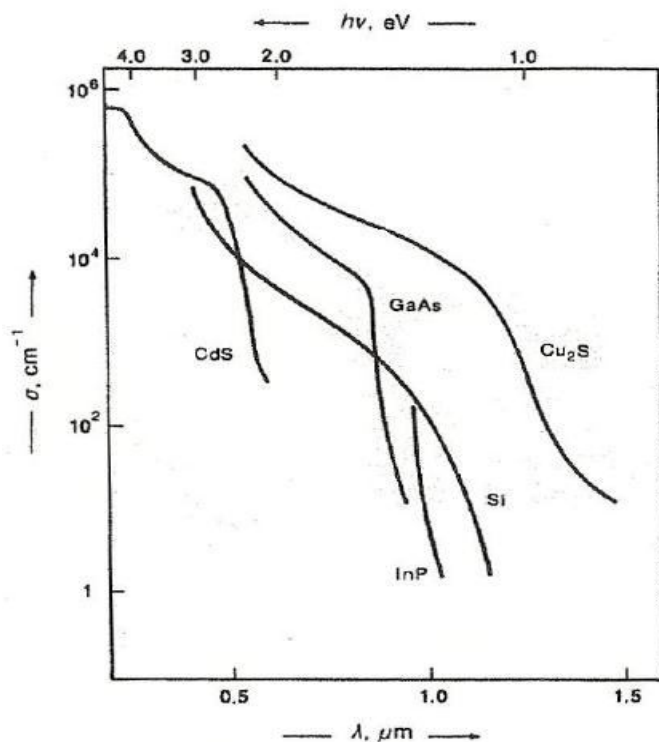
Θα πάρουμε τελικά την σχέση:

$$-\frac{d\Phi}{dx} = a \cdot \Phi_0 \exp(-ax) \quad (4.3)$$

Από την τελευταία σχέση κατανοούμε ότι ο ρυθμός αυτός είναι μέγιστος κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού και μειώνεται εκθετικά όσο απομακρυνόμαστε από αυτή. Ο συντελεστής απορρόφησης a μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και παρουσιάζει μηδενική τιμή στο μέγιστο μήκος κύματος λ_{maxg} , όπου λ_{maxg} :

$$\lambda_{maxg} = \frac{1,238}{E_g} \quad (4.4)$$

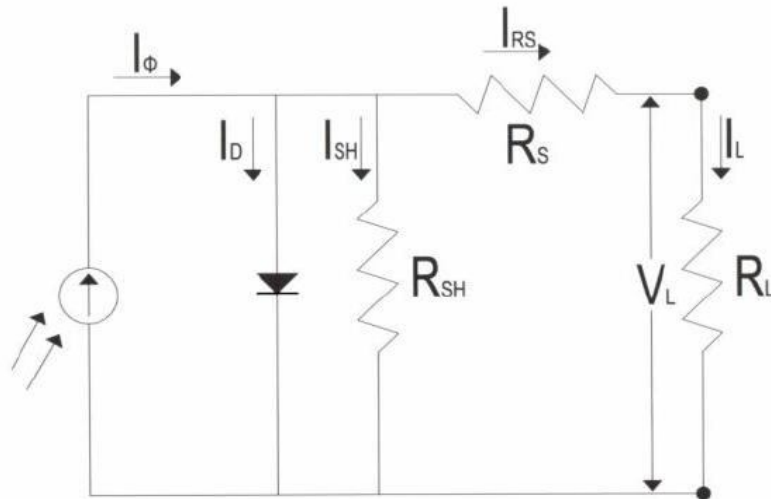
Παρακάτω απεικονίζεται η γραφική του a



Σχήμα 4.2 : η μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης α σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας και το μήκος κύματος για κάποιους από τους κυριότερους ημιαγωγούς που χρησιμοποιούνται στις φωτοβολταϊκές διατάξεις.

4.3 Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα

Όπως συμβαίνει σε όλες τις διατάξεις έτσι και εδώ για να κατανοήσουμε καλύτερα την λειτουργία της θα χρησιμοποιήσουμε το ηλεκτρικό ισοδύναμο για να δούμε κάποια από τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά της. Στο σχήμα κάτωθεν φαίνεται το απλοποιημένο ηλεκτρικό ισοδύναμο το οποίο αποτελείται από μια πηγή ρεύματος μια δίοδο και παράλληλα σε αυτή το φορτίο.



Σχήμα 4.3: ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου

Κάνοντας χρήση του νόμου ρεύματος Kirchhoff εύκολα καταλήγουμε ότι $I_{\Phi} = I_L + I_D$, όπου:

I_{Φ} : το φωτόρευμα

I_L : το ρεύμα του εξωτερικού φορτίου

I_D : το ρεύμα της διόδου

$$I_L = I_{\Phi} - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV_L}{kT}\right) - 1 \right] \quad (4.5)$$

Όπου:

I_0 = ανάστροφο ρεύμα κόρου της διόδου

e = φορτίου ηλεκτρονίου= $1,602 \times 10^{-19}$ coulomb

k = η σταθερά Boltzmann= $1,38 \times 10^{-23}$ joules/Kelvin

T = απόλυτη θερμοκρασία

V_L = η τάση στα άκρα της διόδου

Στην συνέχεια θα μελετήσουμε τις δύο περιπτώσεις του ανοιχτού κυκλώματος και της βραχυκύκλωσης. Στην πρώτη περίπτωση όπου $R_L \rightarrow \infty$ βρίσκουμε ότι η V_{OC} (open circuit voltage) :

$$V_{OC} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I_{\Phi}}{I_0} + 1\right) \quad (4.6)$$

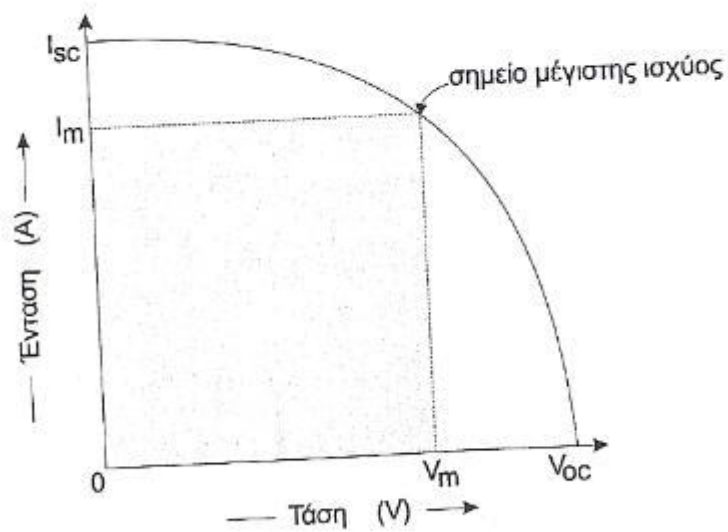
Στην δεύτερη περίπτωση το ρεύμα I_{SC} (short circuit current) δίνεται από τον τύπο:

$$I_{SC} = I_{\Phi} \quad (4.7)$$

Για κάποια συγκεκριμένη τιμή του φορτίου έχουμε μεγιστοποίηση της ισχύος που παράγει το φωτοβολταϊκό στοιχείο:

$$P_m = I_m \times V_m \quad (4.8)$$

Κάτι που φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 4.4: το διάγραμμα I-V ενός ηλιακού στοιχείου και τα κυριότερα ηλεκτρικά μεγέθη που το προσδιορίζουν. Το σημείο μέγιστης ισχύος αντιστοιχεί στη θέση λειτουργίας που το γινόμενο $I_m V_m$ μεγιστοποιείται

Ο συντελεστής απόδοσης η ορίζεται από τον λόγο της μέγιστης αποδιδόμενης ηλεκτρικής ισχύος, προς την προσπίπτουσα φωτεινή ισχύ ανά μονάδα επιφάνειας:

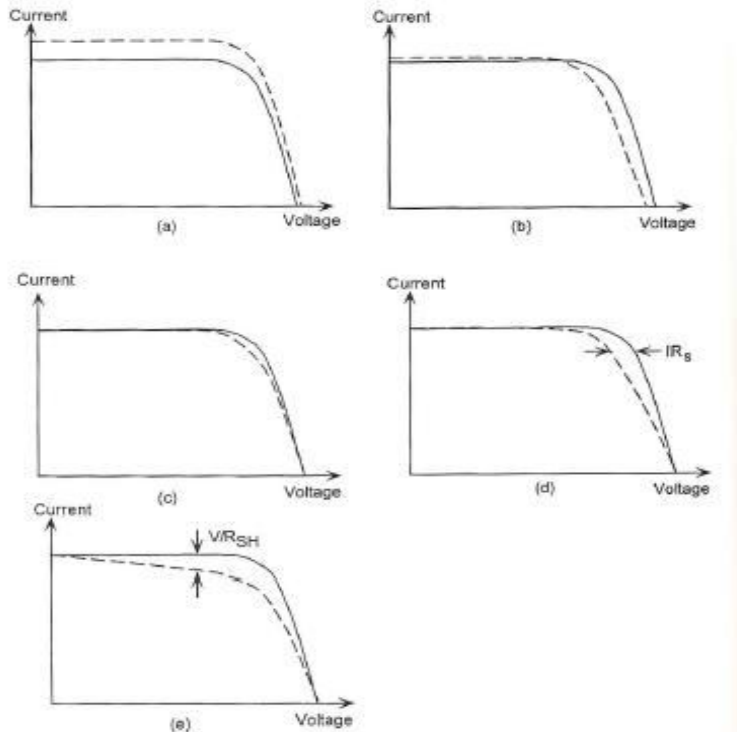
$$\eta = \frac{P_m}{H \times A} = \frac{I_m \times V_m}{H \times A} \quad (4.9)$$

Όπου:

H: η πυκνότητα ισχύος της ακτινοβολίας

A: το εμβαδόν της επιφάνειας του φ/β στοιχείου

Επίσης κάτωθεν παρατίθενται διαγράμματα για τις περιπτώσεις αυξημένης πρόσπτωσης ηλιακής ενέργειας, θερμοκρασίας, συντελεστή ποιότητας, αντίστασης σειράς R_s και μειωμένης παράλληλης.



Σχήμα 4.5: μεταβολή της χαρακτηριστικής I-V σε σχέση με τους εξής παράγοντες:

- a) Αυξημένη πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας
- b) Αυξημένη θερμοκρασία στοιχείου
- c) Αυξημένος συντελεστής ποιότητας
- d) Αυξημένη αντίσταση σειράς R_s
- e) Μειωμένη αντίσταση παράλληλης R_{sh}

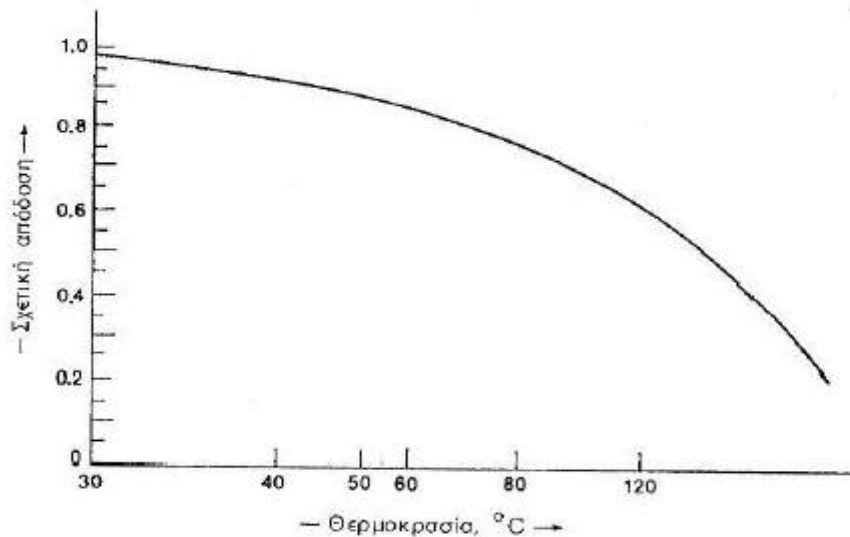
Ένας επιπλέον παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι η θερμοκρασία. Αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της ενδογενούς συγκέντρωσης των φορέων του ημιαγωγού που με την σειρά της προκαλεί περισσότερες επανασυνδέσεις γεγονός που τελικά προκαλεί μεγαλύτερο ρεύμα διαρροής και μικρότερη V_{OC} . Έτσι τώρα ο συντελεστής απόδοσης παίρνοντας υπόψιν και την θερμοκρασία θα δίνεται από τον τύπο:

$$n_{\theta} = n \times \sigma_{\theta} \quad (4.10)$$

Όπου:

σ_{θ} : αδιάστατος συντελεστής της θερμοκρασιακής διόρθωσης

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η εξάρτηση της απόδοσης από την θερμοκρασία:



Σχήμα 4.6: μεταβολή της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία τους. Ο οριζόντιος άξονας δίνει το ποσοστό απόδοσης του στοιχείου και ο κατακόρυφος μας δίνει της θερμοκρασίες σε λογαριθμική κλίμακα

4.3.1 Φωτόρευμα

Κατά την ακτινοβόληση το φ/β στοιχείο αφού δημιουργεί την διαφορά δυναμικού στους ακροδέκτες του παράγει στην συνέχεια ηλεκτρικό ρεύμα, το φωτόρευμα I_{ϕ} . Η τιμή του είναι ανάλογη προς τα φωτόνια τα οποία απορροφούνται από το στοιχείο και δίνεται από τον τύπο:

$$I_{\Phi} = e \cdot g(L_n + L_p) \quad (4.11)$$

Όπου

e : στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο

G : ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας

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

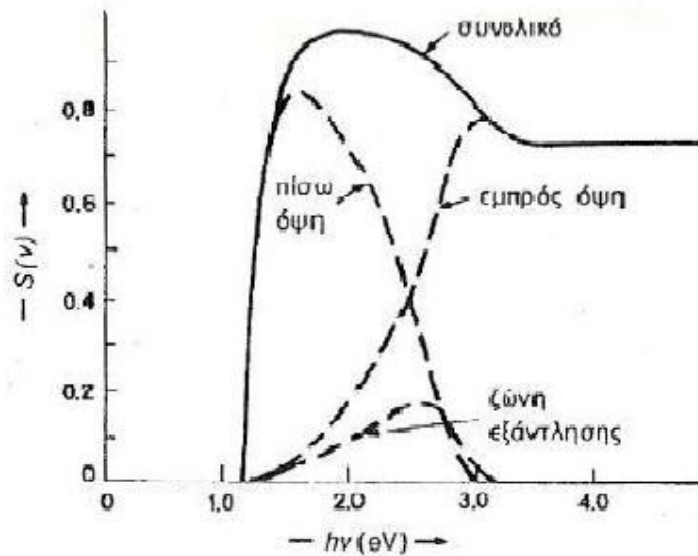
Ακόμα μια πολύ σημαντική έννοια που θα πρέπει να ορίσουμε είναι ο όρος της *φασματικής απόκλισης*. Έτσι λοιπόν ως *φασματική απόκλιση* ορίζεται το πλήθος των φορέων που συλλέγονται σε ηλεκτρόδια του φ/β στοιχείου σε σχέση με το πλήθος των φωτονίων που δέχεται το στοιχείο ανά μονάδα επιφανείας και χρόνου, δηλαδή την φωτονική ροή Φ . Για μήκος κύματος λ η $S(\lambda)$ είναι:

$$S(\lambda) = \frac{I_{\Phi}(\lambda)}{e \cdot \Phi(\lambda)} \quad (4.12)$$

Για να βρούμε όμως το συνολικό φωτόρευμα θα ολοκληρώσουμε την προηγούμενη σχέση που ίσχυε σε μήκος κύματος από λ μέχρι $\lambda + d\lambda$.

$$I_{\Phi} = e \int_0^{\lambda_g} S(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda \quad (4.13)$$

Στην συνέχεια θα μελετήσουμε τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν τα μεγέθη που είδαμε παραπάνω δηλαδή την *φασματική απόκριση* και το *φωτόρευμα*. Τέτοιοι παράγοντες είναι το πάχος του ημιαγωγού, ο συντελεστής απορρόφησης και το πλήθος των επανασυνδέσεων των φορέων. Ένας επίσης πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει είναι η ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας όπως φαίνεται και από το παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 4.7: η μεταβολή της φασματικής απόκρισης $S(\nu)$ σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας στις τρεις διαφορετικές όψεις του φ/β στοιχείου:

- i. Εμπρός όψη τύπου n
- ii. Ζώνη εξάντλησης
- iii. Πίσω όψη τύπου p

Στο φωτόρευμα ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας είναι η ανάκλαση στην επιφάνεια του στοιχείου. Αν το φαινόμενο αυτό δεν είναι αμελητέο επηρεάζει το φωτόρευμα και άρα η νέα σχέση που δίνει το σωστό αποτέλεσμα είναι η εξής:

$$I_{\Phi} = e \int_0^{\lambda_g} S(\lambda) [1 - R(\lambda)] \Phi(\lambda) d\lambda \quad (4.14)$$

Όπου $R(\lambda)$ ο δείκτης ανάκλασης για ακτινοβολία μήκους κύματος λ .

4.4 Βασικοί ημιαγωγοί για χρήση ως φ/β στοιχεία

Κάποια βασικά κριτήρια για την σωστή επιλογή του κατάλληλου ημιαγωγού είναι το ενεργειακό του διάκενο και ο τύπος του (άμεσο-έμμεσο), η σταθερότητα του στις εξωτερικές

συνθήκες ο χρόνος ζωής του και τέλος όπως σε όλες τις εφαρμογές το κόστος. Ας δούμε λοιπόν κάποια από τα πιο συνηθισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις εφαρμογές.

- 1) *Μονοκρυσταλλικό πυρίτιο*: η κατασκευή του στηρίζεται στην διαδικασία Czochralski και η απόδοση του κυμαίνεται 15-18%
- 2) *Πολυκρυσταλλικό πυρίτιο*: κατασκευάζεται από χυτές ράβδους πυριτίου και έχει απόδοση 13-15%

Κάποια βασικά πλεονεκτήματα του πυριτίου είναι η αφθονία του που συναντάται στην φύση η αντοχή του στις περιβαλλοντικές συνθήκες και η επεξεργασιμότητα του αφού μπορεί με σχετική ευκολία να μορφοποιηθεί. Από την άλλη μεριά τα κυριότερα μειονεκτήματά του είναι η τιμή του έμμεσου του διακένου που ισούται με 1,1 eV . Το υψηλό του κόστος όμως σε σχέση με το κόστος σύνθετων ημιαγωγών οδήγησαν στην προσανατολισμό προς την δεύτερη κατηγορία η οποία προέρχεται από ένωση στοιχείων 13^{ης} και 14^{ης} περιόδου (ημιαγωγοί III-V) ή στοιχείων από την 12^η και 16^η (ημιαγωγοί II-VI). Κάποια από τα κυριότερα παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι τα GaAs, CdTe, InSb, PbTe κ.α . Η τεχνική με την οποία τα παραπάνω υλικά επεξεργάζονται για δημιουργηθούν φ/β στοιχεία είναι των λεπτών υμενίων. Σύμφωνα λοιπόν με την τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ένα υπόστρωμα πάνω στο οποίο γίνεται απόθεση μίας ή και παραπάνω λεπτών στρώσεων με πάχος από νανόμετρα μέχρι δεκάδες μικρόμετρα. Με την σειρά τους και αυτά διακρίνονται από κάποια πλεονεκτήματα όπως το μικρότερο κόστος σε σχέση με αυτά του πυριτίου το, μικρότερο βάρος και η πιο εύκολη ενσωμάτωση τους.

4.5 Σχεδιασμός φωτοβολταϊκού συστήματος

Μια από τις βασικές λειτουργίες των φ/β συστημάτων είναι ο σχεδιασμός αυτόνομων εφαρμογών για την πλήρωση κάποιων συγκεκριμένων φορτίων και μόνο χωρίς συνδέσεις επί του δικτύου. Τα βασικά κομμάτια που αποτελούν αυτά τα συστήματα είναι πρώτο και κυριότερο η *φωτοβολταϊκή γεννήτρια* στην οποία επιτελείται η μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική. Κατόπιν έχουμε τους *συσσωρευτές* οι οποίοι είναι αρμόδιοι για την αποθήκευση της περρίσιας ενέργειας η οποία θα χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις όπου η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι μικρή και δεν φτάνει να καλυφθούν οι απαιτούμενες

ανάγκες. Επίσης άλλες διατάξεις χρησιμοποιούνται για την ρύθμιση της τάσης, της ισχύος και για την προστασία των διατάξεων. Τέλος συνήθως υπάρχει και κάποιο ηλεκτροπαραγωγό ζεύγος που λειτουργεί με βενζίνη ή πετρέλαιο για περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης. Όλα όσα προαναφέρθηκαν φαίνονται και σχηματικά στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 4.8: γενικό διάγραμμα ενός αυτόνομου φωτοβολταϊκού συστήματος.

