

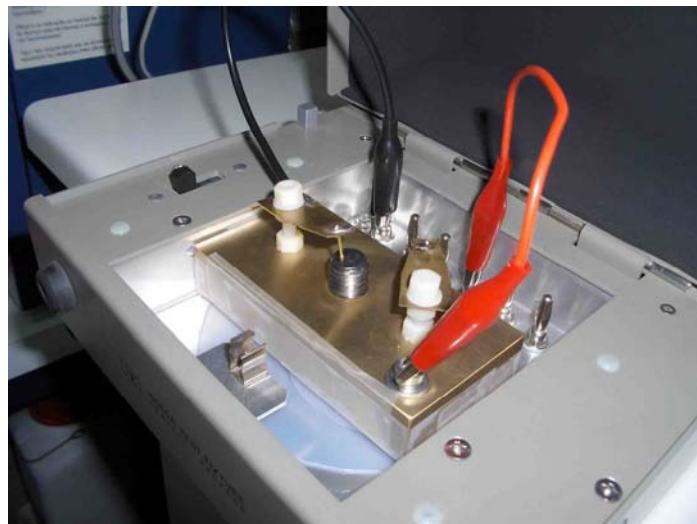


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ
ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ
ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΓΙΑ
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΟΦΙΑ Κ. ΜΠΑΚΟΓΙΑΝΝΗ
ΑΓΓΕΛΙΚΗ Χ. ΞΕΝΑΚΗ



Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2007



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

**ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ
ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΓΙΑ
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΟΦΙΑ Κ. ΜΠΑΚΟΓΙΑΝΝΗ
ΑΓΓΕΛΙΚΗ Χ. ΞΕΝΑΚΗ

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2007



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

**ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ
ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΓΙΑ
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΟΦΙΑ Κ. ΜΠΑΚΟΓΙΑΝΝΗ
ΑΓΓΕΛΙΚΗ Χ. ΞΕΝΑΚΗ

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή.

.....
Κ. Δέρβος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Π. Βασιλείου

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....
Κ.Καραγιαννόπουλος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2007

.....

Σοφία Κ. Μπακογιάννη

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

.....

Αγγελική Χ. Ξενάκη

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

Copyright © Μπακογιάννη Σοφία & Ξενάκη Αγγελική, 2007

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 τους συγγραφείς.

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας της Σχολής των Χημικών Μηχανικών καθώς και στο εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών του τομέα Συστημάτων Μετάδοσης Πληροφορίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής των Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ο σκοπός της είναι η ηλεκτρολυτική παρασκευή και ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων σεληνιούχου καδμίου (CdSe) σε επιφάνεια τιτανίου (Ti).

Αναλυτικότερα, για την ηλεκτρολυτική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε λουτρό που περιείχε θειϊκό κάδμιο και οξείδια του σεληνίου με $\text{pH}=2,2$, ενώ η θερμοκρασία ήταν κυμαινόμενη με ανώτατη ένδειξη τους 85°C . Τα υμένια παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες συνεχούς τάσης σε διάφορες τιμές και συνολικά έγινε απόθεση σε 23 δοκίμια. Ακολούθησε χαρακτηρισμός των αποθεμάτων με χρήση περίθλασης ακτίνων-X (XRD), οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Στο δεύτερο μέρος του πειράματος, τα δοκίμια προσαρμόστηκαν σε ορειχάλκινη βάση ώστε να έρχονται σε σημειακή επαφή με ηλεκτρόδιο χρυσού (Au) (σε δύο από αυτά δημιουργήθηκαν επιφανειακά περιοχές λεπτού στρώματος χρυσού με τη μέθοδο της εξάχνωσης) και η διάταξη τοποθετήθηκε σε κλωβό Faraday. Ο ηλεκτρικός προσδιορισμός τους πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις έντασης-ρεύματος συναρτήσει επιβαλλόμενης τάσης (-1V ως +1V) σε διάφορα επίπεδα φωτεινότητας και εξήχθησαν οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις. Με βάση τα αποτελέσματα τα δοκίμια ομαδοποιήθηκαν στις εξής κατηγορίες: ωμικές επαφές, ανορθωτικές επαφές Au-CdSe, ανορθωτικές επαφές Ti-CdSe. Συγκεκριμένα στα δοκίμια 19 και 21 παρατηρήθηκε η ύπαρξη φωτορεύματος και το φαινόμενο της ηλεκτρικής υστέρησης.

Το θεωρητικό μέρος της εργασίας αποσκοπεί στην κατανόηση των βασικών αρχών της φυσικής των ημιαγωγών με ιδιαίτερη έμφαση στις φωτοηλεκτροχημικές τους ιδιότητες και των επαφών μετάλλου-ημιαγωγού (δίοδοι Schottky). Αντίστοιχα, στο πειραματικό μέρος αναλύονται τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των αποθεμάτων και τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμίων. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, σχολιάζονται και καταλήγουμε σε συμπεράσματα περί της απόθεσης του σεληνιούχου καδμίου σε τιτάνιο με χρήση συνεχούς ρεύματος και χαρακτηρίζεται η ηλεκτρική συμπεριφορά του ημιαγώγιμου αποθέματος.

Λέξεις Κλειδιά:

Ημιαγωγοί, ενεργειακό διάκενο, δίοδος p-n, φωτοβολταϊκή μετατροπή, δίοδος Schottky, ηλεκτρολυτική απόθεση, σεληνιούχο κάδμιο, τιτάνιο, XRD, εξάχνωση, ωμική επαφή, ανορθωτική επαφή, φωτόρευμα , ηλεκτρική υστέρηση.

Abstract

This diploma thesis was carried out in the laboratory of Psysiochemistry in the faculty of Chemical Engineering and in the laboratory of electrical materials in the faculty of Electrical and Computer Engineering of the National Technical University of Athens. The purpose of the thesis was the electrodeposition of cadmium selenide on titanium substrate so as to ascertain their electrical behaviour.

The electrolytic liquid contained cadmium sulfate, oxides of selenium and its pH was regulated at pH=2.2, whereas the temperature was controlled, reaching a maximum value of 85° C. The semiconductor films were produced on 23 samples under dc voltage. The plating on the substrates was characterized by XRD, optical and SEM microscopy.

At the second part of the measurements, the samples were adjusted to a bronze base in order to achieve a point contact with a golden probe and the device was placed into a Faraday cage. The electrical characterization was based upon I-V measurements under different illumination levels. In that way, the samples were classified in the following categories: ohmic contacts, Au-CdSe rectifiers, Ti-CdSe rectifiers. Photocurrent and ferroelectricity were observed at samples 19 and 21.

The theory of the thesis describes the main principles of the physics of semiconductors and metal-semiconductor contacts. The practical part analyzes the way that electrodeposition and the electrical measurements were carried out, with an emphasis on the instruments and the procedure.

Keywords:

Semiconductors, diode p- n, photocell, Schottky diode, electrodeposition, cadmium selenide, titanium, XRD, ohmic contact, rectifier, photocurrent, ferroelectricity.

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον κύριο Κωνσταντίνο Δέρβο, Καθηγητή της Σχολής των Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, για την άψογη συνεργασία μας, την πολύτιμη βοήθειά του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μας εργασίας και την κατανόηση που έδειξε στις ανάγκες και προβλήματα μας.

Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε την κυρία Παναγιώτα Βασιλείου , Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών, για την καθοδήγηση και την ενθάρρυνση που μας έδωσε καθώς και την Τζέλικα Νοβάκοβιτς και τον Γιάννη Μέργο για την επίβλεψη, την υπομονή και την συμπαράσταση.

Τέλος, ευχαριστούμε τις οικογένειές μας για την ψυχολογική και οικονομική υποστήριξη και τους φίλους μας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ	1
1.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ.....	1
1.3 ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ.....	2
1.4 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΖΩΝΕΣ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ	3
1.5 ΣΤΑΘΜΗ FERMI ΚΑΙ ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΟΡΕΩΝ.....	7
1.6 ΑΜΙΓΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ.....	9
1.7 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ.....	10
1.8 ΕΙΔΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΕ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ.....	14
1.9 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ-ΟΠΙΩΝ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ.....	15
1.10 ΔΙΑΧΥΣΗ.....	16
1.11 ΕΠΑΝΑΣΥΝΔΕΣΗ ΦΟΡΕΩΝ ΚΑΙ ΦΩΤΟΔΙΕΓΕΡΣΗ.....	17
1.12 ΑΜΕΣΟ ΚΑΙ ΕΜΜΕΣΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΙΑΚΕΝΟ.....	18

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ	21
2.2 ΔΙΟΔΟΣ P-N (P-N JUNCTION) ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ	21
2.3 ΔΙΟΔΟΙ P-N ΣΕ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΜΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ.....	24
2.4 ΕΠΑΦΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ- ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ.....	26
2.5 ΡΟΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΕ ΔΙΟΔΟ SCHOTTKY.....	29
2.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΔΙΟΔΩΝ.....	32

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	33
3.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ	34
3.3 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	36
3.4 ΦΩΤΟΡΡΕΥΜΑ.....	38
3.5 ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ- ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΚΥΚΛΩΜΑ.....	40
3.6 ΜΕΓΙΣΤΗ ΙΣΧΥΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ.....	41
3.7 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ.....	42
3.8 ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ.....	43
3.9 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ.....	44
3.10 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΩΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	47
4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ	48
4.3 ΚΑΔΜΙΟ, ΣΕΛΗΝΙΟ ΚΑΙ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟ ΚΑΔΜΙΟ.....	49
4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ.....	50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΡΟΣ Ι: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

5.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	54
5.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	54
5.2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ.....	56
5.2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ.....	58
5.2.3 ΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΗΣ	60
5.2.3.1 ΣΥΝΔΕΣΜΟΛΟΓΙΑ ΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΗ.....	61
5.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	62
5.4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΛΟΥΤΡΟΥ	64
5.5 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	65

ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ – ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

5.6 ΓΕΝΙΚΑ.....	67
5.7 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	67
5.8 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	69
5.9 ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ.....	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ: ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

6.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	72
6.2 ΟΜΑΔΑ ΠΡΩΤΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 1-4).....	73
6.3 ΟΜΑΔΑ ΔΕΥΤΕΡΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 5-9).....	84
6.4 ΟΜΑΔΑ ΤΡΙΤΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 10-12).....	99
6.5 ΟΜΑΔΑ ΤΕΤΑΡΤΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 13-14).....	108
6.6 ΟΜΑΔΑ ΠΕΜΠΤΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 15-16).....	115
6.7 ΟΜΑΔΑ ΕΚΤΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 17-18).....	122
6.8 ΟΜΑΔΑ ΕΒΔΟΜΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 19-23).....	129

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ: ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

7.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	144
7.2 ΩΜΙΚΕΣ ΕΠΑΦΕΣ.....	144
7.3 ΑΝΟΡΘΩΤΙΚΗ ΔΙΟΔΟΣ SCHOTTKY.....	146
7.4 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ I-V.....	147
7.4.1 ΩΜΙΚΕΣ ΕΠΑΦΕΣ (ΔΟΚΙΜΙΑ: 12,14,16).....	148
7.4.1.1 ΔΟΚΙΜΙΟ 12 (ΟΜΑΔΑ 3).....	148
7.4.1.2 ΔΟΚΙΜΙΟ 14 (ΟΜΑΔΑ 4).....	149
7.4.1.3 ΔΟΚΙΜΙΟ 16 (ΟΜΑΔΑ 5).....	150
7.4.2 ΑΝΟΡΘΩΣΗ Au-CdSe (ΔΟΚΙΜΙΑ: 8,9,18).....	151
7.4.2.1 ΔΟΚΙΜΙΟ 8 (ΟΜΑΔΑ 2).....	151
7.4.2.2 ΔΟΚΙΜΙΟ 9 (ΟΜΑΔΑ 2).....	154
7.4.2.3 ΔΟΚΙΜΙΟ 18 (ΟΜΑΔΑ 6).....	157
7.4.3 ΑΝΟΡΘΩΣΗ Ti-CdSe (ΔΟΚΙΜΙΑ: 3,19,21).....	158
7.4.3.1 ΔΟΚΙΜΙΟ 3 (ΟΜΑΔΑ 1).....	158
7.4.3.2 ΔΟΚΙΜΙΟ 19 (ΟΜΑΔΑ 7).....	160
7.4.3.3 ΔΟΚΙΜΙΟ 21 (ΟΜΑΔΑ 7).....	167

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΩΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ

8.1 ΣΥΝΟΠΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ.....	171
8.2 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ.....	177
8.2.1 ΜΕΡΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	177
8.2.2 ΜΕΡΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	178
8.3 ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ.....	179

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... 181

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

A.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	183
A.2 ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ.....	183
A.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD).....	185
A.3.1 ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BRAGG.....	185
A.3.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟ.....	187
A.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ.....	190
A.4.1 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΔΕΣΜΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ.....	190
A.4.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	192
A.4.2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ.....	192
A.4.2.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΙ ΦΑΚΟΙ.....	194
A.4.2.3 ΔΙΑΔΡΟΜΗ ΔΕΣΜΗΣ ΣΤΗ ΣΤΗΛΗ ΤΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ.....	194

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β:ΕΞΑΧΝΩΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

B.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	196
B.2 ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΞΑΧΝΩΤΗ.....	196

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ

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

1.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

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

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

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

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

Συνοψίζοντας η ύπαρξη ενός συγκεκριμένου συνόλου ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε ένα υλικό, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθιστά το υλικό αυτό ημιαγωγό. Ημιαγωγός είναι το στερεό που εμφανίζει ομοιοπολικούς ή ιοντικούς χημικούς δεσμούς και το οποίο παρουσιάζει αγωγιμότητα ελεύθερων φορέων μικρότερη από αυτήν που αντιστοιχεί στα μέταλλα, αλλά μεγαλύτερη από αυτήν που χαρακτηρίζει έναν καλό μονωτή.

1.3 ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ

Η αλληλεπίδραση των πυρήνων και των ηλεκτρονίων (κυρίως ηλεκτρονίων σθένους) δύο ατόμων ή περισσοτέρων, προς σχηματισμό χημικής ενώσεως με στόχο την υποβάθμιση της ενέργειας του συστήματος, ακολουθεί τη θεωρία των μοριακών τροχιακών. Σύμφωνα με αυτή, τα N ατομικά τροχιακά σχηματίζουν $N/2$ δεσμικά και $N/2$ αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, εάν ο N είναι άρτιος αριθμός ενώ αν είναι περιττός, εισάγεται ένα ακόμα μη δεσμικό μοριακό

τροχιακό που εξασφαλίζει την ισότητα ανάμεσα στον συνολικό αριθμό τροχιακών πριν και μετά τον σχηματισμό δεσμού μεταξύ των ατόμων.[16]

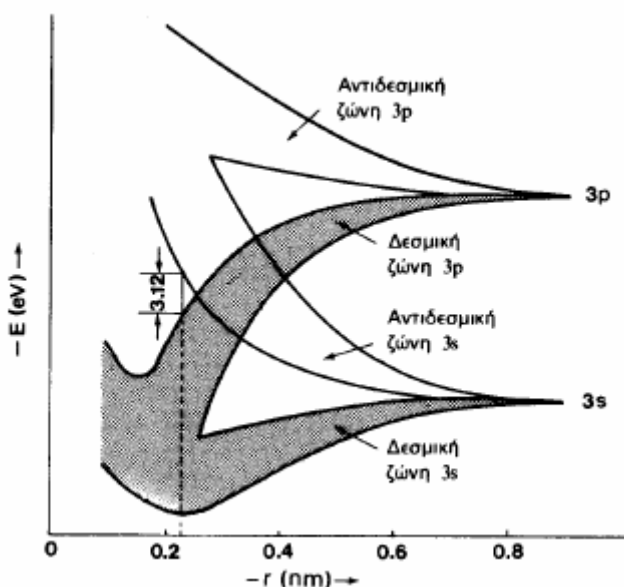
Στα κρυσταλλικά στερεά, λόγω ισχυρών δυνάμεων συνοχής η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα άτομα του πλέγματος είναι αυξημένη, με αποτέλεσμα εκτός από τους συνδυασμούς των ηλεκτρονίων σθένους ανάμεσα στα άτομα, να παρατηρείται και διεύρυνση των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες. Αυτό γίνεται γιατί κατά την αλληλεπίδραση των ατόμων, οι τροχιές των ηλεκτρονίων επικαλύπτονται και έτσι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια μετακινούνται μεταξύ τροχιών διαφορετικών ατόμων, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να ανήκουν εξίσου σε όλα τα άτομα της ομάδας του μετάλλου. Επειδή όμως πρέπει να τηρείται και η απαγορευτική αρχή του Pauli που υπαγορεύει την κάλυψη κάθε ενεργειακής κατάστασης από δύο μόνο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο spin, οι ενέργειες των τροχιακών λαμβάνουν παραπλήσιες, γειτονικές τιμές διαφορετικές για κάθε άτομο και ίσες με τον αριθμό των ατόμων του πλέγματος, με αποτέλεσμα να έχουμε ολόκληρες ενεργειακές ζώνες που μοιάζουν ως συνεχείς κατανομές (ζώνες Brillouin), αν και στην ουσία είναι ένα πλήθος συσσωρευμένων διακριτών ενεργειακών καταστάσεων.[2]

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

1.4 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΖΩΝΕΣ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ

Η θεωρία λοιπόν των ενεργειακών ζωνών, εφαρμόζεται και στους ημιαγωγούς. Στο σχήμα 1.4.1 απεικονίζεται προσεγγιστικά η διεύρυνση σε ζώνες και η αναμόρφωση των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του πυριτίου, συναρτήσει της απόστασης των ατόμων του. Αρχικά από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους του πυριτίου, τα δύο ήταν κατανεμημένα στο τροχιακό 3s και τα άλλα δύο στα τροχιακά 3p. Όταν όμως τα άτομα αρχίζουν να έρχονται σε κοντινές αποστάσεις ώστε να σχηματισθεί ο κρύσταλλος του υλικού, τα ατομικά τροχιακά μετατρέπονται σε δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, ενώ οι ενεργειακές στάθμες τους διευρύνονται σε ενεργειακές ζώνες. Όσο η απόσταση ανάμεσα στα άτομα μειώνεται

(μικρότερη από 0,4nm), οι ζώνες 3s και 3p επικαλύπτονται και έτσι έχουμε υβριδοποίηση των δύο αυτών δεσμικών ζωνών, που έχει ως αποτέλεσμα μία νέα υβριδική δεσμική και αντιδεσμική ζώνη που περιέχουν τέσσερα τροχιακά $3sp^3$ έκαστη για κάθε άτομο πυριτίου.[1]

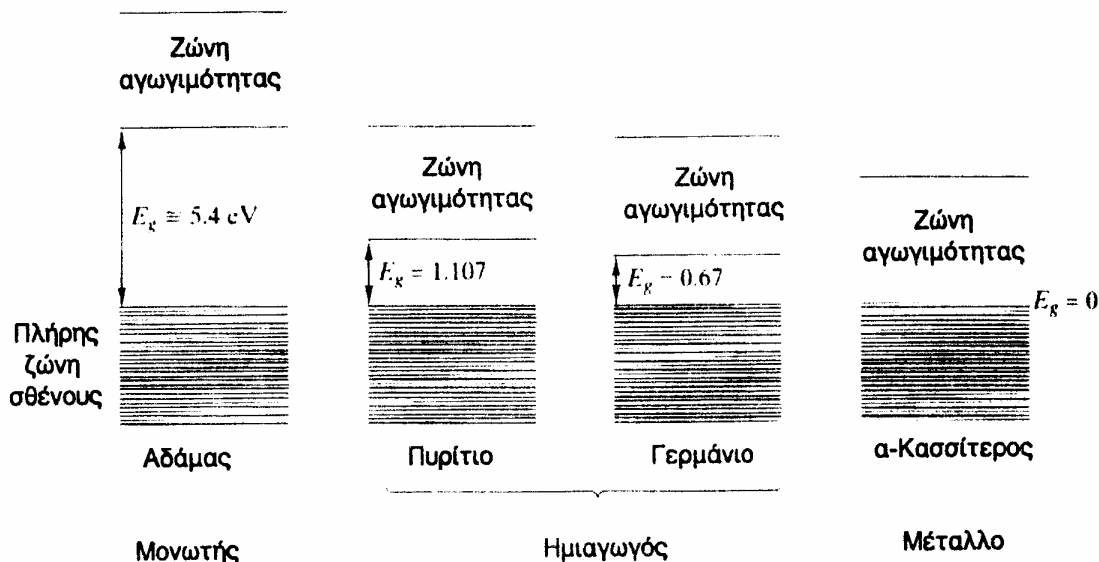


Σχήμα 1.4.1: Εφαρμογή της θεωρίας των ζωνών και διαμόρφωση των υβριδικών δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών στο κρυσταλλικό πυρίτιο.

Τα διάφορα άτομα του ημιαγωγού παρουσιάζουν μια κοινή δεσμική ζώνη, που ονομάζεται ζώνη σθένους (με ενέργεια της κορυφής της ζώνης σθένους ίση με E_v) και η οποία εμπεριέχει τα ηλεκτρόνια σθένους του κρυστάλλου. Αντίστοιχα δημιουργείται και μια άλλη κοινή-κενή ζώνη, που είναι ανώτερη της ζώνης σθένους, προέρχεται από τον συνδυασμό των αντιδεσμικών ζωνών και ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (με ενέργεια του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας ίση με E_c) γιατί αποκτώντας ηλεκτρόνια σε αυτήν την ζώνη, το στερεό παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η διαφορά ανάμεσα στην ανώτερη και στη κατώτερη ζώνη, ονομάζεται ενεργειακό διάκενο (E_g) και είναι της τάξης των μερικών eV. Το μέγεθος του διακένου συνιστά την απαγορευμένη ζώνη και συντελεί στον χαρακτηρισμό του υλικού ως ηλεκτρικά αγώγιμο. Η αγωγιμότητα καθορίζεται από την ευκολία μεταφοράς ηλεκτρονίων σε κενές ζώνες υπό την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού.

Όταν όλα τα τροχιακά μιας ζώνης είναι κατειλημμένα, ήτοι η ζώνη σθένους είναι πλήρης, τότε η μεταπήδηση ηλεκτρονίων καθίσταται αδύνατη και η αγωγιμότητα του υλικού ανέφικτη. Για να άγει δηλαδή ένα σώμα, πρέπει να υπάρχουν ‘‘ζώνες μερικής πληρότητας’’, το οποίο μπορεί να επιτευχθεί όταν μεταβούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας ή όταν αφαιρεθούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους, δημιουργώντας έτσι φορείς θετικού φορτίου-οπές.

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



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

Ένας άλλος ορισμός των ημιαγωγών που εμπεριέχει τις προαναφερθείσες έννοιες είναι: όταν ένα στερεό διαθέτει πλήρη ζώνη σθένους και κενή ζώνη αγωγιμότητας σε 0 K με εύρος απαγορευμένης ζώνης μικρότερο των 2,5 eV περίπου, μπορεί να χαρακτηριστεί ως ημιαγωγός. Στον πίνακα 1.4.1 αναγράφονται χημικά στοιχεία που στη συνηθισμένη στερεή τους κατάσταση είναι ημιαγωγοί και δίνεται το ενεργειακό τους διάκενο στη θερμοκρασία των 300 K.[1]

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

Πίνακας 1.4.1: Ημιαγώγιμα στοιχεία

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

1.5 ΣΤΑΘΜΗ FERMI ΚΑΙ ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΟΡΕΩΝ

Σε θερμοκρασία 0 K τα ηλεκτρόνια ενός αγώγιμου στερεού τοποθετούνται στις χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες της ζώνης με την υψηλότερη εξ' αυτών, η οποία περιλαμβάνει και το ενεργότερο ηλεκτρόνιο του σώματος, να ονομάζεται στάθμη Fermi. Υπό την επιβολή ηλεκτρικού πεδίου, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη στάθμη αυτή ή κοντά της, διεγείρονται και μεταβαίνουν σε ανώτερες-κενές στάθμες. Οι ελεύθεροι αυτοί ηλεκτρικοί φορείς υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου μπορούν να κινηθούν και όταν η κατεύθυνση είναι προσανατολισμένη εκλαμβάνεται ως δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος και συνεπώς χαρακτηρισμός του στοιχείου ως ηλεκτρικά αγώγιμο [15].

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

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

(όπου k:σταθερά του Boltzmann), με τις ιδιότητες:

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

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

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

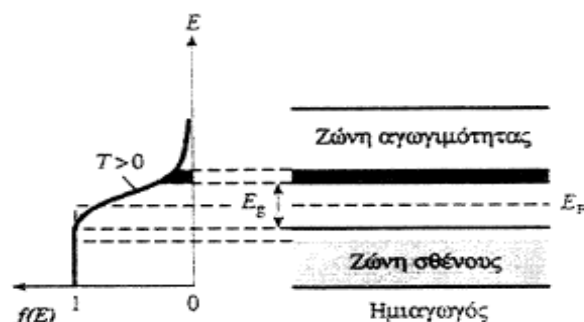
$$F(E) = 0 \text{ για } E > E_F \quad (1.5.3.2)$$

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

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

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

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



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

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

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

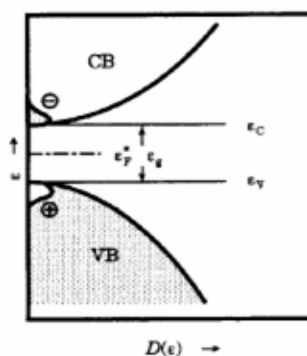
Επειδή το ενεργειακό διάκενο είναι σχετικά μικρό στους ημιαγωγούς, η συγκέντρωση των θερμικά διεγερμένων ηλεκτρονίων-οπών (n), δίνεται σύμφωνα με αντικατάσταση της σχέσης (1.5.5) στον προσεγγιστικό τύπο του Boltzmann,

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

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

1.6 ΑΜΙΓΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

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



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

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

συγκεντρώσεις των ελευθέρων ηλεκτρονίων και οπών (n, p) ανά μονάδα όγκου του ημιαγωγού είναι ίσες:

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

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

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

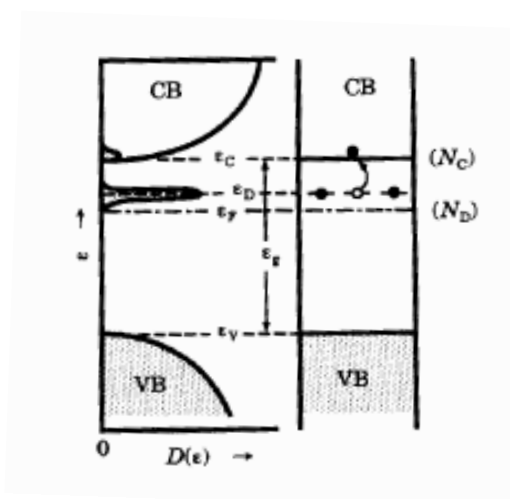
όπου μ_e και μ_p οι κινητικότητες των ηλεκτρονίων- οπών αντίστοιχα, οι οποίες σε μία απλή θεώρηση των πραγμάτων θεωρείται ότι παραμένουν σταθερές για δεδομένη θερμοκρασία και υλικό, εξαρτώνται όμως από την ενεργό μάζα, την ενέργεια των φορέων και την κρυσταλλική διεύθυνση αφού είναι ταυιστές.

1.7 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

Οι αυστηρά αμιγείς ημιαγωγοί, δηλαδή καθαρά υλικά χωρίς άτομα προσμίξεων, δότες, αποδέκτες ή κρυσταλλικές ατέλειες είναι σπάνιοι[1]. Οι περισσότερες κατασκευαστικές εφαρμογές διατάξεων στηρίζονται στην εισαγωγή πρόσθετων ενεργειακών σταθμών μέσα στην απαγορευμένη ζώνη με στόχο την αύξηση της αγωγιμότητας (εξωγενείς-extinsic ημιαγωγοί). Οι πιο σημαντικοί από τους εξωγενείς ημιαγωγούς είναι οι ημιαγωγοί προσμίξεων (doped semiconductors), όπου γίνεται προσθήκη (νόθευση) ξένων ατόμων, δηλαδή πεντασθενών ατόμων (δότες) ή τρισθενών ατόμων (αποδέκτες) σε τετρασθενή ημιαγωγίμα στοιχεία, με αποτέλεσμα να καταργείται η ισότητα των συγκεντρώσεων των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και των οπών. Τα δύο αυτά είδη φορέων χαρακτηρίζονται ανάλογα με τον τύπο του ημιαγωγού προσμίξεων, ως φορείς πλειονότητας και φορείς μειονότητας, με τη συγκέντρωση των πρώτων να επικρατεί σε σχέση με τη συγκέντρωση των δεύτερων. Επίσης, τα συνήθη υλικά προσθήκης προέρχονται είτε από στοιχεία της 15^{ης} ομάδας, είτε από στοιχεία της 13^{ης} ομάδας του περιοδικού συστήματος.

Ειδικότερα, η προσθήκη ατόμων ενός δότη στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, συνεπάγεται εμπλουτισμό του με ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Πιο συγκεκριμένα, η δομή αυτή αφήνει ασυνόδευτο το επιπλέον ηλεκτρόνιο του δότη, το οποίο είναι χαλαρά συνδεδεμένο με το μητρικό άτομο, με αποτέλεσμα αυτό να αποσπάται με την προσθήκη θερμικής ενέργειας και να περιφέρεται ελεύθερα στο

στερεό, απαιτώντας ελάχιστη ενέργεια για τη μετάβασή του στη ζώνη αγωγιμότητας. Τελικά, η πυκνότητα των αρνητικών φορέων είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των οπών και γι' αυτό ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός τύπου-n. Ημιαγωγός δηλαδή τύπου-n δημιουργείται όταν ένα πεντασθενές άτομο δότη με περίπου ίδιες ατομικές διαστάσεις με το άτομο του μητρικού κρυστάλλου, τοποθετείται σε πλεγματική θέση, και παρέχει ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να πλειοψηφούν έναντι των οπών. Στην περίπτωση αυτή στους 0 K, η στάθμη Fermi μετατοπίζεται προς την ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (σχήμα 1.7.1), παραμένοντας πάντοτε μέσα στο ενεργειακό διάκενο υπό την προϋπόθεση ότι το ποσοστό προσμίξεων διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, οπότε ο ημιαγωγός δεν έχει εκφυλιστεί (degenerated semiconductor).

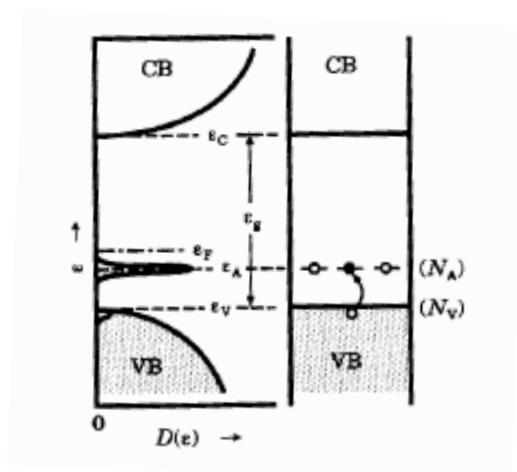


Σχήμα 1.7.1: Η στάθμη Fermi στους ημιαγωγούς τύπου- n βρίσκεται κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας:

e_D : επίπεδο δότη, N_D : συγκέντρωση δότη.