Και στον σχεδιασμό ενός αυτόνομου φ/β συστήματος πρέπει να γνωρίζουμε πώς κατανέμονται τα διάφορα κόστη στα διάφορα στάδια και διατάξεις. Για τον λόγο αυτό παραθέτουμε παρακάτω τον πίνακα με τα διαμορφωμένα κόστη.

<i>Παράγοντας κόστους</i>	<i>Συμβολή στο συνολικό κόστος</i>
Φ/β πλαίσια ή πανέλα για τη φ/β γεννήτρια	65%
Στηρίγματα των φ/β συλλεκτών και ηλεκτρικές καλωδιώσεις των φ/β στοιχείων	5%
Συσσωρευτές αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας	15%
Διατάξεις ρυθμίσεων τάσης και ισχύος, μετατροπής τάσης, προστασίας, ελέγχου κλπ.	12%
Βοηθητική γεννήτρια	3%

Σχήμα 4.9: πίνακας με τα διαμορφωμένα κόστη στα διάφορα μέρη που αποτελούν ένα φ/β αυτόνομο σύστημα.

Κεφάλαιο 5

Ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου σε υπόστρωμα νικελίου

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε σε βάθος την διαδικασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης λεπτών υμενίων και θα δούμε με λεπτομέρεια τα υλικά που θα χρησιμοποιήσουμε στην διαδικασία αυτή. Η μέθοδος αυτή όπως είδαμε και πριν είναι πολύ σημαντική για την παραγωγή φ/β στοιχείων από ημιαγώγιμα υλικά. Κατά την διαδικασία αυτή έχουμε την παραγωγή ενός λεπτού επιστρώματος πάνω σε μία επιφάνεια άλλου υλικού με την χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Η μέθοδος αυτή λαμβάνει χώρα φορτίζοντας αρνητικά το προς επίστρωση υλικό και βυθίζοντάς το σε διάλυμα που περιέχει άλας (κάθοδος εντός ηλεκτρολυτικού κελιού). Ιστορικά τέλος η διαδικασία αυτή εμφανίζεται στα 1800 από τον καθηγητή Luigi Brugnatelli.

5.2 Κάδμιο

Το κάδμιο (*Cd*) είναι χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 48, ατομικό βάρος 112,41 και σημείο τήξης 320⁰C περίπου. Είναι ένα σχετικά σπάνιο, μαλακό, ελαφρώς γαλάζιο, τοξικό μέταλλο. Ανακαλύφθηκε από τον Friedrich Strmeyer το 1817 σε σκόνη ψευδαργύρου. Συναντάται ως θειούχο κάδμιο στη Γροιλανδία, τη Σκωτία και την Πενσυλβανία συνηθέστερα όμως απαντάται σε ορυκτά του ψευδαργύρου και σε αναλογία 1 προς 400 μέρη από τα οποία λαμβάνεται με κλασματική απόσταξη και μάλιστα ως πτητικό του ψευδαργύρου στα πρώτα κλάσματα απόσταξης. Στη συνέχεια με χημική κατεργασία και τελική αναγωγή σχηματίζεται το οξείδιο του καδμίου (*CdO*). Κυριότερη παραγωγός χώρα είναι οι ΗΠΑ και οι κυριότερες εφαρμογές του είναι:

- Μπαταρίες νικελίου καδμίου: το υπεροξείδιο του καδμίου είναι ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά των μπαταριών αυτών και βρίσκουν εφαρμογή στους σιδηρόδρομους, στην βιομηχανία αεροσκαφών κ.α .
- Χρωστικές ουσίες: θειούχο και σεληνιούχο κάδμιο χρησιμοποιείται ως χρωστική σε πλαστικά, κεραμικά και γυαλιά
- Κράματα: περιλαμβάνουν κράματα με ηλεκτρική αγωγιμότητα, θερμική και κράματα επαφή
- Επιστρώσεις: κυρίως σε ατσάλι αλουμίνιο για την προστασία των υλικών από την διάβρωση και γενικά όπου απαιτείται αντιδιαβρωτική προστασία.



Σχήμα 5.1: φωτογραφία καδμίου

5.3 Σελήνιο

Το χημικό στοιχείο σελήνιο (σύμβολο *Se*) είναι ένα αμέταλλο της 16^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα, δηλαδή συγκαταλέγεται στο p-block με ατομικό αριθμό 34 και ατομικό βάρος 78,96. Έχει θερμοκρασία τήξης 494 K και θερμοκρασία βρασμού 958 K . Ως προς τις φυσικές του ιδιότητες η πυκνότητα του είναι 4,8 g/cm³ και ο γραμμομοριακός του όγκος 16,42 cm³. Συναντάται με τέσσερις μορφές: τριγωνικό (Se₃), μονοκλινές (Se₈), ρομβοεδρικό (Se₆) και άμορφο (a-Se). Οι κυριότερες εφαρμογές του είναι οι εξής:

- φωτοβολταϊκά στοιχεία
- φωτόμετρα
- φωτοτυπικά μηχανήματα
- χρωστικές ουσίες σε κεραμικά, γυαλιά

- υαλοπίνακες



Σχήμα 5.2: φωτογραφία σεληνίου

5.4 Σεληνιούχο κάδμιο

Το σεληνιούχο κάδμιο είναι ένα ημιαγωγικό υλικό και συμβολίζεται ($CdSe$). Ανήκει στην $II-VI$ ομάδα ημιαγωγών και εμφανίζει εξαγωνική ή κυβική κρυσταλλική δομή. Η στοιχειώδης κυψελίδα του περιλαμβάνει 4 άτομα καδμίου και σεληνίου αντίστοιχα. Έχει πυκνότητα $5,816\text{gr/cm}^3$ και ενεργειακό διάκενο $1,74\text{eV}$ στους 300K . Το σεληνιούχο κάδμιο είναι ημιαγωγός τύπου- n και οι κυριότερες εφαρμογές του είναι οι εξής:

- οπτικό-ηλεκτρονικές διατάξεις λόγω της υψηλής ευαισθησίας που παρουσιάζει στο οπτικό φάσμα
- νανοδιατάξεις
- Quantum dots: ημιαγωγικά σωματίδια της κλίμακας του νανομέτρου φτιαγμένα από σεληνιούχο κάδμιο ($CdSe$) θειούχο κάδμιο (CdS) και τελλουριούχο κάδμιο ($CdTe$) με μια αδρανή επένδυση. Η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται στην πληροφορική, στην βιολογία και τα φωτοβολταϊκά.

5.5 Νικέλιο

Το χημικό στοιχείο νικέλιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 28, ατομικό βάρος 58,71, ειδικό βάρος 8,9 , θερμοκρασία τήξης 1453 °C και θερμοκρασίας βρασμού 2732 °C. Το χημικό του σύμβολο είναι *Ni*. Το σύννηθες νικέλιο είναι δείγμα 5 ισοτόπων των: 58(66,4), 60(26,7), 61(1,6), 62(3,7) και 64(1,6). Ανήκει στην κατηγορία μετάπτωσης των στοιχείων του περιοδικού πίνακα-1^η κύρια σειρά. Το νικέλιο(*Ni*) είναι αργυρόλευκο και κάτω από τους 385 βαθμούς είναι ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό, ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στο αέρα σαν συμπαγές. Διαλύεται στο νιτρικό οξύ ενώ στο υδροχλωρικό οξύ διαλύεται αργά και εν βρασμό. Δεν αντιδρά με τα αλκάλια, σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο του χρησιμοποιείται ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στην παρασκευή λιπών. Η προέλευση του απαντάται ως μεταλλικό μαζί με τον Fe στους μετεωρίτες. Ως ορυκτά νικελίου ενδιαφέρον έχουν ο νικελίνης και η παραλλαγή του μίλλερίνης NiS , το αρσενονικέλιο NiAs, το ατμιμονονικέλιο NiSb ο αρσενονικελοπυρίτης (Ni,Fe)AsS κ.α. Κυριότερα μεταλλεύματα του νικελίου είναι το ορυκτό γαρνιερίτης, ένυδρο πυριτικό άλας που απαντάται κυρίως στη Νέα Καληδονία και οι σιδηροπυρίτες του Καναδά που περιέχουν 3% νικέλιο. Στην Ελλάδα βρίσκουμε τον γαρνιερίτη με ποσοστό 1-3% νικέλιο στην περιοχή της Λάριμνας όπου από το 1953 βρίσκονται εγκαταστάσεις παρασκευής σιδηρονικελίου με ταυτόχρονη εκμετάλλευση και του σιδηρούχου μεταλλεύματος.



Σχήμα 5.3: φωτογραφία νικελίου

5.5.1 Χρήσεις νικελίου

Εκτός της χρήσης του ως καταλύτη σε μικρές ποσότητες, σε μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με το χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την επαύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς του. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από την διάβρωση. Άλλες χρήσεις του είναι στη κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, στην Χημεία ως καταλύτης και, τέλος, στη παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου. Χρησιμοποιείται, επίσης, για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου (διαλύεται στο νικέλιο), ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο.

5.5.2 Κράματα νικελίου

Τα κράματα του Νικελίου είναι πολυάριθμα, αν και δεν κατασκευάζονται σε μεγάλες ποσότητες, λόγω των ειδικών τους χρήσεων. Καθένα από αυτά βρίσκει ευρεία εφαρμογή λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που εμφανίζει. Πολλά απ' αυτά περιέχουν μικρές ποσότητες πυριτίου, μαγγανίου, άνθρακος και θείου. Το όνομα των περισσότερων προέρχεται από τα στοιχεία που τα συγκροτούν. Σημαντικότερα κράματα του Νικελίου είναι:

- *Χρωμονικέλιο* (Ni+Cr)
- *Ινκονέλ* (Ni+Fe+Cr). Ανθεκτικό στη θερμότητα και διάβρωση, χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις γαλακτοκομίας.
- *Περμαλλόν* (Ni+Fe)
- *Nichrome* (Ni+Fe+Cr) διάφορο του "ινκονέλ". Χρησιμοποιείται στα σύρματα αντιστάσεων.
- *Χαστελλόν* (Ni+Fe+Mo). Ανθεκτικό στα οξέα.
- *Χιμπερνίκ* (Ni+Fe), διάφορο του "περμαλλόν".

- *Κονσταντάν* (Ni+Cu). Εμφανίζει σταθερή αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα σε όλες τις θερμοκρασίες.
- *Ινβάρ* (Ni+Fe), διάφορο των "περμαλλού" και "χιμπερνίκ". Έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και χρησιμοποιείται στα πρότυπα μέτρων και σταθμών ως και στους διμεταλλικούς θερμοστάτες.
- *Ελινβαρ* . Χρησιμοποιείται στη κατασκευή ελατηρίων ρολογιών και οργάνων ακριβείας.
- *Θερμοανθεκτικό Ni* (Ni+Fe+Cr), διάφορο των "Ινκονέλ" και "Nichrome".
- *Alnico* (Al+Ni+Co) κράμα για κατασκευή οπλισμού ηλεκτρομαγνητών
- *Χαλκονικέλιο* (Ni+Cu), διάφορο του "Κονσταντάν" και τέλος το
- *Νικέλιο κερμάτων* ή "νικέλινα κέρματα" (Ni+Cu).

Άλλα κράματα του νικελίου είναι ο νικελιούχος ορείχαλκος και ο αλπακάς ή νεάργυρος. Επίσης, κράμα νικελίου και αργύρου χρησιμοποιείται για επιμετάλλωση, η οποία δίνει επικαλύμματα ανώτερα του αργύρου. Το κράμα "μονέλ" λαμβάνεται από τα ορυκτά που περιέχουν θειούχο χαλκό και θειούχο νικέλιο.

5.5.3 Ενώσεις νικελίου

Στις ενώσεις του το νικέλιο παρουσιάζεται κυρίως ως δισθενές και πολύ σπάνια ως τετρασθενές. Όλα τα απλά άλατα του *Ni* καθώς και τα υδατικά διαλύματα αυτών είναι ανοικτοπράσινα. Τα άνυδρα άλατα συνήθως έχουν άλλο χρώμα. Επίσης, όλα τα άλατα του στοιχείου αυτού σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις. Σπουδαιότερες αυτών είναι:

- το οξείδιο του νικελίου,
- το υδροξείδιο του νικελίου,
- τα ανώτερα νικελιοξείδια,
- το θειούχο νικέλιο,
- το νικελιοκαρβονύλιο,
- το χλωριούχο νικέλιο,
- το νιτρικό νικέλιο
- το θειικό νικέλιο
- τα αμωνιακά άλατα νικελίου.

5.6 Ηλεκτρολυτική απόθεση

Όπως αναφέραμε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου αυτού με την διαδικασία της ηλεκτρικής απόθεσης επιτυγχάνονται οι λεπτές επιστρώσεις πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα ώστε να αποκτήσουν τις διάφορες επιθυμητές ηλεκτρικές-χημικές-μαγνητικές-οπτικές ιδιότητες για τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται. Αρχικά θα δούμε και θα αναλύσουμε την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Κατά την διαδικασία αυτή χρειαζόμαστε έναν ηλεκτρολύτη στον οποίο και υπάρχουν τα ελεύθερα ανιόντα-κατιόντα, τα δύο ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου και μια εξωτερική τροφοδοσία που θα μας δώσει την απαραίτητη ενέργεια. Έτσι κατά την διάρκεια αυτής της διαδικασίας η άνοδος έλκει τα αρνητικά ανιόντα και η κάθοδος τα θετικά κατιόντα και στα ηλεκτρόδια γίνεται η απορρόφηση η προσφορά ηλεκτρονίων. Δύο είναι οι

νόμοι που διέπουν την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης και εκφράστηκαν το 1834 από τον Michael Faraday:

1. η ποσότητα των στοιχείων που χωρίζονται κατά την διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω του ηλεκτρήτη είναι ανάλογη με την ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου που πέρασε από αυτόν
2. για δεδομένη φόρτιση η μάζα ενός στοιχείου που υπέστη διαχωρισμό είναι ευθέως ανάλογη προς το ισοδύναμο βάρος του στοιχείου.

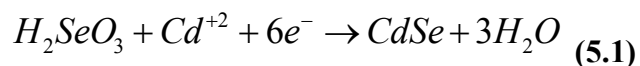
Πολύ σημαντικός παράγοντας για την επιτυχία της διαδικασίας είναι η επιλογή υποστρώματος με τα κατάλληλα χαρακτηριστικά. Όπως είναι λογικό το υπόστρωμα δεν θα πρέπει να αντιδρά χημικά με το διάλυμα και βεβαίως να μην διαλύεται σε αυτό. Επίσης σε ότι αφορά τις μηχανικές του ιδιότητες θα πρέπει να είναι ανθεκτικό και να έχει αντίστοιχη με το επίστρωμα θερμική διαστολή. Από την πλευρά των ηλεκτρικών ιδιοτήτων θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από καλή αγωγιμότητα. Για την επιλογή του διαλύματος το πιο σύνηθες διάλυμα είναι το νερό αφού παρουσιάζει καλή διαλυτότητα και χαμηλή δραστικότητα. Όσον αφορά την τροφοδοσία υπάρχουν δύο επιλογές ανάλογα με την εφαρμογή που κάνουμε.

1. DC τάση: ποτενσιομετρική εναπόθεση
2. DC ρεύμα: γαλβανοστατική εναπόθεση

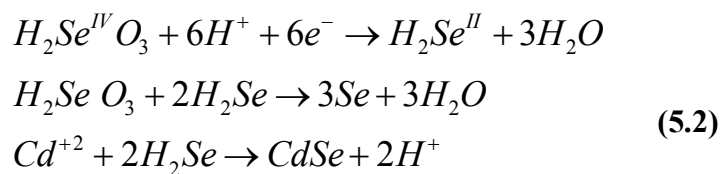
Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και κάποια ιστορικά στοιχεία γύρω από την ηλεκτρολυτική εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου:

- 1968: 1^η ηλεκτρολυτική εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου από Λιθουανούς ερευνητές. Το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε ήταν όξινο με $\text{pH}=0$, περιείχε (CdSO_4) και σεληνιώδες οξύ (H_2SeO_3) σε θερμοκρασία $20\text{ }^\circ\text{C}$. Ως υπόστρωμα χρησιμοποίησαν χαλκό (Cu) και μόλυβδο (Pb).
- 1976: οι Hodes et. Al. υπέβαλαν ημιαγώγιμα film σεληνιούχου καδμίου σε θερμική κατεργασία και τα χρησιμοποίησαν σε φωτοηλεκτρικό στοιχείο χωρίς όμως ικανοποιητικά αποτελέσματα.

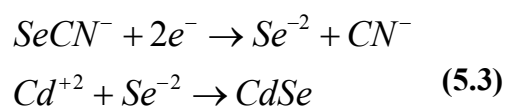
- 1976: οι Miller et. Al. κατάφεραν να παρασκευάσουν σεληνιούχο κάδμιο από αλκαλικό ηλεκτρολύτη που περιείχε ιόντα Se^{-2} , τεχνική όμως που παρουσίαζε πρόβλημα στην μεταφορά ιόντων μέσω του ανοδικού σωλήνα. Η απόδοση των film αυτών δεν ξεπερνούσε το 0,6% απόδοση που κατάφεραν να ξεπεράσουν οι Murthy και Reddy με την ίδια μέθοδο στο 0,9%.
- Η καθοδική απόθεση σεληνιούχου καδμίου στηρίζεται στην ταυτόχρονη αναγωγή μιας ένωσης Se και των ιόντων καδμίου. Σε σωληνώδες οξύ η αντίδραση είναι:



- Οι Skyllas-Kazacos-Miller μελέτησαν την παραπάνω τεχνική και έδωσαν τις εξής αντιδράσεις:



- Αργότερα οι Skyllas-Kazacos βρήκαν μια νέα τεχνική παρασκευής ημιαγωγικών film με αντιδράσεις όπως οι παρακάτω και αυτές όμως με χαμηλές αποδόσεις:



- Τέλος οι Lade, Uplane και Lokhande έκαναν ηλεκτροχημική απόθεση σεληνιούχου καδμίου θειούχου καδμίου και τελλουριούχου καδμίου από υδατικά λουτρά, καθώς και από λουτρά αιθυλενογλυκόλης με μέγιστη απόδοση 3,8.

Κεφάλαιο 6

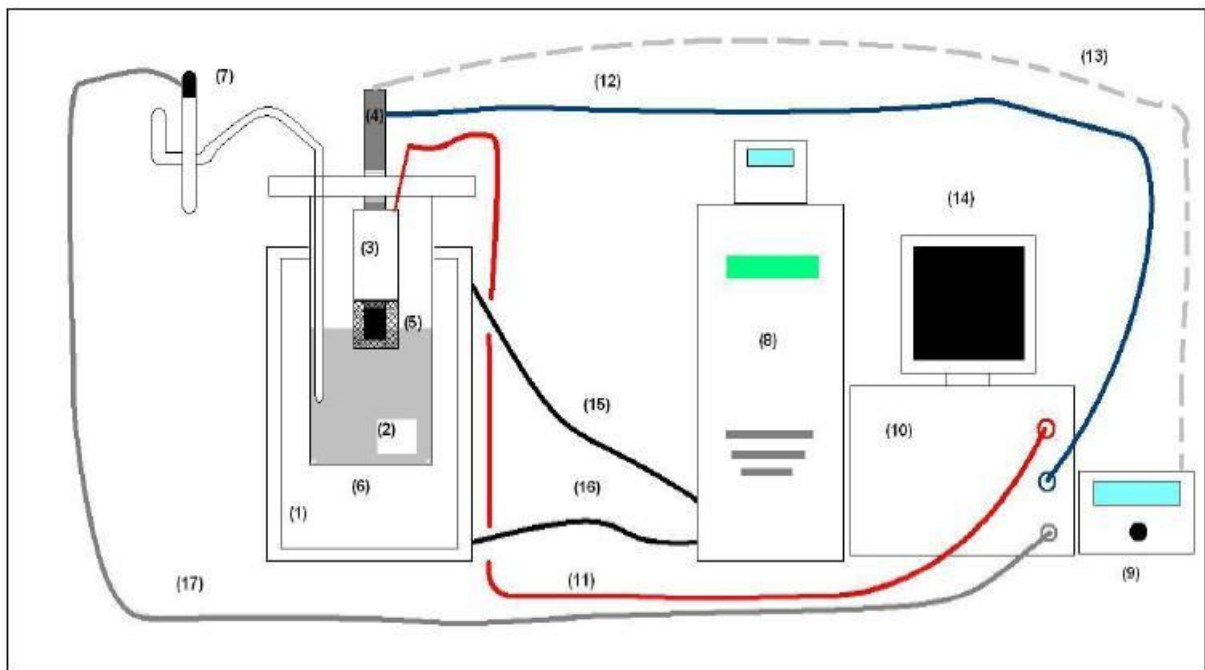
Πειραματική διάταξη-πειραματική διαδικασία

6.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλύσουμε όλα τα μέρη της πειραματικής διάταξης στην οποία και πραγματοποιήσαμε τα πειράματα ώστε να έχουμε την πλήρη εικόνα και γνώση της κάθε συσκευής και διάταξης. Επίσης θα αναλύσουμε με κάθε λεπτομέρεια την διαδικασία που ακολουθήθηκε για την περάτωση των πειραμάτων και των ηλεκτρικών μετρήσεων που πήραμε για τον τελικό χαρακτηρισμό των δοκιμίων μας.

6.2 Πειραματική διάταξη

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται γραφικά η συνδεσμολογία της πειραματικής διάταξης με όλα τα μέρη που την αποτελούν όπως ακριβώς είναι στο εργαστήριο όπου έλαβαν χώρα τα πειράματα:



Σχήμα 6.1:η συνδεσμολογία της πειραματικής διάταξης με όλα τα μέρη που την αποτελούν.

- 1) Δοχείο από διπλό τοίχωμα στο οποίο ρέει το ειδικό έλαιο από τον κυκλοφορητή
- 2) Διάλυμα σεληνιούχου καδμίου
- 3) Βοηθητικό ηλεκτρόδιο
- 4) Ρότορας
- 5) Δοκίμιο
- 6) Ηλεκτρολυτικό κελί
- 7) Ηλεκτρόδιο αναφοράς
- 8) Κυκλοφορητής
- 9) Ρυθμιστής στροφών ρότορα
- 10) Διποτενσιομέτρης
- 11) Καλώδιο σύνδεσης διποτενσιοστάτη με βοηθητικό ηλεκτρόδιο
- 12) Καλώδιο σύνδεσης διποτενσιοστάτη με ηλεκτρόδιο εργασίας
- 13) Σύνδεση ρυθμιστή στροφών με ρότορα
- 14) Υπολογιστής με τον οποίο ελέγχονται παράμετροι του πειράματος

6.2.1 Ηλεκτρολυτικό κελί

Το ηλεκτρολυτικό κελί όπως φαίνεται και από την παρακάτω φωτογραφία είναι ένα γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος και χωρητικότητας 400ml. Το τοίχωμα του δοχείου στο οποίο τοποθετείται το ηλεκτρολυτικό κελί είναι διπλό ώστε εκτός από το διάλυμα στο εσωτερικό του τοίχωμα να παίρνει θερμαινόμενο λάδι ώστε να προσεγγίζουμε με μεγάλη ακρίβεια την επιθυμητή θερμοκρασία την οποία επιθυμούμε. Επίσης στο πάνω μέρος κλείνει με ένα καπάκι τεφλόν το οποίο είναι κατασκευασμένο με τέτοιο τρόπο ώστε στο κέντρο του να έχει μια μεγάλη οπή εκεί όπου τοποθετείται το ηλεκτρόδιο εργασίας και δύο μικρότερες οπές όπου εκεί τοποθετούνται το υδραργυρικό θερμόμετρο στην μία και την άλλη το ηλεκτρόδιο αναφοράς.



Σχήμα 6.2: ηλεκτρολυτικό κελί.

6.2.2 Κυκλοφορητής

Ο κυκλοφορητής είναι στην ουσία η διάταξη η οποία είναι υπεύθυνη για την διατήρηση της θερμοκρασίας του λουτρού σε συγκεκριμένη τιμή την οποία καθορίζουμε εμείς. Έτσι λοιπόν η ηλεκτρική συσκευή αυτή είναι αρμόδια για την κυκλοφορία ενός ειδικού ελαίου σιλικονούχου βάσης μέσα στα διπλά τοιχώματα της φιάλης μέσα στην οποία τοποθετείται το λουτρό. Έχει ακριβή ένδειξη της θερμοκρασίας αλλά για μεγαλύτερη ακρίβεια και για λόγους επιβεβαίωσης ξανά ελέγχεται από το υδραργυρικό θερμόμετρο.



Σχήμα 6.3: κυκλοφορητής Julabo

6.2.3 Ρότορας και ρυθμιστής στροφών

Ο ρότορας είναι η διάταξη πάνω στην οποία βιδώνει το προς πειραματισμό δοκίμιο και βυθίζεται μέσα στο λουτρό. Έχει δύο εισόδους για ηλεκτρόδια τα οποία στο συγκεκριμένο πείραμα είναι βραχυκυκλωμένα και συνδέεται με τον διποτενσιομέτρη. Η περιστροφή του του μηχανικού άξονα του ρότορα γίνεται με έλεγχο των ακριβών στροφών του μέσω του ρυθμιστή στροφών που του δίνει τα στοιχεία για την ακριβή του λειτουργία. Επίσης ένας

ακόμα λόγος του ρότορα είναι και η ανάδευση του διαλύματος για την καλύτερη του ομοιογένεια αντί μαγνητικού αναδευτήρα.



Σχήμα 6.4: ρυθμιστής στροφών του ρότορα Pine



Σχήμα 6.5: ρότορας

6.2.4 Ηλεκτρόδια

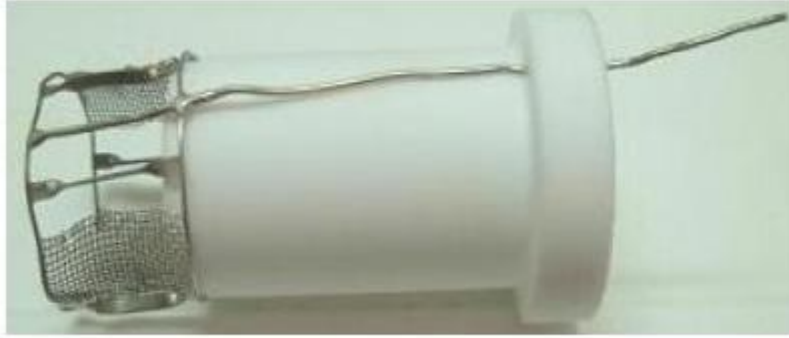
Τα ηλεκτρόδια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματικής μας διάταξης είναι τα εξής τρία:

1. *Ηλεκτρόδιο εργασίας(working electrode-WE)*: το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελεί την κάθοδο της διάταξης μας, μέσω του άξονα του ρότορα ο οποίος βυθίζεται στο λουτρό. Ο άξονας αυτός στην άκρη του έχει κατάλληλες σπείρες πάνω στις οποίες βιδώνει το δοκίμιο μας και περιστρέφεται δημιουργώντας έτσι μια αγώγιμη σύνδεση ανάμεσα στο δοκίμιο και το καλώδιο που συνδέει τον διποτενσιομέτρη κλείνοντας με αυτόν τον τρόπο το κύκλωμα



Σχήμα 6.6: το ηλεκτρόδιο εργασίας με την απόληξη του πάνω στην οποία βιδώνει το δοκίμιο

2. *Βοηθητικό ηλεκτρόδιο*: το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελεί την άνοδο της διάταξης είναι κατασκευασμένο από πλέγμα πλατίνας. Η επιλογή της πλατίνας γίνεται λόγω του ότι είναι ένα μέταλλο δύστηκτο και μέσω πυρακτώσεως μπορεί να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση. Περιβάλλει το δοκίμιο και καταλήγει σε έναν αγωγό που μέσω καλωδίου συνδέεται με τον διποτενσιομέτρη.



Σχήμα 6.7: το βοηθητικό ηλεκτρόδιο από πλατίνα και η βάση του από τεφλόν.

3. *Ηλεκτρόδιο αναφοράς:* το ηλεκτρόδιο αυτό είναι η αναφορά μας ως προς την οποία μετράται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Στην δικιά μας διάταξη χρησιμοποιούμε υδράργυρο-θειικό υδράργυρο σε ηλεκτρολύτη κορεσμένου υδατικού διαλύματος θειικού καλίου το οποίο σε θερμοκρασία 22°C δίνει $0,412\text{mV}$ ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.



Σχήμα 6.8: ηλεκτρόδιο αναφοράς που διατηρείται σε διάλυμα θειικού καλίου.

6.2.5 Διποτενσιοστάτης

Ο διποτενσιομέτρης είναι η ηλεκτρονική διάταξη με την οποία εφαρμόζεται το δυναμικό στην κάθοδο της διάταξης. Έτσι με την συσκευή αυτή μπορούμε να εφαρμόσουμε ακριβή και σταθερή τιμή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας τροφοδοτώντας με ρεύμα το ηλεκτρολυτικό κελί. Η μία του είσοδος τροφοδοτείται από κατάλληλη πηγή ενέργειας και η άλλη με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ο διποτενσιομέτρης έχει την δυνατότητα σύνδεσης με ηλεκτρονικό υπολογιστή με αποτέλεσμα την καταγραφή μεγάλου όγκου μετρήσεων για την περαιτέρω επεξεργασία τους. Στο εσωτερικό της συσκευής υπάρχει αμπερόμετρο για τον ακριβή έλεγχο της έντασης του ρεύματος και βολτόμετρο για την μέτρηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού.



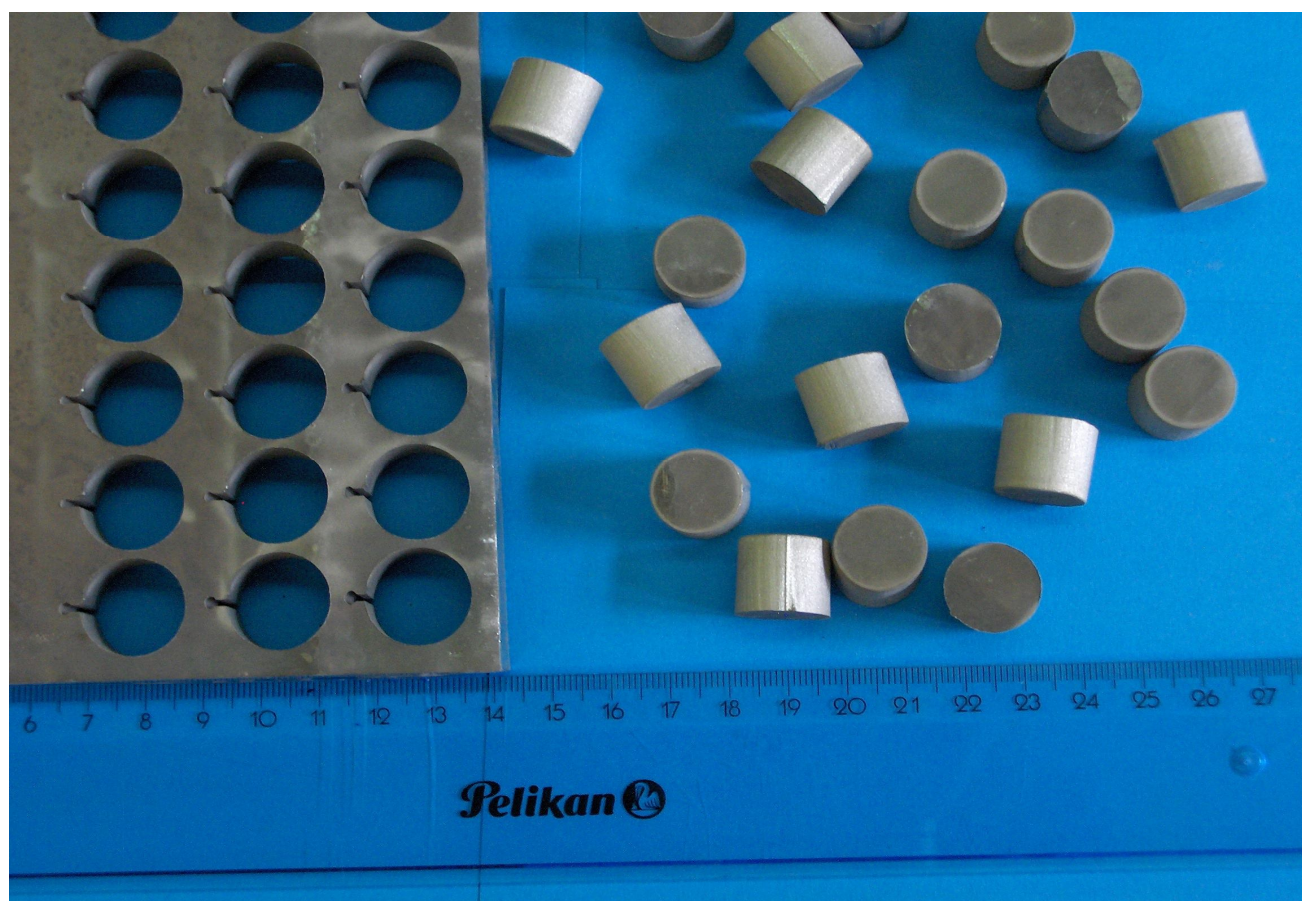
Σχήμα 6.9: διποτενσιομέτρης.

6.3 Πειραματική διαδικασία

Τώρα εδώ σε αυτό το μέρος του κεφαλαίου θα αναλύσουμε όλα τα βήματα που κάναμε από την αρχή την προετοιμασία αρχικά του πειράματος στην συνέχεια την εκτέλεση του πειράματος και τέλος τις μετρήσεις επί των δοκιμίων για τον έλεγχο των οπτικό-ηλεκτρικών χαρακτηριστικών τους.

6.3.1 Προετοιμασία δοκιμίων

Η όλη πειραματική διαδικασία ξεκινά με τις πλάκες νικελίου που υπάρχουν στο εργαστήριο. Οι πλάκες αυτές στην συνέχεια περνούν από ειδική διαδικασία με την βοήθεια μηχανουργείου κόπηκαν και με την βοήθεια τορναδόρου πήραν το επιθυμητό κυλινδρικό σχήμα που θέλουμε με εσωτερικό σπирάλ στο εσωτερικό του για να μπορεί να τοποθετείται στο δοκίμιο εργασίας.



Σχήμα 6.10: φωτογραφία από την πλάκα νικελίου στην αρχική της μορφή και τα κομμένα δοκίμια.

Στην συνέχεια τα δοκίμια αυτά πέρασαν από διαδικασία λείανσης ώστε στο πάνω μέρος τους που δεν υπήρχαν οι σπείρες να φύγει η όλη τραχύτητα τους και να αποκτήσουν μια πιο λεία

επιφάνεια. Η λείανση αυτή έγινε με την βοήθεια τροχού λείανσης και το πέρασμα από διαφορετικά λειαντικά χαρτιά. Συγκεκριμένα τα νούμερα των χαρτιών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν *grid 220,400,800,1000,1200* βαθμοί που δίνουν την πυκνότητα της τραχύτητας ανά την επιφάνεια του χαρτιού.



Σχήμα 6.11: ο τροχός λείανσης με τον σωλήνα νερού ώστε να καθαρίζονται τα ξύσματα από τα δοκίμια κατά την διάρκεια της λείανσης.

Κατόπιν συνεχίζουμε με την διαδικασία της στίλβωσης όπου και αυτή λαμβάνει χώρα σε τροχό αλλά τώρα αντί για λειαντικά χαρτιά κάνουμε χρήση βελούδου (δύο διαφορετικών ειδών) και ειδικών αλοιφών ώστε τα δοκίμια μας να αποκτήσουν μια γυαλιστερή σαν καθρέφτη επιφάνεια. Οι διαστάσεις των δοκιμίων είναι περίπου *1,54cm* διάμετρο και *1,2cm* ύψος. Τα δοκίμια επίσης πριν τοποθετηθούν στο ηλεκτρόδιο εργασίας πέρασαν από τον φούρνο Nabertherm ώστε να γίνει σε αυτά περιμετρικά η προσαρμογή θερμοσυστελλόμενου με σκοπό την ηλεκτρική του μόνωση και την αποφυγή εναπόθεσης στα πλαϊνά. Ο φούρνος Nabertherm HTC 03/15 με ελεγκτή B170 μέσω του (controller) που διαθέτει μπορεί να

ρυθμίζει την μέγιστη θερμοκρασία τον χρόνο ανόδου, τον χρόνο παραμονής και την χρονοκαθυστέρηση μέχρι την εκκίνηση της διαδικασίας. Αρχικά τα δοκίμια τοποθετήθηκαν ανά ομάδες των 6 για να χωρούν στην κεραμική βάση του φούρνου που υπάρχει στο εσωτερικό του και σε θερμοκρασία 250 °C για 10 λεπτά ώστε το θερμοσυστελλόμενο να κολλήσει καλά πάνω στο δοκίμιο.



Σχήμα 6.12: ο φούρνος Nabertherm HTC 03/15 .

Αφού τα αφήσουμε κάποια λεπτά να κρυώσουν στην συνέχεια αρχικά τα ξεπλένουμε με απορρυπαντικό για να φύγουν τα άλατα από την επιφάνεια του δοκιμίου. Στην συνέχεια τα βυθίζουμε σε υδροχλωρικό οξύ HCl-33% για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Μετά και από αυτή την διαδικασία α τα δοκίμια ξανά-ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και είναι έτοιμα πλέον να τοποθετηθούν στον άξονα για την εκτέλεση του πειράματος.

6.3.2 Προετοιμασία λουτρού-διαλύματος

Τώρα για την παρασκευή του ηλεκτρολυτικού λουτρού και διαλύματος πρέπει να ακολουθηθούν πιστά οι συνταγές με κάθε ακρίβεια. Το λουτρό περιέχει *θεικό κάδμιο* ($CdSO_4$) με συγκέντρωση 0,2M και *οξείδιο του σεληνίου* (SeO_2) με συγκέντρωση 1mM και επίσης έχει γίνει όξυνση με *θεικό οξύ* (H_2SO_4). Στην συνέχεια για την παρασκευή του διαλύματος $CdSO_4$ με συγκέντρωση 0,2M ,η συνταγή είναι η εξής: σε 300mL υπερκαθαρού νερού 15,39gr θεικού καδμίου και 3Ml διαλύματος SeO_2 . Κατόπιν προσθέτουμε H_2SO_4 για να ρυθμίσουμε το pH του διαλύματος στο 2,2 το οποίο και μετράμε με ειδικό όργανο. Η διάταξη με την οποία κάνουμε τις pH-μετρικές μετρήσεις φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



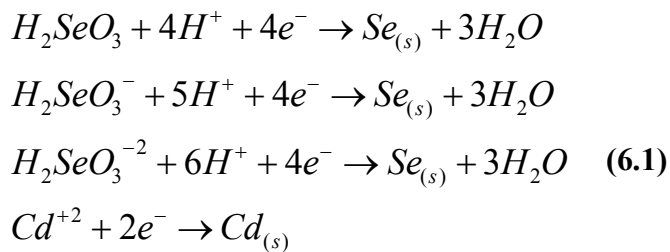
Σχήμα 6.13: η διάταξη για την μέτρηση του pH που αποτελείται από:

- i. Βάση όπου με την δυνατότητα μαγνητικού πεδίου γίνεται ανάδευση μέσω μαγνητικής ράβδου
 - ii. Το pH-μετρο
 - iii. Το θερμόμετρο
- iv. Η ηλεκτρονική βάση με την οθόνη για την απεικόνιση των αποτελεσμάτων
 - v. Κυπελλάκι με υγρό για το καλιμπράρισμα

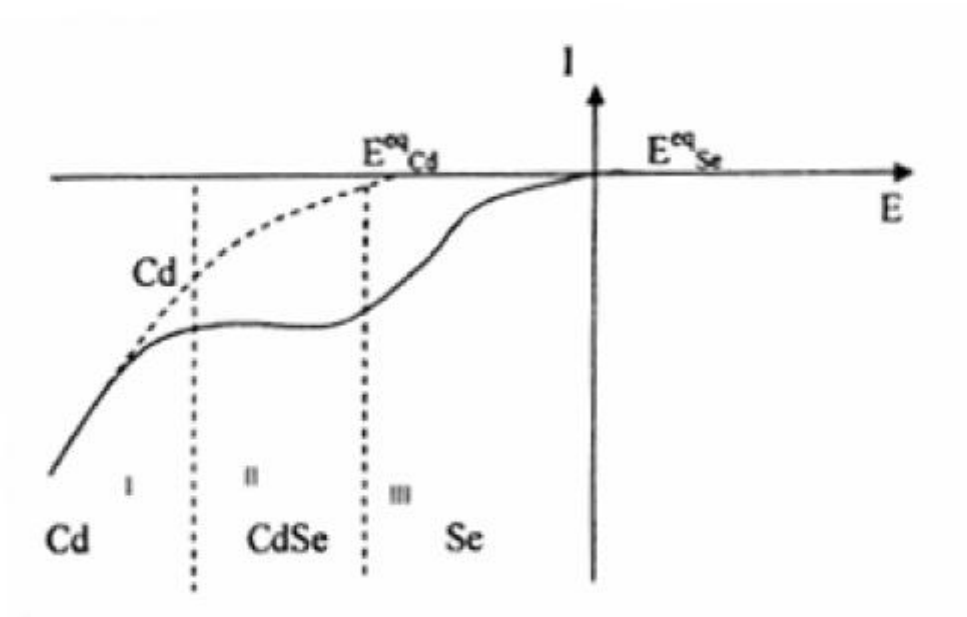
Η διάταξη αυτή αποτελείται από μια βάση πάνω στην οποία τοποθετείται το δοχείο με το προς μέτρηση διάλυμα και μέσα σε αυτό βυθίζουμε μια μαγνητική ράβδο. Η ηλεκτρονική

αυτή βάση έχει την δυνατότητα αυξο-μείωσης του μαγνητικού πεδίου με αποτέλεσμα την περιστροφή της ράβδου για την ανάδευση του διαλύματος. Επίσης η διάταξη αυτή αποτελείται από ένα βραχίονα όπου πάνω του υπάρχουν τα δυο ηλεκτρόδια μέτρησης του pH και της θερμοκρασίας και μια ακόμη ηλεκτρονική οθόνη με κάποια κουμπιά επί της οποίας αναγράφονται οι μετρήσεις. Αρχικά πριν μετρήσουμε το pH φροντίζουμε να καλιμπράρουμε την διάταξη μας με την βοήθεια δύο ειδικών διαλυμάτων έτσι ώστε να παίρνουμε τις σωστές μετρήσεις.