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

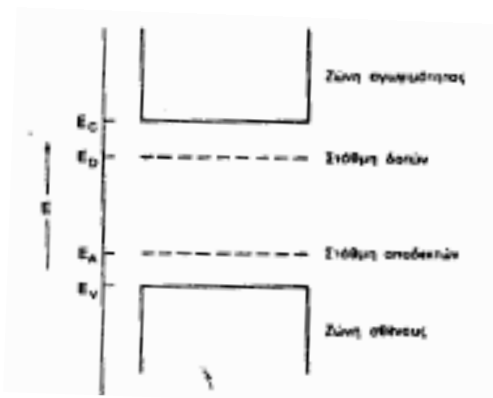
ενεργειακό διάκενο υπό την προϋπόθεση ότι το ποσοστό προσμίξεων διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, οπότε ο ημιαγωγός δεν έχει εκφυλιστεί (degenerated semiconductor).



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

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

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



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

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



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

1.8 ΕΙΔΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΕ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

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

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

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

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

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

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

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

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

όπου E_d είναι η ενεργειακή στάθμη των δοτών.

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

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

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

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

όπου η E_a αντιστοιχεί στην ενεργειακή στάθμη των αποδεκτών.

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

1.9 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ-ΟΠΩΝ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

Το γινόμενο των συγκεντρώσεων των φορέων σε κάθε ημιαγωγό μεταβάλλεται ουσιαστικά μόνο με τη θερμοκρασία. Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων πλειονότητας σε έναν ημιαγωγό προσμίξεων, συνοδεύεται από μείωση της συγκέντρωσης των φορέων μειονότητας, ώστε για κάθε θερμοκρασία το γινόμενο να παραμένει σταθερό[2]. Για οποιαδήποτε δηλαδή θερμοκρασία οι συγκεντρώσεις οπών-ηλεκτρονίων βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία και υπακούουν στη σχέση:

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

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

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

1.10 ΔΙΑΧΥΣΗ

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

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

για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και:

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

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

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

και

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

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

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

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

1.11 ΕΠΑΝΑΣΥΝΔΕΣΗ ΦΟΡΕΩΝ ΚΑΙ ΦΩΤΟΔΙΕΓΕΡΣΗ

Αν ένα ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας, που κινείται σε έναν ημιαγωγό, συναντήσει μία οπή, που επίσης κυκλοφορεί στο πλέγμα, γίνεται ταυτόχρονη εξαφάνιση ηλεκτρονίου-οπής, προς σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού. Το φαινόμενο αυτό αποδίδει ενέργεια ίση με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού και ονομάζεται επανασύνδεση φορέων. Τα ηλεκτρόνια όμως και οι οπές είναι γενικά πολύ αραιά διασπαρμένα στον όγκο του ημιαγωγού (ένας φορέας για κάθε 10^8 με 10^{12} άτομα), με αποτέλεσμα η πιθανότητα επανασύνδεσης του φορέα να είναι περιορισμένη.

Η πιθανότητα τώρα, να αποκτήσουν τα ηλεκτρόνια σθένους αρκετή ενέργεια από το περιβάλλον, ώστε να διεγερθούν και να υπερπηδήσουν το ενεργειακό διάκενο εξαρτάται από την απόλυτη θερμοκρασία του σώματος. Η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων n και η συγκέντρωση των οπών p στους καθαρούς ημιαγωγούς δίνεται από την σχέση:

$$n = p = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (1.12.1)$$

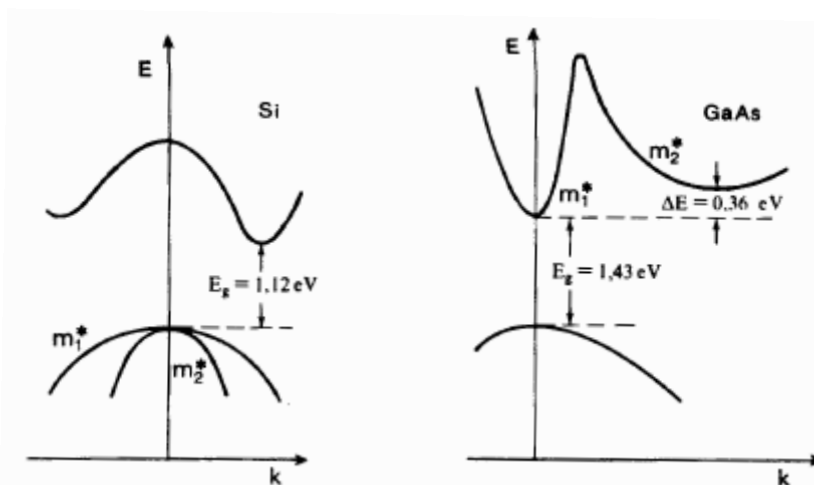
όπου N_C είναι η ενεργός πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας που συνιστά σταθερά αναλογίας, είναι περίπου ίδια για όλους τους ημιαγωγούς (αυξάνεται ελαφρά με την θερμοκρασία) και έχει τιμή $N_C = 2,5 \cdot 10^{25} \cdot m^{-3}$. Από αυτή τη σχέση συμπεραίνουμε ότι για το καθαρό πυρίτιο ($E_g = 1,12$ eV) υπάρχουν στη συνηθισμένη θερμοκρασία περιβάλλοντος ($T = 300$ K), περίπου 10^{16} ελεύθερα ηλεκτρόνια και 10^{16} οπές ανά κυβικό μέτρο.

Τέλος, η διέγερση των ηλεκτρονίων σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες με απορρόφηση φωτονίων μπορεί να συμβεί σε κάθε υλικό, κρίνεται όμως ιδιαίτερης σημασίας για τους ημιαγωγούς, αφού έχει άμεσο αντίκτυπο στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία. Η απόδοση ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το διαχωρισμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών που παράγονται. Αν όμως δεν συμβεί διαχωρισμός αλλά επανασύνδεση φορέων, τότε η ενέργεια των φωτονίων που απορροφήθηκε, μετατρέπεται σε φθορισμό ή θερμότητα. Οι ημιαγωγοί είναι οι κατεξοχήν πρώτη ύλη για την φωτοβολταϊκή τεχνολογία, αφού διαθέτουν μηχανισμούς παρεμπόδισης των επανασυνδέσεων των φορέων. Αυτή η ιδιότητα απορρέει από την ύπαρξη του επιφανειακού φράγματος δυναμικού. Σε συνθήκες ισορροπίας, σε έναν n-τύπου ημιαγωγό, το ηλεκτρικό πεδίο που

αναπτύσσεται λόγω του χωρικού πεδίου, οδηγεί τα ηλεκτρόνια στο εσωτερικό και τις οπές στην επιφάνεια του κρυστάλλου, αλλά προκαλεί μηδενική καθαρή ροή. Η ακτινοβόληση του ημιαγωγού με φως, ανατρέπει την ισορροπία και προκαλεί ροή ηλεκτρονίων προς το εσωτερικό και οπών προς την επιφάνεια, όπου με κατάλληλες ηλεκτρικές επαφές και συνδέσεις μπορεί να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα. Αντίστροφη διαδικασία συμβαίνει στους ημιαγωγούς τύπου- p.

1.12 ΑΜΕΣΟ ΚΑΙ ΕΜΜΕΣΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΙΑΚΕΝΟ

Σε ένα χώρο σταθερής δυναμικής ενέργειας (όπως είναι τα μέταλλα), το κυματοδιάνυσμα περιγράφει την κίνηση ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου και ονομάζεται κυματαριθμός k . Στα ελεύθερα ηλεκτρόνια, το μέγεθος αυτό δεν περιορίζεται σε διακριτές τιμές αλλά συνδέεται με την ενέργεια τους E , σύμφωνα με μια συνεχή παραβολική σχέση. Όταν η υψηλότερη ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους χαρακτηρίζεται από το ίδιο κυματοδιάνυσμα (συνήθως μηδενικό) με τη χαμηλότερη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας, τότε το ενεργειακό διάκενο είναι άμεσο. Σε αντίθετη περίπτωση, το ενεργειακό διάκενο είναι έμμεσο. Στο σχήμα 1.12.1 απεικονίζεται το έμμεσο ενεργειακό διάκενο του πυριτίου και το άμεσο ενεργειακό διάκενο του αρσενικούχου γαλλίου.



ΣΧΗΜΑ 1.12.1: Τα διαγράμματα E-k των ενεργειακών ζωνών του πυριτίου (Si) και του αρσενικούχου γαλλίου (GaAs).

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

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

Περίοδος n	ΟΜΑΔΕΣ		IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	ΕΥΤΕΝΗ ΑΕΡΙΑ			
	Εξωτερ. ηλεκτρονικές δομές – και στιβάδες		ns^1	ns^2	$ns^2 (n-1)d^1$	ns^2	ns^2	ns^2 ή $ns^2 (n-1)d^1$ μέχρι $(n-1)d^{10}$	ns^2	ns^2	ns^2	$ns^2 (n-1)d^{10}$	$ns^2 p^1$	$ns^2 p^2$	$ns^2 p^3$	$ns^2 p^4$	$ns^2 p^5$	$ns^2 p^6$		
1	1s	H (He)	1	2													He	2		
2	2s, 2p	Li, Be	3	4																
3	3s, 3p	Na, Mg	11	12																
4	4s, 3d, 4p	K, Ca	19	20	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	5s, 4d, 5p	Rb, Sr	37	38	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	6s, 4f, 5d, 6p	Cs, Ba	55	56	La,*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	7s, 5f, 6d, (7p)	Fr, Ra	87	88	Ac,**	Rf ή Ku	Ha	()	()	()	()	()	()	()	()	()	()	()	()	()

$4f^2 5d^0 7s^2$	$f^2 s^2$	$f^4 s^2$	$f^5 s^2$	$f^6 s^2$	$f^7 s^2$	$f^7 5d^1 6s^2$	$f^0 s^2$	$f^{11} s^2$	$f^{12} s^2$	$f^{13} s^2$	$f^{14} s^2$	$4f^{14} 5d^1 7s^2$
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Cd 64	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lw 71

* ΣΕΙΡΑ
ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ

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

** ΣΕΙΡΑ
ΑΚΤΙΝΙΟΥ

Πίνακας 1.4.2: Αναπτυγμένη μορφή του περιοδικού πίνακα των στοιχείων, όπου αναγράφονται οι ημιαγωγοί και οι ηλεκτρονικές κατανομές των ατόμων, όταν βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Τα στοιχεία που βρίσκονται πάνω και κάτω από την διακεκομμένη γραμμή είναι μέταλλα και αμέταλλα αντίστοιχα. [1]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

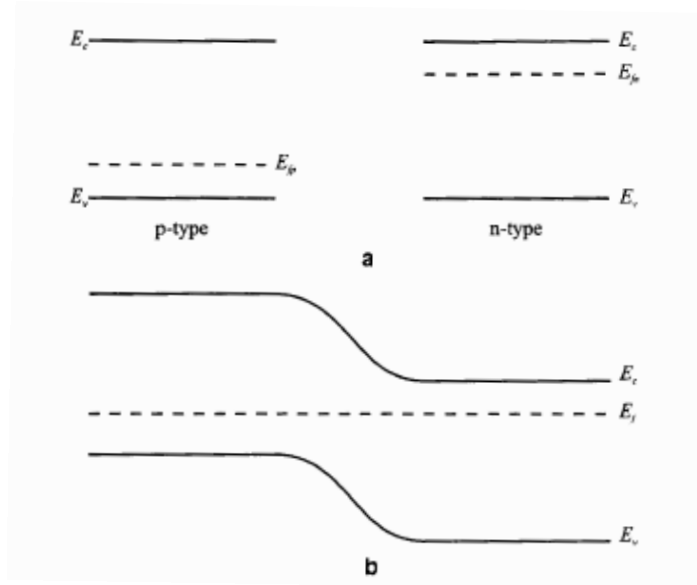
Οι διεπιφάνειες που σχηματίζονται με τη συμμετοχή ημιαγωγών έχουν τεράστια σημασία σε μικροηλεκτρονικές και οπτικές εφαρμογές και συνιστούν τη βάση όλων των ημιαγωγικών διατάξεων. Η μελέτη επικεντρώνεται στη δημιουργία επαφών ανάμεσα σε κρυσταλλικά στερεά σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ή μη. Η μαθηματική ανάλυση των φαινομένων που σχετίζονται με τις επαφές αυτές, δανείζεται στοιχεία από τη φυσική και την κρυσταλλογραφία των στερεών σωμάτων, τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών και την ηλεκτροχημεία. Οι πιο ενδιαφέρουσες από τεχνικής απόψεως ενώσεις είναι οι ομοεπαφές p-n, οι ετεροεπαφές p-n και n-n, οι επαφές μετάλλου-ημιαγωγού (δίοδοι Schottky, ωμικές επαφές) και οι επαφές μετάλλου-μονωτή- ημιαγωγού (MIS)[10].

2.2 ΔΙΟΔΟΣ P-N (P-N JUNCTION) ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

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

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

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



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

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

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

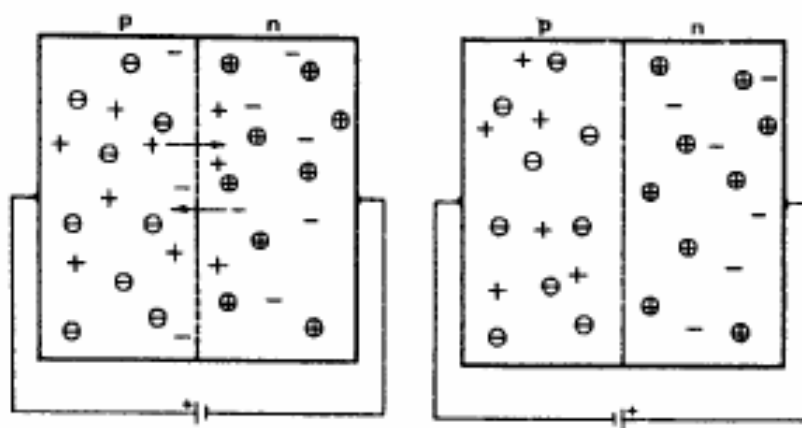
όπου V_B το δυναμικό διάχυσης της δίοδου, που αποτελεί χαρακτηριστική ποσότητα της επαφής και πρακτικά υποδηλοί την μεταβολή του δυναμικού κατά μήκος της μη πολωμένης επαφής.

Τέλος, μία ένωση p-n, μπορεί να αποτελείται και από τμήματα διαφορετικών ημιαγωγών με διαφορετικές τιμές ενεργειακού διακένου (ετεροεπαφή). Στην κατηγορία αυτή, τα τμήματα p-n έχουν συνήθως διαφορετική νόθευση στις περισσότερες εφαρμογές, παρουσιάζουν ασυνέχεια λόγω του διαφορετικού εύρους

απαγορευμένης ζώνης και έχουν ως κυριότερο σύγχρονο εκπρόσωπο τους την ετεροεπαφή ανάμεσα στα GaAs και AlGaAs, με στόχο τις εφαρμογές laser στερεάς κατάστασης. Μία επίσης σημαντική ετεροεπαφή, που χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι η $p - Cu_2S / n - CdS$.

2.3 ΔΙΟΔΟΙ P-N ΣΕ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΜΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Η επιβολή εξωτερικής τάσης διαταράσσει την ισορροπία της διόδου διαχωρίζοντας τις στάθμες Fermi. Η μία περίπτωση είναι να επιβληθεί στη δίοδο p-n, ορθή πόλωση, δηλαδή το τμήμα τύπου-n, να συνδεθεί σε αρνητικό δυναμικό σε σχέση με το τμήμα τύπου-p. Τότε, τα ηλεκτρόνια της πηγής διαχέονται ανεμπόδιστα μέσω του τμήματος τύπου-n, στην περιοχή της επαφής, όπου επανασυνδέονται με τις οπές που σχηματίζονται με την απομάκρυνση ηλεκτρονίων προς το θετικό πόλο της πηγής. Έτσι το ρεύμα της ορθής πόλωσης εξαρτάται κυρίως από τη διάχυση (αφού μεταβάλλεται η συγκέντρωση των φορέων), η οποία αυξάνεται εκθετικά, όταν αυξάνεται και η πόλωση (σχήμα 2.3.1α).



Σχήμα 2.3.1: (α) Επανασύνδεση των φορέων της ένωσης p-n σε ορθά πολωμένη δίοδο (β) Μείωση των φορέων στα τμήματα p, n μιας ανάστροφα πολωμένης διόδου

Κατά την ανάστροφη πόλωση της διόδου, δηλαδή όταν ο αρνητικός πόλος της πηγής συνδεθεί με το τμήμα τύπου-p και ο θετικός με το τμήμα τύπου-n, γίνεται επανασύνδεση των οπών του τμήματος τύπου-p με τα ηλεκτρόνια που έρχονται από την πηγή, ενώ τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του τμήματος τύπου-n μεταφέρονται προς το θετικό πόλο της πηγής. Έτσι οι συγκεντρώσεις των φορέων

μειώνονται πολύ, με αποτέλεσμα το ρεύμα διάχυσης σχεδόν να αποκόπτεται και το συνολικό ρεύμα να αποτελείται κατά κύριο λόγο από το ρεύμα ολίσθησης (προσανατολισμένη κίνηση φορέων λόγω επιβαλλόμενης διαφοράς δυναμικού). Έτσι, τα φορτισμένα άτομα των προσμίξεων παράγουν ισχυρό εσωτερικό ηλεκτροστατικό πεδίο που αντιτίθεται στην πηγή και παρέχει μεγάλη αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα, με αποτέλεσμα μία διάδοσ σε ανάστροφη πόλωση να εμφανίζει εκατομμύρια φορές μεγαλύτερη αντίσταση απ' ότι εμφανίζει στην ορθή πόλωση (σχήμα 2.3.1β). Επίσης στην ανάστροφη πόλωση, η περιοχή απόθησης των φορέων αυξάνεται με την επιβαλλόμενη τάση, σύμφωνα με την τροποποίηση της σχέσης (2.2.1):

$$w^2 = \frac{2\varepsilon_o\varepsilon_s}{q} \frac{N_D^+ + N_A^-}{N_D^+ N_A^-} [V_B + V_{APP}] \quad (2.3.1)$$

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

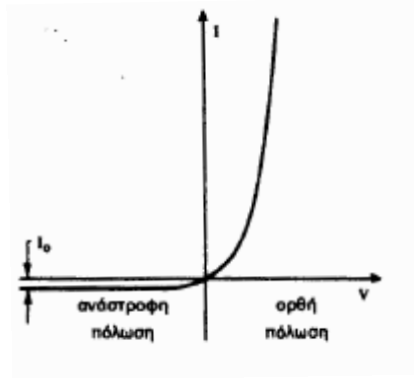
$$w^2 = \frac{2\varepsilon_o\varepsilon_s}{q} \frac{N_D^+ + N_A^-}{N_D^+ N_A^-} [V_B - V_{APP}] \quad (2.3.2)$$

όπου V_{APP} η επιβαλλόμενη πόλωση.

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

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV_{APP}}{\gamma kT}\right) - 1 \right] \quad (2.3.3)$$

όπου γ ($\gamma \geq 1$) ο συντελεστής ποιότητας της διόδου που εξαρτάται από την κατασκευή και την ποιότητα της (σχήμα 2.3.2). Η γνώση του ανάστροφου ρεύματος κόρου καθίσταται χρήσιμη διότι από αυτήν εξαρτώνται οι τιμές των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των φωτοβολταϊκών στοιχείων.



Σχήμα 2.3.2: Χαρακτηριστική καμπύλη έντασης-τάσης (I-V) μιας διόδου p- n. Στην ορθή πόλωση το ρεύμα αυξάνει εκθετικά σε συνάρτηση με την τάση, ενώ στην ανάστροφη πόλωση το ρεύμα έχει πολύ μικρή, σταθερή τιμή I_0 που ονομάζεται ρεύμα κόρου.

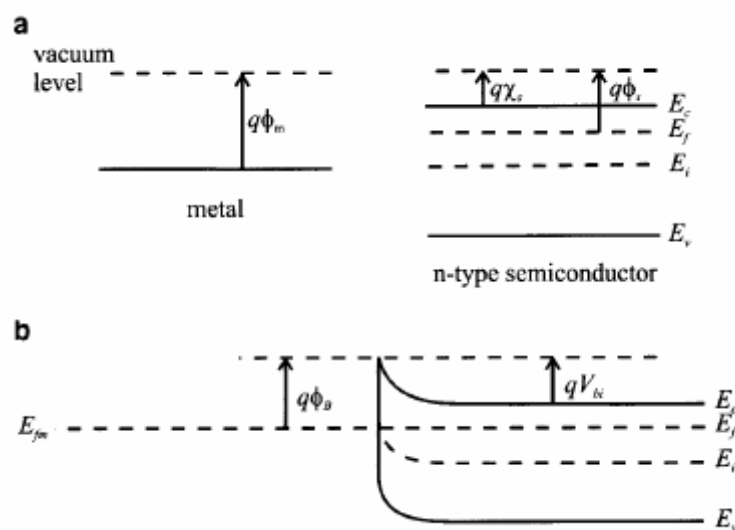
2.4 ΕΠΑΦΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

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

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

Κατά το σχηματισμό επαφής μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού, τα φορτία ανακατανέμονται ταχύτατα στις δύο πλευρές, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτροστατικού πεδίου που οδηγεί στην κάμψη των ζωνών στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού. Με αρκετά καλή προσέγγιση, θεωρούμε ότι το μέταλλο είναι τέλειος αγωγός, που σημαίνει ότι το ενεργειακό του διάγραμμα είναι σταθερό στην επιφάνεια της επαφής και μακριά από αυτήν. Η απαραίτητη συνθήκη για τη λειτουργία μιας διόδου Schottky, είναι η στάθμη Fermi του μετάλλου να είναι χαμηλότερα από τη στάθμη του ημιαγωγού τύπου-n, δηλαδή το έργο εξόδου των ηλεκτρονίων να είναι μεγαλύτερο στο μέταλλο. Στην επαφή μετάλλου-ημιαγωγού τύπου-n, γίνεται μετάβαση ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό, από το τμήμα δηλαδή που

έχει υψηλότερη στάθμη Fermi, προς το μέταλλο, δημιουργώντας έτσι μια ζώνη εξάντλησης στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού. Τα ηλεκτρόνια προσκολλώνται στην επιφάνεια του μετάλλου, προσδίδοντας ένα στρώμα αρνητικού φορτίου και αφήνουν στον ημιαγωγό μια περιοχή, η οποία στερείται φορέων και έχει μόνο θετικούς δότες (σχήμα 2.4.1), δηλαδή την περιοχή απόθησης φορέων (w). Για την επαφή μετάλλου με ημιαγωγό τύπου-p, το έργο εξόδου του μετάλλου πρέπει να είναι μικρότερο από το αντίστοιχο του ημιαγωγού, ώστε να μπορεί να χαρακτηριστεί η επαφή ως ανορθωτική δίοδος Schottky.



Σχήμα 2.4.1: (a) Ενεργειακά διαγράμματα μετάλλου και ημιαγωγού τύπου- n πριν την ένωση και (b) Ενεργειακό διάγραμμα της δίοδου Schottky σε ισορροπία

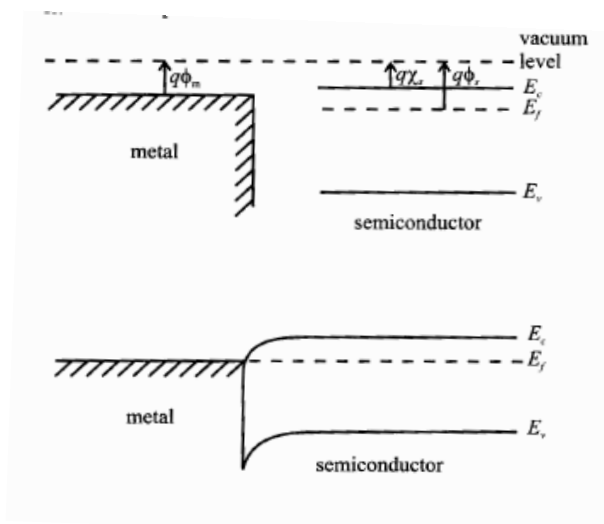
Στο σχήμα 2.4.1, διαπιστώνεται ότι το φράγμα δυναμικού για τη δίοδο Schottky έχει τιμή:

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

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

διαφορά στις συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων στην περιοχή του μετάλλου και τη συγκέντρωση των ιονισμένων προσμίξεων στον ημιαγωγό.

Στις ωμικές επαφές, το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μικρότερο από το αντίστοιχο του ημιαγωγού τύπου-n, ενώ για ημιαγωγό τύπου-p πρέπει να είναι μεγαλύτερο (για παράδειγμα στο πυρίτιο τύπου-n, χρησιμοποιείται απλή εναπόθεση αλουμινίου με έργο εξόδου $\Phi_{Al} \approx 5\text{eV}$, ενώ στο πυρίτιο τύπου-p χρησιμοποιείται χρυσός με έργο εξόδου $\Phi_{Au} \approx 7\text{eV}$). Στις ωμικές επαφές, οι στάθμες Fermi πρέπει και πάλι να ευθυγραμμιστούν και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται (στην περίπτωση επαφής μετάλλου-ημιαγωγού τύπου-n) από το μέταλλο στον ημιαγωγό, παράγοντας έτσι αρνητικό φορτίο στον ημιαγωγό. Συνεπώς, οι ενέργειες ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό αυξάνονται και το διάγραμμα των ενεργειών κάμπτεται στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού (σχήμα 2.4.2).



Σχήμα 2.4.2: (α) Ενεργειακά διαγράμματα μετάλλου- ημιαγωγού πριν την επαφή και (β) Ενεργειακό διάγραμμα ωμικής επαφής σε ισορροπία

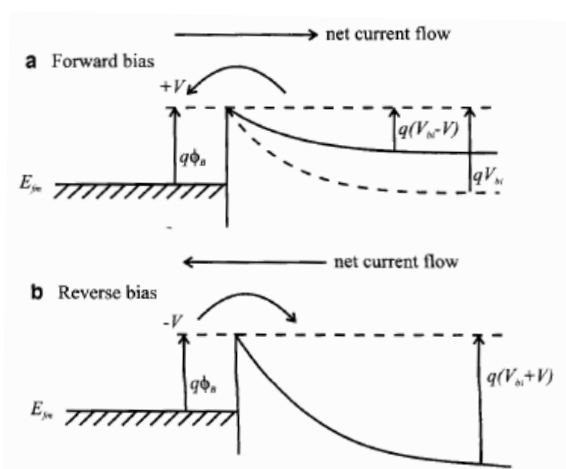
Στις ωμικές επαφές, δεν υπάρχει περιοχή που να στερείται ελευθέρων φορέων όπως στη δίοδο Schottky, ενώ το φράγμα δυναμικού είναι πολύ μικρό με αποτέλεσμα αυτό να μπορεί εύκολα να ξεπεραστεί όταν εφαρμοστεί μικρό δυναμικό, γεγονός που υποστηρίζει την ωμική συμπεριφορά της επαφής. Η κατασκευή ωμικών επαφών είναι εν γένει δύσκολη, γιατί δεν είναι εύκολη η εύρεση μετάλλου που όταν συνδυαστεί με ημιαγωγό να δίνει χαμηλό φράγμα δυναμικού. Η πιο συνηθισμένη τακτική κατασκευής ωμικών επαφών, είναι η παραγωγή στενού φράγματος δυναμικού που οι φορείς να μπορούν να περάσουν μέσω του κβαντομηχανικού

φαινομένου σήραγγος (απ' ευθείας διέλευση φορέων μέσα από το στενό φράγμα δυναμικού), όταν επιβληθεί πόλωση. Αυτές οι επαφές που βασίζουν την λειτουργία τους στο φαινόμενο σήραγγος χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι το εύρος του φράγματος δυναμικού είναι επαρκώς μικρό (περίπου $50-100 \text{ \AA}$) και δίνουν σχεδόν γραμμική χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης, συντελώντας έτσι στην ωμική φύση της επαφής.

2.5 ΡΟΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΕ ΔΙΟΔΟ SCHOTTKY

Στις διόδους Schottky, οι βασικοί μηχανισμοί της ροής του ηλεκτρικού ρεύματος, παρόλο που είναι ποιοτικά ίδιοι με αυτούς στους οποίους υπακούουν οι ομοεπαφές, απορρέουν από διαφορετικές φυσικές διαδικασίες, με κυριότερη την παρουσία της θερμοϊονικής εκπομπής (υπερπήδηση του φράγματος δυναμικού από τους φορείς). Η θερμοϊονική εκπομπή αποτελεί κβαντομηχανικό μηχανισμό μεταφοράς σε αντίθεση με τη διάχυση που συνιστά κλασσικό μηχανισμό μεταφοράς. Επίσης, είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι μόνο ένα είδος φορέων μεταφέρεται από το ένα υλικό προς το άλλο (οι φορείς πλειονότητας του ημιαγωγού).

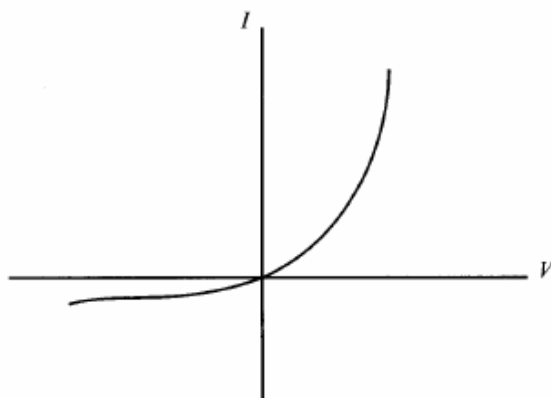
Όταν επιβάλλεται θετική τιμή δυναμικού V στο μέταλλο σε σχέση με τον ημιαγωγό, η διόδος Schottky πολώνεται ορθά. Η εφαρμοζόμενη αυτή τάση προκαλεί ελάττωση του φαινομένου φράγματος, ενώ αντίθετα, στην ανάστροφη πόλωση, το φράγμα δυναμικού αυξάνεται (σχήμα 2.5.1).