Στο διάλυμα το οποίο έχουμε δημιουργήσει λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:



Επίσης λαμβάνει χώρα η αυθόρμητη μη ηλεκτρολυτική δράση του σχηματισμού εξαγωνικού σεληνιούχου καδμίου και η ενέργεια που απελευθερώνεται από την παραπάνω δράση καταναλώνεται για τις δύο δράσεις αναγωγής του Cd και του Se . Σύμφωνα με την παραπάνω διεργασία προκύπτει μια τυπική καμπύλη πόλωσης όπως αυτή παρουσιάζεται παρακάτω:



Σχήμα 6.14: βολτογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού.

Από το σχήμα βγαίνουν εύκολα τα εξής συμπεράσματα:

- Περιοχή I: αποτίθεται μόνο Cd
- Περιοχή II: συναποτίθεται το Cd και το Se
- Περιοχή III: αποτίθεται μόνο Se

6.4 Εκτέλεση πειράματος

Αφού η διαδικασία της προετοιμασίας είχε ολοκληρωθεί και όλα τα απαιτούμενα για το πείραμά μας μέρη ήταν έτοιμα ξεκινήσαμε την εκτέλεση του πειράματος. Αρχικά βάλαμε το διάλυμα μέσα στην φιάλη με το λουτρό και τα διπλά τοιχώματα θέτουμε σε λειτουργία τον

κυκλοφορητή ο οποίος χρειάζεται περίπου 30(minutes) για να φέρει το διάλυμα στην επιθυμητή θερμοκρασία. Η θερμοκρασία που εμείς είχαμε είναι 60°C . Στην συνέχεια πάνω στο τεφλόν με τις ειδικές υποδοχές τοποθετούμαι το υδραργυρικό θερμόμετρο και τέλος βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο εργασίας στο διάλυμα αφού πρώτα στην άκρη του έχουμε βιδώσει το προς πειραματισμό δοκίμιο. Μέσα στο διάλυμα επίσης βάζουμε και το ηλεκτρόδιο αναφοράς και κατόπιν μέσω του ρυθμιστή του ρότορα δίνουμε 500 ΣΑΛ στον άξονα. Τέλος συνδέουμε τα ηλεκτρόδια με τον διποτενσιομέτρη. Μέσω του υπολογιστή και του προγράμματος που υποστηρίζει ο διποτενσιομέτρης ρυθμίζουμε επακριβώς όλες τις παραμέτρους του πειράματος όπως αριθμός μετρήσεων, επιβαλλόμενη τάση χρόνος διάρκειας πειράματος. Στην δική μας περίπτωση ο χρόνος διάρκειας ήταν ανάμεσα στο 1:30-2:00(s) για να πετύχουμε τα βέλτιστα επιθυμητά αποτελέσματα και η τάση -1V ώστε να παρέχεται η κατάλληλη ενέργεια για να επιτευχθεί η ηλεκτροαπόθεση.

6.5 Διατάξεις αξιολόγησης αποτελεσμάτων

Για την κατασκευή των I-V χαρακτηριστικών των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική διάταξη στο εργαστήριο η οποία ελεγχόταν μέσω ενός υπολογιστή όπου και αποθηκεύονταν οι μετρήσεις. Αρχικά το προς εξέταση δοκίμιο τοποθετείτε σε κλωβό *Faraday, Hewlett Packard 16055a Text fixture* για την περιβαλλοντική του απομόνωση, την ηλεκτρική τροφοδοσία της διάταξης και την διατήρηση σταθερών συνθηκών κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Οι διαστάσεις της ορειχάλκινης βάσης του κλωβού είναι $10 \times 5 \times 2$ (cm) με μια σπειροειδή οπή στο κέντρο του βάθους 1,5cm. Επίσης διαθέτει ακόμα δύο βάσεις (οπές) διαμέτρου $0,9\text{cm}$ όπου εκεί στηρίζονται τα δύο *probe*. Η παροχή της τροφοδοσίας γίνεται με καλώδιο που συνδέεται στο εξωτερικό μέρος της βάσης. Η επαφή με το δοκίμιο γίνεται με πολύ χαμηλή επαφή για να μην περνάει το probe στο υπόστρωμα διαπερνώντας την επίστρωση ειδικά στα λεπτά υμένα και να ελαττώνεται το φαινόμενο της σήραγγος. Σε σύνδεση με τον κλωβό έχουμε μια σύνθετη γεννήτρια τάσης η οποία χρησιμοποιείται για την επιβολή τάσης με διάφορα βήματα ανάλογα με το τί βήμα εμείς επιθυμούμαι και την ικανότητα της να αντιλαμβάνεται και εν συνεχεία να μετρά πολύ χαμηλές τιμές έντασης ρεύματος με μεγάλη ακρίβεια. Επίσης και άλλοι παράμετροι όπως αρχική και τελική τιμή

επιβαλλόμενης τάσης ρυθμίζονται μέσω υπολογιστή και του λογισμικού που διαθέτει το όργανο *pA METER/DC VOLTAGE SOURCE* (Hewlett Packard 4140B).



Σχήμα 6.15: εσωτερική απεικόνιση κλωβού Faraday για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμίων μέσω I-V χαρακτηριστικών



Σχήμα 6.16: όργανο pA *METER/DC VOLTAGE SOURCE*(Hewlett Packard 4140B).

Κεφάλαιο 7

Μετρήσεις- πειραματικά αποτελέσματα-συμπεράσματα

7.1 Εισαγωγή

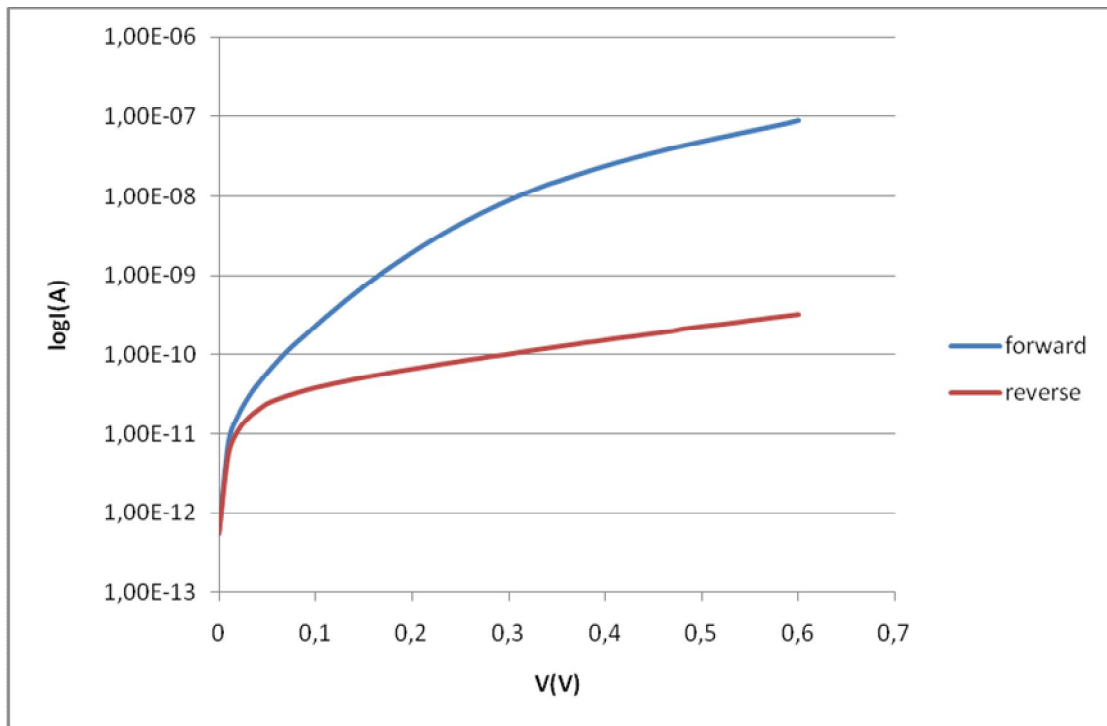
Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας εξετάστηκαν συνολικά 8 δοκίμια κάτω από διαφορετικές συνθήκες οι οποίες και θα συγκεκριμενοποιηθούν για το κάθε δοκίμιο ξεχωριστά. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε αναλυτικά τα αποτελέσματα σε μορφή I-V διαγραμμάτων για τα οποία χρησιμοποιήσαμε υπολογιστή συνδεδεμένο με pA meter/dc voltage source και κλωβό faraday σε δύο διαφορετικές συνθήκες φωτός-σκοταδιού.

7.2 Μετρήσεις αποτελέσματα

7.2.1 Δοκίμιο 2

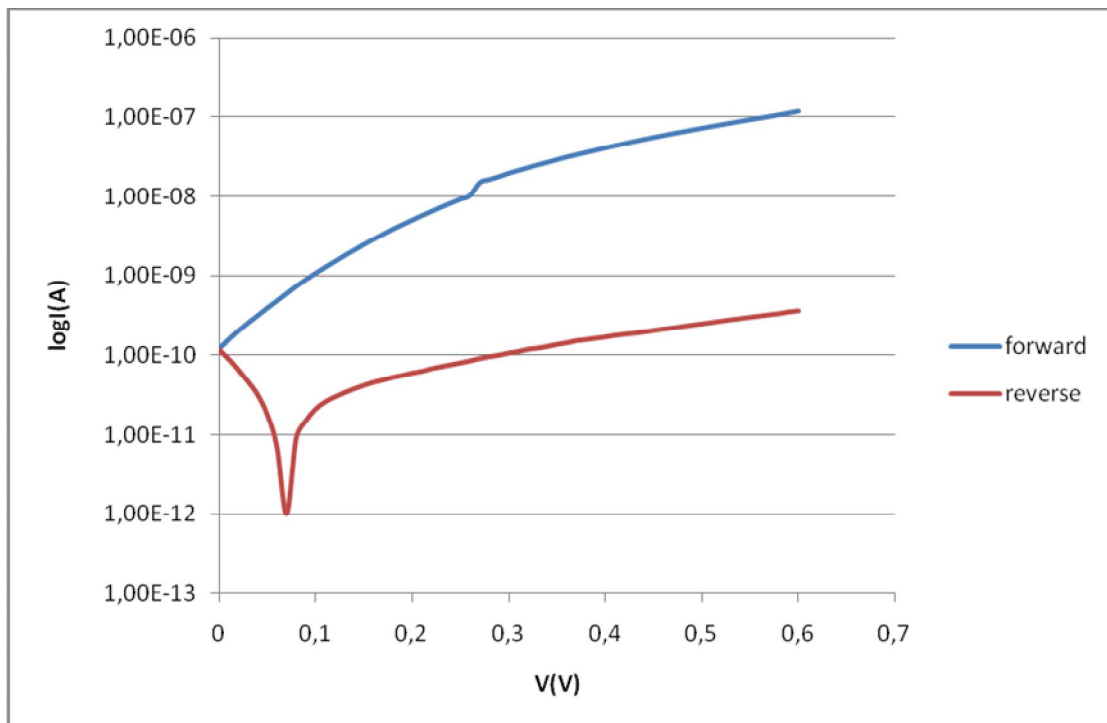
Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση στην οποία υποβλήθηκε το νούμερο 2 δοκίμιο έγινε στους 60°C. Πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία το δοκίμιο έμεινε για 40s σε HCl έτσι ώστε να έχουμε ένα καλύτερο αποτέλεσμα στην επίστρωση που θα παραχθεί. Η τάση η οποία δόθηκε από τον διποτενσιομέτρη ήταν -1V σταθερή , ο ρότορας λειτουργούσε στις 500RPM και η διάρκεια του πειράματος ήταν 2min μέσα στο διάλυμα. Το χρώμα που απέκτησε η επίστρωση ήταν χάλκινο. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V στο σημείο A του δοκιμίου 2 στο φώς αλλά και στο σκοτάδι με την τοποθέτηση κλωβού faraday.

Οι μετρήσεις στο σκοτάδι (κλωβός faraday) για το δοκίμιο 2.



Σχήμα 7.1: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 2 σε A σημείο της επιφάνειας στο σκοτάδι

Οι μετρήσεις στο φώς για το δοκίμιο 2



Σχήμα 7.2: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 2 σε A σημείο της επιφάνειας στο φώς

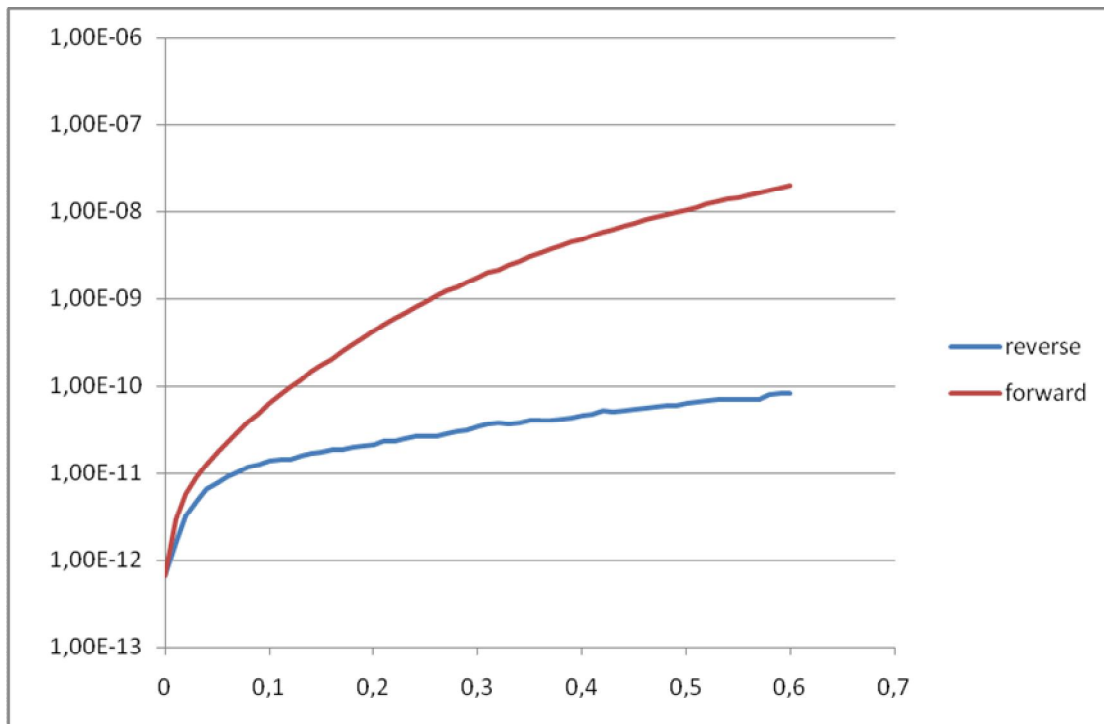
Παρατηρήσεις για το 2^ο δοκίμιο

Από τις χαρακτηριστικές I-V αρχικά στο σκοτάδι βλέπουμε ότι το εν λόγω δοκίμιο στο σημείο A σε σκοτάδι όπου και έγιναν οι μετρήσεις παρουσιάζει ανορθωτική συμπεριφορά, αφού η ορθή σε σχέση με την ανάστροφη έχουν διαφορά 2-3 τάξεις μεγέθους με την ορθή φυσικά μεγαλύτερη. Στο ίδιο σημείο αλλά σε συνθήκες φωτός βλέπουμε το χαρακτηριστικό γόνατο που παρουσιάζεται στην καμπύλη γόνατο το οποίο μας επιβεβαιώνει την ύπαρξη φωτορεύματος στην ανάστροφη πόλωση. Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας το φορτίο το οποίο πέρασε από το δοκίμιο ήταν 351mC.

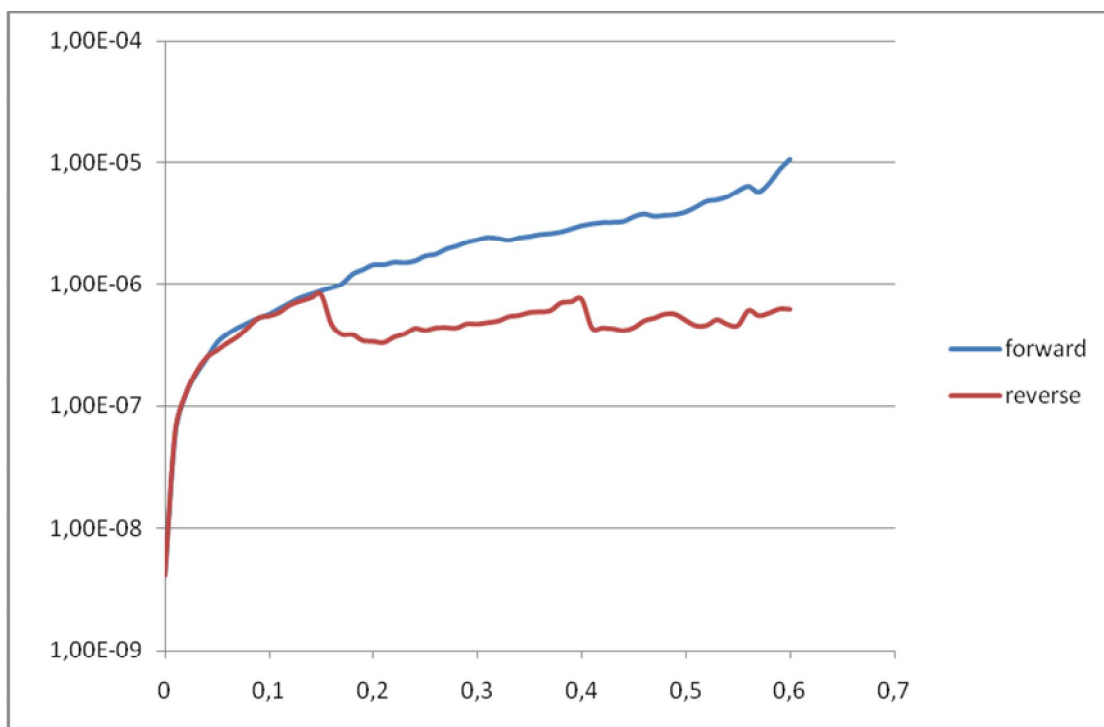
7.2.2 Δοκίμιο 6

Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση στην οποία υποβλήθηκε το νούμερο 6 δοκίμιο έγινε στους 60°C. Πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία το δοκίμιο έμεινε για 1.15min σε HCl έτσι ώστε να έχουμε ένα καλύτερο αποτέλεσμα στην επίστρωση που θα παραχθεί. Η τάση η οποία δόθηκε από τον διποτενσιομέτρη ήταν -1V σταθερή, ο ρότορας λειτουργούσε στις 500RPM και η διάρκεια του πειράματος ήταν 2min μέσα στο διάλυμα. Το χρώμα που απέκτησε η επίστρωση ήταν χρυσό. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V στα A, B, Γ σημεία του δοκιμίου 6 που ελέγχθηκαν στο φώς και το σκοτάδι αντίστοιχα.