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

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

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



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

Στην πόλωση της διόδου Schottky, όταν τα ηλεκτρόνια που υπερπηδούν το φράγμα δυναμικού εισέλθουν στο χώρο του μετάλλου, βρίσκονται απότομα σε περιβάλλον με στάθμη Fermi κατά πολύ χαμηλότερη από την ενέργειά τους, γεγονός που σημαίνει ότι έχουν πολύ υψηλότερες ενέργειες από τα υπόλοιπα και για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως θερμά. Τα θερμά αυτά ηλεκτρόνια αποδίδουν ταχύτατα την επιπλέον ενέργεια, με διαδοχική εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, προκειμένου να αποκτήσουν ενέργεια ίση με τη στάθμη Fermi του μετάλλου. Η θερμιονική λοιπόν εκπομπή είναι μια συνιστώσα

ρεύματος που προέρχεται από φορείς πλειονότητας, κατά την οποία μόνο τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας (μεγαλύτερης από το φράγμα δυναμικού), μπορούν να διέλθουν από το τεμάχιο ημιαγωγού στο μέταλλο. Η αυστηρή ορολογία της θερμοϊονικής εκπομπής συνδέεται τυπικά με τη διαφυγή ηλεκτρονίων από μια ζεστή επιφάνεια ή κάθοδο και γι' αυτό, εμφανίζεται στη δίοδο Schottky, όπου η μεταλλική επαφή είναι παρούσα.

Στην ορθή πόλωση, το ρεύμα θερμοϊονικής εκπομπής που προέρχεται από ηλεκτρόνια που μεταβαίνουν από τον ημιαγωγό στο μέταλλο, προβλέπει μια πυκνότητα ρεύματος, J , της μορφής:

$$J = A^* T^2 \exp(-\Phi/kT) \quad (2.5.1)$$

Όπου Φ η τιμή του φράγματος δυναμικού που υπερπηδούν οι φορείς, T η απόλυτη θερμοκρασία του υλικού, k η σταθερά Boltzmann και A^* η ενεργός σταθερά Richardson τροποποιημένη ώστε να λαμβάνεται υπ' όψη η ενεργός μάζα των φορέων.

$$A^* = 4\pi q m^* k^2 / h^3 \quad (2.5.2)$$

Η χαρακτηριστική I-V για την δίοδο κατανοείται αν έχουμε κατά νου ότι η εφαρμοζόμενη πολικότητα και τιμή τάσης απλά τροποποιούν την τιμή του φράγματος δυναμικού. Κατά την ορθή πόλωση, το φράγμα που βλέπει το ηλεκτρόνιο του ημιαγωγού προκειμένου να μεταβεί προς το μέταλλο είναι ίσο προς $(\Phi_b - V)$, ενώ το φράγμα που βλέπουν τα ηλεκτρόνια του μετάλλου για να μεταβούν προς τον ημιαγωγό παραμένει ίσο προς Φ_b . Η εφαρμοζόμενη τάση V διαφοροποιεί τις στάθμες Fermi στα δυο υλικά, έτσι ώστε να ισχύει:

$$V = \Phi_b - E_{Fm} \quad (2.5.3)$$

Οι δε συνιστώσες J_1 και J_2 του ολικού ρεύματος J είναι:

$$J_1 = AT^2 \exp\left[\frac{-(\Phi_b - qV)}{kT}\right] \quad (2.5.4)$$

και

$$J_2 = AT^2 \exp\left[\frac{-\Phi_b}{kT}\right] \quad (2.5.5)$$

Η συνολική ποσότητα του ρεύματος δίνεται από την παρακάτω έκφραση:

$$J = J_s \left[\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right] \quad (2.5.6)$$

Το μέγεθος J_s ονομάζεται ρεύμα κόρου (ή ρεύμα κόρου στην ανάστροφη πόλωση). Κατά την ανάστροφη πόλωση η συνιστώσα J_1 γίνεται αμελητέα ως προς τη συνιστώσα J_2 λόγω του μεγάλου φράγματος δυναμικού ($\Phi_b + V$) που πρέπει να υπερπηδήσουν τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού για να περιέλθουν στο μέταλλο. Κατά συνέπεια απομένει μόνο η συνιστώσα $J_1 = J_s$.

2.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΔΙΟΔΩΝ

Τα κύρια συστατικά κάθε φωτοβολταϊκού συστήματος μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια είναι τα φωτοβολταϊκά στοιχεία (ή αλλιώς ηλιακά κύτταρα). Η κατασκευή αυτών των στοιχείων στηρίζεται στις κρυσταλλοδιόδους ημιαγωγών σε μορφή δίσκου, οι οποίες εκδηλώνουν μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις τους όταν ακτινοβολούνται, και παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα, που μεταφέρεται μέσω κατάλληλων ηλεκτρικών συνδέσεων σε εξωτερικό κύκλωμα. Κυριότερος εκπρόσωπος των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι η μονοκρυσταλλική δίοδος πυριτίου n-p.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η πρώτη παρατήρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου έγινε το 1836 από τον Becquerel, του οποίου η μελέτη διαπραγματευόταν τη βύθιση μεταλλικών ηλεκτροδίων λευκόχρυσου και αργύρου (Pt, Ag) σε ηλεκτρολύτες. Έναν αιώνα μετά περίπου, κατασκευάστηκε από τους Fischer και Godden, το πρώτο φωτοβολταϊκό στοιχείο που αποτελείται από θειούχο αντιμόνιο. Ενώ η ανάγκη για υποκατάσταση των ρυπογόνων μορφών ενέργειας ήταν εμφανής ήδη από το τέλος του δέκατου ένατου αιώνα, η μεγαλύτερη ώθηση σε πρακτικές εφαρμογές που συνδέονταν με τη φωτοβολταϊκή μετατροπή, δόθηκε με την πραγματοποίηση κρίσιμων τεχνολογικών προόδων, όπως η παρασκευή καθαρού πυριτίου με τη μέθοδο της τηγμένης ζώνης (1952) και ο σχηματισμός διόδων πυριτίου με διάχυση προσμίξεων (1954). Αυτοί οι δύο σημαντικοί σταθμοί στην εξέλιξη της φωτοβολταϊκής μετατροπής έδωσαν το έναυσμα για την εμπορική παραγωγή των σημερινών ηλιακών στοιχείων με απόδοση 14%[4].

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, ή αλλιώς ηλιακά κύτταρα, αποτελούν τα κύρια συστατικά των φωτοβολταϊκών συστημάτων μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ή συνοπτικότερα των φωτοβολταϊκών γεννητριών. Τα φωτοστοιχεία αυτά είναι συνήθως δίοδοι ημιαγωγών σε μορφή δίσκου, οι οποίες όταν δέχονται στην επιφάνειά τους την ηλιακή ακτινοβολία, εμφανίζουν μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο επιφανειών τους. Η τάση αυτή κυμαίνεται από 0,5 έως 1 V, ενώ η πυκνότητα του παραγόμενου συνεχούς ρεύματος είναι από 20 έως 40 mA/cm² της επιφάνειας του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Οι φωτοβολταϊκές γεννήτριες λοιπόν, περιλαμβάνουν πολλά ηλιακά κύτταρα, συνδεδεμένα σε σειρά και παράλληλα καθώς επίσης και διατάξεις ελέγχου και προστασίας.

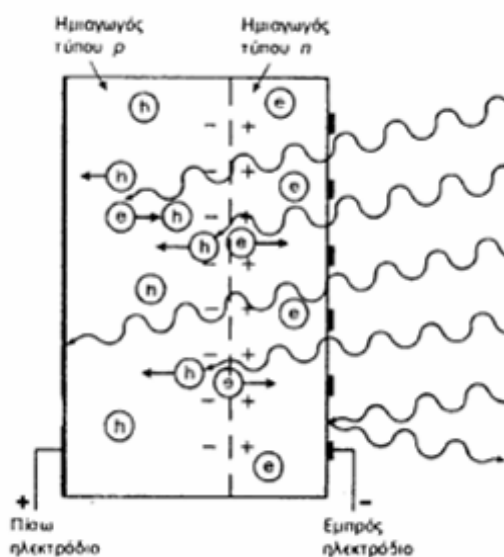
Τα πλεονεκτήματα της φωτοβολταϊκής μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας εντοπίζονται στην ανανεώσιμη, μη ρυπογόνα και ελεύθερα διαθέσιμη μορφή της ενεργειακής πηγής. Η απόδοση μετατροπής είναι ικανοποιητική, η μέθοδος κατασκευής ηλιακών στοιχείων καθίσταται εύκολη, αφού υπάρχει αφθονία πρώτων υλών, ενώ η διάρκεια ζωής τους είναι πρακτικά απεριόριστη (20 με 30 χρόνια). Επίσης, οι φωτοβολταϊκοί σταθμοί λειτουργούν με όσο μικρή ισχύ ζητηθεί, είναι ανεξάρτητοι από κεντρικά ηλεκτρικά δίκτυα διανομής και παράγουν ισχύ, που είναι μεγάλη αναλογικά με το βάρος τους (100W/kg), μία ιδιότητα που βρίσκει αρκετή εφαρμογή στη διαστημική τεχνολογία. Ωστόσο, η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας έχει υψηλό κόστος ως προς την κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων, και απαιτείται δαπανηρή αποθήκευση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, λόγω της μεγάλης διακύμανσης της ισχύος της ηλιακής ακτινοβολίας.

3.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Τα ηλιακά κύτταρα κατασκευάζονται από ημιαγώγιμα υλικά, τα οποία μπορεί να είναι είτε μονοκρυσταλλικά, είτε πολυκρυσταλλικά, είτε άμορφα[3]. Ανεξάρτητα όμως από την κρυσταλλική τους δομή, όλα τα ηλιακά κύτταρα, εμπεριέχουν μία δίοδο ημιαγωγού που εκτείνεται σε όλο το πλάτος του στοιχείου (δισκοειδής μορφή). Συνήθως η δίοδος αυτή παρέχεται από την επαφή ενός στρώματος τύπου-n, με ένα στρώμα τύπου-p (δίοδος επαφής p-n) ή ακόμα και από την επαφή μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός κατάλληλα επιλεγμένου μετάλλου (δίοδος Schottky).

Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων (ανεξάρτητα με το είδος δίοδου που εμπεριέχουν), βασίζεται στη δημιουργία ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού, το οποίο εκτείνεται σε όλο το πλάτος του στοιχείου που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία. Αυτό το φράγμα βρίσκεται σε μικρό βάθος από την επιφάνεια και τοποθετείται από την πλευρά που προσπίπτει το φως. Κάθε φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ζεύγος ελευθέρων φορέων (ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας και μία οπή στη ζώνη σθένους). Όσο λοιπόν διαρκεί η ακτινοβολία του στοιχείου, δημιουργείται μία περίσσεια από ζεύγη φορέων, που υπερβαίνει τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συνθήκες ισορροπίας. Αν οι ελεύθεροι αυτοί

φορείς, δεν επανασυνδεθούν αλλά βρεθούν στην περιοχή της ένωσης p-n, θα δεχτούν το ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο της διόδου και θα διαχωριστούν με σκοπό τη μείωση της δυναμικής τους ενέργειας (σχήμα 3.2.1). Έτσι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου-n και οι οπές μεταφέρονται στο τμήμα τύπου-p, με αποτέλεσμα η συσσώρευση αυτή του φορτίου στα δύο τμήματα να δημιουργεί μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες της διόδου. Η διάταξη δηλαδή λειτουργεί ως ορθά πολωμένη διόδος και ως πηγή ηλεκτρικού ρεύματος για όσο διάστημα διαρκεί η οπτική διέγερση.



Σχήμα 3.2.1: Ο μηχανισμός του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε ένα ηλιακό κύτταρο. Από τα μήκη κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μόνο τα φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση του ενεργειακού διακένου, απορροφούνται και παράγουν ελεύθερους φορείς, από τους οποίους άλλοι διαχωρίζονται και άλλοι επανασυνδέονται. Επίσης από την προσπίπτουσα ακτινοβολία, ένα μέρος ανακλάται και ένα μέρος διαπερνά τον ημιαγωγό και θερμαίνει το μεταλλικό ηλεκτρόδιο της πίσω όψης.

Η εκδήλωση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του φωτιζόμενου ηλιακού στοιχείου σύμφωνα με τη διαδικασία που προαναφέρθηκε ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

3.3 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας σε ένα ηλιακό στοιχείο, έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερσή του και την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, του οποίου το μέγεθος είναι ανάλογο με τον αριθμό των απορροφούμενων φωτονίων. Ωστόσο, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία δεν μετατρέπουν όλη την ηλιακή ακτινοβολία την οποία δέχονται στην επιφάνειά τους σε ηλεκτρική ενέργεια. Ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του ηλιακού κυττάρου και διαχέεται στο περιβάλλον, ενώ από την ακτινοβολία που διεισδύει στον ημιαγωγό, μόνο ορισμένα μήκη κύματος απορροφούνται. Τα φωτόνια που έχουν ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, διαπερνούν το ημιαγωγό υλικό του στοιχείου, σαν να είναι διαφανές σώμα και απορροφούνται από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που καλύπτει την πίσω όψη του, με αποτέλεσμα να το θερμαίνουν. Τα φωτόνια που έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, απορροφούνται αλλά η περίσσεια ενέργεια μετατρέπεται σε κινητική στο ηλεκτρόνιο που ελευθερώθηκε από το δεσμό και μετατρέπεται τελικά σε θερμότητα. Έτσι λοιπόν μόνο το μέρος της ενέργειας που ισούται με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού συμβάλλει στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, αφού η εμφάνιση θερμότητας πρακτικά μειώνει την απόδοση των ηλιακών στοιχείων.

Η ενέργεια ενός φωτονίου δίνεται από τη σχέση:

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.3.1)$$

όπου h η σταθερά δράσης του Planck, f η συχνότητα ακτινοβολίας, c η ταχύτητα του φωτός και λ το μήκος κύματος. Αντικαθιστώντας στη σχέση αυτή, τη σταθερά του Planck ($h = 6,3 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$), την ταχύτητα του φωτός ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/sec}$) και θέτοντας ως ελάχιστη ενέργεια απορροφούμενου φωτονίου το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχουμε το μέγιστο χρησιμοποιήσιμο μήκος κύματος ακτινοβολίας:

$$\lambda_{\max g} = \frac{1,238}{E_g} \quad (3.3.2)$$

Η ευκολία με την οποία πραγματοποιείται η απορρόφηση των φωτονίων είναι καθοριστικής σημασίας για την επιλογή του ημιαγωγού ως πρώτη ύλη για ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο, και συνδέεται με τη ροή φωτονίων (Φ), δηλαδή το

πλήθος των φωτονίων ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου σε συνάρτηση με την διανυόμενη απόσταση της ακτινοβολίας μέσα στον ημιαγωγό. Ο ρυθμός μεταβολής της ροής φωτονίων μιας ακτινοβολίας σε ένα βάθος (έστω x μέσα στον ημιαγωγό) έχει αρνητική τιμή, αφού η ροή μειώνεται με την αύξηση της απόστασης και είναι ανάλογος με την τιμή της ροής στο σημείο αυτό, υπακούοντας στη σχέση:

$$-\frac{d\Phi}{dx} = a \cdot \Phi_x \quad (3.3.3)$$

όπου a ο συντελεστής απορρόφησης της ακτινοβολίας. Θεωρώντας ότι στην επιφάνεια του ημιαγωγού ($x=0$), έχουμε αρχική τιμή ροής φωτονίων ίση με $\Phi(0) = \Phi_o$, η λύση της διαφορικής εξίσωσης (3.3.3) δίνει την εξίσωση του Beer:

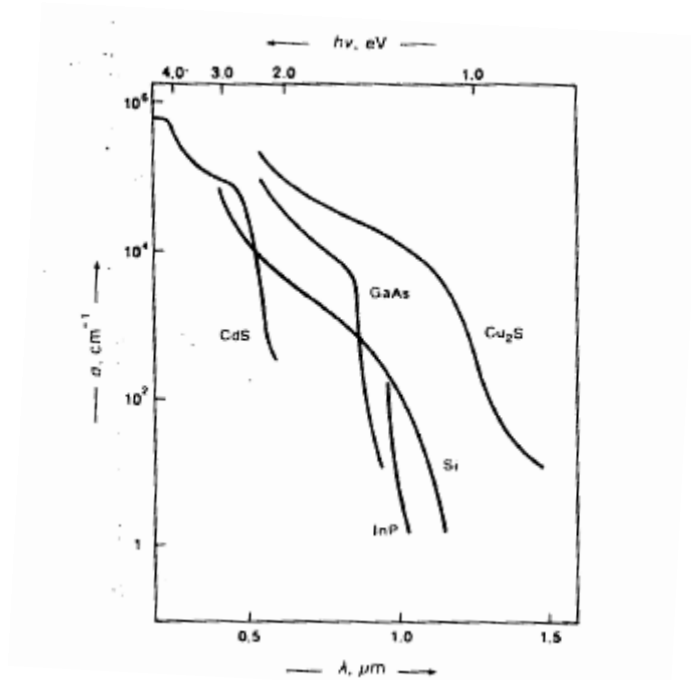
$$\Phi_x = \Phi_o \exp(-ax) \quad (3.3.4)$$

Με συνδυασμό των δύο τελευταίων σχέσεων:

$$-\frac{d\Phi}{dx} = a \cdot \Phi_o \exp(-ax) \quad (3.3.5)$$

που υποδεικνύει ότι ο ρυθμός απορρόφησης των φωτονίων και επομένως και της δημιουργίας φορέων λόγω οπτικής διέγερσης, είναι μέγιστος κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού και μειώνεται εκθετικά με την απόσταση.

Ο συντελεστής απορρόφησης μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και παρουσιάζει μηδενική τιμή, όταν το μήκος κύματος υπερβαίνει το μέγιστο χρησιμοποιήσιμο μήκος κύματος $\lambda_{\max g}$, αφού τότε δεν πραγματοποιείται απορρόφηση. Αντίθετα εμφανίζει τη μέγιστη τιμή, όταν το μήκος κύματος είναι το ελάχιστο, που σημαίνει πρακτικά ότι η απορρόφηση γίνεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού (σχήμα 3.3.1).



Σχήμα 3.3.1: Μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης (α) συναρτήσει του μήκους κύματος (λ) και της ενέργειας των φωτονίων για τους κυριότερους φωτοβολταϊκούς ημιαγωγούς.

3.4 ΦΩΤΟΡΕΥΜΑ

Όταν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο δέχεται κατάλληλου μήκους κύματος ακτινοβολία, διεγείρεται και παράγει ηλεκτρικό ρεύμα, που ονομάζεται φωτόρευμα και είναι ανάλογο της εντάσεως της ηλιακής ακτινοβολίας[3]. Η πυκνότητα του φωτορεύματος υπακούει στη σχέση:

$$I_{\phi} = eg(L_n + L_p) \quad (3.4.1)$$

όπου e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο, g ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας και L_n, L_p τα μέσα μήκη διάχυσης των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα.

Το πλήθος των φορέων που συλλέγονται στα δύο ηλεκτρόδια του φωτοβολταϊκού στοιχείου συναρτήσει της φωτονικής ροής (Φ), είναι ένα μέγεθος χρήσιμο για τον υπολογισμό του φωτορεύματος και ονομάζεται φασματική απόκριση S (ή κβαντική απόδοση). Η τιμή της κβαντικής απόδοσης εξαρτάται από το μήκος κύματος και ο τύπος της δίνεται από τη σχέση (3.4.2):

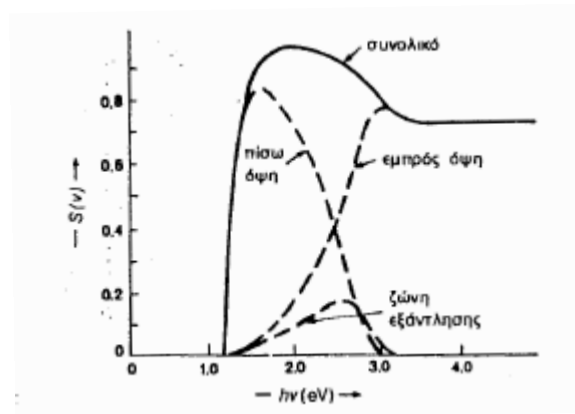
$$S(\lambda) = \frac{I_{\phi}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)} \quad (3.4.2)$$

όπου $\Phi(\lambda)$ είναι το πλήθος των φωτονίων μονοχρωματικής ακτινοβολίας μήκους λ . Έτσι λοιπόν, το συνολικό φωτόρευμα του στοιχείου, δίνεται από τη σχέση:

$$I_{\phi} = e \int_0^{\lambda_{\max}} S(\lambda)[1 - R(\lambda)]\Phi(\lambda)d\lambda \quad (3.4.3)$$

όπου $R(\lambda)$ ο δείκτης ανάκλασης για το κάθε μήκος κύματος, αφού όπως είπαμε δεν απορροφάται όλο το μέρος της ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια του ημιαγωγού, ενώ η ολοκλήρωση γίνεται για μήκη κύματος μικρότερα ή ίσα του μέγιστου χρησιμοποιήσιμου μήκους κύματος, αφού οι υπόλοιπες δέσμες ακτινοβολίας απλά τον διαπερνούν.

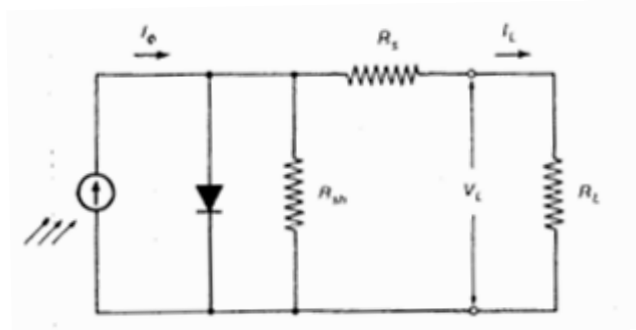
Η τιμή της φασματικής απόκρισης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, πέραν του συντελεστή ανακλάσεως. Κατασκευαστικοί παράγοντες όπως ο συντελεστής απορρόφησης, το πάχος του ημιαγωγού, το πλήθος των επανασυνδέσεων των φορέων επιδρούν σημαντικά στην κβαντική απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Στο σχήμα 3.4.1, δείχνεται η μεταβολή της φασματικής απόκρισης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου του εμπορίου σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται.



Σχήμα 3.4.1: Η μεταβολή της φασματικής απόκρισης $S(\nu)$ σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας, στις 3 περιοχές ενός φωτοβολταϊκού ηλιακού στοιχείου πυριτίου: εμπρός όψη τύπου-n, ζώνη εξάντλησης, και πίσω όψη τύπου-p.

3.5 ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ-ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΚΥΚΛΩΜΑ

Η λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου μπορεί να προσομοιωθεί με το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος 3.5.1. Κύριο στοιχείο του διαγράμματος αυτού είναι η ιδανική πηγή εντάσεως, η οποία ελέγχεται από μία δίοδο και απεικονίζει την λειτουργία του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Επίσης στο κύκλωμα συμπεριλαμβάνεται μία παρασιτική αντίσταση σε σειρά (R_s), που εκφράζει τις αντιστάσεις που παρεμβάλλονται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό (κυρίως στο μπροστινό επιφανειακό τμήμα του) και στις επαφές με τα ηλεκτρόδια. Πέραν της αντίστασης R_s , το κύκλωμα περιέχει και την παράλληλη αντίσταση R_{sh} , η οποία παρεμβάλλει τις αναπόφευκτες διαρροές ρεύματος διαμέσου της διόδου, λόγω κατασκευαστικών ατελειών της τελευταίας.



Σχήμα 3.5.1: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου, που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις σειράς R_s καθώς και τις παράλληλες αντιστάσεις R_{sh} .

Αν η τάση στα άκρα του φορτίου του κυκλώματος είναι V_L και το ρεύμα που το διαρρέει είναι I_L , ισχύει η σχέση:

$$I_L = I_\phi - I_D - I_{sh} \quad (3.5.1)$$

$$I_L = I_\phi - I_o \left[\exp\left(\frac{e(V_L + I_L R_s)}{\gamma k T}\right) - 1 \right] - \frac{V_L + R_s I_L}{R_{sh}} \quad (3.5.2)$$

Στην περίπτωση που έχουμε ιδανικές συνθήκες (οι αντιστάσεις R_s και R_{sh} παραλείπονται), και το φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι ανοιχτοκυκλωμένο, δηλαδή δεν συνδέεται φορτίο στα άκρα του, αναπτύσσεται μεταξύ των δύο όψεων του ηλιακού κυττάρου ένα αντίθετο ρεύμα, που αντισταθμίζει το φωτόρευμα., ενώ στα άκρα του εμφανίζεται η τάση ανοιχτοκύκλωσης. Έτσι έχουμε ένα απλοποιημένο ισοδύναμο κύκλωμα, όπου για ρεύμα φορτίου $I_L = 0$ και λαμβάνοντας υπ' όψη ότι η τιμή του φωτορεύματος είναι αρκετά μεγαλύτερη από το ανάστροφο ρεύμα κόρου, προκύπτει η σχέση:

$$V_{oc} = \frac{\gamma k T}{e} \ln \frac{I_\phi}{I_o} \quad (3.5.3)$$

Αν το φωτοβολταϊκό στοιχείο βραχυκυκλωθεί, δηλαδή για $V_L = 0$ και οι αντιστάσεις R_s , R_{sh} αμεληθούν, το ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} υπακούει στη σχέση:

$$I_{sc} = I_\phi \quad (3.5.4)$$

Τέλος, όταν επικρατούν ιδανικές συνθήκες και το κύκλωμα του φωτοβολταϊκού στοιχείου περιλαμβάνει φορτίο, η τιμή του ρεύματος που διαρρέει το φορτίο είναι:

$$I_L = I_\phi - I_D \quad (3.5.5)$$

$$I_L = I_\phi - I_o \left[\exp\left(\frac{e V_L}{\gamma k T}\right) - 1 \right] \quad (3.5.6)$$

3.6 ΜΕΓΙΣΤΗ ΙΣΧΥΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

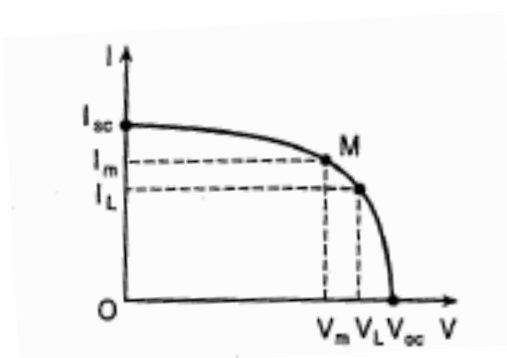
Όταν λοιπόν το φωτοβολταϊκό στοιχείο παρουσιάζει ιδανικές συνθήκες και το κύκλωμά του κλείνει μέσω εξωτερικής αντίστασης (R_L), το ρεύμα που διαρρέει το φορτίο ακολουθεί την εξίσωση (3.5.4). Προφανώς, υπάρχει κάποια τιμή της αντίστασης φορτίου, η οποία μεγιστοποιεί την παραγόμενη ισχύ του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Για την τιμή αυτή της αντίστασης, η μέγιστη ισχύς P_m , δίνεται από τη σχέση:

$$P_m = I_m V_m \quad (3.6.1)$$

Στη χαρακτηριστική έντασης-τάσης I-V ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου (σχήμα 3.6.1), διακρίνουμε την τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} , την ένταση βραχυκυκλώσεως I_{sc} , την τάση και ένταση μέγιστης ισχύος V_m, I_m και την τάση και ένταση τυχόντος σημείου V_L, I_L στο οποίο το φωτοβολταϊκό στοιχείο λειτουργεί, με ισχύ:

$$P_L = I_L V_L \leq P_m \quad (3.6.2)$$

Η μέγιστη ισχύς P_m , προφανώς ισούται με το εμβαδόν του ορθογωνίου $I_m M V_m O$ και αναφέρεται και ως ονομαστική ισχύς του φωτοβολταϊκού στοιχείου.



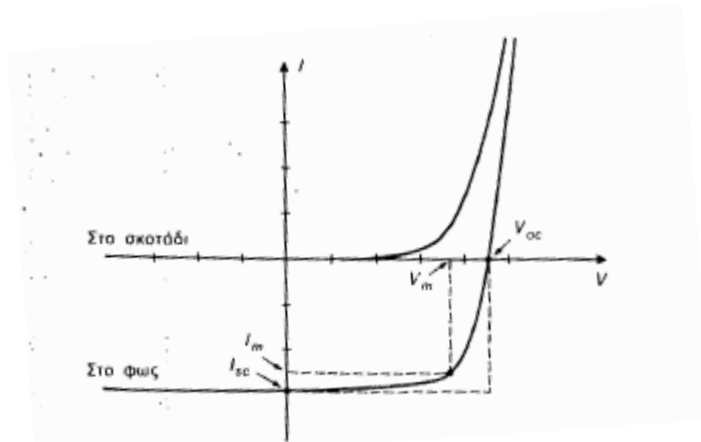
Σχήμα 3.6.1: Χαρακτηριστική έντασης-τάσης I-V.

3.7 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ

Ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος P_m προς το γινόμενο της έντασης βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοιχτοκύκλωσης φωτοβολταϊκού στοιχείου, ονομάζεται συντελεστής πλήρωσης FF (Fill Factor). Άρα:

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (3.7.1)$$

Στο διάγραμμα του σχήματος 3.7.1, ο συντελεστής πλήρωσης δίνεται από το εμβαδόν του μέγιστου ορθογωνίου που μπορεί να εγγραφεί στη χαρακτηριστική καμπύλη I-V του φωτοβολταϊκού στοιχείου, σε συνθήκες ακτινοβολήσης, προς το εμβαδόν που ορίζεται από τις τιμές V_{oc} και I_{sc} .



Σχήμα 3.7.1: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου σε συνθήκες ακτινοβολήσης και μη λειτουργίας. Γίνεται διάκριση των δύο ορθογωνίων, των οποίων ο λόγος των εμβαδών τους καθορίζει την τιμή του συντελεστή πλήρωσης(FF).

3.8 ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

Οι πιο βασικές παράμετροι για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της λειτουργίας των φωτοβολταϊκών είναι ο συντελεστής πλήρωσης (FF), το ρεύμα βραχυκυκλώσεως (I_{sc}) και η τάση ανοιχτοκυκλώσεως (V_{oc}). Οι παράμετροι αυτές καθορίζουν την απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων, η οποία ισούται με το λόγο της μέγιστης αποδιδόμενης ισχύος του φωτοβολταϊκού στοιχείου, προς την προσπίπτουσα φωτεινή ισχύ, ανά μονάδα επιφάνειας. Έτσι ο συντελεστής απόδοσης υπολογίζεται από τη σχέση:

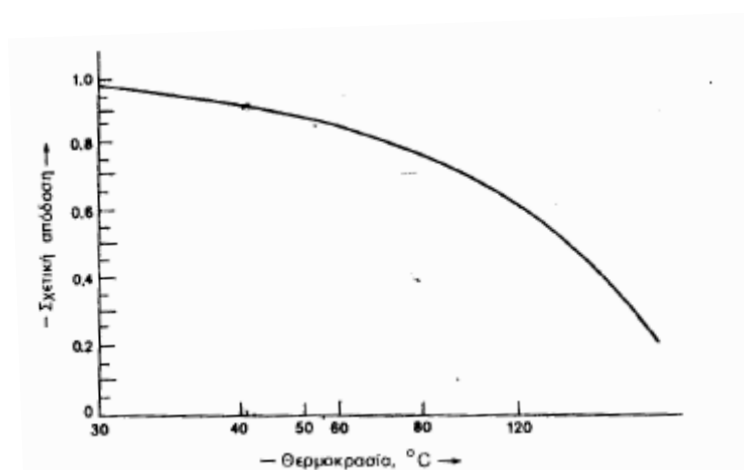
$$n = \frac{P_m}{H \cdot A} = \frac{I_m \cdot V_m}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{H \cdot A} \quad (3.8.1)$$

όπου H, η ένταση της ακτινοβολίας (πυκνότητα ισχύος) που δέχεται όλη η επιφάνεια του ηλιακού στοιχείου και A, το εμβαδόν της επιφάνειας αυτής.

3.9 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ

Μια θεωρητική τιμή για την απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων πυριτίου είναι 22%. Ωστόσο ο συντελεστής απόδοσης δεν είναι σταθερός αλλά επηρεάζεται από παράγοντες όπως η σύσταση της ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, δύο δέσμες ακτινοβολίας ίδιας ισχύος αλλά διαφορετικού μήκους κύματος μπορούν να προκαλέσουν σε ένα στοιχείο διαφορετική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και συνεπώς να διαμορφώσουν διαφορετικό συντελεστή απόδοσης. Αυτή η διαφορά οφείλεται στην καταλληλότητα των φωτονίων σε σχέση με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού του ηλιακού στοιχείου.

Ο συντελεστής απόδοσης εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία και μάλιστα η σχέση των δύο αυτών μεγεθών είναι αντιστρόφως ανάλογη. Όπως προκύπτει από την σχέση (3.5.2), η τάση ανοιχτοκύκλωσης εξαρτάται από διάφορες ιδιότητες του ημιαγωγού, όπως το ενεργειακό διάκενο (E_g), την ενδογενή συγκέντρωση των φορέων (n_i) και τις συγκεντρώσεις προσμίξεων (N_A, N_D). Μια αύξηση της θερμοκρασίας, λοιπόν, επιφέρει αντίστοιχη αύξηση της ενδογενούς συγκέντρωσης των φορέων του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται περισσότερες επανασυνδέσεις φορέων. Έτσι εκδηλώνεται μείωση της τάσης ανοιχτοκύκλωσης V_{oc} (λόγω ισχυρότερου ρεύματος διαρροής) που συνεπάγεται και μείωση της απόδοσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου (σχήμα 3.9.1).



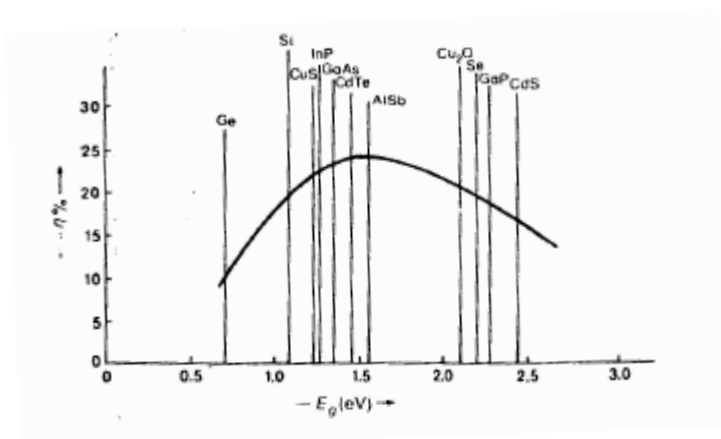
Σχήμα 3.9.1: Τυπική καμπύλη της μεταβολής της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων συναρτήσει της θερμοκρασίας τους.

Τέλος, υπάρχουν και άλλες συνθήκες που μεγιστοποιούν τον συντελεστή απόδοσης, όπως η βελτιστοποίηση του ενεργειακού διακένου, η πλήρης

απορρόφηση φωτονίων με ενέργειες μεγαλύτερες από το ενεργειακό διάκενο, το υψηλό ενσωματωμένο δυναμικό διάχυσης της διόδου και ο τέλειος διαχωρισμός των παραγόμενων φορέων στην περιοχή της επαφής (w). Στα πραγματικά φωτοβολταϊκά, η βέλτιστη απόδοση επιτυγχάνεται για μια μέση τιμή των μεγεθών που εμπλέκονται (λόγω ανταγωνιστικών μεγεθών), ενώ υπάρχουν και παράμετροι που δεν μπορούν να βελτιστοποιηθούν.

3.10 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΩΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Ένα από τα βασικότερα κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου ημιαγωγού ως πρώτη ύλη για ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι η τιμή του ενεργειακού διακένου. Στο σχήμα 3.10.1, παρατηρείται ότι το βέλτιστο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, που μεγιστοποιεί την απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι περίπου 1,5 eV. Ένα επίσης σημαντικό κριτήριο για την επιλογή κατάλληλου ημιαγωγού είναι το είδος του διακένου, αν δηλαδή είναι άμεσο ή έμμεσο. Η απορρόφηση γίνεται ευκολότερα για ημιαγωγούς με άμεσο ενεργειακό διάκενο και επομένως απαιτείται μικρότερο πάχος, που συνεπάγεται εξοικονόμηση υλικού.



Σχήμα 3.10.1: Η θεωρητική απόδοση (η) των φωτοβολταϊκών στοιχείων συναρτήσει του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού, από τον οποίο κατασκευάζονται

Στο αρσενικούχο γάλλιο για παράδειγμα, για να απορροφηθεί το 80% των φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας με ενέργεια μεγαλύτερη από το άμεσο

ενεργειακό του διάκενο (1,43 eV), αρκεί στρώμα πάχους 1 μm , ενώ στο πυρίτιο απαιτείται στρώμα πάχους 100 μm .

Τέλος, σημαντικά κριτήρια για την αξιολόγηση των ημιαγωγών αλλά και των υπολοίπων υλικών κατασκευής των ηλιακών στοιχείων, είναι το κόστος της παραγωγής τους, η σταθερότητα τους στην επίδραση των εξωτερικών συνθηκών, και κυρίως της υγρασίας και της θερμότητας, η τοξικότητα των διαφόρων συστατικών και το ειδικό τους βάρος.

Από τα υπάρχοντα ημιαγώγιμα στοιχεία, τεχνικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν κυρίως το πυρίτιο, το γερμάνιο και σε μικρότερο βαθμό το σελήνιο. Από τα στοιχεία αυτά, μόνο το πυρίτιο έχει εφαρμοστεί σημαντικά στην ηλιακή φωτοβολταϊκή τεχνολογία, γιατί οι επιτυχημένες μέθοδοι διεργασίας του, έχουν οδηγήσει σε αφθονία ποσοτήτων με τέλεια κρυσταλλική δομή και ικανοποιητική χημική καθαρότητα. Τέλος, προοπτικές για ανάπτυξη έχουν επίσης και το θειούχο κάδμιο (CdS) λόγω χαμηλού κόστους καθώς επίσης και το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) λόγω υψηλής απόδοσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η πρώτη ύλη για τη βιομηχανία ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών υλικών παρέχεται από τις τεχνολογίες ανάπτυξης ημιαγώγιμων κρυστάλλων. Άκρως σημαντική για την παραγωγή ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων, κρίθηκε η ανάπτυξη των τεχνολογιών απόθεσης των ημιαγωγών σε κατάλληλα υποστρώματα, καθώς και η ανάπτυξη των διεργασιών εμπλουτισμού τους με προσμίξεις δοτών ή αποδεκτών. Το ιδιαίτερο πλεονέκτημα των τεχνολογιών απόθεσης είναι η πολύ μεγάλη ποικιλία των υλικών που μπορούν να παρασκευαστούν, με εξέχουσας σημασίας εφαρμογή την παρασκευή πολυκρυσταλλικών υμενίων ημιαγωγών (φιλμ ημιαγωγών διαφόρων τύπων, συστάσεων και κρυσταλλικών δομών), των οποίων οι επιφανειακές ιδιότητες (καταλυτική δραστηριότητα, εκπομπή ηλεκτρονίων, απορρόφηση ηλεκτρονίων) χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στον τομέα της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας[11]

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της εφαρμογής των τεχνολογιών απόθεσης είναι πέρα από τη μεγάλη ποικιλία των υλικών που μπορούν να παρασκευαστούν, η ευκολία ρύθμισης της κρυσταλλικής δομής και των ιδιοτήτων τους καθώς και η δυνατότητα παραγωγής άμορφων υλικών. Ο μεγάλος αριθμός των μεθόδων και τεχνικών απόθεσης προσφέρει πολλές δυνατότητες επιλογής, ανάλογα με τα ιδιαίτερα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα κάθε περίπτωσης. Η εκλογή της κατάλληλης για κάθε περίπτωση μεθόδου εξαρτάται από παράγοντες, όπως το είδος και η σπανιότητα του προς παρασκευή υλικού, ο ρυθμός απόθεσης, το υπόστρωμα απόθεσης, ο απαιτούμενος τεχνικός εξοπλισμός και το κόστος του. Επίσης η κατάταξη των τεχνικών απόθεσης μπορεί να γίνει με ποικίλους τρόπους, καθώς κάθε τεχνική εμπίπτει σε περισσότερες της μίας κατηγορίες, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της, που θεωρούνται κάθε φορά σημαντικά.

Ανάλογα με τις διαστάσεις (ή τη φύση) των αποτιθέμενων χημικών ειδών, οι διεργασίες απόθεσης κατατάσσονται συνήθως στις ατομιστικές (atomistic) τεχνικές (όπου το ιδιαίτερο περιβάλλον εφαρμογής κάθε μεθόδου μπορεί να είναι ηλεκτρολυτικό, κενού, πλάσματος κ.τ.λ.), στις τεχνικές απόθεσης συσσωματωμάτων σωματιδίων (particulate) ή σταγονιδίων (droplets) όπως είναι ο θερμικός ψεκασμός, τα επιστρώματα σύντηξης ή τέλος τις τεχνικές τροποποίησης επιφανειών με κυριότερα παραδείγματα την ηλεκτρολυτική ανοδίωση και την εμφύτευση ιόντων.

Εναλλακτικά, οι παρασκευαστικές διαδικασίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν, σύμφωνα με την εκτενή μελέτη των Champan και Anderson σε:

- Διεργασίες αγωγής και διάχυσης (όπως ηλεκτροστατική και ηλεκτρολυτική απόθεση, απόθεση με ηλεκτροφόρηση, ανοδίωση σε ηλεκτρολύτη ή αέρια).
- Χημικές διεργασίες (όπως χημική απόθεση από ατμούς- CVD, πυρόλυση, μη ηλεκτρολυτική απόθεση).
- Διεργασίες διαβροχής (εφύγρανσης).
- Διεργασίες ψεκασμού (όπως εξαέρωση, επίταξη μοριακής ή ιοντικής δέσμης, εμφύτευση ιόντων).

4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

Η ηλεκτρολυτική απόθεση εφαρμόζεται παραδοσιακά στο σχηματισμό επιστρώσεων πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα, με σκοπό τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής τους ικανότητας ή/και την ανάπτυξη επιθυμητών φυσικοχημικών ιδιοτήτων όπως η σκληρότητα. Ωστόσο, σήμερα χρησιμοποιείται για τη σύνθεση και παραγωγή ποικίλων υλικών όπως ημιαγωγών, υπεραγωγών, αγωγίμων πολυμερών και σύνθετων υλικών με χρήσιμες ηλεκτρικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες.[16]

Γενικά η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μία ήπια διεργασία, που εφαρμόζεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (υδατικά διαλύματα), εμφανίζοντας έτσι μειωμένο ενεργειακό κόστος. Στο χαρακτηρισμό της ως οικονομική τεχνική συντελεί και η δυνατότητα της, να παράγει υλικό με ελάχιστες ή μηδενικές απώλειες, ενώ οδηγεί σε αποτελεσματικό διαχωρισμό των αντιδραστηρίων επιτρέποντας έτσι τη χρήση μη υπερκαθαρών πρώτων υλών. Παράλληλα, η ηλεκτρολυτική απόθεση

επιτρέπει την παραγωγή δειγμάτων μεγάλης επιφάνειας με τη χρήση τεχνολογίας που εφαρμόζεται εύκολα σε βιομηχανική κλίμακα.

Η ανάπτυξη λεπτών φιλμ ημιαγωγών με ηλεκτροαπόθεση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες φυσικές και χημικές μεθόδους παρασκευής. Πιο συγκεκριμένα, παρέχει ευκολία και ακρίβεια στον έλεγχο των σημαντικών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, δηλαδή του δυναμικού, του ηλεκτρικού φορτίου και του χρόνου απόθεσης, προσδίδει την επιθυμητή ευελιξία και απλότητα στη ρύθμιση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των παραγόμενων ημιαγωγίμων επιστρωμάτων (εύρος ενεργειακού διακένου, n- ή p-τύπου αγωγιμότητα, σύσταση, ποσοστό προσμίξεων). Επίσης, η ηλεκτρολυτική απόθεση οδηγεί σε σχηματισμό τελειότερων επαφών ημιαγωγίμου αποθέματος και υποστρώματος εργασίας σε σύγκριση με τις διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών, χωρίς εκτεταμένα φαινόμενα διαχύσεων ατόμων και ανακατανομής προσμίξεων.

Τέλος, οι τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης μπορούν να εφαρμοστούν με μικρότερη ή μεγαλύτερη επιτυχία στην παρασκευή στοιχειακών ημιαγωγών (όπως Si, Ge, Se, Te), ημιαγωγίμων δυαδικών ενώσεων (όπως CdTe, CdSe, InSb, PbTe, HgTe, ZnSe, GaAs, InP), ημιαγωγίμων τριαδικών ενώσεων (όπως $CuInSe_2$, $AgInSe_2$, $HgCdTe$) και ημιαγωγίμων κραμάτων (όπως $CdSe_xTe_{(1-x)}$, $Hg_{(1-x)}Cd_xTe$).

4.3 ΚΑΔΜΙΟ, ΣΕΛΗΝΙΟ ΚΑΙ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟ ΚΑΔΜΙΟ

Το κάδμιο (Cd) είναι μεταλλικό στοιχείο που ανήκει στην ομάδα II B και στην περίοδο 5 του περιοδικού πίνακα (ή αλλιώς στην ομάδα 12). Οι ομάδες που συμβολίζονται με το γράμμα B είναι οι δευτερεύουσες ομάδες, για τις οποίες οι εσωτερικές στιβάδες των ατόμων δεν είναι συμπληρωμένες. Το κάδμιο έχει ατομικό αριθμό 48 και η εξωτερική ηλεκτρονική κατανομή του στη θεμελιώδη κατάσταση είναι $4d^{10}5s^2$. Το κάδμιο είναι σχετικά σπάνιο, μαλακό στην αφή, λευκό και ανήκει στα τοξικά μέταλλα. Συναντάται στον ορυκτό ψευδάργυρο και χρησιμοποιείται κυρίως στην ηλεκτροαπόθεση (επιμετάλλωση για την αποφυγή της διάβρωσης), ως σταθεροποιητής σε πλαστικά και βαφές καθώς και ευρύτατα σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-καδμίου[32].

Το σελήνιο (Se) είναι ημιαγωγός που ανήκει στην περίοδο 4 και στην ομάδα VI A (ομάδα 16 με την σύγχρονη ονομασία) του περιοδικού πίνακα που σημαίνει ότι οι εσωτερικές του στιβάδες είναι συμπληρωμένες (κύρια ομάδα). Έχει ατομικό αριθμό 34 και η εξωτερική ηλεκτρονική του κατανομή είναι: $3d^{10}4s^24p^4$. Το σελήνιο είναι ιδιαίτερα σημαντικός ημιαγωγός για τα φωτοβολταϊκά, ανήκει στην ομάδα των χαλκογόνων και έχει ενεργειακό διάκενο ίσο με 1,7 eV στους 300 K[31].

Το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe) είναι ένας σημαντικός ημιαγωγός, που εμφανίζει εξαγωνική κρυσταλλική δομή (βουρτσίτη). Έχει καφέ-πράσινο χρώμα ή εμφανίζεται ως σκούρα κόκκινη στερεή πούδρα. Ως ημιαγωγός είναι τύπου-n και μάλιστα χαρακτηρίζεται από τη δυσκολία νόθευσης του, ώστε να γίνει τύπου-p. Η στοιχειώδης κυψελίδα του σεληνιούχου καδμίου περιλαμβάνει 4 άτομα καδμίου και 4 άτομα σεληνίου, η πυκνότητα του εξαγωνικού CdSe είναι $5,816 \text{ gr/cm}^3$ και παρουσιάζει ενεργειακό διάκενο 1,74 eV στους 300 K. Η ένωση αυτή είναι διαφανής σε υπέρυθρη ακτινοβολία και χρησιμοποιείται σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές, διόδους και βιοϊατρικές απεικονίσεις[28].

4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ

Η πρώτη ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου έγινε το 1968 από Λιθουανούς ερευνητές[6]. Το λουτρό που χρησιμοποίησαν ήταν όξινο υδατικό διάλυμα με pH=0, και περιείχε θειϊκό κάδμιο ($CdSO_4$) και σεληνιώδες οξύ (H_2SeO_3) σε θερμοκρασία 20°C. Ως υπόστρωμα (substrate) χρησιμοποίησαν χαλκό (Cu) και μόλυβδο (Pb) και τα αποθέματα παρουσίαζαν n ή p αγωγιμότητα ανάλογα με την σύσταση του Cd:Se.

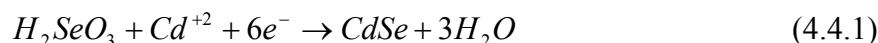
Αργότερα, το 1976, οι Hodes et al υπέβαλλαν ημιαγωγίμα φιλμ σεληνιούχου καδμίου σε θερμική κατεργασία μέσα σε αδρανή ατμόσφαιρα για την απομάκρυνση της περίσσειας σεληνίου και τα χρησιμοποίησαν σε φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο (Photo-electrochemical cell-PEC) χωρίς όμως ικανοποιητικά αποτελέσματα αφού ο συντελεστής πλήρωσης ήταν χαμηλός (FF=0.3).

Το 1979, Καναδοί ερευνητές χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των Hodes et al, παρασκεύασαν φωτοηλεκτρόδια CdSe επιφάνειας $25-100 \text{ cm}^2$ σε διατάξεις

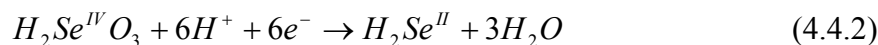
φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων, με στόχο να αυξήσουν την απόδοση στο 1-2%, χωρίς όμως αποτέλεσμα.

Το 1976, οι Miller et al, κατάφεραν να παρασκευάσουν σεληνιούχο κάδμιο από αλκαλικό ηλεκτρολύτη που περιείχε ιόντα Se^{-2} . Κατά τη μέθοδο όμως αυτή, υπήρχε πρόβλημα στη μεταφορά ιόντων μέσω του ανοδικού ηλεκτρολυτικού φιλμ. Με αυτή τη μέθοδο, η απόδοση των φιλμ CdSe δεν ξεπερνά το 0,6%. Χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο παρασκευής σεληνιούχου καδμίου, οι Murthy και Reddy, αύξησαν την απόδοση των φιλμ σε 0,9%.

Η καθοδική απόθεση σεληνιούχου καδμίου στηρίζεται στην ταυτόχρονη αναγωγή μιας ένωσης του Se και των ιόντων του καδμίου Cd^{+2} , σε τέτοιες συνθήκες ώστε να συναποτίθενται και τα δύο. Επομένως, αν χρησιμοποιηθεί το σεληνιώδες οξύ, η αντίδραση σχηματισμού του ημιαγωγού είναι:



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



Το στοιχειακό σεληνίο στην εξίσωση (4.4.3), παθητικοποιεί την κάθοδο και η παραγωγή του ανταγωνίζεται την παραγωγή των ανιόντων του σεληνίου της εξίσωσης (4.4.2). Σε αυτήν την περίπτωση, χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες σεληνιώδους οξέος, γιατί ο σχηματισμός του σεληνίου επηρεάζει τη μορφολογία του αποθέματος καθώς και την εξέλιξη της απόθεσης. Η καθοδική ηλεκτροαπόθεση του σεληνιούχου καδμίου σε όξινα διαλύματα (HCL, $CdCl_2$, SeO_2) έχει αποδειχτεί πειραματικά ότι οδηγεί σε άμορφα αποθέματα.

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

του σεληνίου (SeO_2) στο λουτρό, καθώς και τη σημασία της καθοδικής επιφάνειας στις ιδιότητες που ανταπτύσσονται στα ημιαγώγιμα φιλμ.

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



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

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



Καθώς το κανονικό δυναμικό του καδμίου είναι ηλεκτροθετικότερο από τα κανονικά δυναμικά των εξισώσεων (4.4.6) και (4.4.7), υπάρχει πιθανότητα ύπαρξης στοιχειακού καδμίου στην κάθοδο. Αυτό το γεγονός, αποφεύγεται με την προσθήκη συμπλόκου, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση των κατιόντων καδμίου και μετατοπίζοντας το κανονικό δυναμικό αναγωγής του καδμίου πιο ηλεκτραρνητικά. Οι αποδόσεις της τεχνικής αυτής σε PEC είναι 1 %. Με την βελτίωση που υπέστη από τον Cocivera, η απόδοση έφτασε το 5,9 %, χρησιμοποιώντας τριοξικό νιτρίλιο για την συμπλοκοποίηση των ιόντων του καδμίου.

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

Οι Boudreau και Rauh προσδιόρισαν τις κατάλληλες περιοχές τιμών του ρεύματος για τη λήψη ομογενών αποθεμάτων σεληνιούχου καδμίου σε συνθήκες γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης, ενώ διερεύνησαν επίσης την εξάρτηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των δειγμάτων από το ρυθμό της ηλεκτροαπόθεσης

τους. Η σταθερή πάντως ένταση ρεύματος ηλεκτρόλυσης οδηγεί στη λήψη άμορφων φιλμ.

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

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

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

ΜΕΡΟΣ Ι: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το κεφάλαιο αυτό συνιστά μια εισαγωγή της πειραματικής διαδικασίας. Στο πρώτο μέρος περιγράφονται λεπτομερειακά η προετοιμασία του δοκιμίου και των διαλυμάτων, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των λεπτών υμενίων και οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν.

5.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

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

I) Για τη διαδικασία της απόθεσης:

- Ηλεκτρολυτικό κελί.
- Τρία ηλεκτρόδια: το ηλεκτρόδιο εργασίας, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς.
- Λουτρό.
- Θερμαινόμενη πλάκα με μαγνητική ανάδευση.
- Μαγνητάκι ανάδευσης.
- Ποτενσιοστάτης .
- 1 πολύμετρο .
- 1 αμπερόμετρο κινητού πηνίου κλίμακας 0~10Α .

- Λάστιχο νεοπρενίου για την στεγανοποίηση του ηλεκτροδίου αναφοράς.
- Θερμόμετρο.

Π)Για την προετοιμασία των δοκιμίων

- Γυαλόχαρτα τεσσάρων διαβαθμίσεων (grid) (600-800-1200-2000).
- Γυάλινη επιφάνεια.
- Θερμοσυστελλόμενο πλαστικό κυλινδρικής μορφής .

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, φαίνεται στο σχήμα 5.2.1.



Σχήμα 5.2.1: Πειραματική διάταξη.

5.2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ

Το ηλεκτροχημικό κελί του πειράματος, είναι ένα γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος και όγκου ανώτατης ένδειξης 500 ml. Τοποθετείται πάνω στην ηλεκτρική θερμαινόμενη πλάκα και ρυθμίζεται η θερμοκρασία σταδιακά από 65°C-85°C περίπου. Ο έλεγχος επιτελείται μέσω θερμομέτρου. Για να υπάρχει ανάδευση του λουτρού εφαρμόζεται σύστημα ανάδευσης με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα στον πυθμένα του γυάλινου δοχείου. Η ανάδευση γίνεται καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης.

Το κελί κλείνει με καπάκι κατασκευασμένο από τεφλόν, το οποίο έχει μία μεγάλη οπή στο κέντρο, ώστε να τοποθετείται το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Επίσης έχει δύο ακόμα οπές, μία για την εισαγωγή του υδραργυρικού θερμομέτρου με όρια μέτρησης θερμοκρασίας τους 150° C και άλλη μία για το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Το ηλεκτροχημικό κελί μαζί με τη θερμαινόμενη πλάκα, φαίνονται στο σχήμα 5.2.1.1



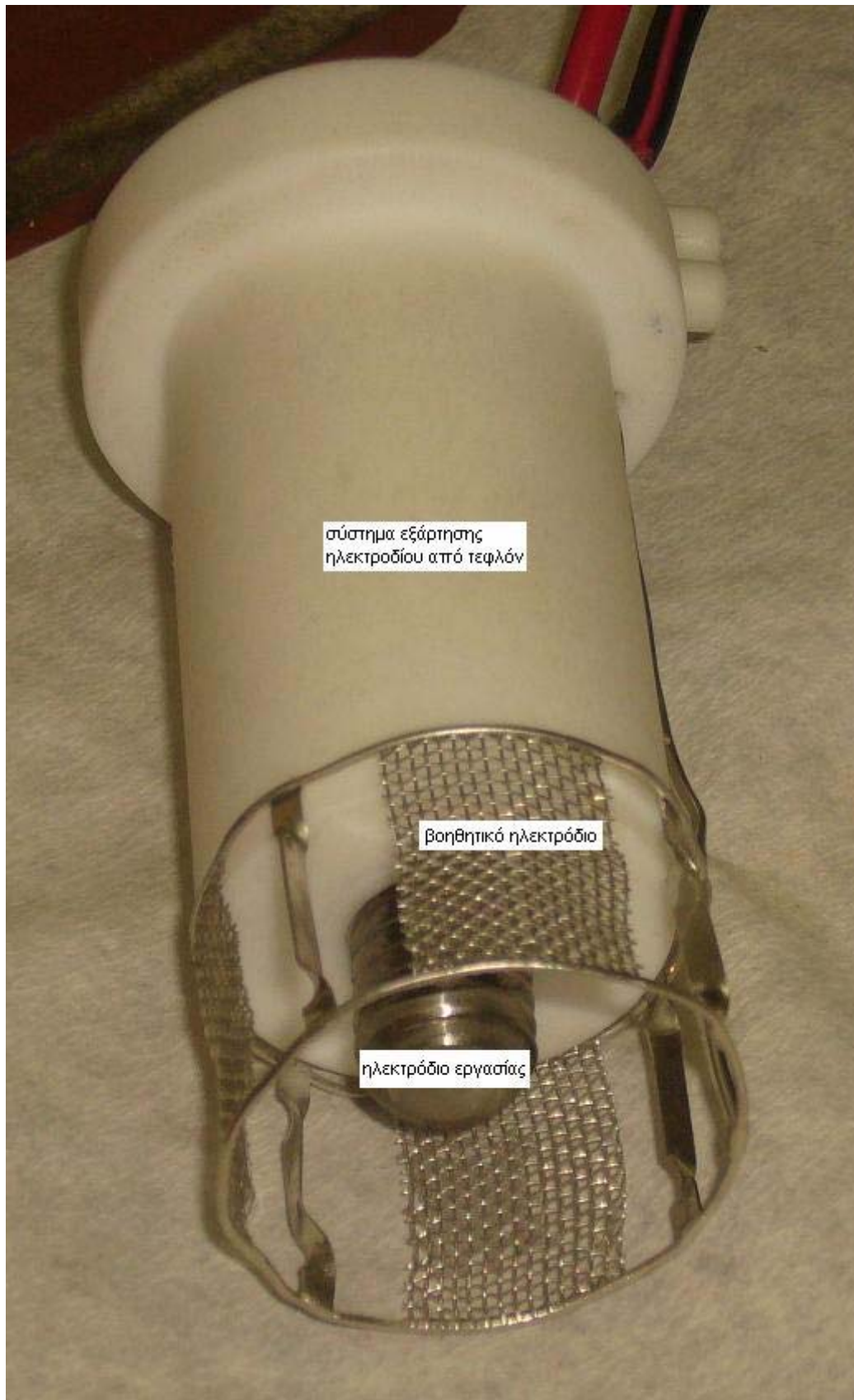
Σχήμα 5.2.1.1: Ηλεκτροχημική κυψελίδα και ηλεκτρικός θερμαστής της διάταξης.

5.2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

Στην διάταξη αυτή έχουμε 3 ηλεκτρόδια:

- Ηλεκτρόδιο εργασίας (W.E.)
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς (R.E)
- Ηλεκτρόδιο μέτρησης ή αντίθετο ηλεκτρόδιο (C.E.)

Το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode-WE) αποτελεί την κάθοδο και στην διάταξη είναι ένας άξονας, ο οποίος έχει από τη μία πλευρά μία οπή με σπείρες, στην οποία εφαρμόζεται το δοκίμιο πάνω στο οποίο θα γίνει η απόθεση. Στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου εργασίας υπάρχει ορείχαλκος ώστε να εξασφαλίζεται η επαφή με το δοκίμιο. Από εκεί ξεκινά ορειχάλκινο σύρμα, που καταλήγει έξω από το κελί και συνδέεται με το κύκλωμα. Η άλλη πλευρά του ηλεκτροδίου στερεώνεται στο καπάκι του ηλεκτροχημικού κελιού και έχει πλευρική οπή από την οποία περνάει το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (σχήμα 5.2.2.1).



Σχήμα 5.2.2.1: Ηλεκτρόδιο εργασίας, βοηθητικό ηλεκτρόδιο και σύστημα εξάρτησης ηλεκτροδίου από τεφλόν.