Οι μετρήσεις στο σκοτάδι (κλωβός faraday) για το δοκίμιο 6.

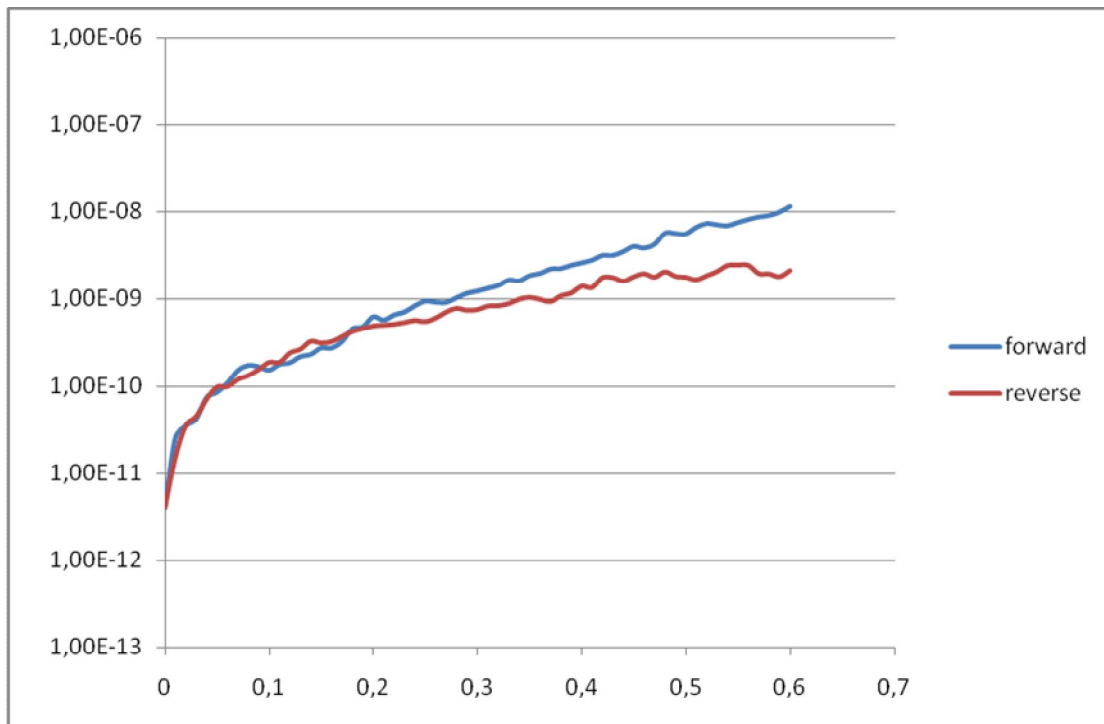


Σχήμα 7.3: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 6 στο Α σημείο της επιφάνειας στο σκοτάδι

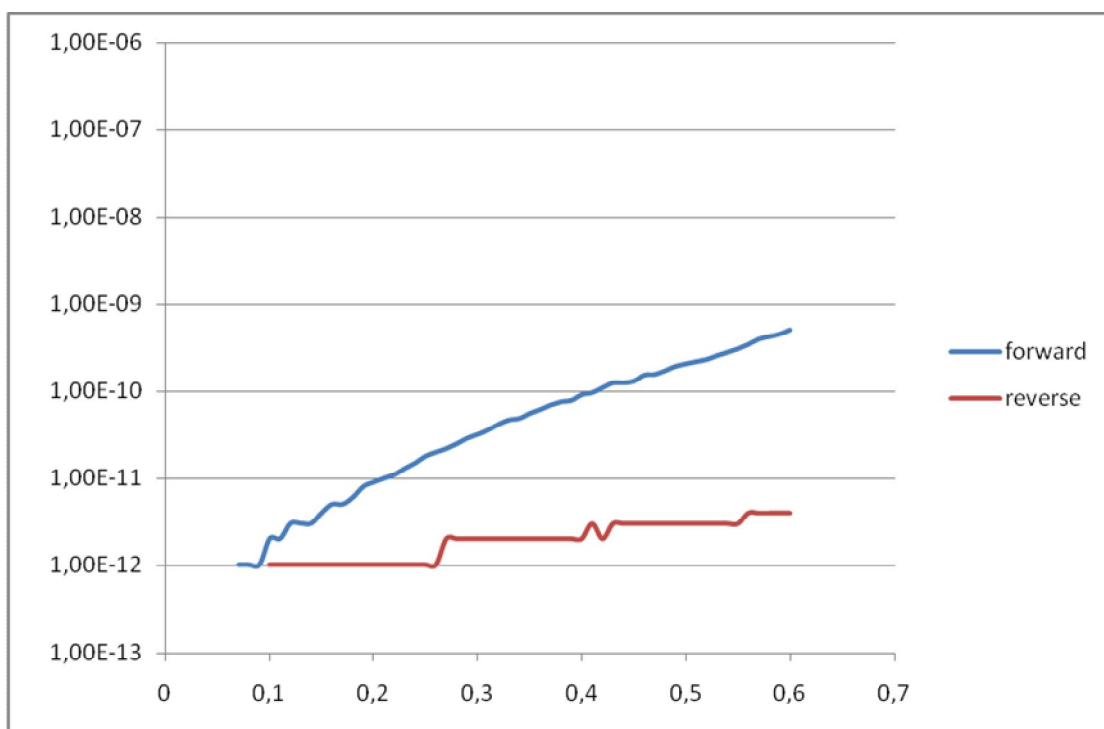


Σχήμα 7.4: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 6 στο Γ σημείο της επιφάνειας στο σκοτάδι

Οι μετρήσεις στο φώς για το δοκίμιο 6.



Σχήμα 7.5: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 6 στο Γ σημείο της επιφάνειας στο φως



Σχήμα 7.6: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 6 στο Β σημείο της επιφάνειας στο φως

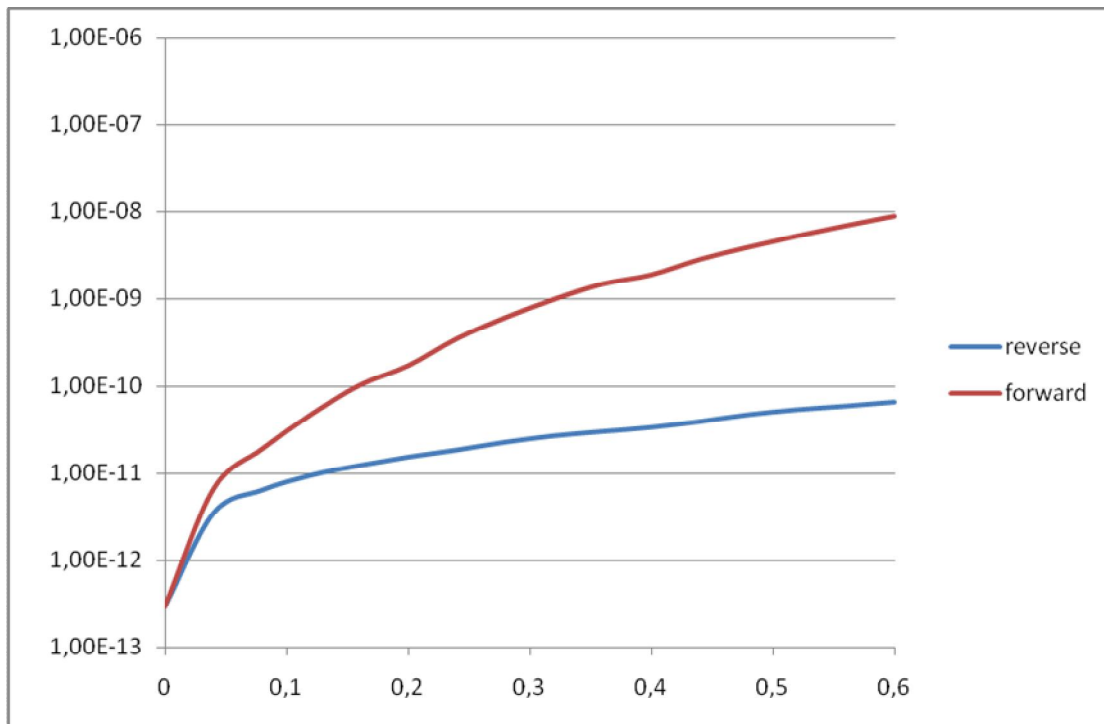
Παρατηρήσεις για το 6^ο δοκίμιο

Αρχικά όπως βλέπουμε και από το διάγραμμα στο σκοτάδι στο σημείο Α παρουσιάζει το δοκίμιο ανορθωτική συμπεριφορά αφού υπάρχει διαφορά ορθής από την ανάστροφη περίπου στις 3 τάξεις. Στο επόμενο διάγραμμα στο σκοτάδι αλλά στο σημείο Γ παρατηρούμε ανομοιογένεια ώστε να μην γίνεται αρκετά εμφανής κάποια ανορθωτική συμπεριφορά και όπου υπάρχει κάτι τέτοιο δεν είναι καλής ποιότητας ίσως και λόγω θορύβου. Στα επόμενα διαγράμματα στο φώς στα σημεία Γ, Β αντίστοιχα υπάρχει αρκετός θόρυβος, ανομοιογένεια και παρατηρείτε μάλιστα και σε κάποια σημεία σχεδόν ωμική συμπεριφορά γεγονός που μπορεί να οφείλεται είτε στην όχι καλή επίστρωση είτε στην διάτρηση της επίστρωσης και την άμεση επαφή με το μέταλλο. Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας το φορτίο το οποίο πέρασε από το δοκίμιο ήταν 300mC.

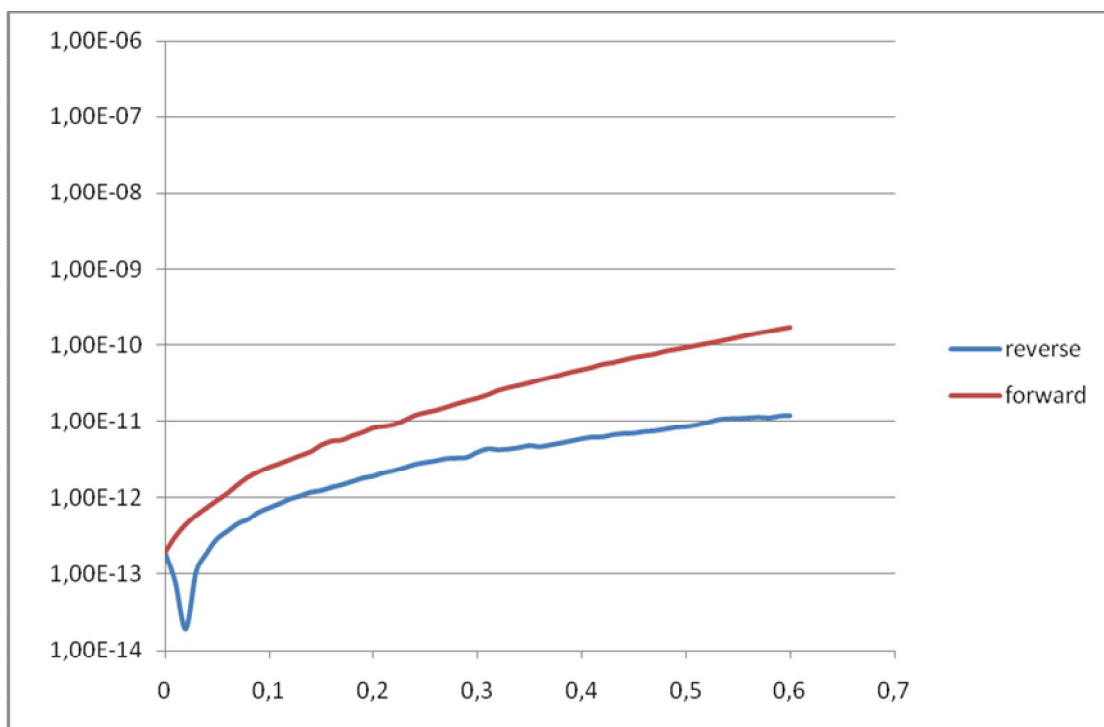
7.2.3 Δοκίμιο 7

Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση στην οποία υποβλήθηκε το νούμερο 6 δοκίμιο έγινε στους 60°C. Πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία το δοκίμιο έμεινε για 2 min σε HCl έτσι ώστε να έχουμε ένα καλύτερο αποτέλεσμα στην επίστρωση που θα παραχθεί. Η τάση η οποία δόθηκε από τον διποτενσιομέτρη ήταν -1V σταθερή, ο ρότορας λειτουργούσε στις 500RPM και η διάρκεια του πειράματος ήταν 2min μέσα στο διάλυμα. Το χρώμα που απέκτησε η επίστρωση ήταν χρυσό-κόκκινο. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V στα Α, Β, Γ, Δ σημεία που ελέγχθηκαν στο φώς και το σκοτάδι.

Οι μετρήσεις στο σκοτάδι (κλωβός faraday) για το δοκίμιο 7.

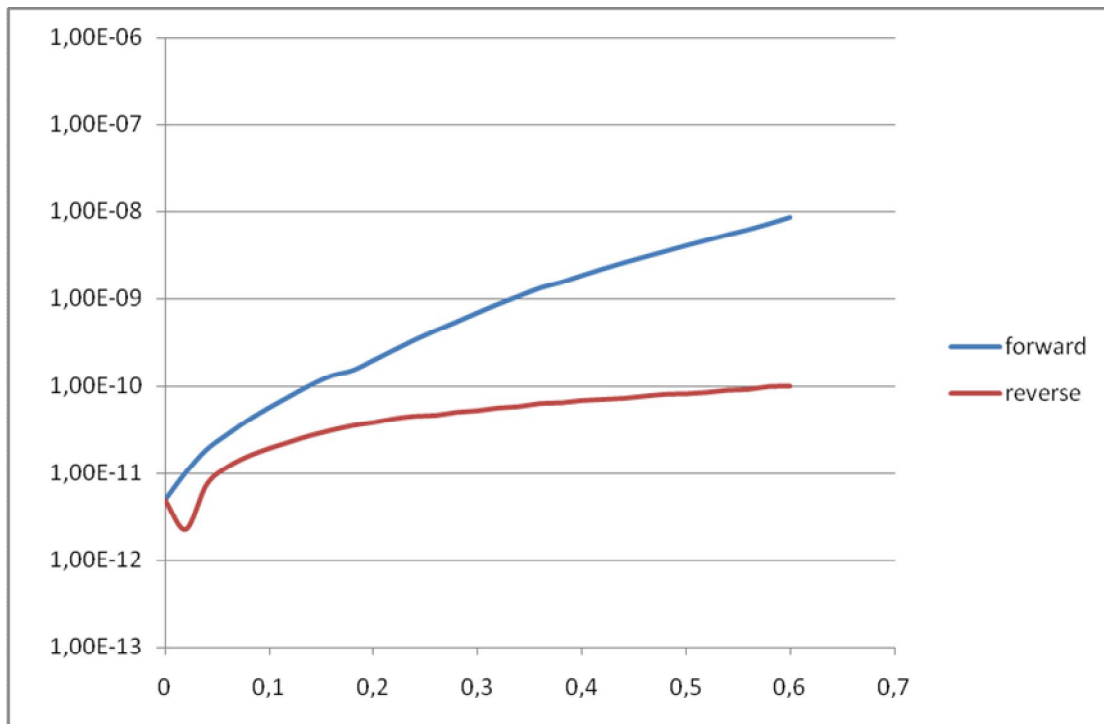


Σχήμα 7.7: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 7 στο Α σημείο της επιφάνειας στο σκοτάδι

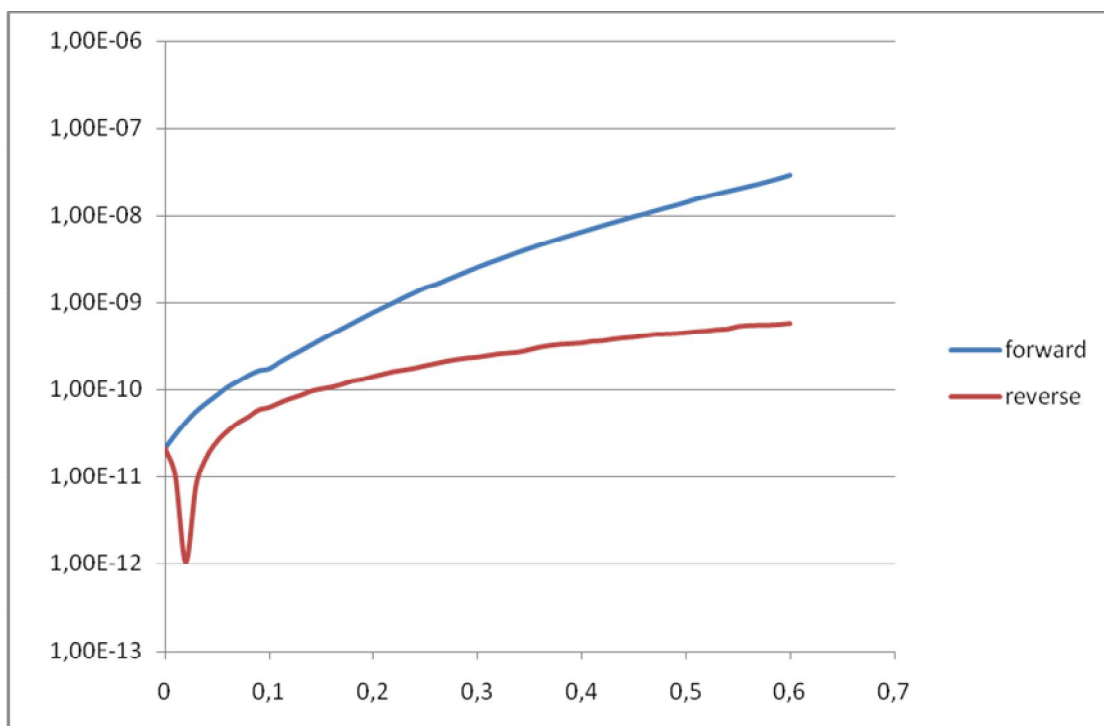


Σχήμα 7.8: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 7 στο Δ σημείο της επιφάνειας στο σκοτάδι

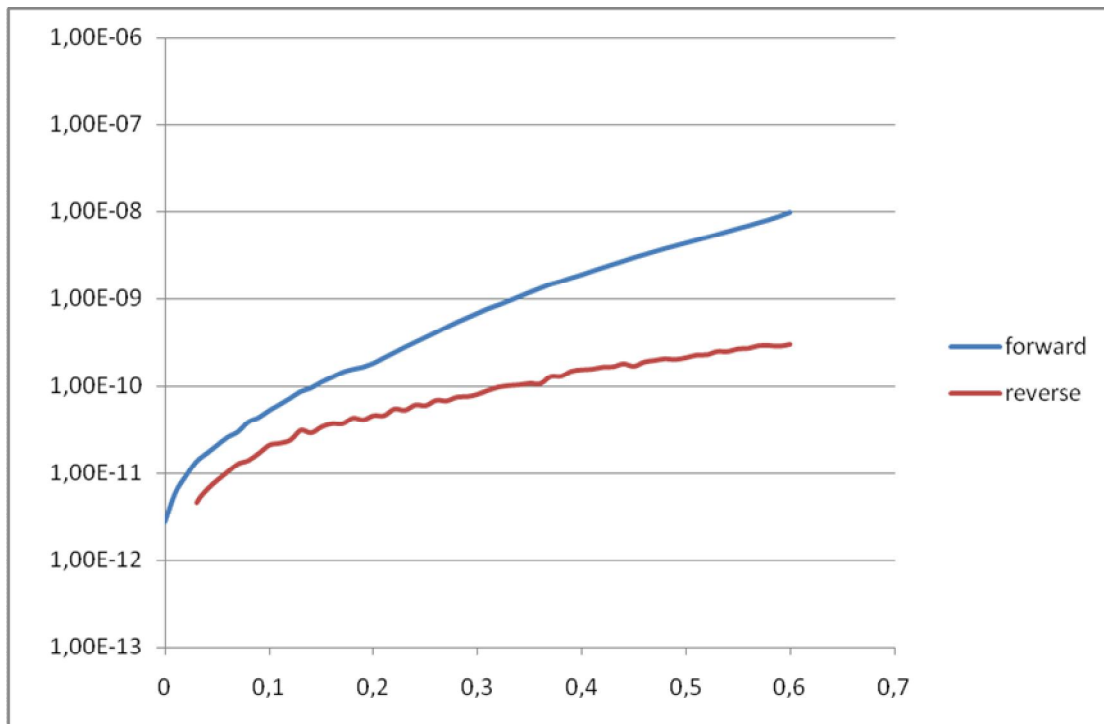
Οι μετρήσεις στο φώς για το δοκίμιο 7.



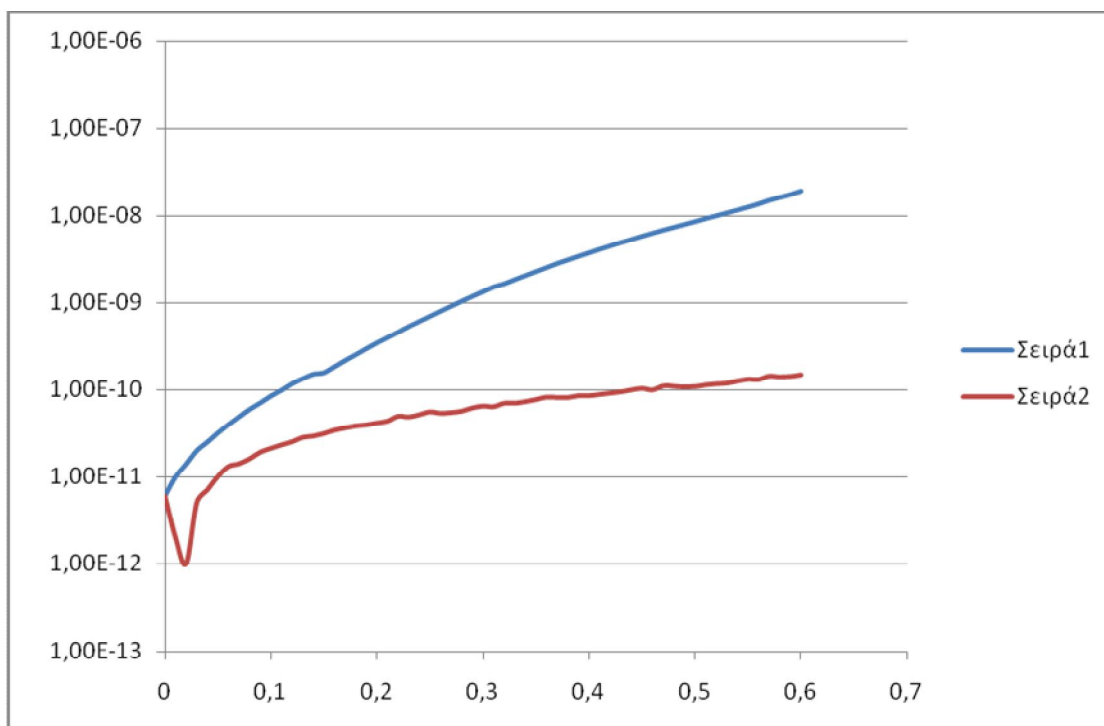
Σχήμα 7.9: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 7 στο Α σημείο της επιφάνειας στο φώς



Σχήμα 7.10: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 7 στο Δ σημείο της επιφάνειας στο φώς



Σχήμα 7.11: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 7 στο Β σημείο της επιφάνειας στο φώς



Σχήμα 7.12: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 7 στο Γ σημείο της επιφάνειας στο φώς

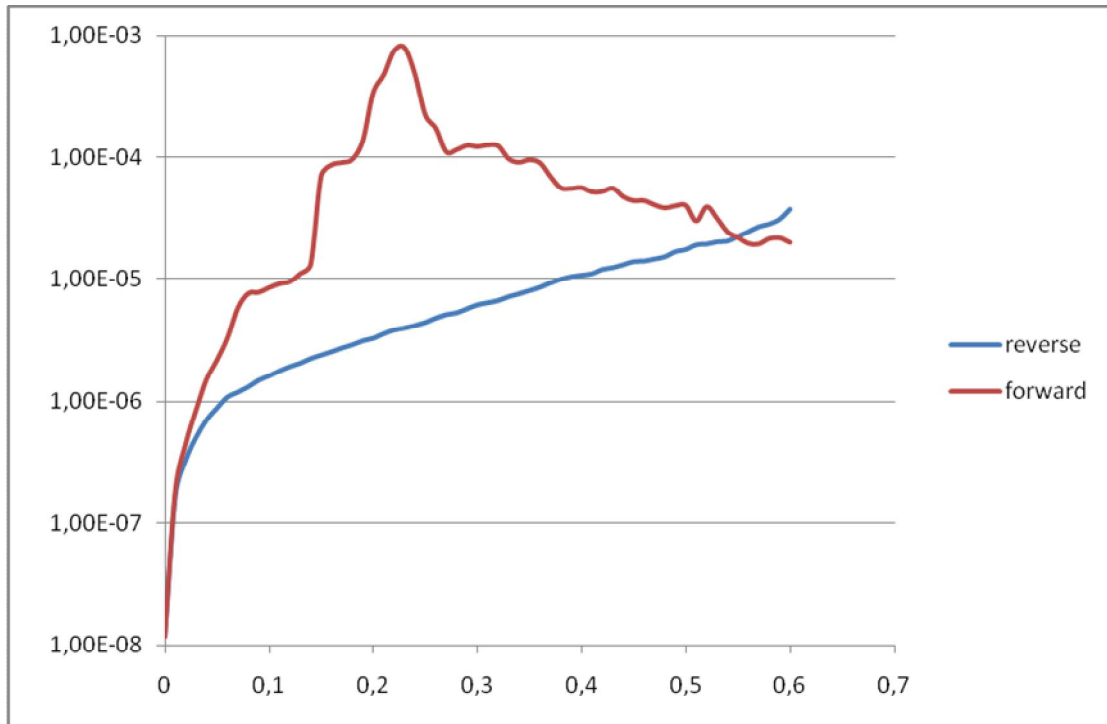
Παρατηρήσεις για το 7^ο δοκίμιο

Αρχικά στο σκοτάδι παρατηρούμαι ότι στο σημείο Α παρατηρείτε ανορθωτική συμπεριφορά ενώ στο σημείο Δ βλέπουμε διάγραμμα με γόνατο που θα ταίριαζε σε συνθήκες φώτος, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κάτι δεν λειτούργησε καλά στον κλωβό με αποτέλεσμα να υπάρχει φώς κατά την διάρκεια της μέτρησης. Στα διαγράμματα που ακολούθησαν στο φώς στο πρώτο στο σημείο Α έχουμε ένα μικρό γόνατο που συνεπάγεται μικρό φωτόρευμα και την εμφάνιση βεβαίως τάσης ανοιχτοκύκλωσης. Στο σημείο Δ το φωτόρευμα είναι εμφανώς μεγαλύτερο από ότι στο Α με περίπου ίδια τάση ανοιχτοκύκλωσης. Στο σημείο Β δεν διακρίνεται καθαρά κάποια συμπεριφορά αλλά αυτό που είναι αισθητό είναι η παρουσία θορύβου. Στο σημείο Γ έχουμε αρκετά κοινά με το Α στο φώς όπου βλέπουμε την παρουσία μικρού φωτορεύματος και τάσης ανοιχτοκύκλωσης. Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας το φορτίο το οποίο πέρασε από το δοκίμιο ήταν 323mC.

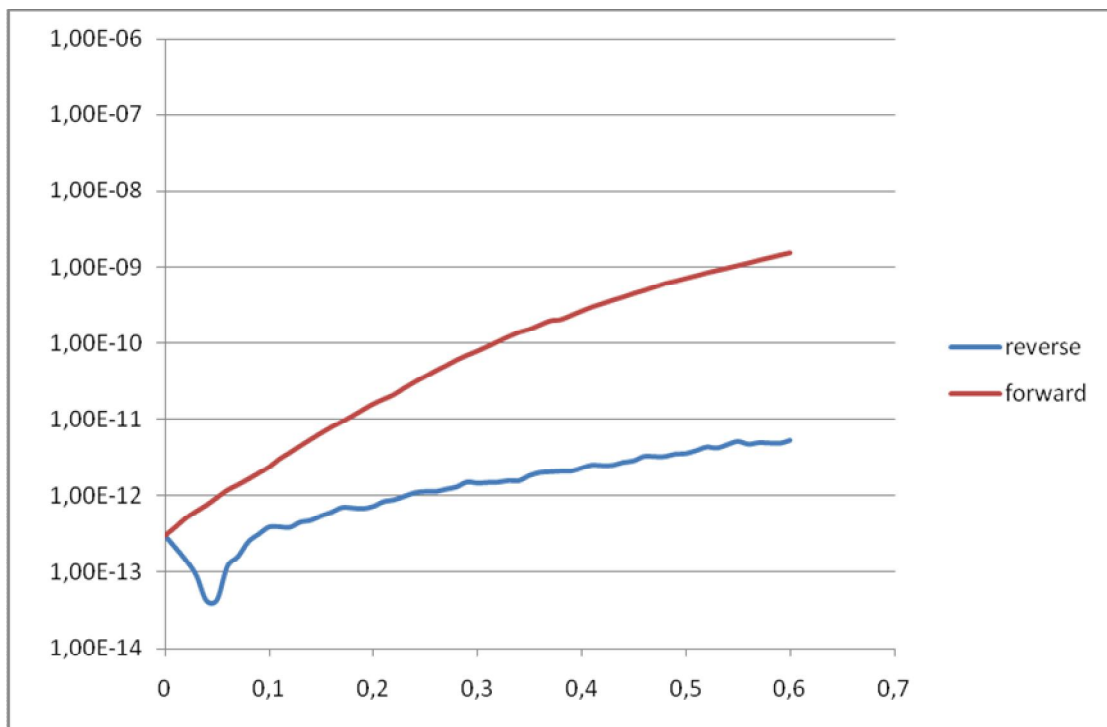
7.2.4 Δοκίμιο 9

Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση στην οποία υποβλήθηκε το νούμερο 6 δοκίμιο έγινε στους 60°C. Πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία το δοκίμιο έμεινε για 1.30 min σε HCl έτσι ώστε να έχουμε ένα καλύτερο αποτέλεσμα στην επίστρωση που θα παραχθεί. Η τάση η οποία δόθηκε από τον διποτενσιόμετρο ήταν -1V σταθερή, ο ρότορας λειτουργούσε στις 500RPM και η διάρκεια του πειράματος ήταν 1.30 min μέσα στο διάλυμα. Απέκτησε ανοιχτό χρυσό χρώμα. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V στα Α, Β, Γ, Δ σημεία που ελέγχθηκαν στο φώς και το σκοτάδι.

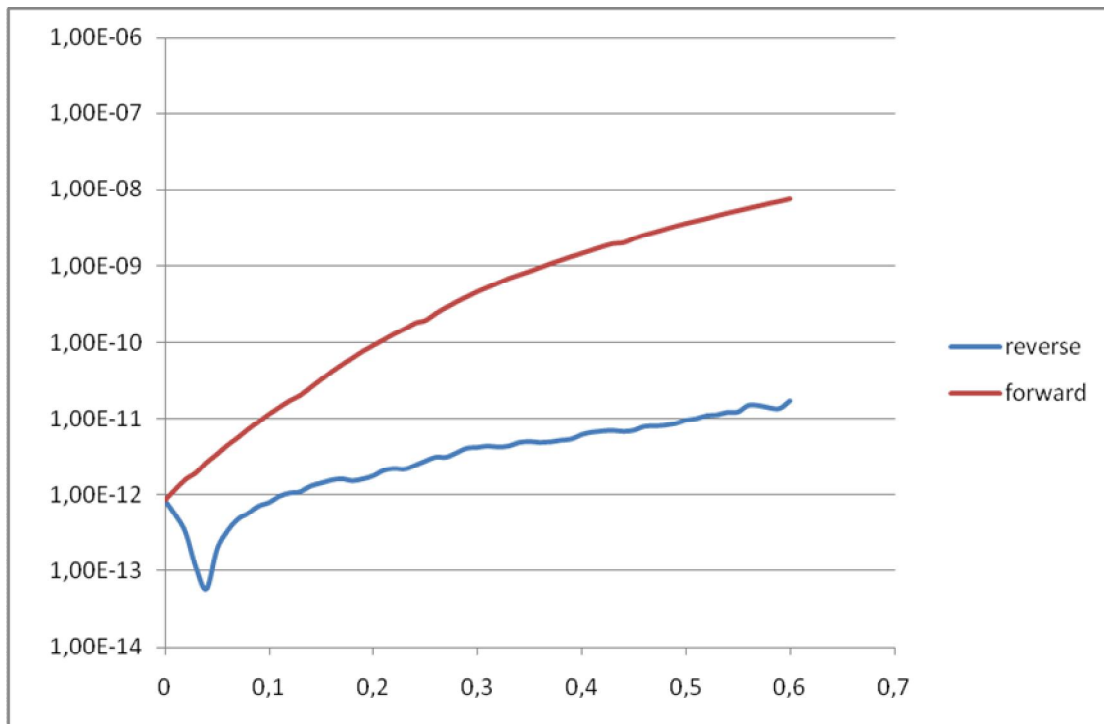
Οι μετρήσεις στο σκοτάδι (κλωβός faraday) για το δοκίμιο 9.



Σχήμα 7.13: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 9 στο Β σημείο της επιφάνειας στο σκοτάδι

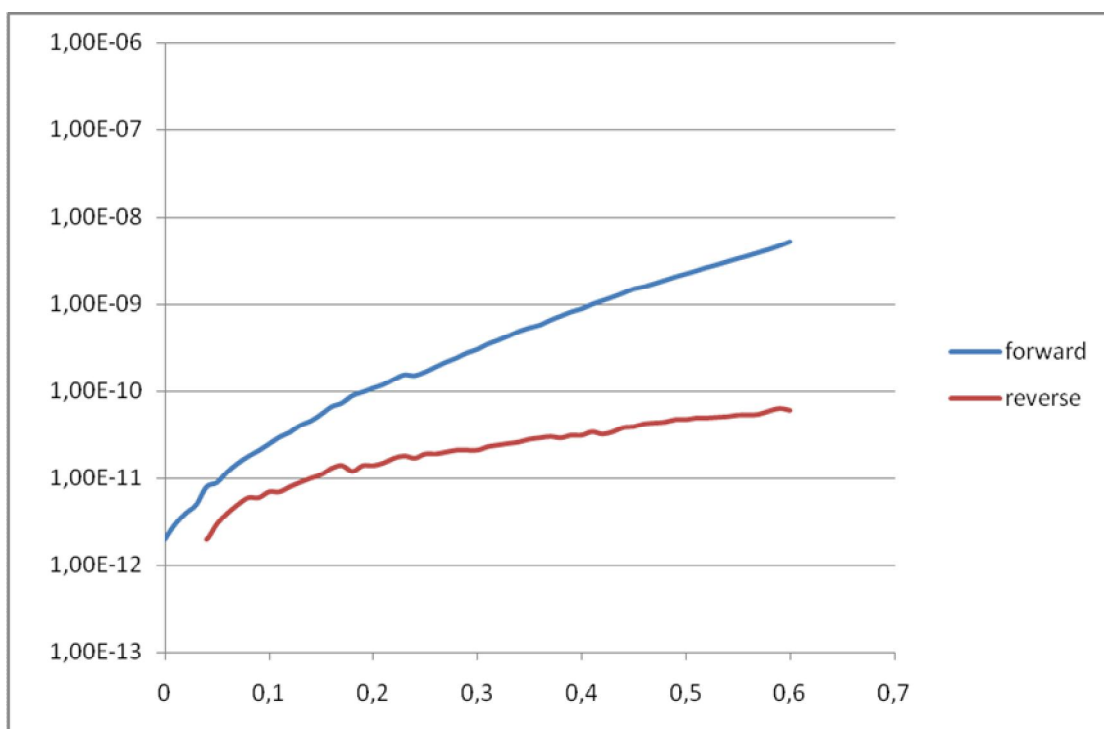


Σχήμα 7.14: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 9 στο Γ σημείο της επιφάνειας στο σκοτάδι

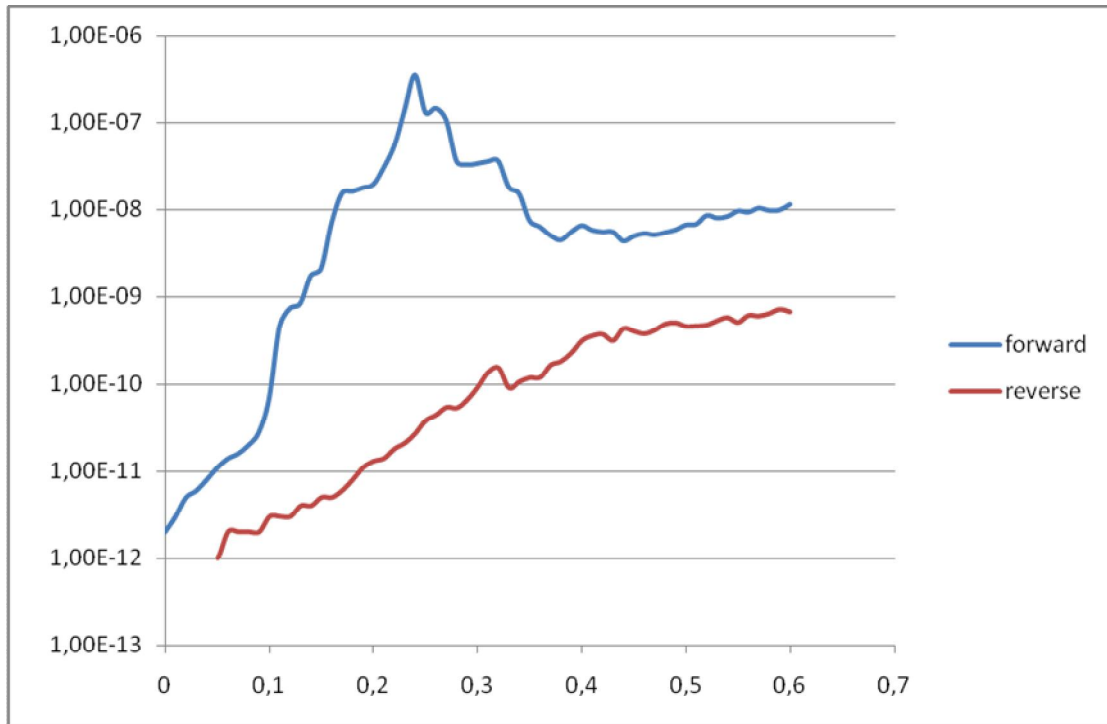


Σχήμα 7.15: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 9 στο Δ σημείο της επιφάνειας στο σκοτάδι

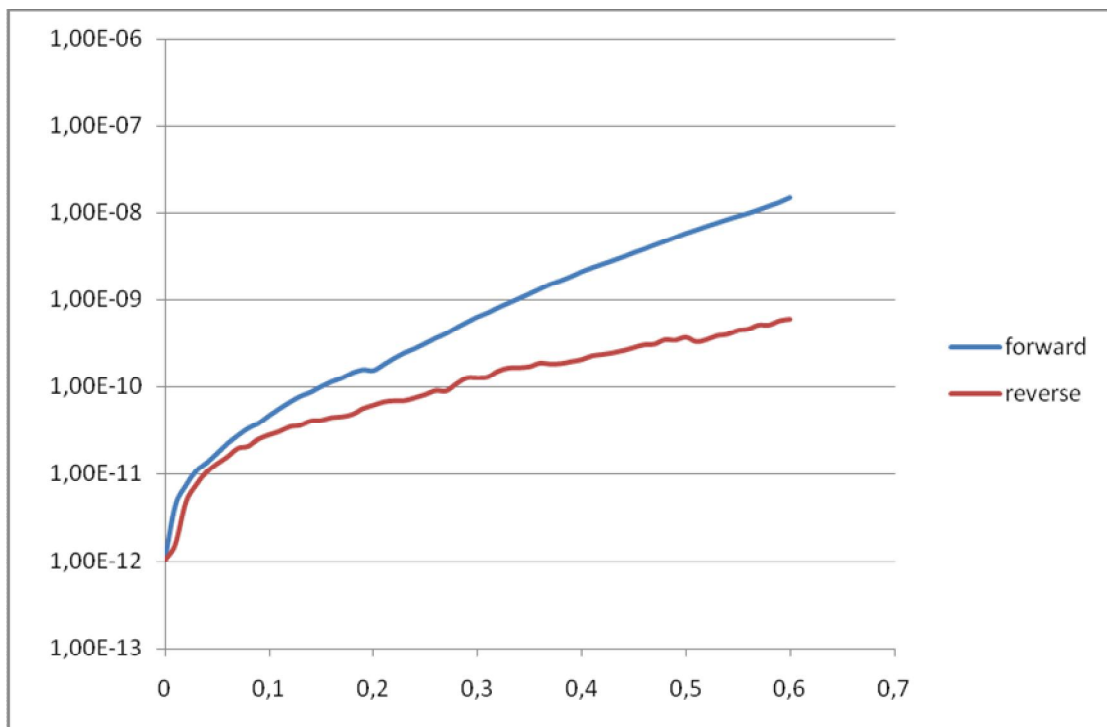
Οι μετρήσεις στο φώς για το δοκίμιο 9.