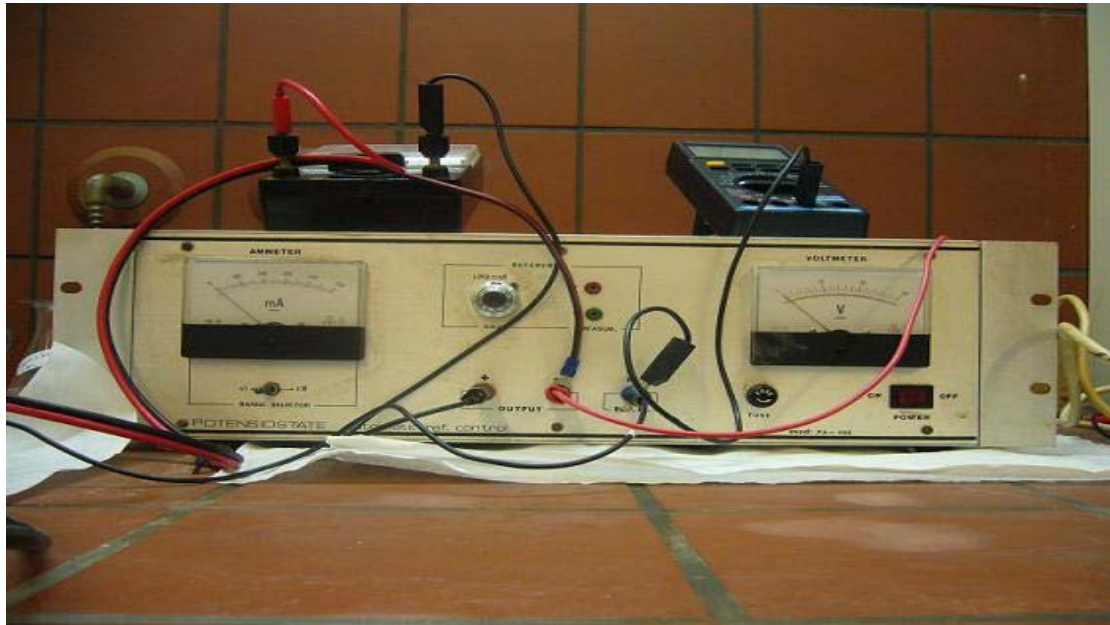
Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode-CE) -άνοδος αποτελείται από ένα κυλινδρικό πλέγμα από πλατίνα που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο εργασίας. Το πλέγμα αυτό απολήγει σε επιμήκη αγωγό, ο οποίος διέρχεται μέσω του τεφλόν. Τα δύο αυτά ηλεκτρόδια συνδέονται προς το τροφοδοτικό.

Τέλος, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode-RE) , είναι εκείνο, ως προς το οποίο συγκρίνεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Στην διάταξη αυτή χρησιμοποιείται το MS (mercury/mercurous sulphate) σε κορεσμένο θειικό κάλιο, δηλαδή υδράργυρος/ θειικός υδράργυρος σε ηλεκτρολύτη κορεσμένου υδατικού διαλύματος θειικού καλίου (Hg/Hg_2SO_4 /κορεσμένο K_2SO_4). Το δυναμικό του σε θερμοκρασία 22° C είναι 0,412mV ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

5.2.3 ΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΗΣ

Ο ποτενσιοστάτης είναι το όργανο με τη βοήθεια του οποίου εφαρμόζεται το δυναμικό στην κάθοδο της διάταξης μας. Ο ποτενσιοστάτης είναι μία ηλεκτρονική συσκευή, με την οποία μπορούμε να εφαρμόσουμε σταθερή τιμή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας ή να σαρώσουμε μια περιοχή δυναμικού. Η είσοδος του συνδέεται με μία κατάλληλη πηγή δυναμικού και η άλλη με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η έξοδος του ποτενσιοστάτη τροφοδοτεί με ρεύμα το ηλεκτρολυτικό κελί και η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς διατηρείται σταθερή.

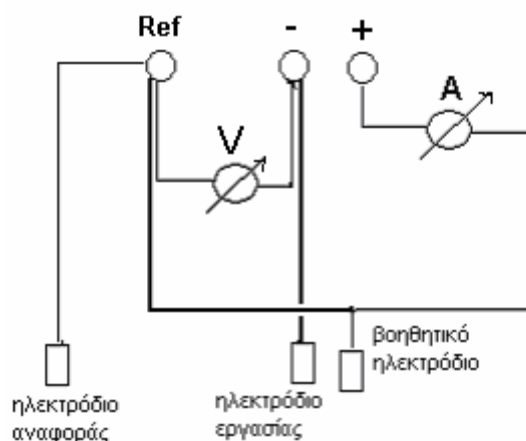
Ο ποτενσιοστάτης συνδέεται σε σειρά με ένα αμπερόμετρο κινητού πηνίου για τον έλεγχο της έντασης του ρεύματος και παράλληλα με ένα ψηφιακό πολύμετρο που χρησιμοποιείται ως βολτόμετρο για τον καλύτερο έλεγχο του εφαρμοζόμενου δυναμικού, αφού ο ποτενσιοστάτης έχει μεγάλο εύρος τιμών και συνεπώς όχι εύκολα ρυθμιζόμενο για μικρές τιμές τάσης. Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα, απεικονίζεται στο σχήμα 5.2.3.1.



Σχήμα 5.2.3.1: Ο ποτενσιοστάτης της πειραματικής διάταξης

5.2.3.1 ΣΥΝΔΕΣΜΟΛΟΓΙΑ ΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΗ

Η θετική έξοδος του ποτενσιοστάτη, συνδέεται με τη θύρα μέτρησης του αμπερομέτρου. Ο άλλος ακροδέκτης του αμπερομέτρου (γείωση) συνδέεται με ψαλιδάκι με την άνοδο της διάταξης, δηλαδή το πλέγμα από πλατίνα. Το αρνητικό δυναμικό του ποτενσιοστάτη συνδέεται με τη γείωση του βολτομέτρου και με την άνοδο- βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Η θύρα μέτρησης του βολτομέτρου συνδέεται με τη θύρα αναφοράς του ποτενσιοστάτη, (σχήμα 5.2.3.1.1) στην οποία συνδέεται ακόμα το ηλεκτρόδιο αναφοράς και η κάθοδος- ηλεκτρόδιο εργασίας (δοκίμιο).

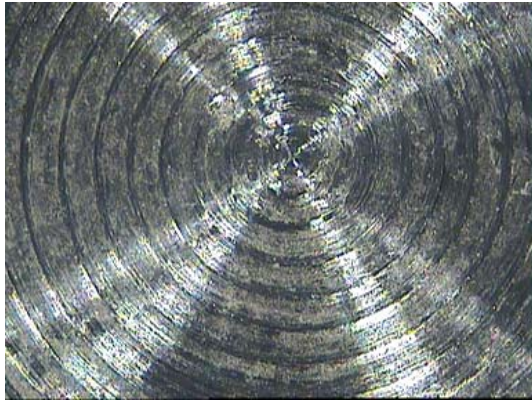


Σχήμα 5.2.3.1.1: Ηλεκτρολογικό σχέδιο διάταξης, στο οποίο απεικονίζεται ο ποτενσιοστάτης, το αμπερόμετρο (A) και το βολτόμετρο (V) .

5.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα είναι από τιτάνιο. Είναι κυλινδρικά τεμάχια με σπείρες, τα οποία έχουν μήκος 2 cm και διάμετρο 0,9 cm, και τα οποία λαμβάνονται με κοπή ράβδου.

Η προετοιμασία των δοκιμίων του τιτανίου περιλαμβάνει τη μόνωση της παράπλευρης επιφάνειας τους με θερμοσυστελλόμενο πλαστικό και τη λείανση μέχρι τελείωμα ως καθρέφτης (mirror finish) της ελεύθερης επιφάνειας τους, στην οποία θα εναποτεθεί το ημιαγώγιμο φιλμ. Από την μία πλευρά λοιπόν γίνεται λείανση πάνω σε γυαλί με γυαλόχαρτα μειωμένου μεγέθους κόκκου. Χρησιμοποιώντας νερό και το σκληρότερο από τα γυαλόχαρτα, λειαίνεται η επιφάνεια πάνω σε γυαλί και στην συνέχεια ολοκληρώνεται η διαδικασία μέσω των υπόλοιπων γυαλόχαρτων ώστε η επιφάνεια του δοκιμίου να είναι λεία σαν καθρέφτης (Σχήμα 5.3.1. α και β). Στη συνέχεια τοποθετείται στο δοκίμιο, το θερμοσυστελλόμενο με μήκος τουλάχιστον 8,7 cm, ώστε να γίνεται σωστά η επαφή (Σχήμα 5.3.2.).



α.



β.

Σχήμα 5.3.1.: Επιφάνεια δοκμίου πριν και μετά τη λείανση.

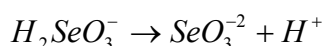
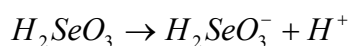


Σχήμα 5.3.2.: Δοκίμιο και υλικά προετοιμασίας

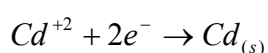
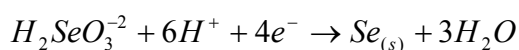
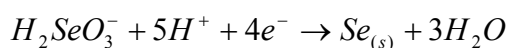
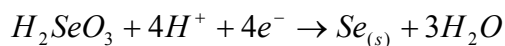
5.4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΛΟΥΤΡΟΥ

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει θειικό κάδμιο ($CdSO_4$) και οξείδιο του σεληνίου (SeO_2) με τυπικές συγκεντρώσεις 0,2 M και 1 mM αντίστοιχα, ενώ έχει οξυνθεί με θειικό οξύ (H_2SO_4), ώστε να έχει $pH \approx 2,2$. Για την παρασκευή του διαλύματος $CdSO_4$ με συγκέντρωση 0,2 M, χρησιμοποιήθηκε σκόνη θειικού καδμίου (η οποία περιέχει και νερό) σε υπερκαθαρό νερό (σε 300 mL υπερκαθαρού νερού προσθέτουμε 15,39 gr $CdSO_4$) και στη συνέχεια προστίθενται 3 mL διαλύματος SeO_2 με συγκέντρωση 0,1 M (σε 0,1 dm³ υπερκαθαρού νερού προστίθενται 1,11 gr). Στη συνέχεια προσθέτουμε H_2SO_4 (αναλογία 1:5) για να ρυθμιστεί το pH του διαλύματος, το οποίο μετριέται με πεχαμετρικό χαρτί.

Το οξείδιο του σεληνίου εντός του διαλύματος παίρνει τη μορφή σεληνιώδους οξέος, το οποίο με τη σειρά του δίσταται κατά τα ακόλουθα στάδια:[6]



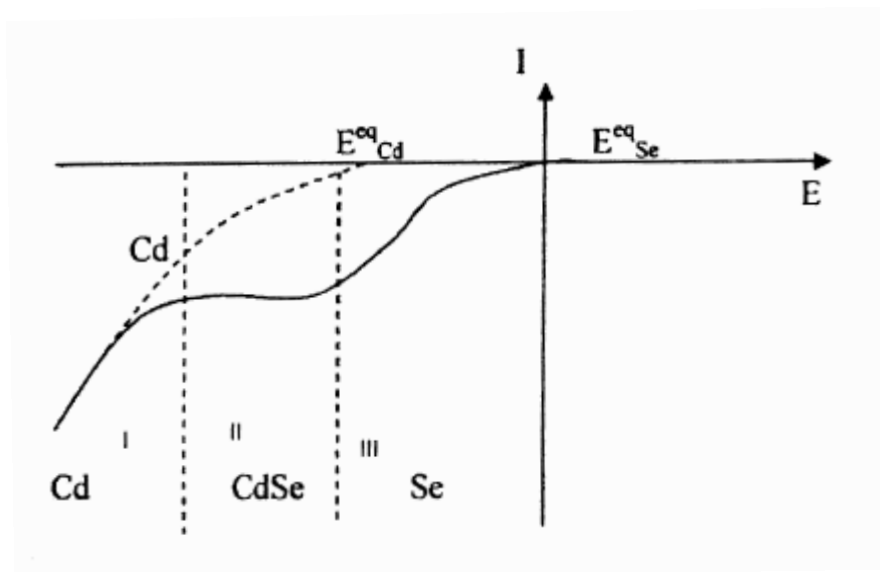
Έτσι στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:



Η δράση αναγωγής του H^+ αγνοείται διότι δεν ευνοείται κινητικά σε σχέση με τις λοιπές αντιδράσεις. Επίσης λαμβάνει χώρα η αυθόρμητη, μη ηλεκτρολυτική δράση του σχηματισμού εξαγωνικού σεληνιούχου καδμίου ($CdSe$). Η ενέργεια που απελευθερώνεται από την παραπάνω δράση, καταναλώνεται για τις δύο μη αυθόρμητες δράσεις αναγωγής του Cd και του Se. Έτσι το κάδμιο συναποτίθεται με το σελήνιο σε δυναμικά θετικότερα από ότι αναμένεται με βάση τα αρχικά δυναμικά ισορροπίας.[6]

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει μια τυπική καμπύλη πόλωσης (σχήμα 5.4.1). Στο σχήμα απεικονίζονται τρεις περιοχές απόθεσης. Στην περιοχή I αποτίθεται μόνο Cd, στην περιοχή III αποτίθεται μόνο Se, ενώ στην περιοχή II,

συναποτίθεται το Cd και το Se, προς σχηματισμό του ημιαγώγιμου φιλμ σεληνιούχου καδμίου.



Σχήμα 5.4.1: Βολτογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού

5.5 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάστηκαν συνολικά 23 αποθέματα ταξινομημένα σε 7 ομάδες με εφαρμογή συνεχούς δυναμικού και παραπλήσιες συνθήκες ανά ομάδα. . Οι αποθέσεις έγιναν σε δοκίμια τιτανίου (Ti) και χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε θειϊκό κάδμιο ($CdSO_4$) και οξειδίο του σεληνίου (SeO_2) με τυπικές συγκεντρώσεις 0,2 M και 1 mM αντίστοιχα, ενώ είχε οξυνθεί με θειϊκό οξύ (H_2SO_4), ώστε να έχει $pH \approx 2,2$. Η θερμοκρασία κυμαινόταν από $65^\circ C$ έως $85^\circ C$ περίπου.

Ακολουθείται η ίδια διαδικασία για όλα τα δοκίμια, δηλαδή το τρίψιμο της μίας επιφάνειας του δοκιμίου, η τοποθέτηση του θερμοσυστελλόμενου πλαστικού και το πλύσιμο της επιφάνειας, όπου θα γίνει η απόθεση, με υπερκαθαρό νερό. Μετρήθηκε η μάζα πριν και μετά την εναπόθεση για να διαπιστωθεί η μεταβολή της (υπαισέρχεται σφάλμα λόγω συγκράτησης υγρασίας από το θερμοσυστελλόμενο πλαστικό). Γινόταν έλεγχος μέσω ωμομέτρου για να

διαπιστώνεται η επαφή του δοκιμίου με το ηλεκτρόδιο εργασίας. Τέλος, επιβαλλόταν σταθερό δυναμικό ανά ομάδα και λαμβάνονταν μετρήσεις έντασης ρεύματος κάθε 5 λεπτά. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στον πίνακα 5.5.1 ενώ παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις αναλυτικά.

Αριθμός Ομάδας	Συνθήκες εναπόθεσης V-T	Αριθμός Δοκιμίου	$\Delta m = m_{\text{τελ}} - m_{\text{αρχ}}$ (gr)	$t_{\text{ολικό}}$ (min)	Μέση τιμή I (mA)	Εκτιμώμενο Q (Cb)
1	1V-85°C	1	-	40	3,69	8,85
		2	0,5598	40	4,89	11,73
		3	0,0468	35	3,43	7,2
		4	-0,0503	40	6,16	14,78
2	1V-65-85°C	5	0,0667	30	3,83	6,89
		6	0,048	60	4,88	17,57
		7	0,1099	60	2,99	10,76
		8	-0,001	60	5,75	20,7
		9	0,0656	60	4,31	15,52
3	1.1V 65-85°C	10	0,0174	50	16,27	48,81
		11	-0,0877	60	13	46,8
		12	0,0457	60	18,67	67,21
4	1.05V 65-85°C	13	-0,0163	60	9,27	33,37
		14	-0,0069	60	8,69	31,28
5	1.07V 65-85°C	15	0,0401	60	7,81	28,12
		16	0,0066	60	12,54	45,14
6	1.03V 65-85°C	17	-0,0005	60	3,55	12,78
		18	0,0569	60	3,27	11,77
7	0.95V 65-85°C*	19	0,0893	60	4,19	15,08
		20	0,0082	90	3,96	21,38
		21	0,0458	30	4,29	7,72
		22	0,0029	40	3,29	7,9
		23	0,105	20	5,8	6,96

*Στα δοκίμια 21, 23 η θερμοκρασία είχε τελική τιμή 80°C λόγω μικρότερης διάρκειας του πειράματος.

Πίνακας 5.5.1: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών αποτελεσμάτων της διαδικασίας ηλεκτραπόθεσης

ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ-ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

5.6 ΓΕΝΙΚΑ

Το δεύτερο κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας περιλαμβάνει τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμίων που κατασκευάστηκαν. Περιγράφεται η διάταξη στην οποία προσαρμόστηκαν τα δοκίμια και τα όργανα των μετρήσεων.

5.7 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα φάση της πειραματικής εργασίας είναι οι ακόλουθες:

I) Για τη διαδικασία της εξάχνωσης:

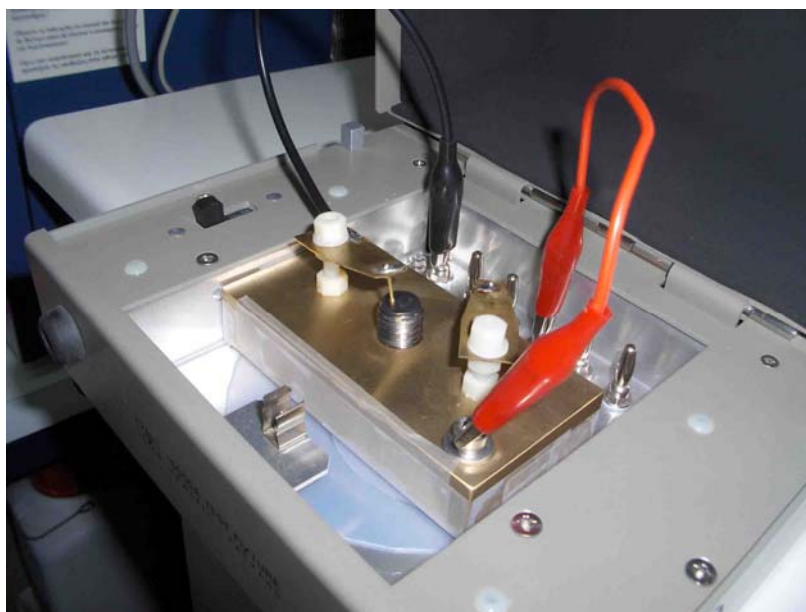
- Εξαχνωτής που παρουσιάζεται αναλυτικά στο παράρτημα Β.
- Νήμα χρυσού.

II) Για τη διαδικασία της εξαγωγής I-V χαρακτηριστικών των δοκιμίων (Σχήμα 5.7.1):

- Ορειχάλκινη βάση διαστάσεων 10cmx5cmx2cm με σπειροειδή οπή διαμέτρου 1.2cm και βάθους 1.5cm στο κέντρο για την προσάρτηση του κάθε δοκιμίου. Επιπλέον, διαθέτει δύο οπές διαμέτρου 0.9cm κατά μήκος της σε απόσταση 1.6cm από κάθε ακμή για τη στήριξη και προσαρμογή των probe χρυσού. Τέλος, η τροφοδοσία παρέχεται μέσω καλωδίου σε οπή διαμέτρου 0.5cm που βρίσκεται σε μια από τις γωνίες της βάσης και σε απόσταση 0.6cm από τις ακμές αυτής της γωνίας.
- Probe χρυσού που αποτελεί το μέταλλο στην επαφή μετάλλου-ημιαγωγού. Επιλέχθηκε ο χρυσός για το μεγάλο έργο εξόδου του ($W_{Au} = 5.1\text{eV}$) που εξασφαλίζει θεωρητικά τη δημιουργία διόδου Schottky με ημιαγωγό σεληνιούχου καδμίου. Επίσης η άριστη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητά του τον κάνει ιδανικό υλικό για ηλεκτρικές διεπαφές διασφαλίζοντας χαμηλή αντίσταση

επαφής. Τέλος απαιτεί πολύ μικρή πίεση για να κάνει καλή ηλεκτρική επαφή.

- Κλωβός Faraday (HEWLETT PACKARD 16055A TEXT FIXTURE): χρησιμοποιήθηκε για την περιβαλλοντική απομόνωση και ηλεκτρική τροφοδοσία της διάταξης και τη διατήρηση σταθερών συνθηκών κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.
- μ A METER/DC VOLTAGE SOURCE (HEWLETT PACKARD 4140B): χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή τάσης και τη μέτρηση ρευμάτων. Το όργανο έχει τη δυνατότητα να μετράει πολύ χαμηλές τιμές έντασης ρεύματος με μεγάλη ακρίβεια και να ελέγχεται μέσω υπολογιστή με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού.



Σχήμα 5.7.1: Πειραματική διάταξη εντός του κλωβού

5.8 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Στα δοκίμια 8 και 9 έγινε εναπόθεση λεπτού στρώματος (film) χρυσού με τη χρήση εξαχνωτή μετάλλων προκειμένου να δημιουργηθεί δίοδος Schottky μεταξύ του χρυσού και της ημιαγώγιμης επιφάνειας του σεληνιούχου καδμίου. Προετοιμάστηκε η διάταξη του εξαχνωτή ώστε να επιτευχθούν οι κατάλληλες συνθήκες κενού. Τοποθετήθηκαν τα δοκίμια πάνω σε ειδική μάσκα με οπές κατάλληλης διαμέτρου με σκοπό την εναπόθεση χρυσού σε δύο περιοχές στην επιφάνεια καθενός από τα δοκίμια. Επίσης συνδέθηκε σύρμα χρυσού με το νήμα της τριόδου λυχνίας της διάταξης, ώστε να αποτελέσει το προς εξάχνωση υλικό. Τέλος, τέθηκε σε λειτουργία ο εξαχνωτής. Στα σχήματα 5.8.1 και 5.8.2 φαίνεται η διαδικασία.



Σχήμα 5.8.1: Η μάσκα για την δημιουργία οπών.



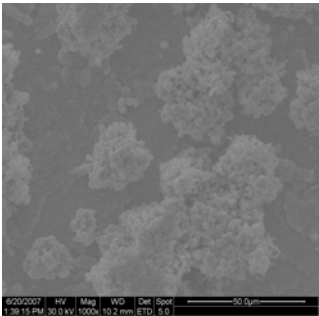
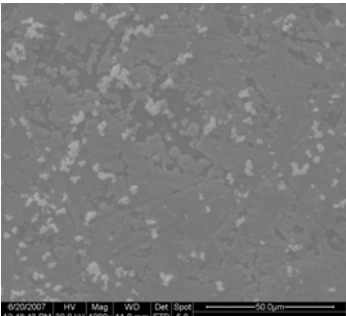
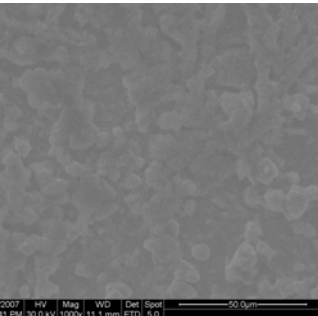
Σχήμα 5.8.2: Μετατροπή του νήματος χρυσού από στερεή σε αέρια κατάσταση.

Η διαδικασία αυτή δεν επαναλήφθηκε και για τα υπόλοιπα δοκίμια. Αυτό έγινε γιατί παρατηρήθηκαν μέσω των ηλεκτρικών μετρήσεων μη επιθυμητά αποτελέσματα. Οι ανομοιομορφίες στην ημιαγώγιμη επιφάνεια σε συνδυασμό με το μεγάλο εμβαδό του χρυσού πάνω στο δοκίμιο οδηγούσαν σε αποπροσανατολιστικά αποτελέσματα οπότε προτιμήθηκε η σημειακή επαφή απ' ευθείας από το ηλεκτρόδιο του χρυσού (probe).

5.9 ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Κάθε δοκίμιο προσαρμόστηκε στη διάταξη και τοποθετήθηκε το probe σε διάφορες χαρακτηριστικές θέσεις (κέντρο, ενδιάμεση θέση, άκρη) πάνω στην ημιαγώγιμη επιφάνειά του. Η διάταξη εισήχθη σε κλωβό Faraday και έγιναν μετρήσεις σε συνθήκες φωτός (με φακό εκπομπής λευκού φωτός) και σκοταδιού του ρεύματος καθώς η επιβαλλόμενη τάση μεταβαλλόταν με σταθερό βήμα. Έγινε οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων με γραφικές παραστάσεις I-V και διαπιστώθηκε η ηλεκτρική συμπεριφορά. Σύμφωνα με αυτήν τα αποτελέσματα κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: δημιουργία ωμικής επαφής, δημιουργία ανορθωτικής διόδου μεταξύ ημιαγωγού-χρυσού και δημιουργία ανορθωτικής διόδου μεταξύ ημιαγωγού-υποστρώματος (τιτάνιο).

Παρατίθεται πίνακας (5.9.1) με την κατάταξη των δοκιμών σύμφωνα με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες και αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες (SEM) ανά κατηγορία:

	ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ		
	ΩΜΙΚΕΣ ΕΠΑΦΕΣ	ΑΝΟΡΘΩΣΗ Au-CdSe	ΑΝΟΡΘΩΣΗ Ti-CdSe
Αριθμός Δοκιμίου	Δοκίμιο 5	Δοκίμιο 4	Δοκίμιο 1
	Δοκίμιο 10	Δοκίμιο 6	Δοκίμιο 2
	Δοκίμιο 12	Δοκίμιο 7	Δοκίμιο 3
	Δοκίμιο 13	Δοκίμιο 8	Δοκίμιο 4
	Δοκίμιο 14	Δοκίμιο 9	Δοκίμιο 19
	Δοκίμιο 16	Δοκίμιο 18	Δοκίμιο 21
	Δοκίμιο 20	Δοκίμιο 22	
	Δοκίμιο 23		
Φωτογραφία SEM	 (Δοκίμιο 12)	 (Δοκίμιο 22)	 (Δοκίμιο 19)
Παρατηρήσεις	Μεγάλα συσσωματώματα Cd	Μεγάλη ποσότητα Ti (πολύ σκούρο γκρι)- Αρκετή ποσότητα Cd/Se (σκούρο γκρι)	Κυρίως Cd – Αρκετή ποσότητα Se

Πίνακας 5.9.1

Σημείωση: Τα δοκίμια 11,15,17 δεν εξετάστηκαν επειδή ήταν ανέφικτη η προσαρμογή τους στη βάση.

Αναλυτικά τα αποτελέσματα της διαδικασίας και ο σχολιασμός τους παρουσιάζονται στο έβδομο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

6.1 ΓΕΝΙΚΑ

Κατά τη διαδικασία της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης επιβλήθηκαν διαφορετικές συνθήκες τάσης και θερμοκρασίας λουτρού σύμφωνα με τις οποίες τα 23 δοκίμια κατατάσσονται σε 7 ομάδες.

Μετά την παρασκευή των αποθεμάτων, έγινε ο χαρακτηρισμός τους που περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Χαρακτηρισμός όλων των δοκιμίων με οπτικό μικροσκόπιο
- Χαρακτηρισμός όλων των δοκιμίων με στερεοσκόπιο
- Χαρακτηρισμός της δομής επιλεγμένων δοκιμίων με τη χρήση περιθλασιμέτρου ακτίνων X (XRD). (Στα διαγράμματα ο οριζόντιος άξονας αναφέρεται σε μοίρες της γωνίας 2θ και ο κατακόρυφος σε απαριθμήσεις του οργάνου. Η σάρωση έγινε σε γωνίες από 25° έως 85° με βήμα $0,05^\circ$ και βήμα χρόνου 1 sec. Η επεξεργασία των διαγραμμάτων έγινε με το πρόγραμμα Crystallographica-Search Match.)

6.2 ΟΜΑΔΑ ΠΡΩΤΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 1-4)

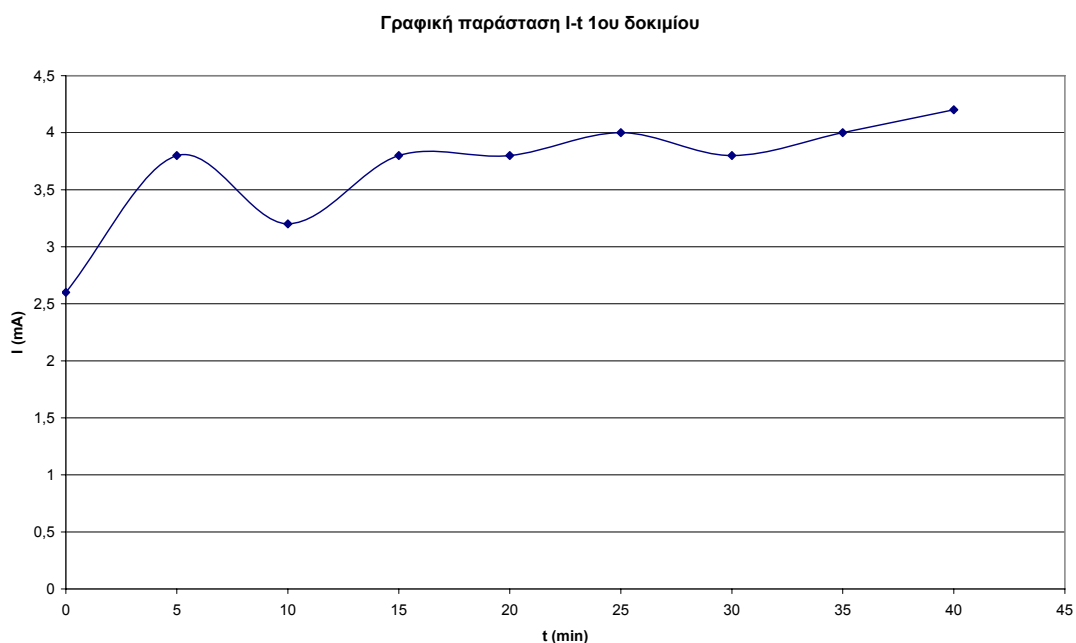
Στα δοκίμια της πρώτης ομάδας εφαρμόστηκε συνεχές δυναμικό 1V με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου λόγω χαμηλής ευαισθησίας του πολυμέτρου. Η θερμοκρασία του λουτρού κατά τις μετρήσεις διατηρήθηκε στους 85°C περίπου.

Στη συνέχεια παρατίθενται συγκεντρωτικά τα πειραματικά δεδομένα και οι παρατηρήσεις για κάθε δοκίμιο της ομάδας στους πίνακες που ακολουθούν, καθώς επίσης οι γραφικές παραστάσεις I-t (το εμβαδόν που περικλείεται ισούται με τη μεταβολή του φορτίου Δq). Ακολουθούν οι φωτογραφίες των επιφανειών των δοκιμίων που λήφθηκαν από το στερεοσκόπιο και το οπτικό μικροσκόπιο.

1^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 1 : V~1volt T~85oC					
Δοκίμιο 1ο					
Γενικές παρατηρήσεις:					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	86	1,046	2,6		
5	84	1,048	3,8		
10	84	1,027	3,2		
15	86	1,03	3,8	Η πλατίνα αρχίζει να κίτρινίζει	
20	86	1,027	3,8		
25	83	1,04	4		
30	84	1,038	3,8		
35	86	1,04	4		
40	85	1,022	4,2		
			Ιμ.τ.=3,69mA	Qεκτιμώμενο=8,85Cb	

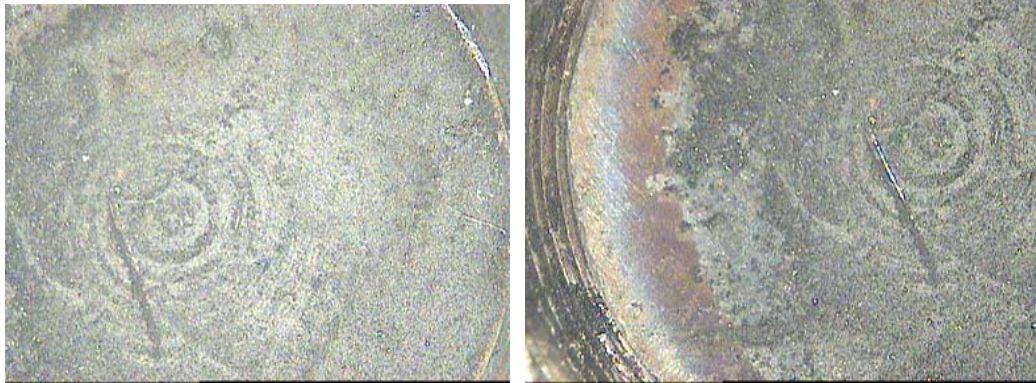
1^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.τ.} \cdot t_{\text{ολ}} = 8,85 \text{ Cb}$$

1ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

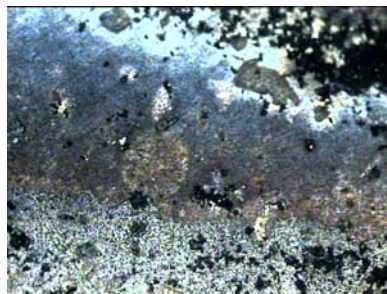
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 1^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



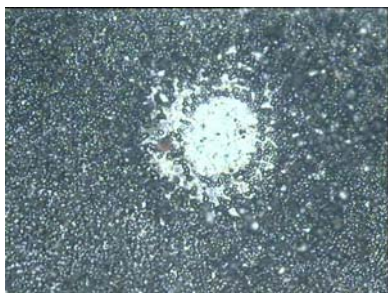
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 1^{ου} δοκιμίου :



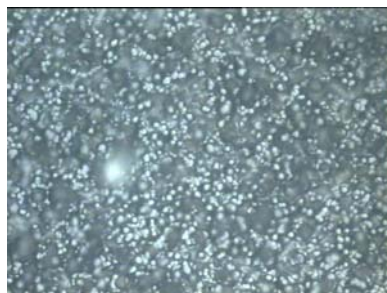
Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X200

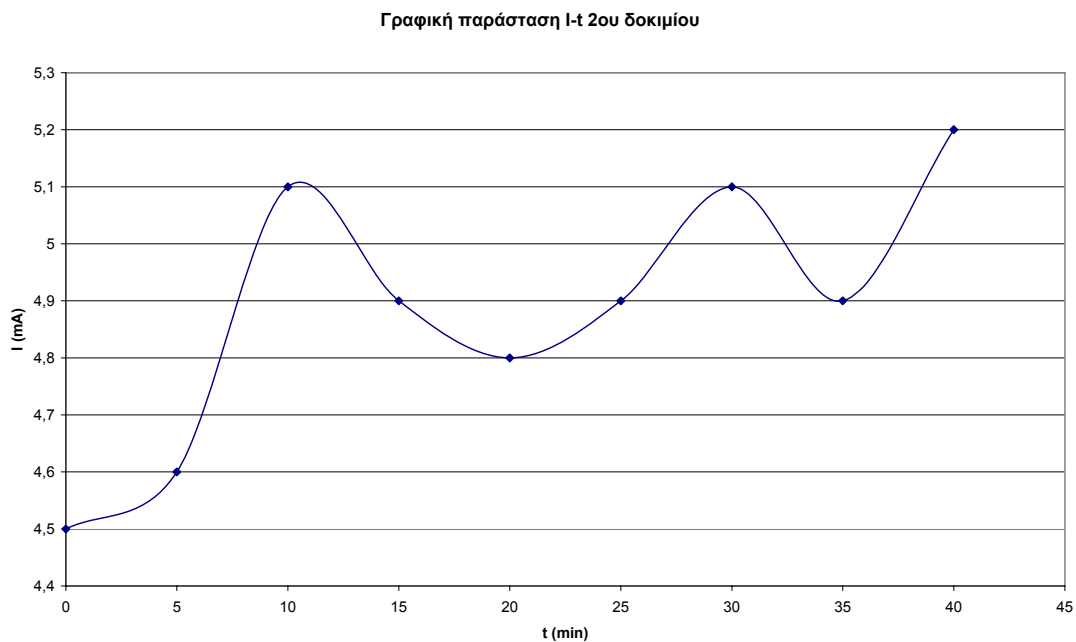


Μεγέθυνση X500

2^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 1 : V~1volt T~85oC				
Δοκίμιο 2ο				
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας				
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις
0	86		4,5	Χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης
5	88		4,6	V~1-1,5Volt (+/- 0,5Volt)
10	88		5,1	
15	86		4,9	
20	84		4,8	
25	84		4,9	
30	82		5,1	
35	83		4,9	
40	85		5,2	
			Ιμ.τ.=4,89mA	Qεκτιμώμενο=11,73Cb

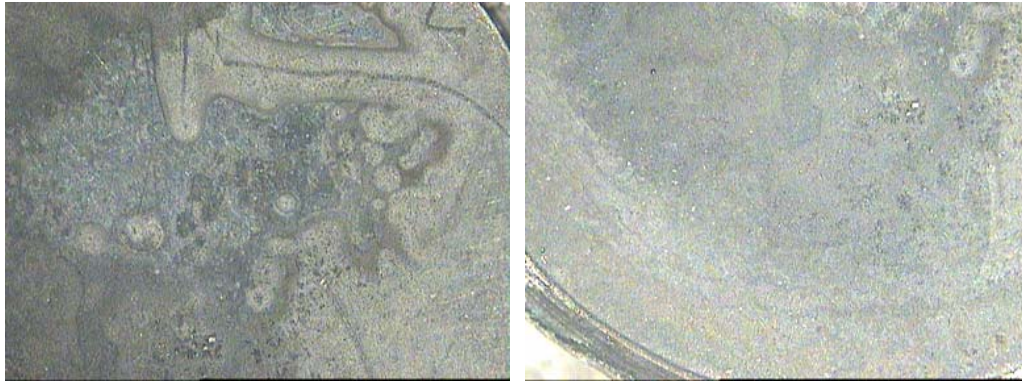
2^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



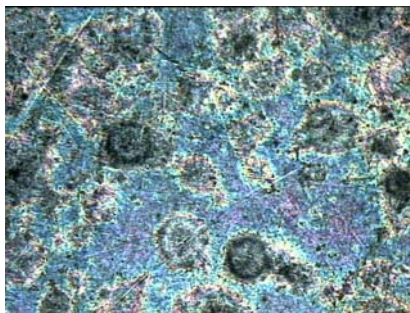
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.\tau.} \cdot t_{\text{ολ}} = 11,73 \text{ Cb}$$

2ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

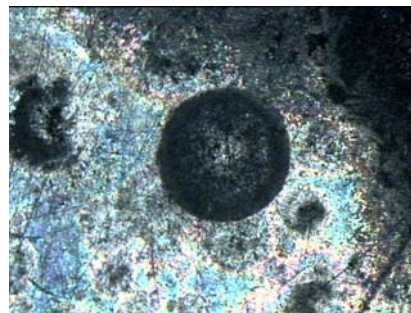
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 2^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



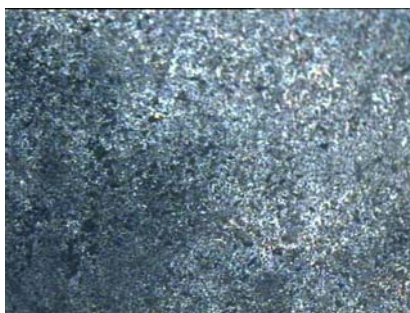
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 2^{ου} δοκιμίου :



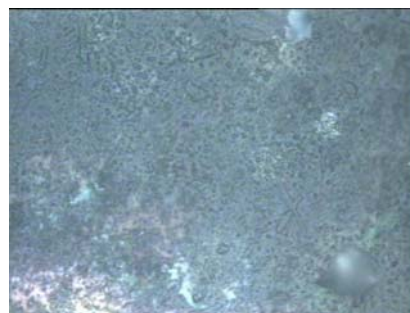
Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100

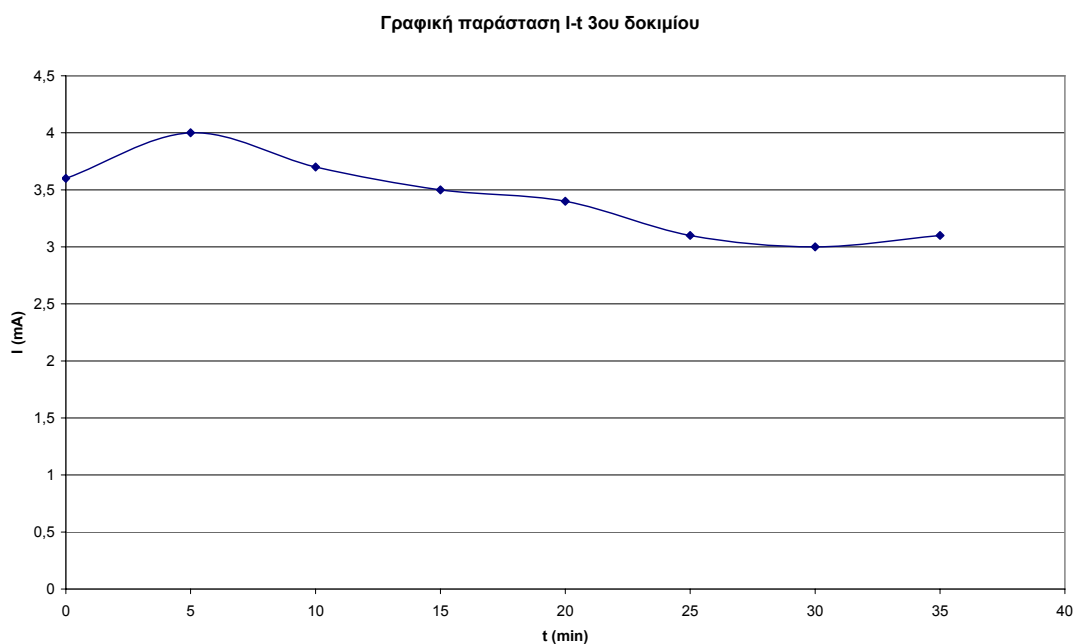


Μεγέθυνση X500

3^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 1 : V~1volt T~85oC					
Δοκίμιο 3ο					
Γενικές παρατηρήσεις:					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	83	1,02	3,6		
5	84	1,024	4		
10	85	1,024	3,7		
15	85	1,023	3,5		
20	85	1,025	3,4		
25	85	1,025	3,1		
30	84	1,026	3		
35	86	1,027	3,1		
			Ιμ.τ.=3,43mA	Qεκτιμώμενο=7,2Cb	

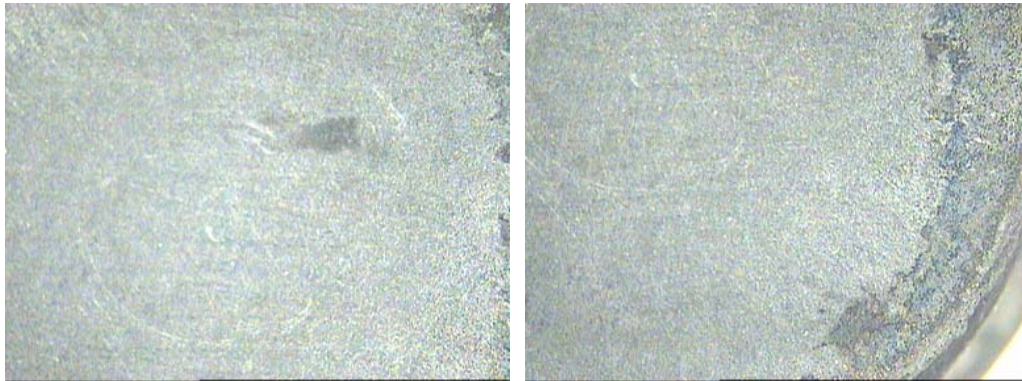
3^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



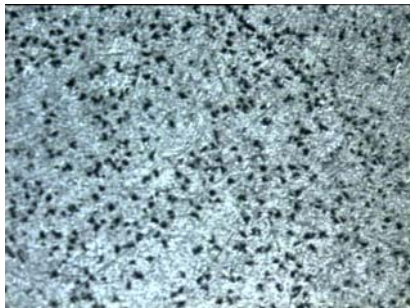
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.τ.} \cdot t_{\text{ολ}} = 7,2 \text{ Cb}$$

3ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 3^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



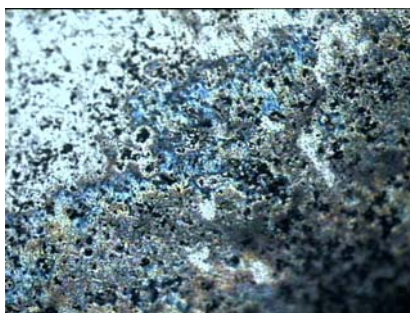
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 3^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100



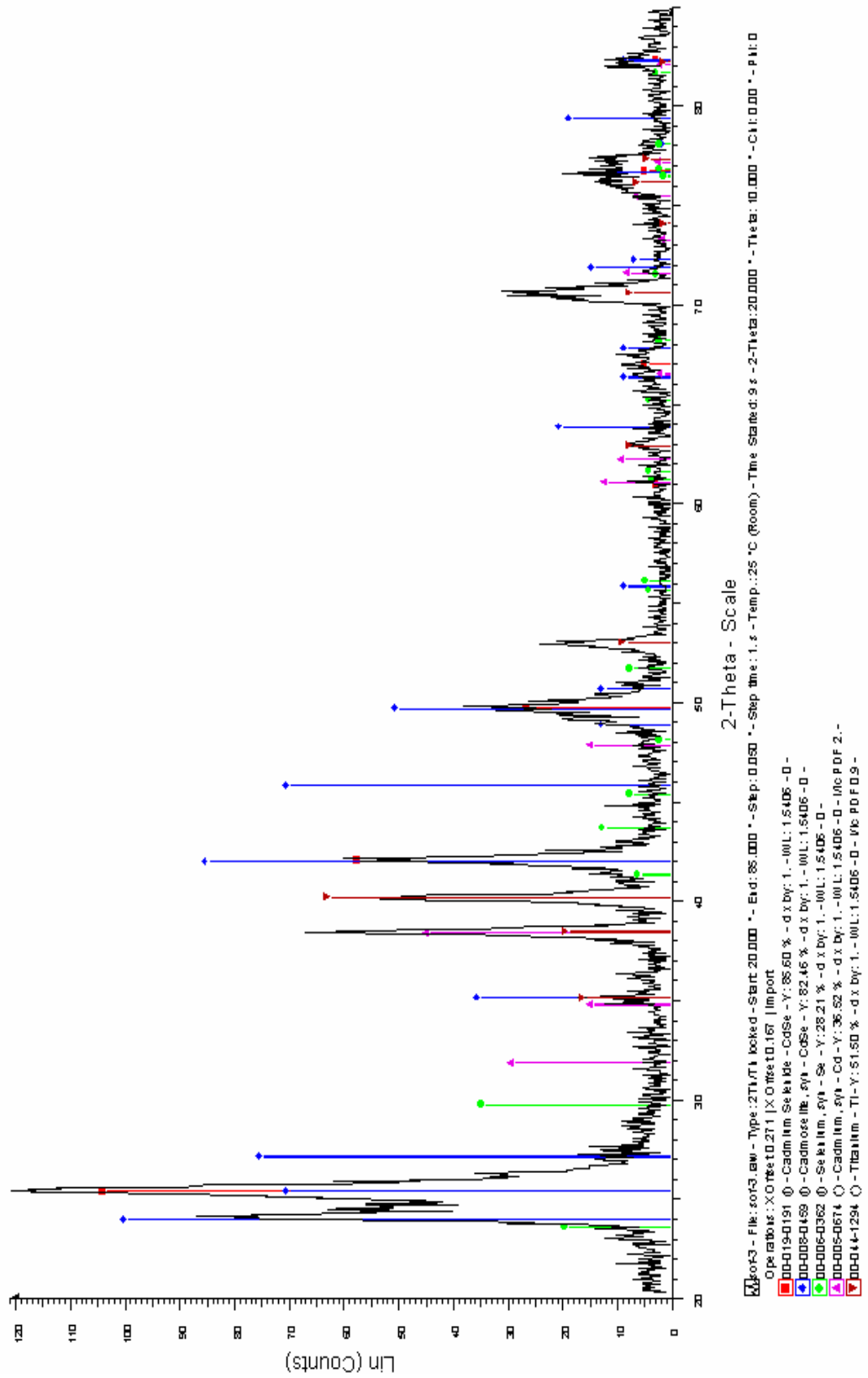
Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X500

3ο Δοκίμιο : Διάγραμμα XRD:

sof-3



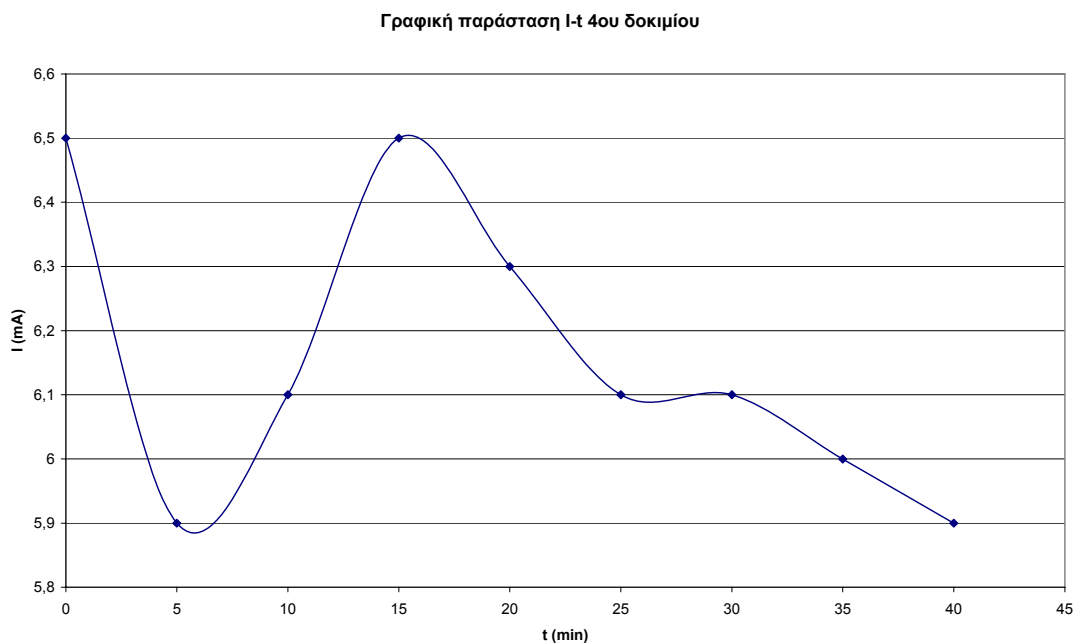
Σχήμα 6.2.1: Διάγραμμα XRD για το 3^ο δοκίμιο.

Οπτικά διαπιστώνεται ομοιόμορφο πολύ λεπτό στρώμα μικρών μαύρων κηλίδων και στα άκρα μικρές διαφοροποιήσεις με δύο μεγαλύτερες μαύρες κηλίδες. Το είδος των επικαθίσεων διαπιστώθηκε από την ανάλυση με τη μέθοδο XRD (Σχήμα 6.2.1). Η μεγαλύτερη κορυφή του διαγράμματος υπάρχει στις 25.5° και ανήκει στο σεληνιούχο κάδμιο (και στις δύο κρυσταλλώσεις) που παρουσιάζει και δύο μικρότερες στις 42° και 50° φανερώνοντας την έντονη παρουσία του στο απόθεμα. Υψηλή κορυφή εμφανίζει επίσης το κάδμιο στις 38.5°. Το τιτάνιο παρουσιάζει μια αξιόλογη κορυφή στις 40° ενώ οι κορυφές του σεληνίου είναι ελάχιστες.

4^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 1 : V~1volt T~85oC					
Δοκίμιο 4ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας,Νέο δίσκο					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	85	1,009	6,5		
5	86	1,012	5,9		
10	85	1,013	6,1		
15	85	1,018	6,5		
20	85	1,018	6,3		
25	85	1,013	6,1		
30	84	1,009	6,1		
35	85	1,004	6		
40	85	1,014	5,9		
			I _{μ.τ.} =6,16mA	Q _{εκτιμώμενο} =14,78Cb	

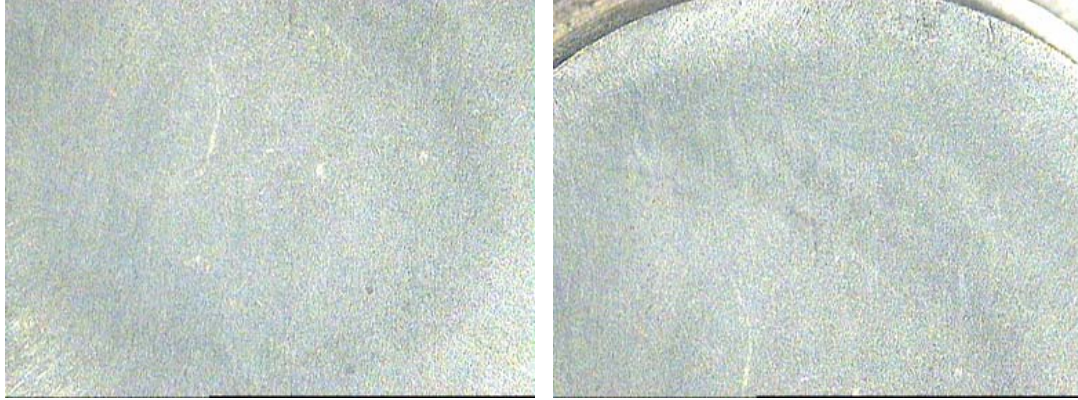
4^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.τ.} \cdot t_{\text{ολ}} = 14,78 \text{ Cb}$$

4ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 4^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 4^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X500

6.3 ΟΜΑΔΑ ΔΕΥΤΕΡΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 5-9)

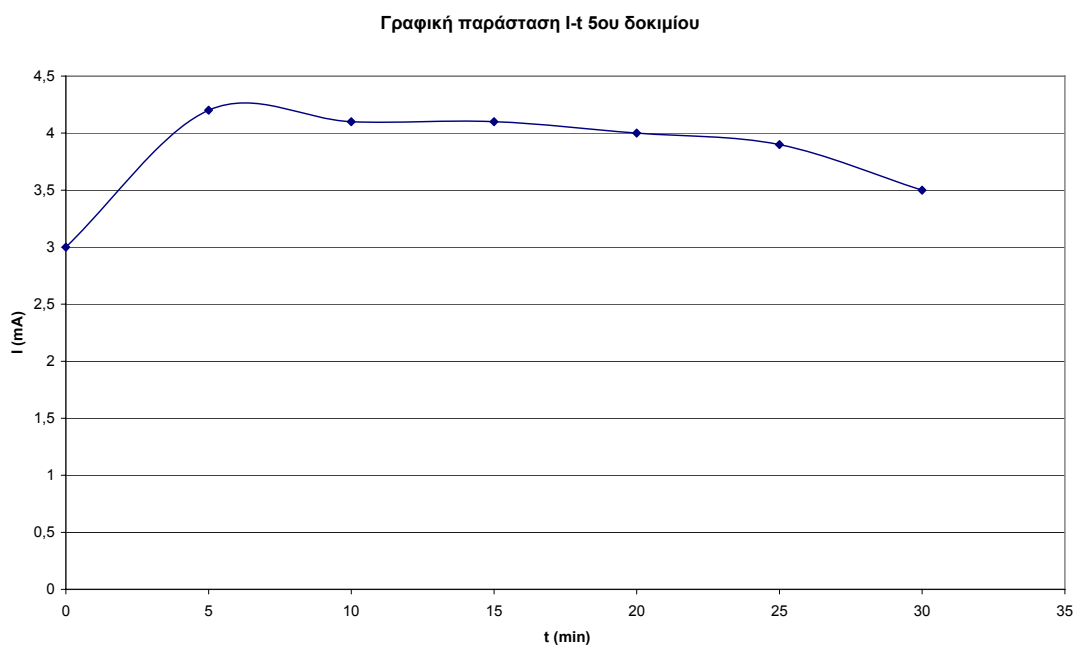
Στα δοκίμια της δεύτερης ομάδας εφαρμόστηκε συνεχές δυναμικό 1V με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου λόγω χαμηλής ευαισθησίας του πολυμέτρου. Η θερμοκρασία του λουτρού κατά τις μετρήσεις αυξανόταν σταδιακά από 65°C μέχρι 85°C περίπου όπου και διατηρήθηκε.

Στη συνέχεια παρατίθενται συγκεντρωτικά τα πειραματικά δεδομένα και οι παρατηρήσεις για κάθε δοκίμιο της ομάδας στους πίνακες που ακολουθούν, καθώς επίσης οι γραφικές παραστάσεις I-t (το εμβαδόν που περικλείεται ισούται με την μεταβολή του φορτίου Δq). Ακολουθούν οι φωτογραφίες των επιφανειών των δοκιμίων που λήφθηκαν από το στερεοσκόπιο και το οπτικό μικροσκόπιο.

5^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 2 : V~1volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 5ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας,Νέο δ/μα					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	1,023	3		
5	67	1,028	4,2		
10	69	1,028	4,1		
15	72	1,027	4,1		
20	75	1,028	4		
25	78	1,027	3,9		
30	81	1,028	3,5		
				Δεν γίνεται ηλεκτρική επαφή	
			I _{μ.τ.} =3,83mA	Q _{εκτιμώμενο} =6,89Cb	

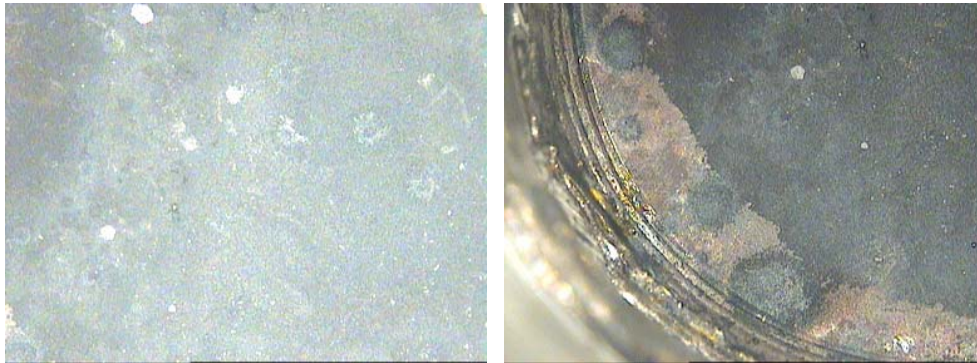
5^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



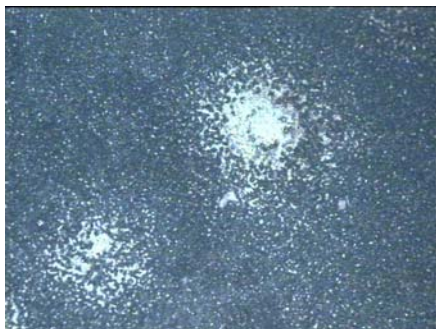
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.τ.} \cdot t_{\text{ολ}} = 6,89 \text{ Cb}$$

5ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 5^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



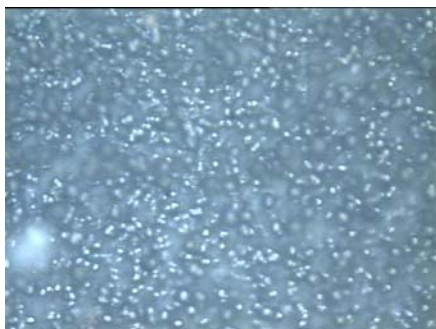
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 5^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100

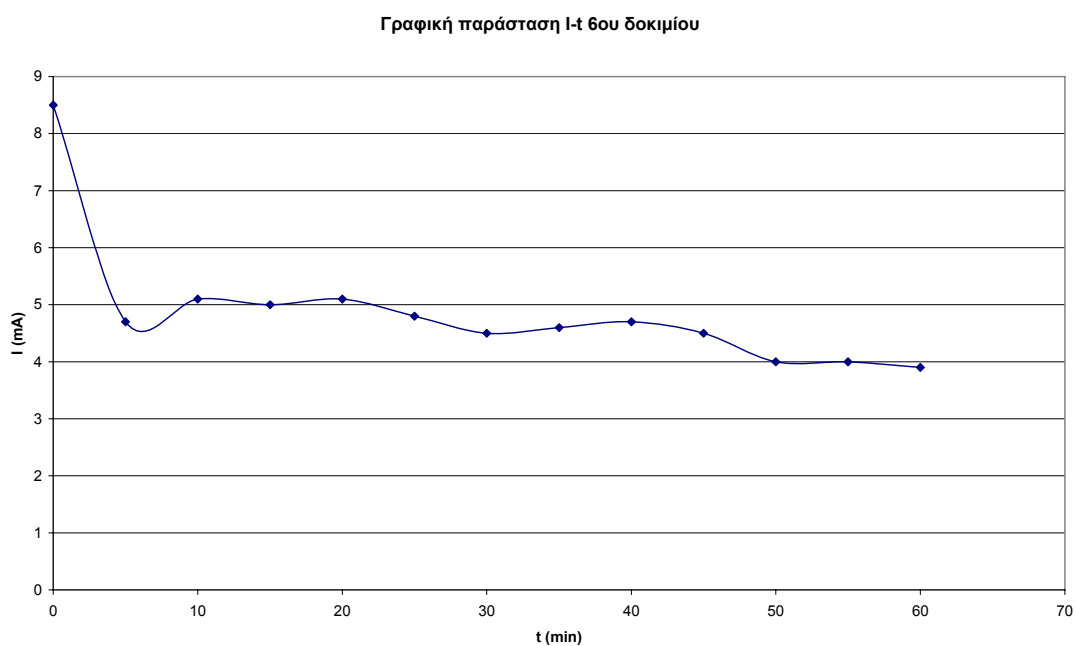


Μεγέθυνση X500

6^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 2 : V~1volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 6ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Διάρκεια 1h					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	1,092	8,5		
5	66	1,02	4,7		
10	68	1,021	5,1		
15	71	1,018	5		
20	74	1,023	5,1		
25	76	1,023	4,8		
30	78	1,023	4,5		
35	80	1,022	4,6		
40	83	1,022	4,7		
45	85	1,022	4,5		
50	85	1,021	4		
55	85	1,02	4		
60	85	1,021	3,9		
			μ.τ.=4,88mA	Qεκτιμώμενο=17,57Cb	