Σχήμα 7.16: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 9 στο Α σημείο της επιφάνειας στο φώς



Σχήμα 7.17: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 9 στο Β σημείο της επιφάνειας στο φώς



Σχήμα 7.18: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 9 στο Δ σημείο της επιφάνειας στο φώς

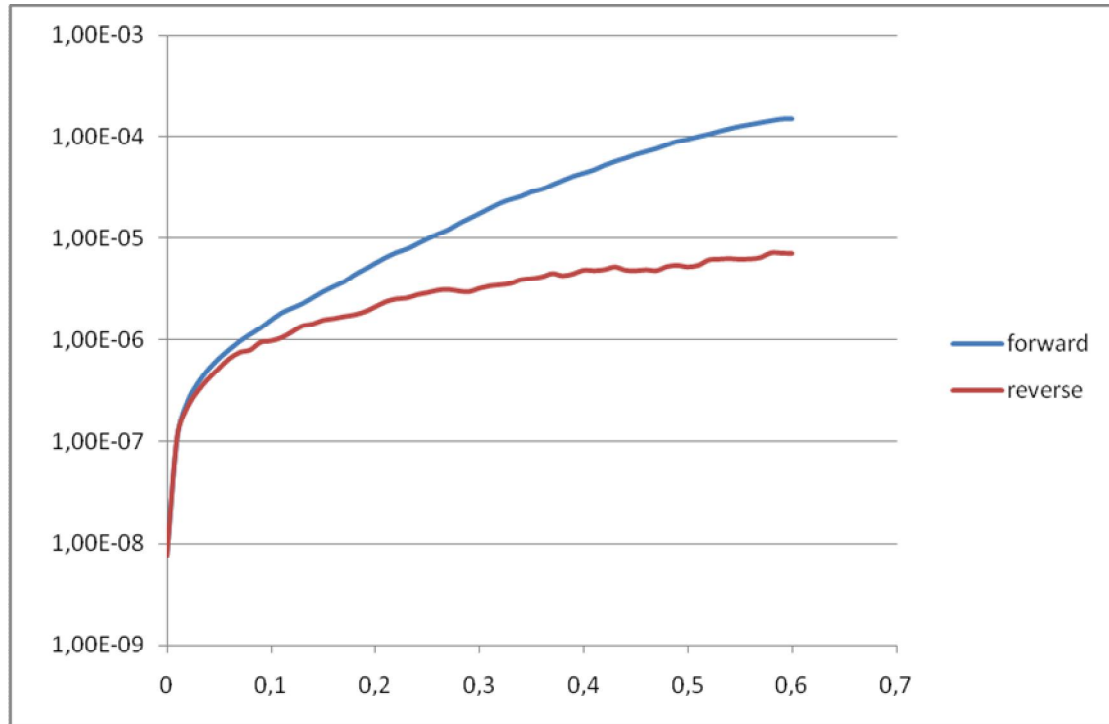
Παρατηρήσεις για το 9^ο δοκίμιο

Αρχικά από τα διαγράμματα που παίρνουμε στο σκοτάδι στο B σημείο παρατηρούμε την έντονη ύπαρξη θορύβου και καμία ιδιαίτερη ηλεκτρική συμπεριφορά του δοκιμίου. Στο σημείο Γ, Δ παρατηρούμε την ύπαρξη φωτός που σημαίνει ότι από κάπου η διάταξη του κλωβού δεν εξασφάλιζε το σκοτάδι με αποτέλεσμα να παρατηρούμε το χαρακτηριστικό γόνατο που θα περιμέναμε σε συνθήκες φωτός. Κατόπιν στις μετρήσεις που έγιναν στο φώς βλέπουμε για το σημείο A την εμφάνιση ανορθωτικής συμπεριφοράς ενώ στο σημείο B η έντονη εμφάνιση θορύβου δεν κάνει δυνατή την εξαγωγή συμπερασμάτων. Στο σημείο Δ δεν βλέπουμε καμία επίδραση του φωτός στις ηλεκτρικές δυνατότητες του δοκιμίου. Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας το φορτίο το οποίο πέρασε από το δοκίμιο ήταν 236mC, τιμή μικρή λόγω της μικρότερης χρονικής διάρκειας 1:30 min σε σχέση με τα δίλεπτα πειράματα.

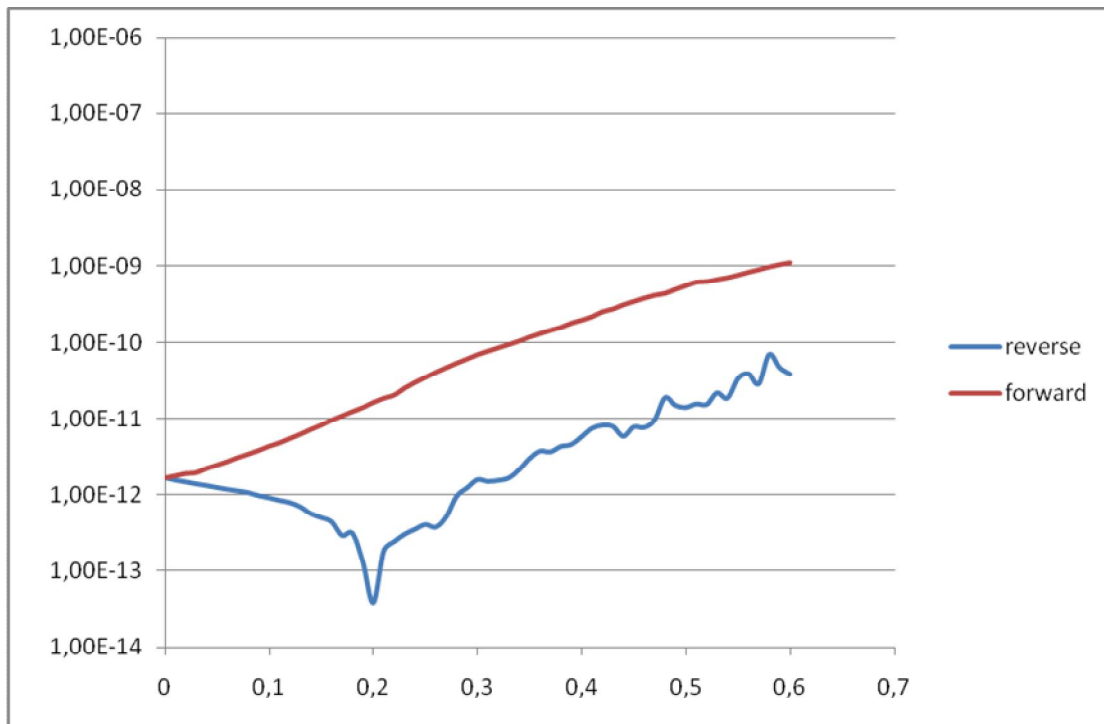
7.2.5 Δοκίμιο 3

Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση στην οποία υποβλήθηκε το νούμερο 3 δοκίμιο έγινε στους 60°C. Πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία το δοκίμιο έμεινε για 40s σε HCl έτσι ώστε να έχουμε ένα καλύτερο αποτέλεσμα στην επίστρωση που θα παραχθεί. Η τάση η οποία δόθηκε από τον διποτενσιομέτρη ήταν -1V σταθερή, ο ρότορας λειτουργούσε στις 500RPM και η διάρκεια του πειράματος ήταν 2 min μέσα στο διάλυμα. Απέκτησε προς το χρυσό χρώμα. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V στα A, B διάφορα σημεία που ελέγχθηκαν.

Οι μετρήσεις στο σκοτάδι (κλωβός faraday) για το δοκίμιο 3.

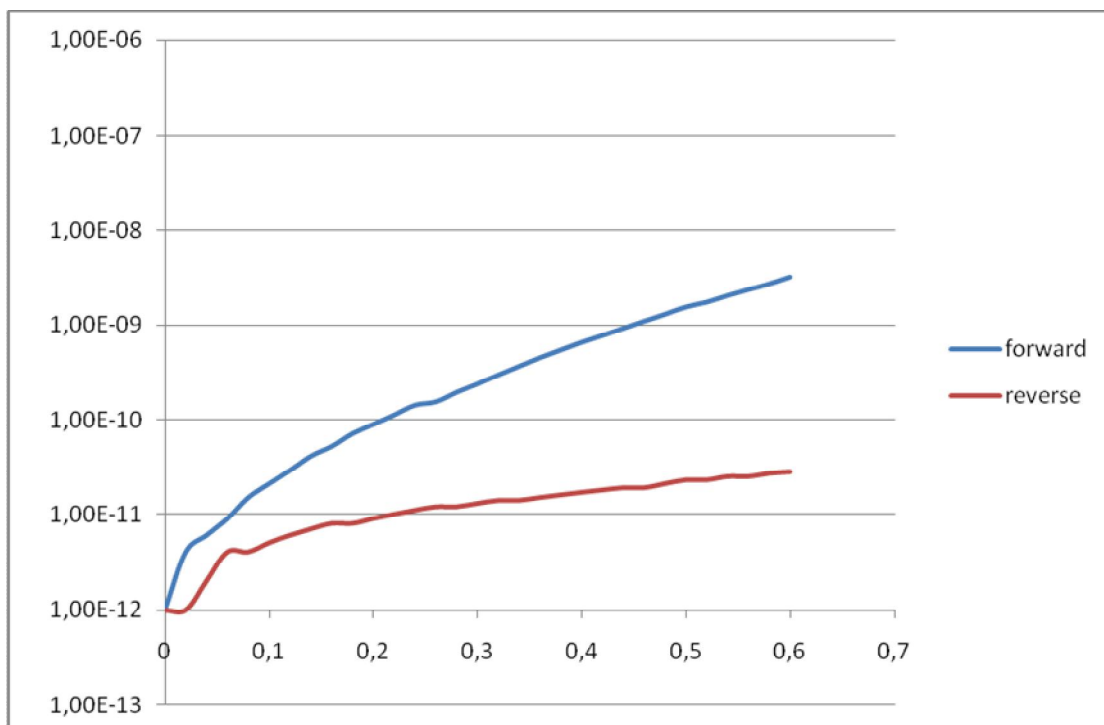


Σχήμα 7.19: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 3 στο Α σημείο της επιφάνειας στο σκοτάδι

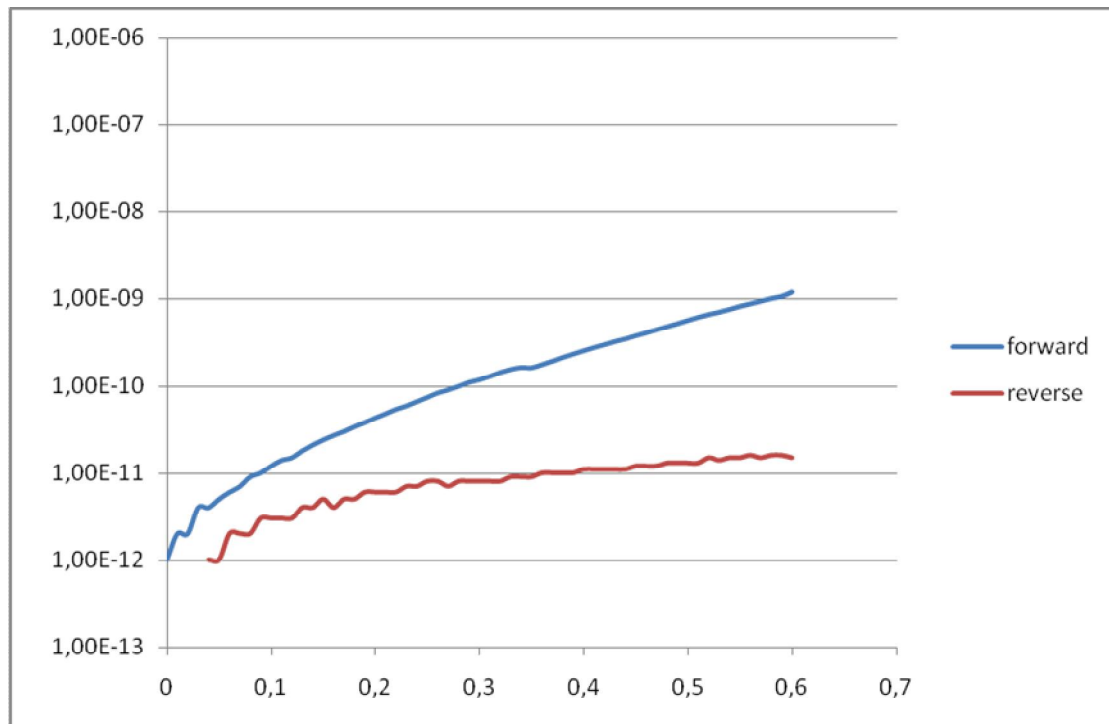


Σχήμα 7.20: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 3 στο Β σημείο της επιφάνειας στο σκοτάδι

Οι μετρήσεις στο φώς για το δοκίμιο 3.



Σχήμα 7.21: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 3 στο Α σημείο της επιφάνειας στο φώς



Σχήμα 7.22: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 3 στο B σημείο της επιφάνειας στο φώς

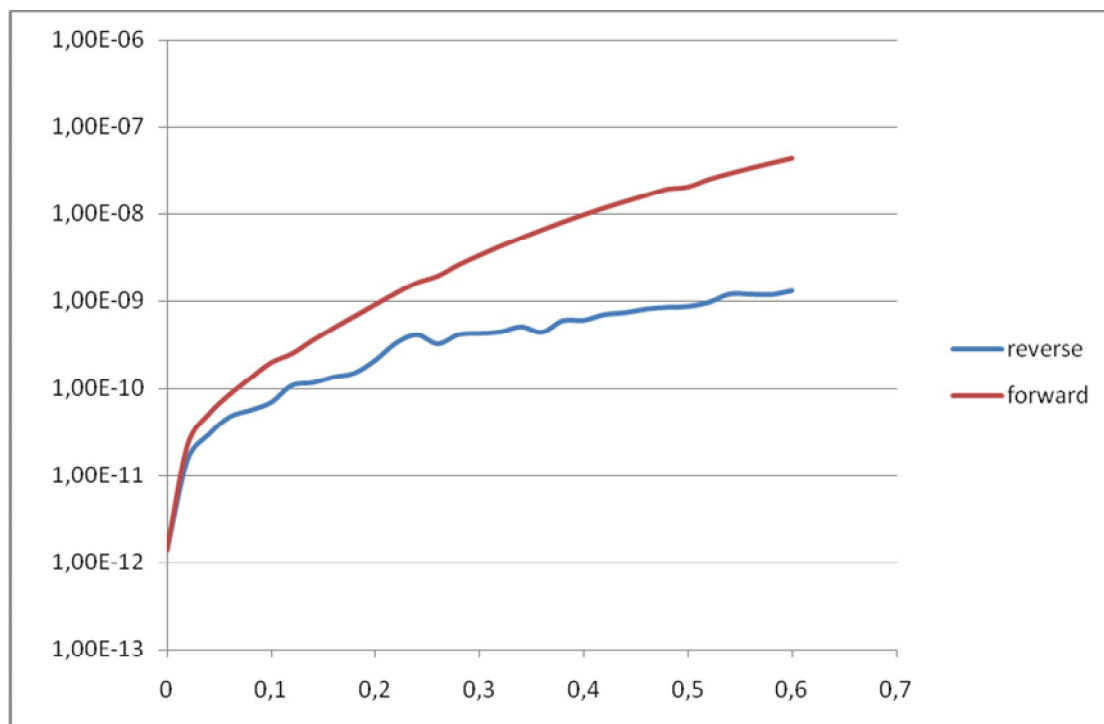
Παρατηρήσεις για το 3^ο δοκίμιο

Στις μετρήσεις που έγιναν στο σκοτάδι στο 1^ο διάγραμμα στο σημείο A δεν βλέπουμε μια καθαρά ανορθωτική συμπεριφορά του δοκιμίου αφού δεν υπάρχει διαφορά τριών τάξεων από ορθή σε ανάστροφη. Στο B σημείο και στις ίδιες συνθήκες δεν παρατηρούμε κάτι αντίστοιχο γιατί η ύπαρξη θορύβου είναι έντονη και μας εμποδίζει να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα, αν και διαφαίνεται κάποιο γόνατο που σημαίνει την ύπαρξη φωτός. Στις μετρήσεις που έλαβαν χώρα στο φώς στα σημεία A, B αντίστοιχα φαίνεται κάποια ανορθωτική συμπεριφορά χωρίς όμως το επιθυμητό γόνατο και την δημιουργία φωτορεύματος. Επίσης εμφανής είναι η παρουσία θορύβου και στα δύο διαγράμματα. Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας το φορτίο το οποίο πέρασε από το δοκίμιο ήταν 308mC.

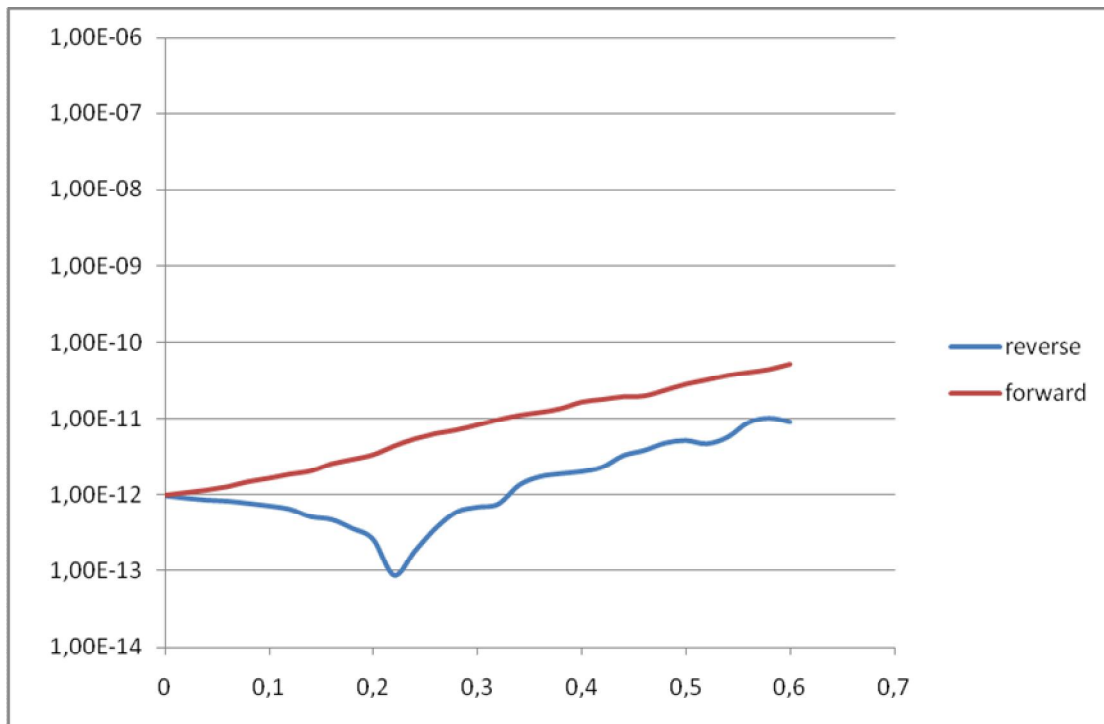
7.2.6 Δοκίμιο 5

Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση στην οποία υποβλήθηκε το νούμερο 5 δοκίμιο έγινε στους 60°C. Πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία το δοκίμιο έμεινε για 1.10 min σε HCl έτσι ώστε να έχουμε ένα καλύτερο αποτέλεσμα στην επίστρωση που θα παραχθεί. Η τάση η οποία δόθηκε από τον διποτενσιομέτρη ήταν -1V σταθερή, ο ρότορας λειτουργούσε στις 500RPM και η διάρκεια του πειράματος ήταν 2 min μέσα στο διάλυμα. Απέκτησε χάλκινο προς το χρυσό χρώμα. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V στα A, B σημεία που ελέγχθηκαν.