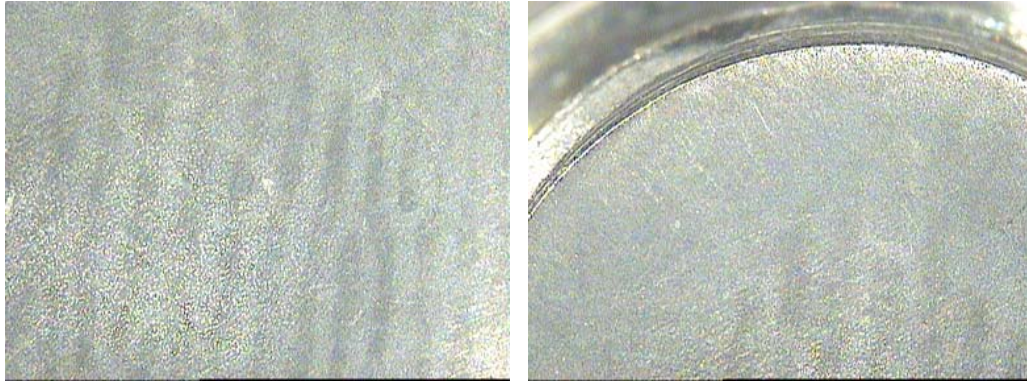
6^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



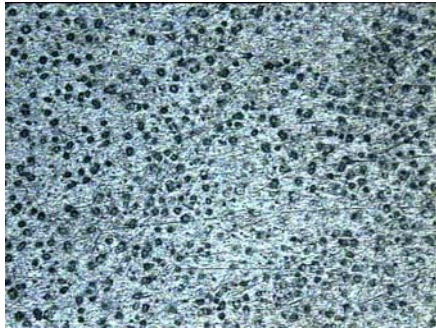
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu\tau} \cdot t_{\text{ολ}} = 17,57 \text{ Cb}$$

6ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

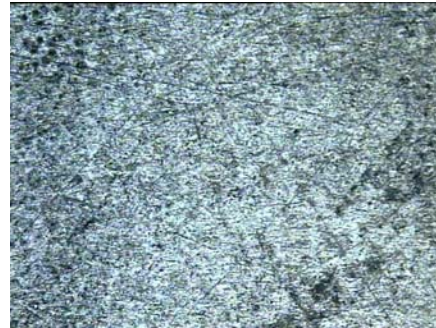
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 6^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



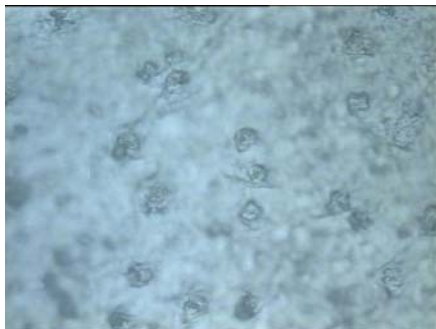
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 6^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100

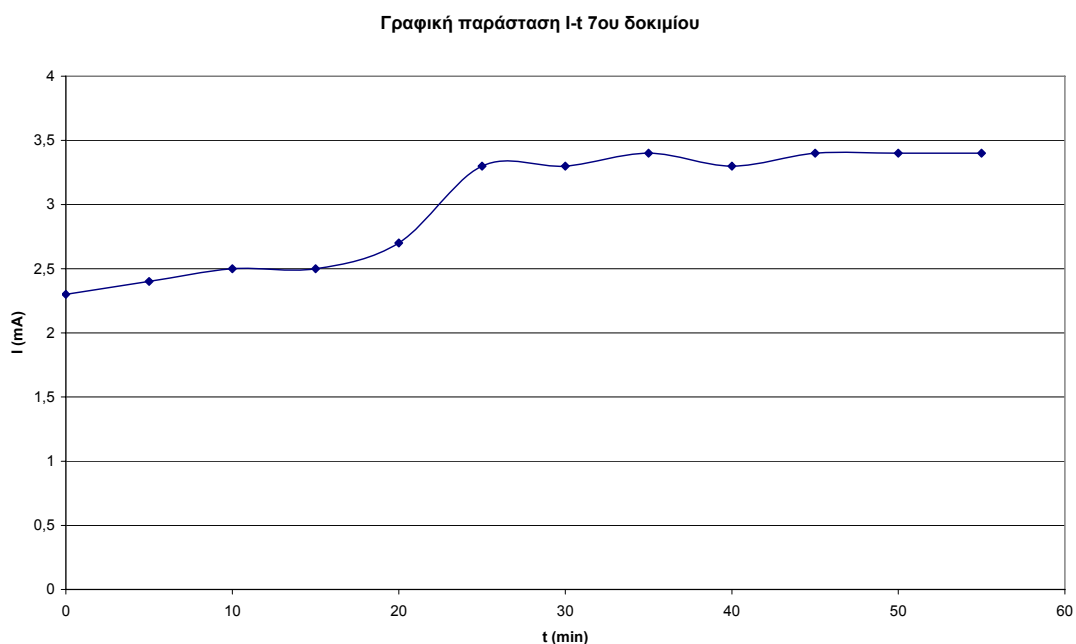


Μεγέθυνση X500

7^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 2 : V~1volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 7ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας					
Αλλαγή μεθόδου λείανσης(γυαλόχαρτο 600)					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	68	1,018	2,3		
5	70	1,019	2,4		
10	72	1,02	2,5		
15	75	1,017	2,5		
20	78	1,019	2,7		
25	80	1,019	3,3		
30	82	1,017	3,3		
35	83	1,012	3,4		
40	85	1,018	3,3		
45	85	1,018	3,4		
50	84	1,019	3,4		
55	84	1,018	3,4		
			Ιμ.τ.=2,99mA	Qεκτιμώμενο=10,76Cb	

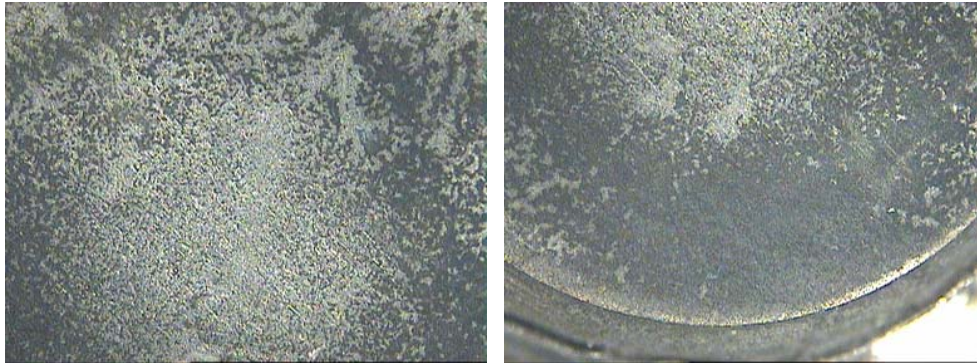
7^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



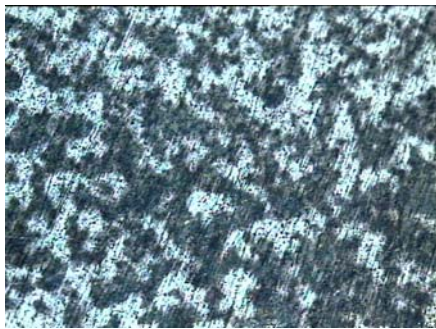
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.τ.} \cdot t_{\text{ολ}} = 10,76 \text{ Cb}$$

7ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 7^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



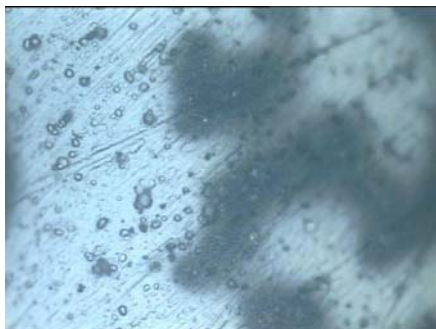
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 7^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100

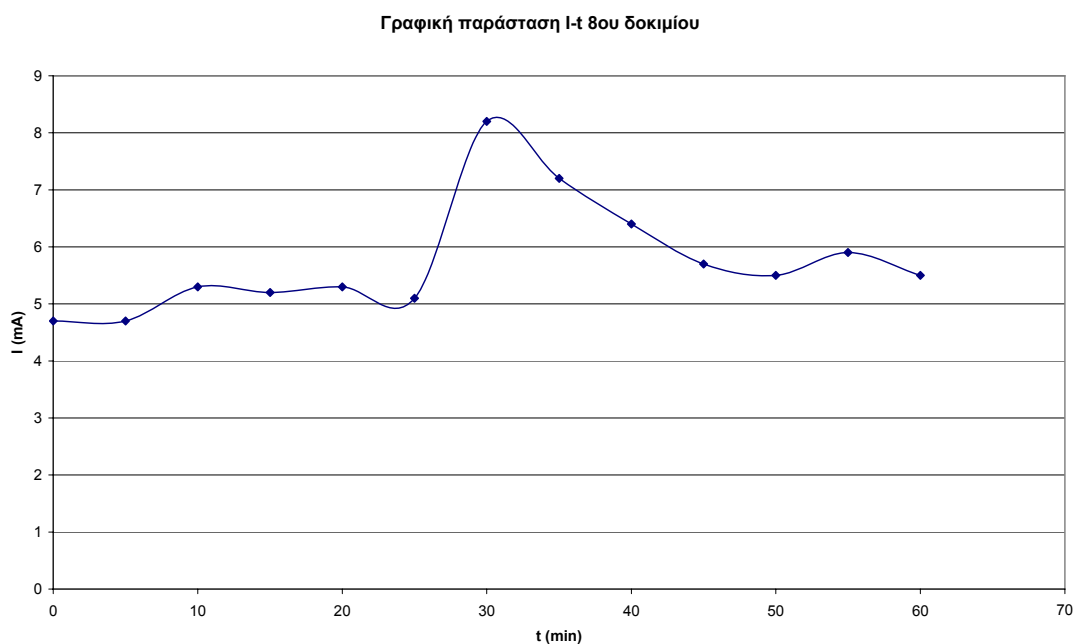


Μεγέθυνση X500

8^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 2 : V~1volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 8ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας,Νέο δ/μα					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	1,02	4,7		
5	68	1,016	4,7		
10	70	1,018	5,3		
15	71	1,021	5,2		
20	73	1,022	5,3		
25	76	1,017	5,1		
30	80	1,013	8,2		
35	82	1,022	7,2		
40	85	1,027	6,4		
45	85	1,019	5,7		
50	85	1,021	5,5		
55	85	1,02	5,9		
60	85	1,02	5,5		
			Ιμ.τ.=5,75mA	Qεκτιμώμενο=20,7Cb	

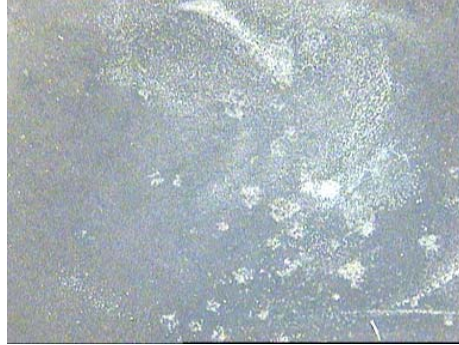
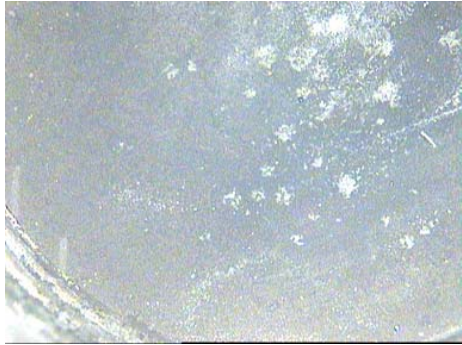
8^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



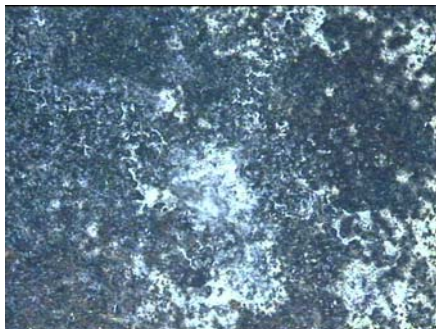
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.\tau.} \cdot t_{\text{ολ}} = 20,7 \text{ Cb}$$

8ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

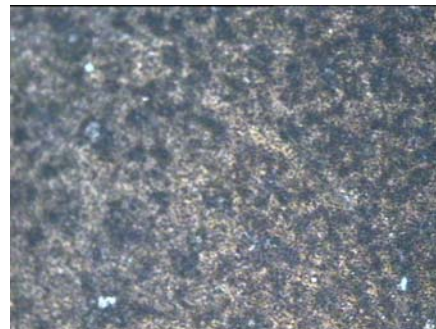
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 8^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



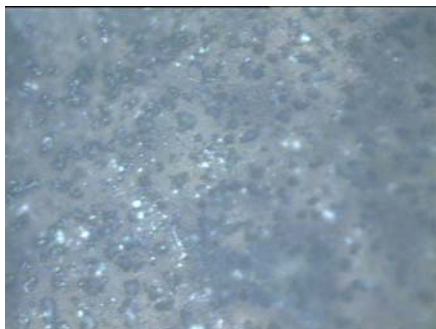
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 8^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100

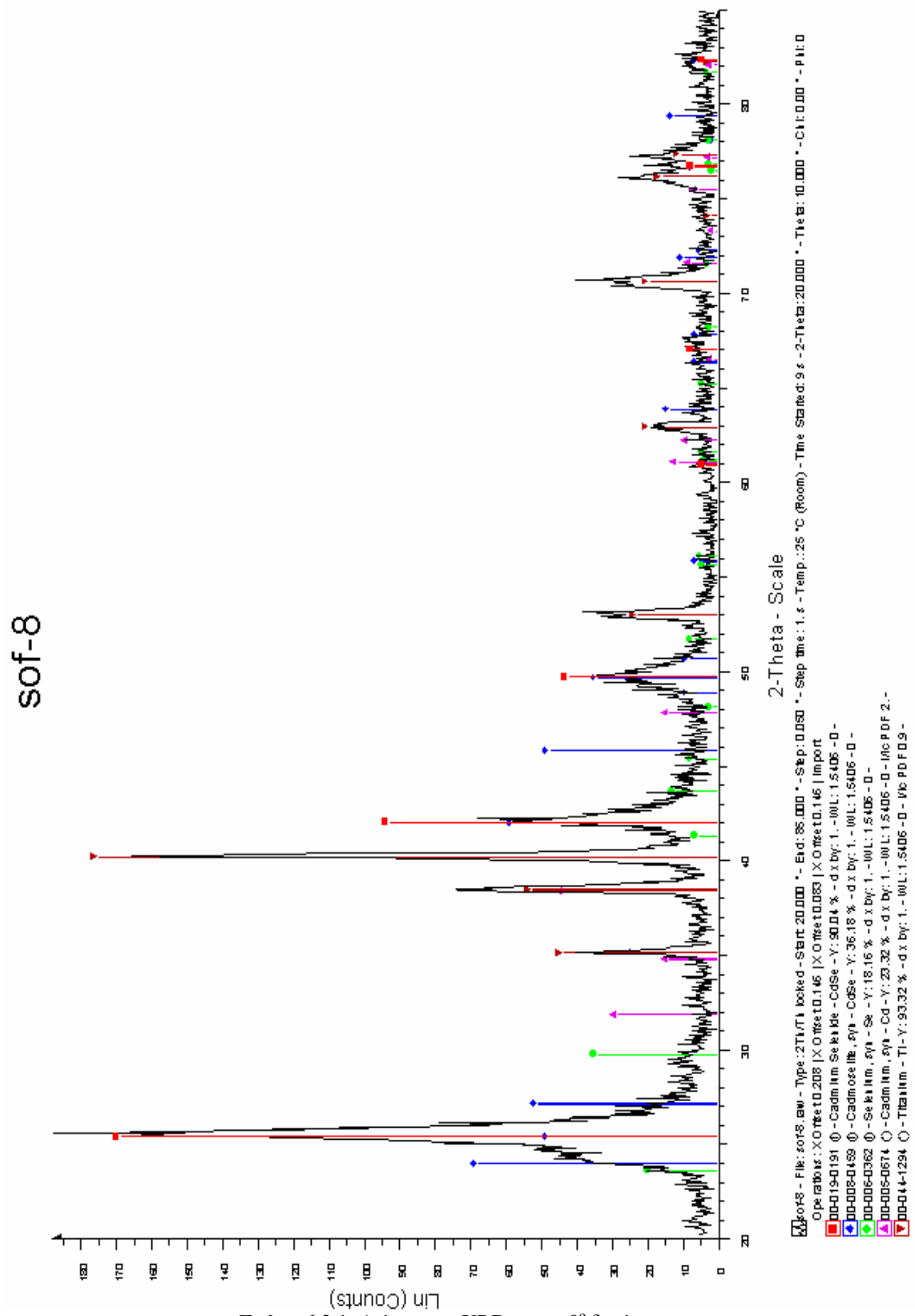


Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X500

8ο Δοκίμιο : Διάγραμμα XRD:



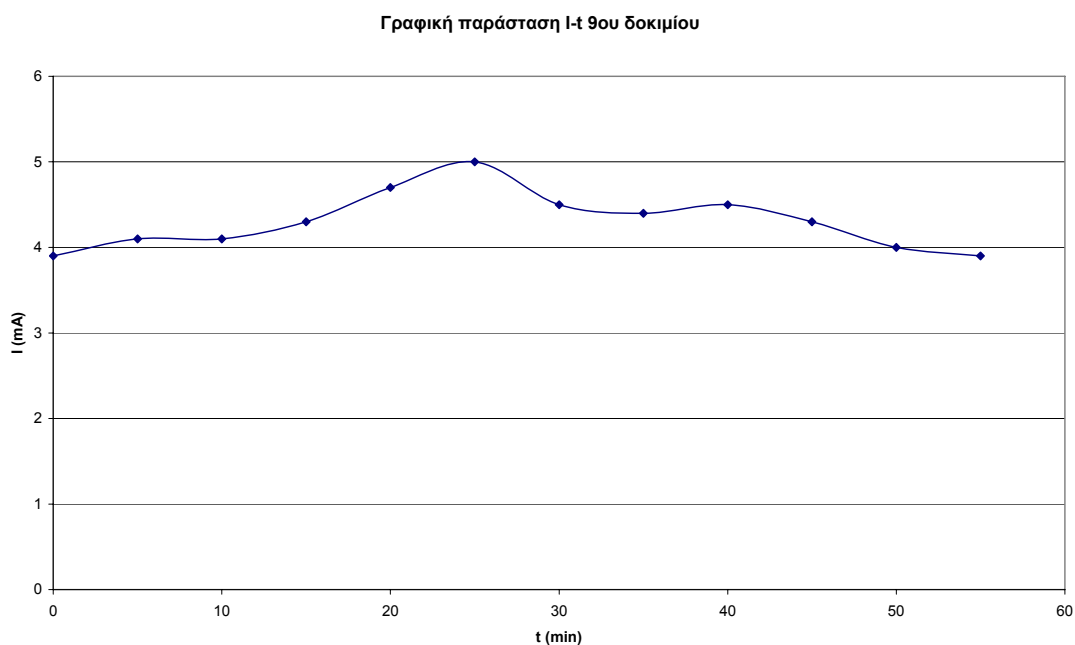
Σχήμα 6.3.1: Διάγραμμα XRD για το 8^ο δοκίμιο

Οπτικά η επιφάνεια του δοκιμίου χαρακτηρίζεται από άσπρες κηλίδες κατανεμημένες στο κέντρο και στα άκρα του δοκιμίου. Το είδος των επικαθίσεων διαπιστώθηκε από την ανάλυση με τη μέθοδο XRD (Σχήμα 6.3.1). Οι κορυφές του σεληνίου και του καδμίου είναι ανεπαίσθητες σε σύγκριση με τις άλλες πράγμα το οποίο σημαίνει την ουσιαστική απουσία τους στο επίστρωμα. Παρατηρείται ότι οι κορυφές του τιτανίου είναι αρκετά έντονες κυρίως στις 40° , γεγονός που καταδεικνύει ότι το πάχος του αποθέματος είναι σχετικά λεπτό και οι ακτίνες διακρίνουν το υπόστρωμα. Το σεληνιούχο κάδμιο εμφανίζει μια πολύ έντονη κορυφή στις 25.5° και μια σχετικά υψηλή κορυφή στις 42° σε κυβική κρυστάλλωση.

9^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 2 : V~1volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 9ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	1,021	3,9		
5	70	1,019	4,1		
10	72	1,017	4,1		
15	74	1,019	4,3		
20	75	1,021	4,7		
25	78	1,022	5		
30	82	1,018	4,5	Κιτρίνισμα πλατίνας	
35	85	1,019	4,4		
40	85	1,023	4,5		
45	85	1,02	4,3		
50	85	1,025	4		
55	85	1,017	3,9		
			Ι _{μ.τ.} =4,31mA	Q _{εκτιμώμενο} =15,52Cb	

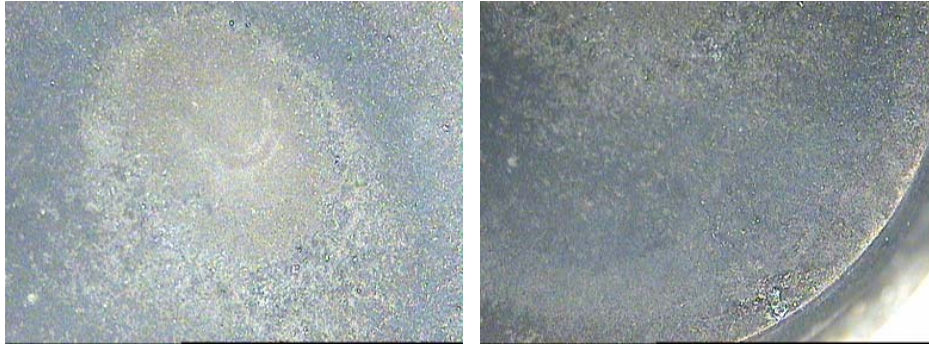
9^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



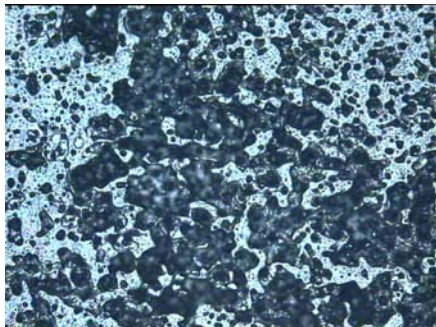
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.τ.} \cdot t_{\text{ολ}} = 15,52 \text{ Cb}$$

9ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

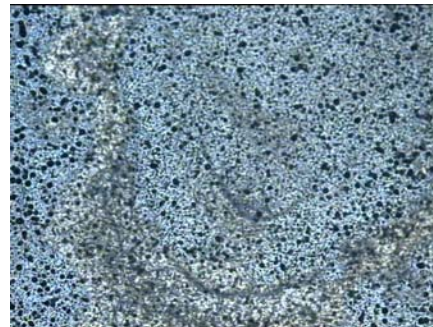
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 9^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



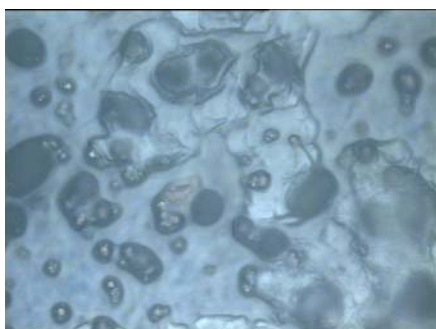
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 9^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100

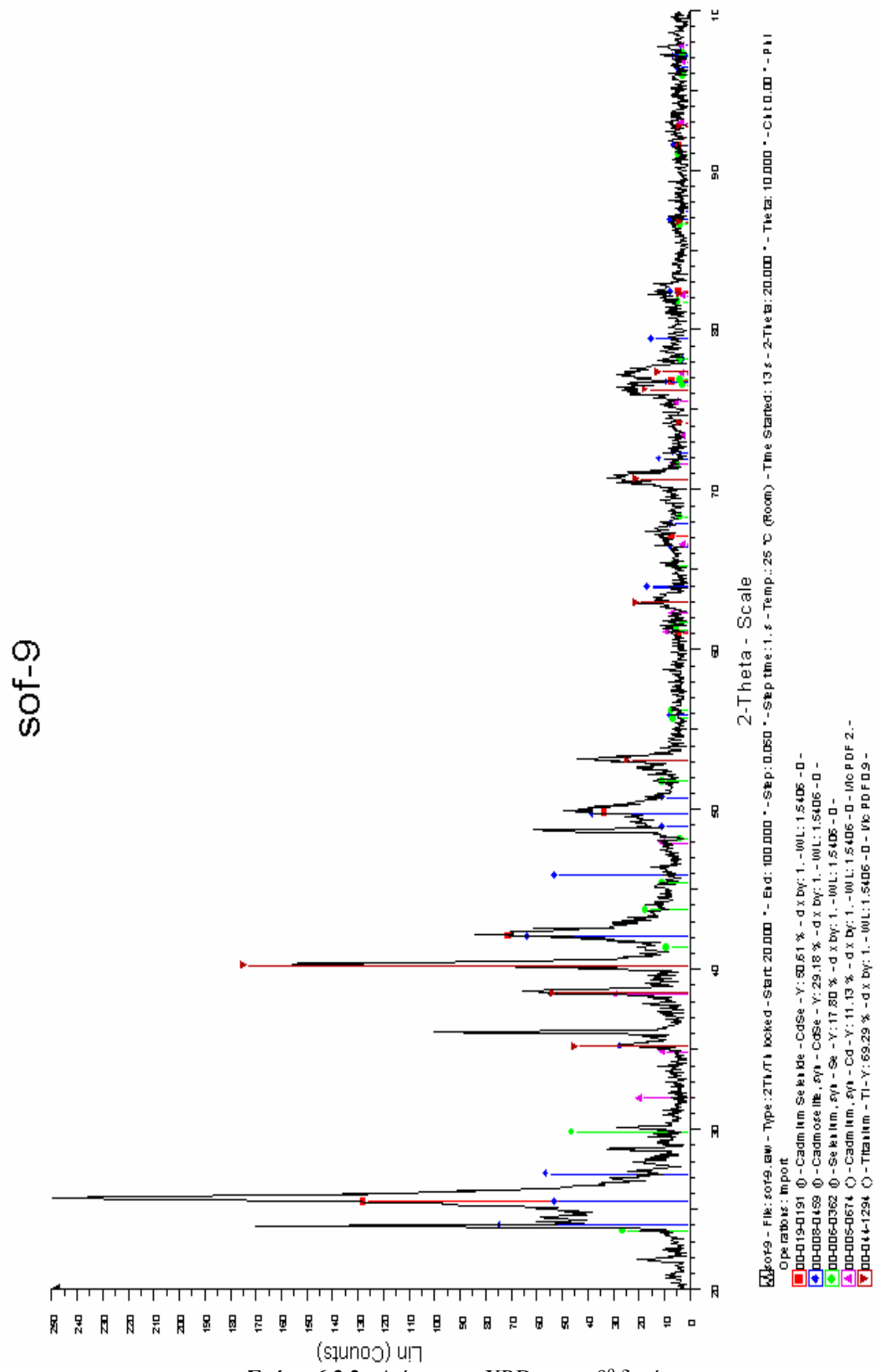


Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X500

9ο Δοκίμιο : Διάγραμμα XRD:



Σχήμα 6.3.2.: Διάγραμμα XRD για το 9^ο δοκίμιο

Οπτικά στην επιφάνεια του δοκιμίου διακρίνεται σύσσωμα μαύρων κηλίδων κοντά στο κέντρο και στη γύρω περιοχή αραιές μαύρες κηλίδες. Το είδος των επικαθίσεων διαπιστώθηκε από την ανάλυση με τη μέθοδο XRD (Σχήμα 6.3.2). Η μεγαλύτερη κορυφή του διαγράμματος υπάρχει στις 25.5° (σε κυβική κρυστάλλωση κυρίως) και ανήκει στο σεληνιούχο κάδμιο που παρουσιάζει και δύο μικρότερες στις 42° και 50° (και στις δύο κρυσταλλώσεις) φανερώνοντας την έντονη παρουσία του στο απόθεμα. Υψηλή κορυφή εμφανίζει επίσης το τιτάνιο στις 40° . Το σελήνιο έχει πολύ μικρές κορυφές και το κάδμιο σχεδόν ανύπαρκτες.

6.4 ΟΜΑΔΑ ΤΡΙΤΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 10-12)

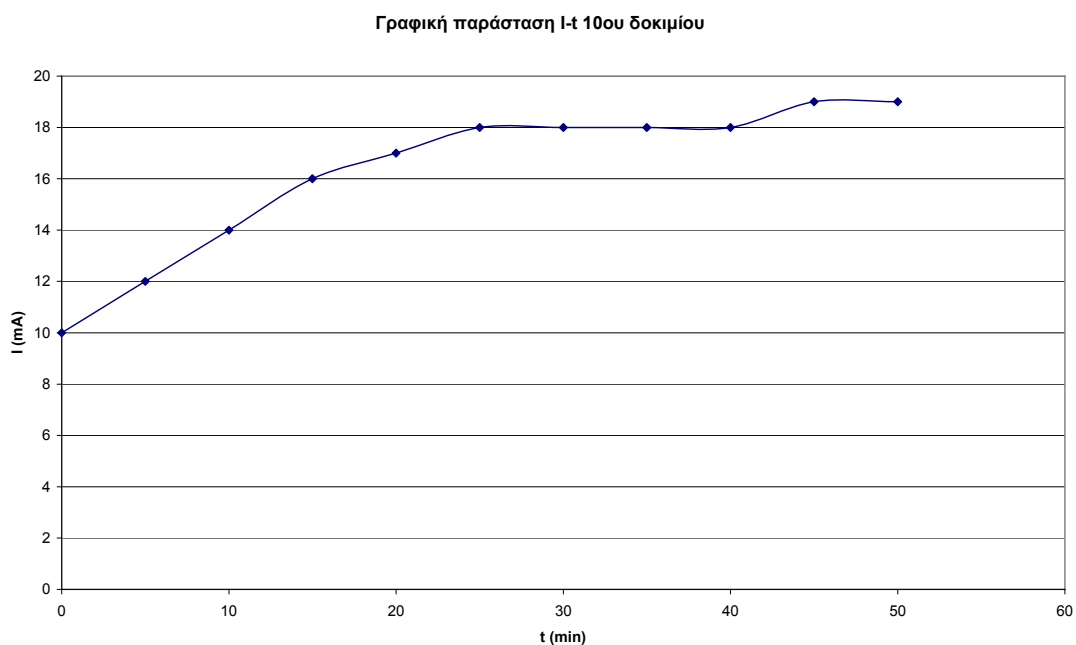
Στα δοκίμια της τρίτης ομάδας εφαρμόστηκε συνεχές δυναμικό 1,1V με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων λόγω χαμηλής ευαισθησίας του πολυμέτρου. Η θερμοκρασία του λουτρού κατά τις μετρήσεις αυξανόταν σταδιακά από 65°C μέχρι 85°C περίπου όπου και διατηρήθηκε.