Οι μετρήσεις στο σκοτάδι (κλωβός faraday) για το δοκίμιο 5.

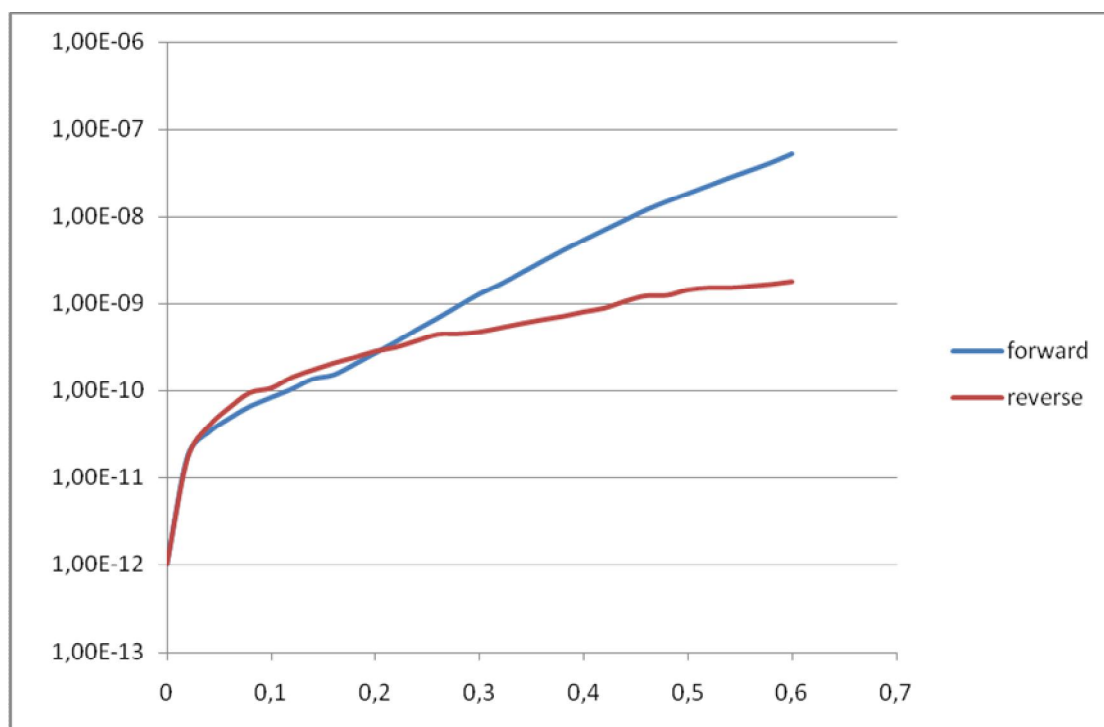


Σχήμα 7.23: χαρακτηριστική I-V δοκίμιου 5 στο A σημείο της επιφάνειας στο σκοτάδι

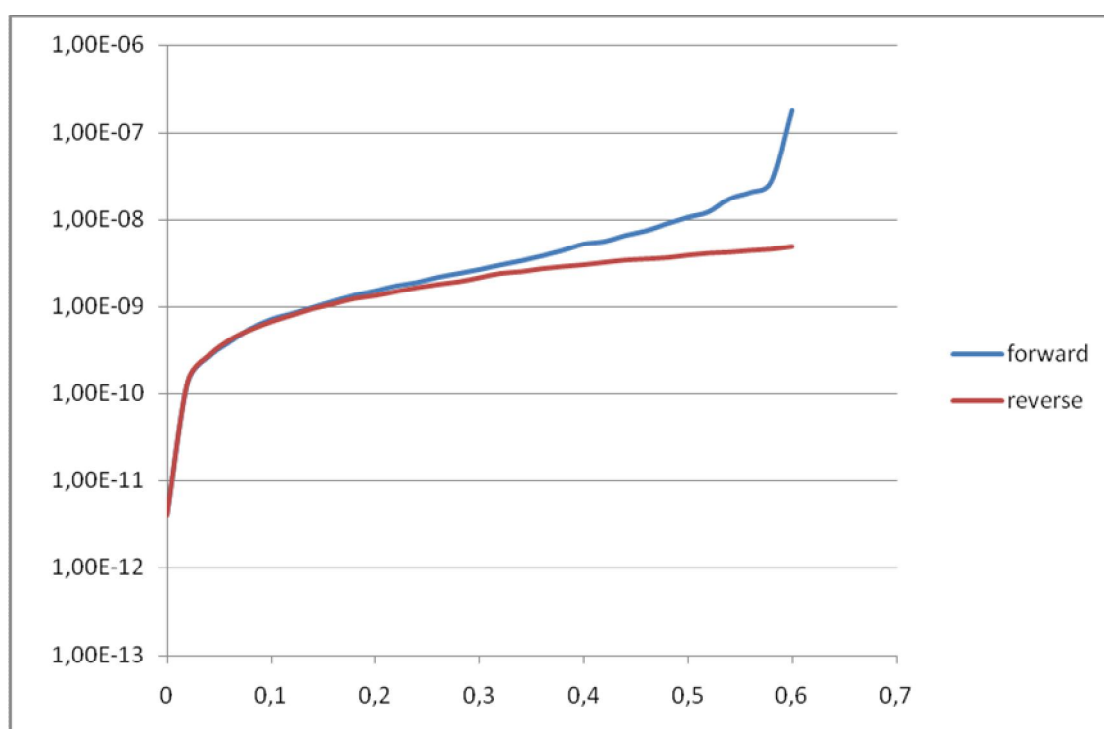


Σχήμα 7.24: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 5 στο Β σημείο της επιφάνειας στο σκοτάδι

Οι μετρήσεις στο φως για το δοκίμιο 5.



Σχήμα 7.25: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 5 στο Α σημείο της επιφάνειας στο φως



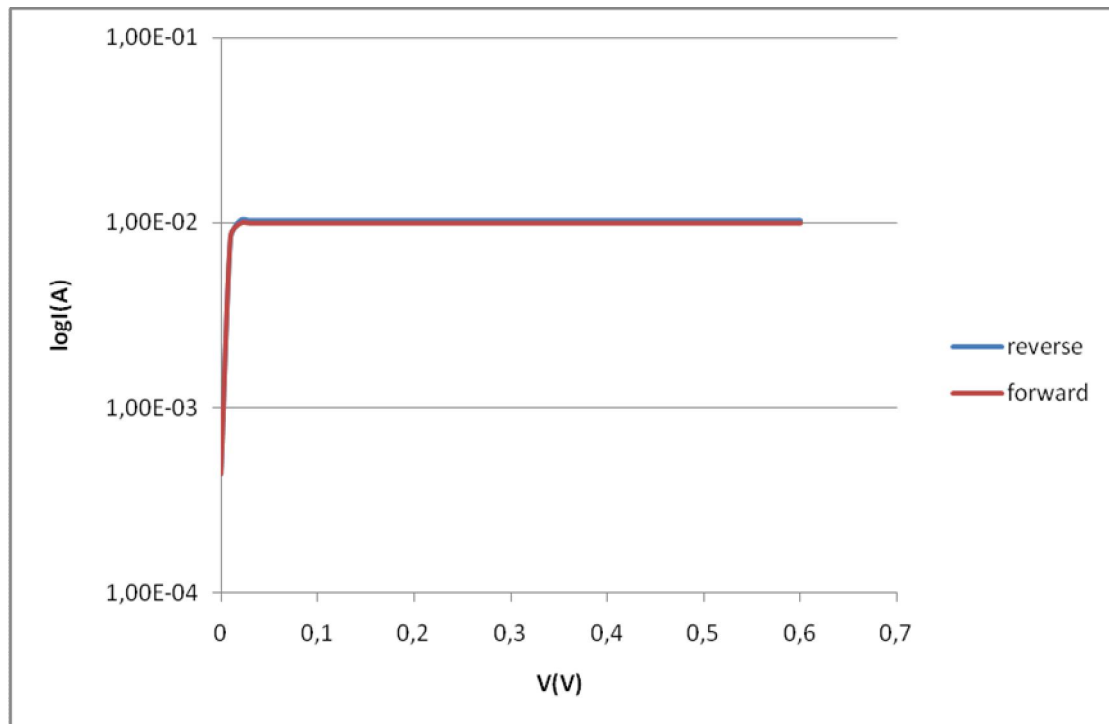
Σχήμα 7.26: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 5 στο Β σημείο της επιφάνειας στο φως

Παρατηρήσεις για το 5^ο δοκίμιο

Στο σημείο A του 1^{ου} διαγράμματος στο σκοτάδι φαίνεται καθαρά η ανορθωτική συμπεριφορά του δοκιμίου κάτι που δεν φαίνεται και για το σημείο B του δοκιμίου όπου και υπάρχει και η έντονη παρουσία θορύβου. Στα ίδια σημεία A, B αντίστοιχα σε συνθήκες φωτός παρατηρείται σχεδόν ωμική συμπεριφορά αφού δεν υπάρχει κάποια εμφανής διαφορά στην ορθή από την ανάστροφη γεγονός που μπορεί να οφείλεται είτε στο ότι η ακίδα της διάταξης για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό βρίσκεται σε επαφή με το Ni (μέταλλο) είτε λόγω μη καλής επίστρωσης. Ο λόγος που στα περισσότερα σημεία δεν έχουμε ανορθωτική συμπεριφορά μπορεί να είναι ο λίγος χρόνος 1:10 min που έμεινε το δοκίμιο στο HCL ώστε να μην δημιουργηθούν οι κατάλληλες συνθήκες για την δημιουργία καλής ποιότητας λεπτή επίστρωση. Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας το φορτίο το οποίο πέρασε από το δοκίμιο ήταν 336mC.

7.2.7 Δοκίμιο 8

Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση στην οποία υποβλήθηκε το νούμερο 8 δοκίμιο έγινε στους 60°C. Πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία το δοκίμιο έμεινε για 1.30 min σε Hcl έτσι ώστε να έχουμε ένα καλύτερο αποτέλεσμα στην επίστρωση που θα παραχθεί. Η τάση η οποία δόθηκε από τον διποτενσιόμετρο ήταν -1V σταθερή, ο ρότορας λειτουργούσε στις 500RPM και η διάρκεια του πειράματος ήταν 1 min μέσα στο διάλυμα. Δεν απέκτησε καθόλου χρώμα. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V στα διάφορα σημεία που ελέγχθηκαν.



Σχήμα 7.29: χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 8 σε σημείο της επιφάνειας στο φώς

Παρατηρήσεις για το 8^ο δοκίμιο

Σε αυτό το δοκίμιο φαίνεται καθαρά η επαφή της ακίδας στο μέταλλο μέσω της ακριβούς ταύτισης ορθής και ανάστροφης στο διάγραμμα στο σκοτάδι. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει είναι διότι ο χρόνος που έμεινε στο πείραμα ήταν 1 min γεγονός ικανό για την μη δημιουργία λεπτής επίστρωσης αποτέλεσμα που μας οδηγεί στο να βγάλουμε το συμπέρασμα πως τέτοιοι χρόνοι παραμονής στο λουτρό είναι απαγορευτικοί για την δημιουργία λεπτών υμενίων. Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας το φορτίο το οποίο πέρασε από το δοκίμιο ήταν 170mC η μικρότερη τιμή σε σχέση με τα άλλα λόγω της μικρής διάρκειας που διήρκεσε το πείραμα 1 min.

7.3 Γενικές παρατηρήσεις-Συμπεράσματα

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι να δούμε τις ηλεκτροοπτικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων σεληνιούχου καδμίου πάνω σε βάση νικελίου. Επίσης ένας ακόμα στόχος είναι να ελέγξουμε τις βέλτιστες προδιαγραφές της χρονικής διάρκειας τόσο του πειράματος, όσο και της βύθισης του δοκιμίου πριν την πειραματική διαδικασία στο HCl ώστε να έχουμε τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά κυρίως τις ηλεκτρικές ιδιότητες των δοκιμίων. Μπορούμε να διακρίνουμε τρεις κατηγορίες ώστε να βγάλουμε πιο διακριτά και ομαδοποιημένα συμπεράσματα.

- *Χρονικά όρια* : όπως είπαμε στα χρονικά όρια περιλαμβάνεται ο χρόνος διάρκειας του πειράματος αλλά και ο χρόνος που παρέμεινε το δοκίμιο μέσα στο HCl πριν το πείραμα. Αρχικά το πρώτο συμπέρασμα που βγαίνει από το δοκίμιο νούμερο 8 είναι πως ο χρόνος 1(min) είναι απαγορευτικός για την δημιουργία λεπτών υμενίων και άρα χρόνοι μεγαλύτεροι από αυτόν απαιτούνται. Σε χρόνο 1:30(min) που έγινε το πείραμα για το δοκίμιο 9 είδαμε ότι και εκεί τα αποτελέσματα που πήραμε δεν ήταν τα επιθυμητά και άρα και αυτός ο χρόνος κρίνεται όχι ικανοποιητικός. Όλα τα άλλα πειράματα έγιναν για χρόνο 2(min) και εκεί διαπιστώθηκε ότι είναι η βέλτιστη επιλογή όσον αφορά τον χρόνο διεξαγωγής του πειράματος αφού είδαμε την ύπαρξη ανορθωτικών συμπεριφορών. Στο δεύτερο μέρος των χρονικών ορίων που αφορά τον χρόνο παραμονής του δοκιμίου μέσα στο HCl ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη “προετοιμασία” της επιφάνειας για την επίστρωση. Οι χρόνοι οι οποίοι δοκιμάστηκαν ήταν από 40(s) – 2:00(min). Παρατηρούμαι ότι υπάρχουν μεγάλες διαφορές στις ηλεκτρικές ιδιότητες των δοκιμίων που βυθίστηκαν στο HCl για διαφορετικό χρόνο με καλύτερη συμπεριφορά αυτών που έμειναν για χρονικό διάστημα πάνω από 1(min) και βέλτιστος χρόνος είναι αυτός των 2(min). Εξάιρεση που επιβεβαιώνει τον “κανόνα” αυτό είναι το δοκίμιο 2 που αν και έμεινε 40(s) έχει τα επιθυμητά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά.
- *Ηλεκτρική συμπεριφορά*: σε αυτή την ενότητα θα δούμε την συμπεριφορά των δοκιμίων όσον αφορά τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, δηλαδή την ανορθωτική ή ωμική συμπεριφορά. Στο δοκίμιο 7 βλέπουμε τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια με την παρουσία ανορθωτικής συμπεριφοράς και φωτορεύματος σε συνθήκες φωτός. Την ίδια ανορθωτική συμπεριφορά βλέπουμε και στα περισσότερα σημεία του δοκιμίου 2 και στο φώς και στο σκοτάδι αν και όπως τονίστηκε και παραπάνω ο χρόνος στο HCl δεν είναι ο

ενδεδειγμένος. Στο δοκίμιο 9 παρατηρούμαι κάποια ανορθωτική συμπεριφορά αλλά όχι καλής ποιότητας όπως το ίδιο συμβαίνει και στο δοκίμιο 3. Στα δοκίμια 5, 6 δεν παρατηρείται ανορθωτική συμπεριφορά αλλά ωμική συμπεριφορά κάτι που εξαρτάται είτε από την μη καλή επίστρωση είτε από την επαφή της ακίδας στο μέταλλο λόγω διάτρησης της λεπτής επίστρωσης. Επίσης σε αρκετά διαγράμματα δεν μπορούμε να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα λόγω του έντονου θορύβου που υπάρχει κυρίως στις μετρήσεις που έγιναν στο φώς με ανοιχτό τον κλωβό λόγω της μεγαλύτερης ευαισθησίας που υπάρχει στον ‘περιβαλλοντικό’, ‘εργαστηριακό’ θόρυβο. Επίσης παρατηρούμε το φαινόμενο ότι σε αρκετές μετρήσεις στο σκοτάδι οι μετρήσεις μαρτυρούν την ύπαρξη φωτός αφού έχουμε έντονη την παρουσία του φωτορεύματος. Η ανωμαλία αυτή μπορεί να οφείλεται σε κάποια αστοχία του κλωβού.

- Όσον αφορά το ηλεκτρικό φορτίο που διαπέρασε το κάθε δοκίμιο κατά την διάρκεια του πειράματος οι τιμές που παίρνουμε είναι μεγάλες λόγω του γεγονότος ότι το λουτρό είναι καινούριο και κυμαίνονται από 220mC - 350 mC. Οι τιμές αυτές αλλάζουν και εξαρτώνται από την χρησιμοποίηση του λουτρού αλλά και της χρονικής διάρκειας του πειράματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τα 170 mC που διαπερνούν το δοκίμιο 8 τιμή κατά πολύ μικρότερη σε σχέση με τις άλλες τιμές γεγονός που εξηγείτε από την μικρή χρονική διάρκεια του πειράματος 1(min).

Τέλος βλέπουμε ότι οι καλύτερες συνθήκες για την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι 2(min) στο λουτρό και περίπου 1:45(min) στο HCl. Στην συνέχεια χρειάζεται μεγάλη προσοχή κατά τις ηλεκτρικές μετρήσεις τόσο στην πίεση που ασκείται στην ακίδα ώστε να μην διατρυπάτε η επίστρωση και στις συνθήκες σκότους να διασφαλίζεται με τον καλύτερο τρόπο η μη εισαγωγή καμίας φωτεινής δέσμης. Εάν αυτές οι συνθήκες διατηρούνται στα επιθυμητά στάδια τότε βλέπουμε ότι τα δοκίμια μας με την επίστρωση λεπτών υμενίων πάνω στο μέταλλο χαρακτηρίζονται από ανορθωτική συμπεριφορά που σε συνθήκες ακτινοβόλησης δημιουργούν φωτόρευμα και μια χαρακτηριστική τάση ανοιχτοκύκλωσης, ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες διατάξεις και ιδιαίτερα σε διατάξεις φωτοβολταϊκού περιεχομένου.

Κεφάλαιο 8

Βιβλιογραφία

- [1] Κ.Θ. Δέρβος, Παναγιώτα Βασιλείου, 'Εισαγωγή στα Υλικά', Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2005.
- [2] Κ.Θ. Δέρβος, 'Εισαγωγή στα ημιαγώγιμα υλικά και φωτοβολταϊκές διατάξεις', Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2008.
- [3] Κ.Καγκαράκης, 'Φωτοβολταϊκή τεχνολογία'.
- [4] S.O Kasap, 'Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων', Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2004.
- [5] K. Brennan, 'The Physics of semiconductors', Cambridge University Press.
- [6] Δ. Τσαμάκης, Ι. Ξανθάκης, 'Ηλεκτροτεχνικά υλικά', Σημειώσεις μαθήματος.
- [7] N.Sato, 'Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes, Elsevier Publications, 1998
- [8] Ευγενία Ι. Δουβογιάννη, 'Παραγωγή και χαρακτηρισμός ηλεκτρολυτικών εναποθέσεων σεληνιούχου καδμίου για φωτοβολταϊκές εφαρμογές', Διπλωματική εργασία.
- [9] Βασίλειος Α. Παναγάκος, 'Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση Σεληνιούχου Καδμίου Σε Οξειδωμένη Επιφάνεια Νικελίου', Διπλωματική εργασία.
- [10] Αγγελική Ι. Κάτσικα, 'Αξιολόγηση Ημιαγώγιμων Υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου Σε Υπόστρωμα Νικελίου Για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές, Διπλωματική εργασία.
- [11] Παλαιολογοπούλου Μαρία, 'Χαρακτηρισμός Ηλεκτρολυτικών Εναποθέσεων Σεληνιούχου Καδμίου Για Ηλεκτρονικές Εφαρμογές, Διπλωματική εργασία.
- [12] <http://el.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- [13] <http://el.wikipedia.org/wiki/Cadmium>

[14] M.D. Athanassopoulou, J.A. Mergos, M. Palaiologopoulou, Th. Argyropoulos and C.T. Dervos, 'Structural and electrical properties of CdSe films on Ni substrate', School of Electrical and Computer Eng., National Technical University of Athens, Zografou Campus 15780, Athens, Greece

[15] www.physics4u.gr/faq/quantum_dot.html

[16] <http://www.evidenttech.com/quantum-dots-explained-/how-quantum-dots-work.html>

[17] J.Dini, 'Electrodeposition, the materials Science of Coating and Substrates', J.Dini, Noues Publications.

[18] A. Bard, L Faulkner, 'Electrochemical Methods fundamentals and applications', New York 1980