Στη συνέχεια παρατίθενται συγκεντρωτικά τα πειραματικά δεδομένα και οι παρατηρήσεις για κάθε δοκίμιο της ομάδας στους πίνακες που ακολουθούν, καθώς επίσης οι γραφικές παραστάσεις I-t (το εμβαδόν που περικλείεται ισούται με την μεταβολή του φορτίου Δq). Ακολουθούν οι φωτογραφίες των επιφανειών των δοκιμίων που λήφθηκαν από το στερεοσκόπιο και το οπτικό μικροσκόπιο.

1^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 3 : V~1,1volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 10ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	1,103	10		
5	67	1,103	12		
10	70	1,103	14		
15	72	1,104	16		
20	74	1,104	17		
25	77	1,104	18		
30	79	1,104	18		
35	80	1,104	18		
40	81	1,105	18		
45	84	1,105	19	Αρχίζουν να αιωρούνται μαύρα σωματίδια	
50	85	1,105	19		
			I _{μ.τ.} =16,27mA	Q _{εκτιμώμενο} =48,81Cb	

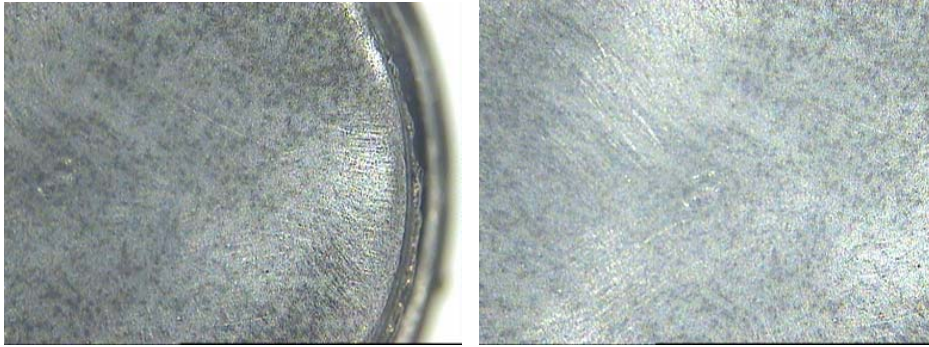
1^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



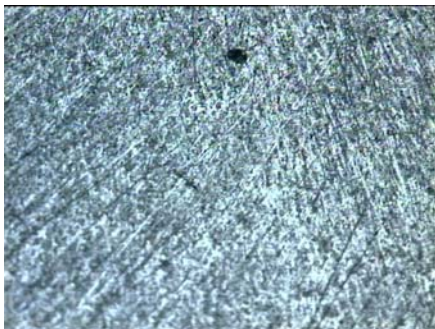
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.τ.} \cdot t_{\text{ολ}} = 48,81 \text{ Cb}$$

10ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

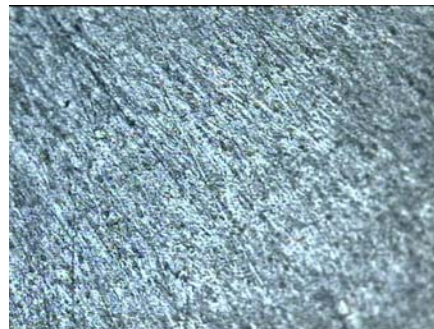
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 10^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 10^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100

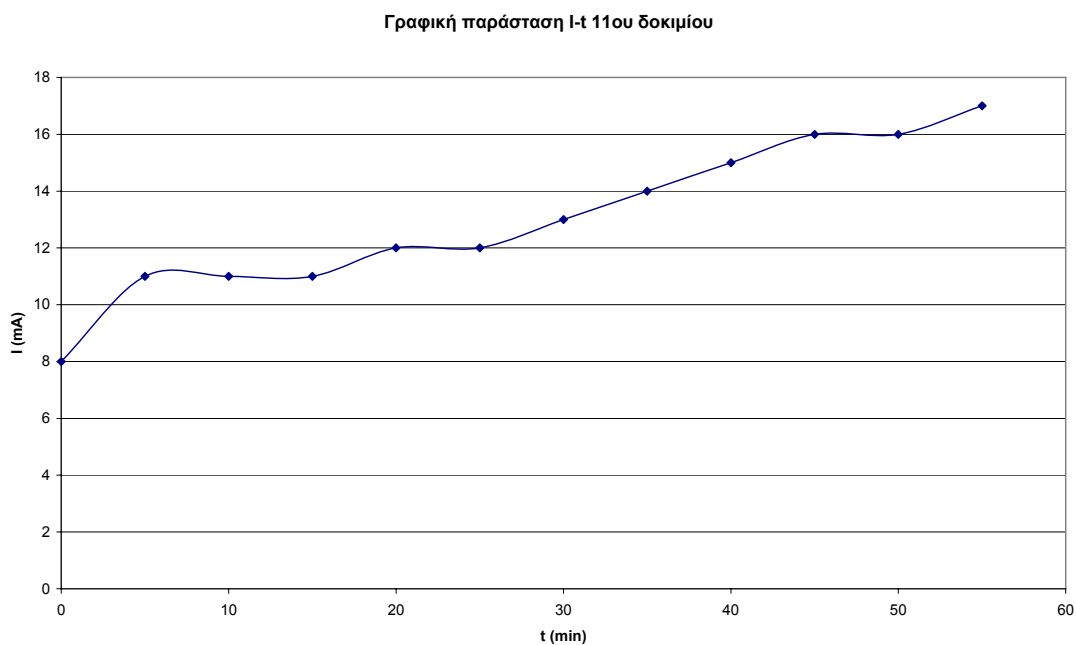


Μεγέθυνση X500

11^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 3 : V~1,1volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 11ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας,Νέο δ/μα					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	1,1	8		
5	68	1,1	11		
10	71	1,1	11		
15	74	1,101	11		
20	76	1,102	12		
25	78	1,102	12	Αρχίζουν να αιωρούνται μαύρα σωματίδια	
30	81	1,102	13		
35	83	1,102	14		
40	85	1,102	15		
45	85	1,102	16		
50	85	1,102	16		
55	85	1,102	17	Κιτρινισμός πλατίνας	
			I _{μ.τ.} =13mA	Q _{εκτιμώμενο} =46,8Cb	

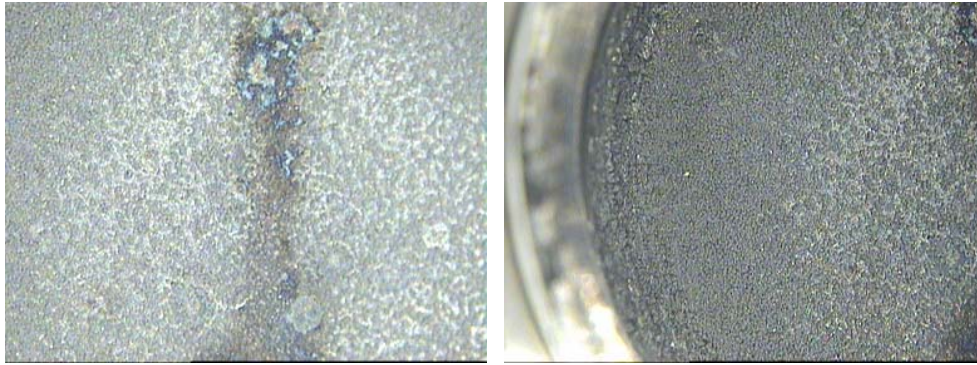
11^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



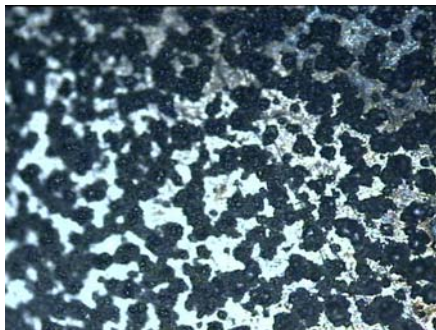
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.τ.} \cdot t_{\text{ολ}} = 46,8 \text{ Cb}$$

11ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

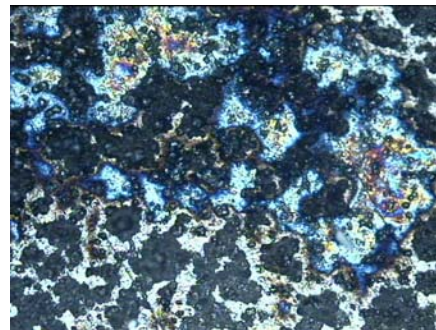
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 11^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



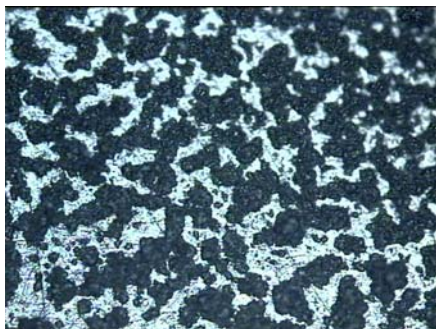
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 11^{ου} δοκιμίου :



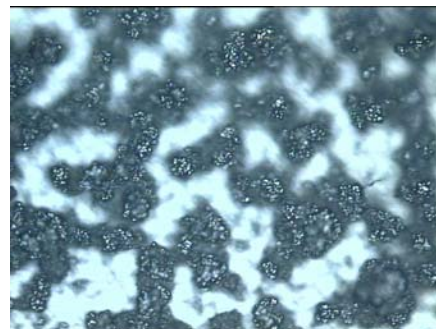
Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100



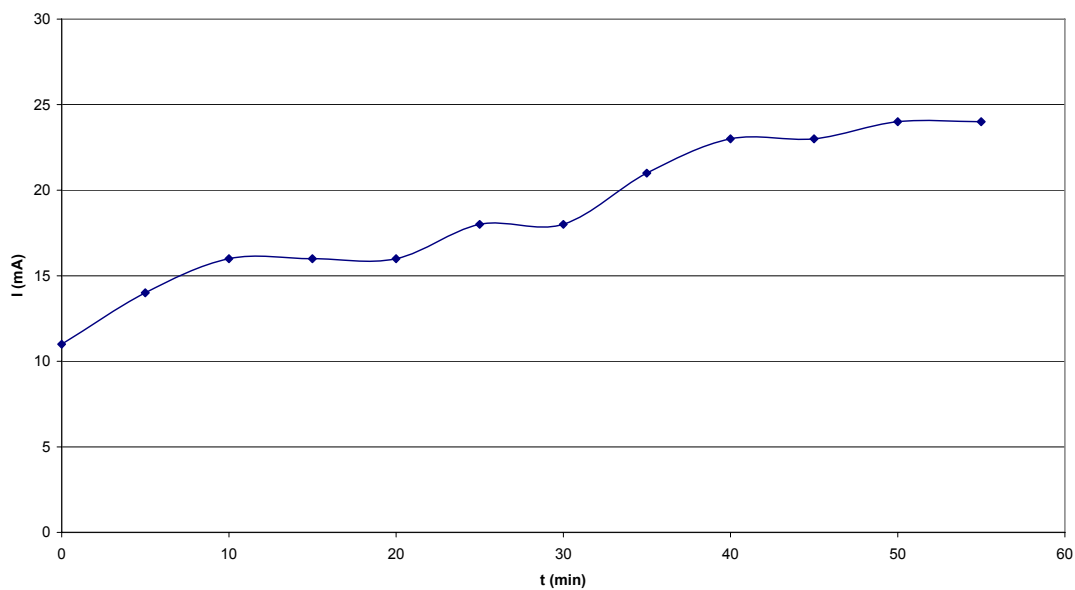
Μεγέθυνση X200

12^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 3 : V~1,1volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 12ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας,Νέο δ/μα					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	1,102	11		
5	68	1,103	14		
10	71	1,105	16	Αρχίζουν να αιωρούνται μαύρα σωματίδια	
15	73	1,104	16		
20	75	1,103	16		
25	78	1,101	18		
30	82	1,102	18		
35	84	1,104	21		
40	85	1,103	23		
45	85	1,102	23		
50	85	1,102	24		
55	85	1,104	24	Κίτρινισμός πλατίνας	
			Ιμ.τ.=18,67mA	Qεκτιμώμενο=67,21Cb	

12^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:

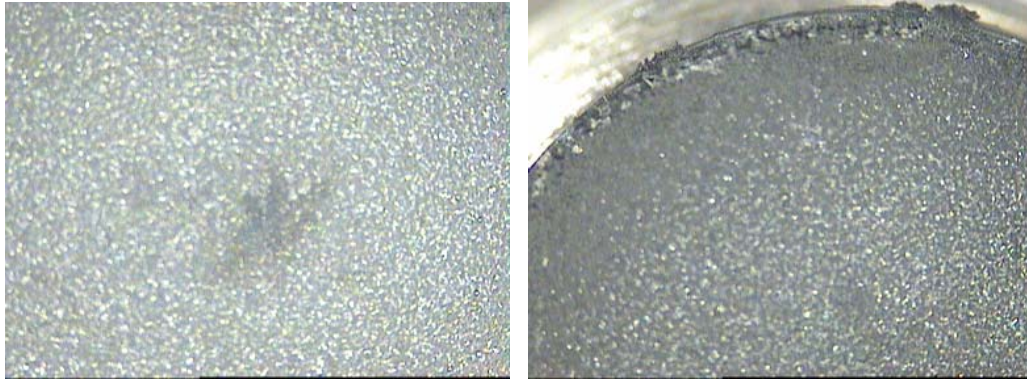
Γραφική παράσταση I-t 12ου δοκιμίου



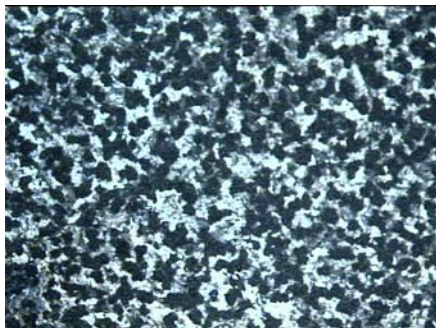
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu\tau} \cdot t_{\text{ολ}} = 67,21 \text{ Cb}$$

12ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

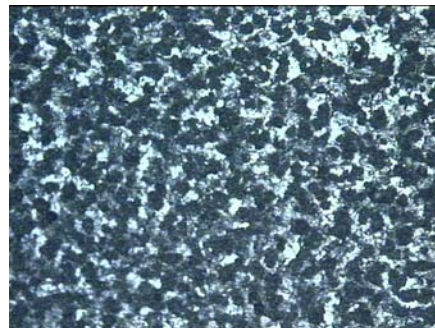
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 12^{ου} δοκίμιου (μεγέθυνση X25):



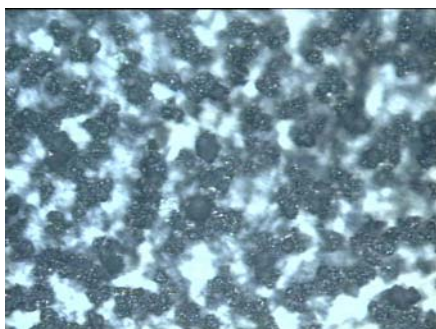
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 12^{ου} δοκίμιου :



Μεγέθυνση X100

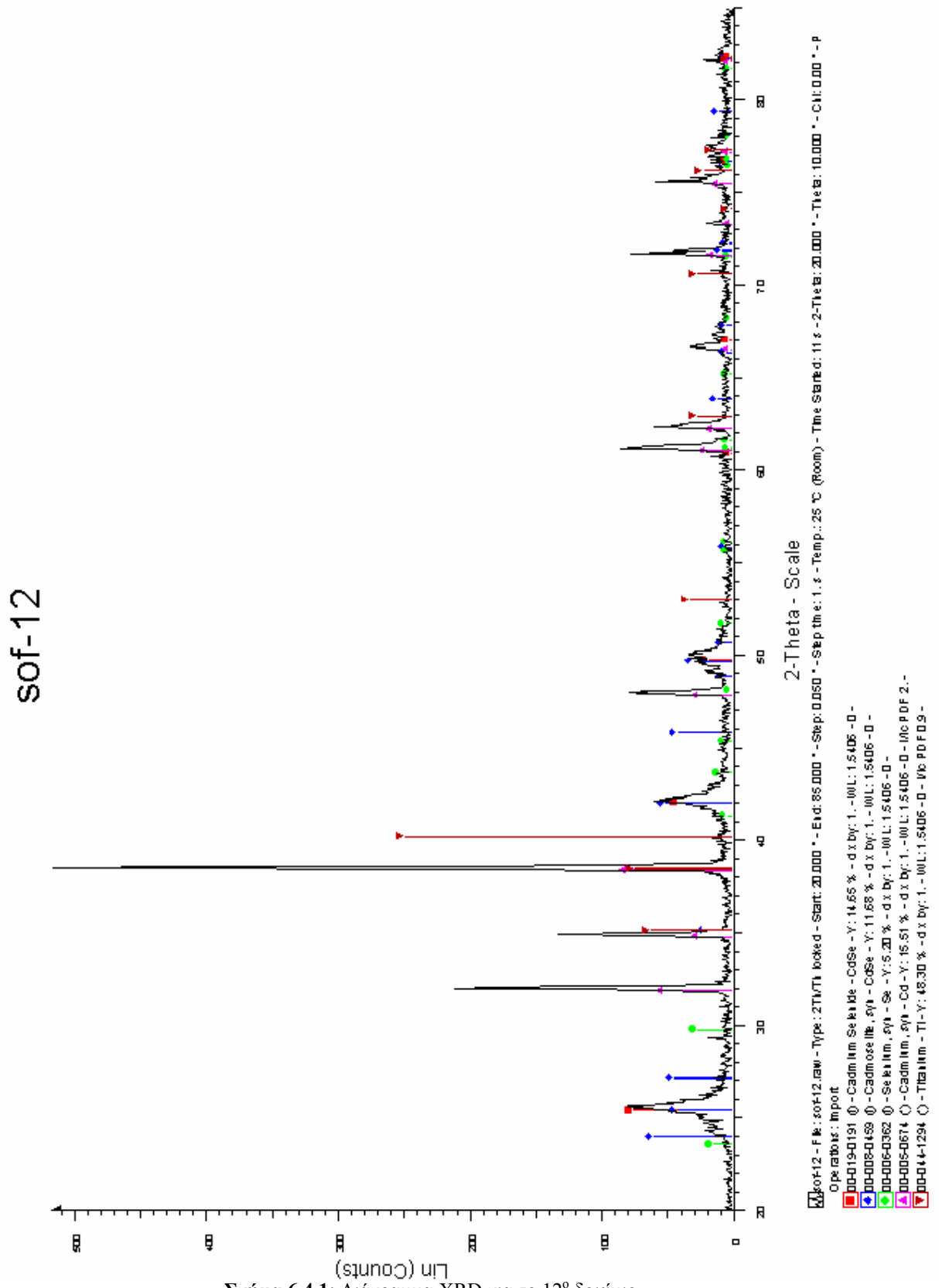


Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X200

12ο Δοκίμιο : Διάγραμμα XRD:



Σχήμα 6.4.1: Διάγραμμα XRD για το 12ο δοκίμιο

Οπτικά η επιφάνεια του δοκιμίου χαρακτηρίζεται από έντονες μαύρες κηλίδες ομοιόμορφα κατανομημένες. Το είδος των επικαθίσεων διαπιστώθηκε από την ανάλυση με τη μέθοδο XRD (Σχήμα 6.4.1). Παρατηρείται μία πολύ έντονη κορυφή καδμίου στις $38,5^\circ$ περίπου και μία στις 32° οι οποίες είναι οι υψηλότερες του διαγράμματος γεγονός που φανερώνει έντονη παρουσία καδμίου στο απόθεμα. Το σεληνιούχο κάδμιο εμφανίζεται με χαμηλές φαρδιές κορυφές στις $25,5^\circ$, 42° , 50° τόσο σε εξαγωνική όσο και σε κυβική κρυστάλλωση άρα η ποσότητά του στο απόθεμα είναι λιγοστή. Οι κορυφές του σεληνίου και του τιτανίου είναι ανεπαίσθητες σε σύγκριση με τις άλλες πράγμα το οποίο σημαίνει την ουσιαστική ανυπαρξία τους στο επίστρωμα.

6.5 ΟΜΑΔΑ ΤΕΤΑΡΤΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 13-14)

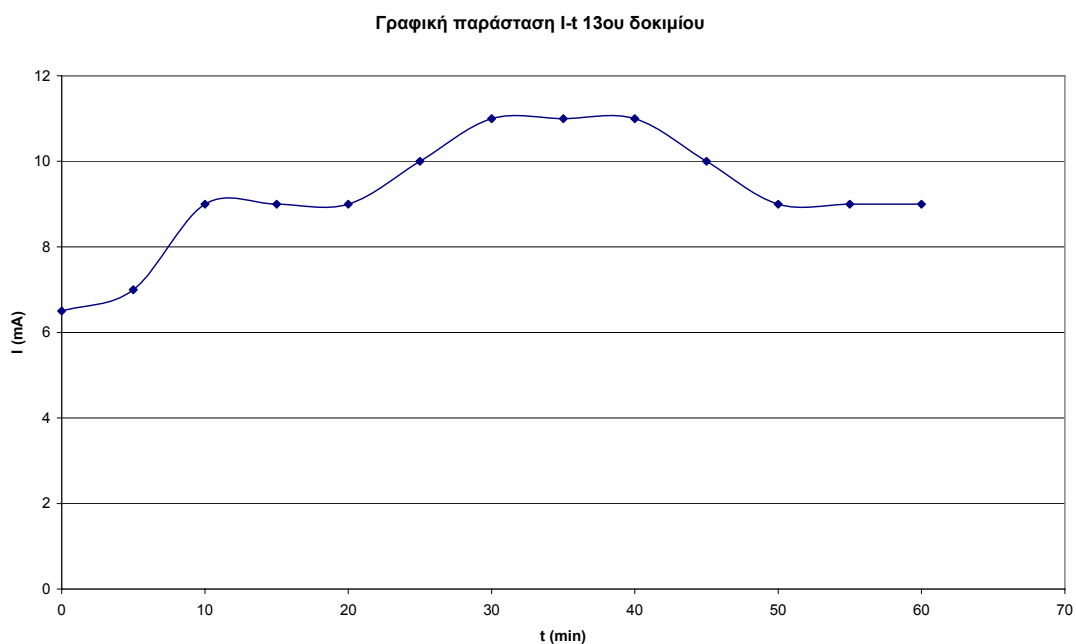
Στα δοκίμια της τέταρτης ομάδας εφαρμόστηκε συνεχές δυναμικό 1,05V με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων λόγω χαμηλής ευαισθησίας του πολυμέτρου. Η θερμοκρασία του λουτρού κατά τις μετρήσεις αυξανόταν σταδιακά από 65°C μέχρι 85°C περίπου όπου και διατηρήθηκε.

Στη συνέχεια παρατίθενται συγκεντρωτικά τα πειραματικά δεδομένα και οι παρατηρήσεις για κάθε δοκίμιο της ομάδας στους πίνακες που ακολουθούν, καθώς επίσης οι γραφικές παραστάσεις I-t (το εμβαδόν που περικλείεται ισούται με την μεταβολή του φορτίου Δq). Ακολουθούν οι φωτογραφίες των επιφανειών των δοκιμίων που λήφθηκαν από το στερεοσκόπιο και το οπτικό μικροσκόπιο.

13^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 4 : V~1,05volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 13ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας,Νέο δ/μα					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	1,052	6,5		
5	68	1,054	7		
10	70	1,052	9		
15	72	1,053	9		
20	74	1,05	9	Αρχίζουν να αιωρούνται μαύρα σωματίδια	
25	76	1,052	10		
30	78	1,054	11		
35	80	1,052	11		
40	82	1,054	11		
45	84	1,055	10		
50	85	1,052	9		
55	85	1,051	9		
60	85	1,053	9		
			Iμ.τ.=9,27mA	Qεκτιμώμενο=33,37Cb	

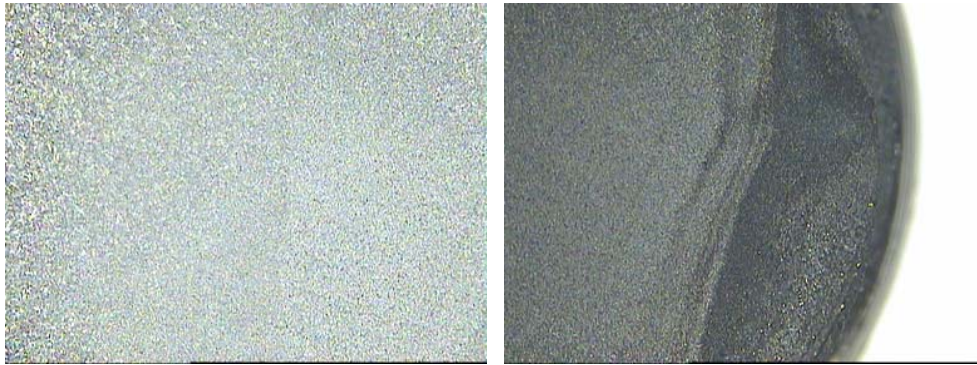
13^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



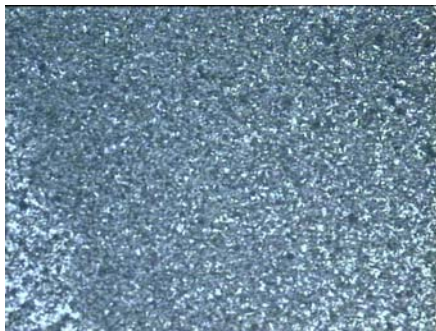
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu\tau} \cdot t_{\text{ολ}} = 33,37 \text{ Cb}$$

13ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 13^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



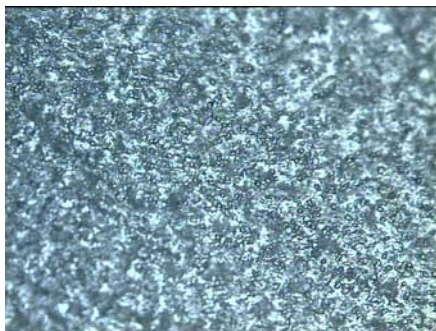
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 13^{ου} δοκιμίου :



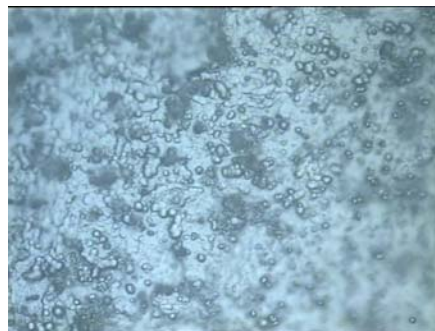
Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X200

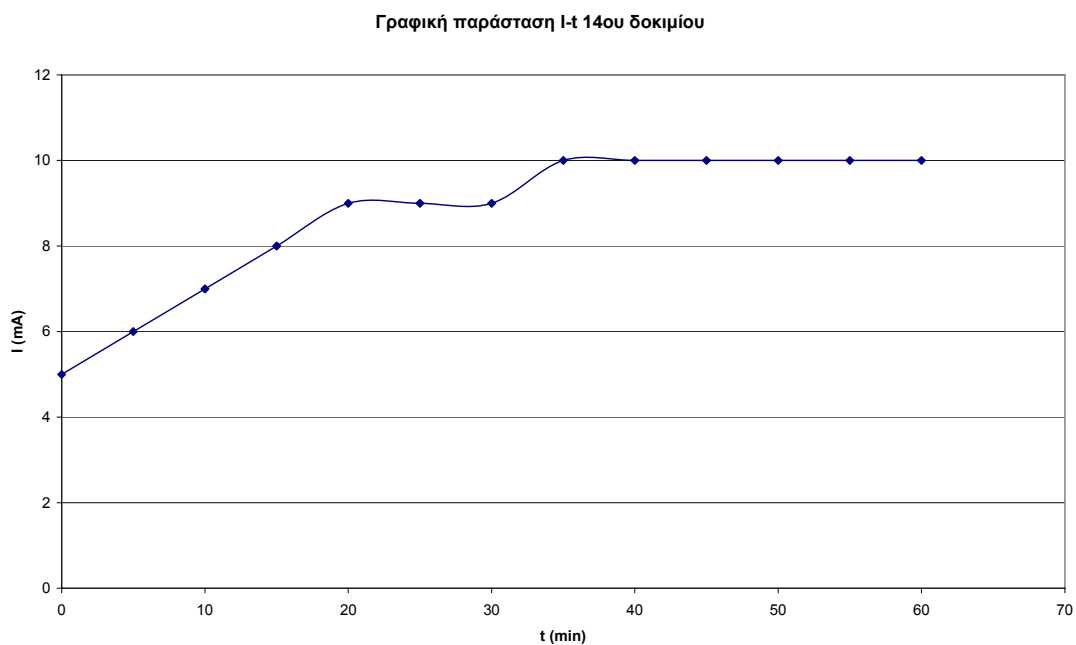


Μεγέθυνση X500

14^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 4 : V~1,05volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 14ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	1,05		5	
5	68	1,049		6	
10	70	1,051		7	
15	71	1,053		8	
20	73	1,05		9	
25	75	1,051		9	
30	78	1,053		9	
35	80	1,05		10	
40	83	1,051		10	
45	85	1,049		10	
50	85	1,05		10	
55	85	1,053		10	
60	85	1,053		10	
			Ιμ.τ.=8,69mA	Qεκτιμώμενο=31,28Cb	

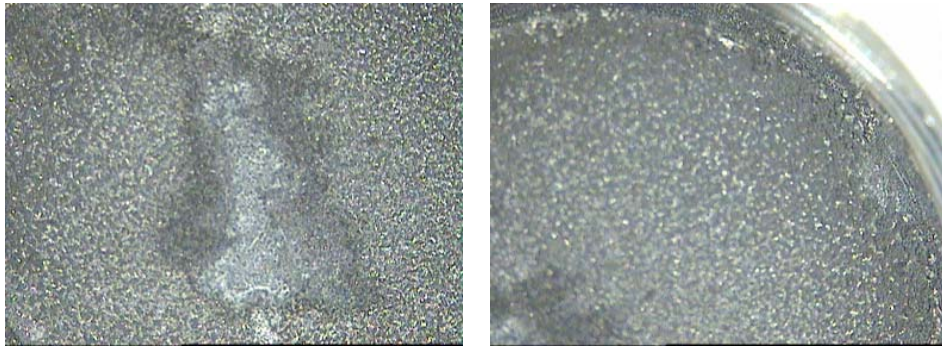
14^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



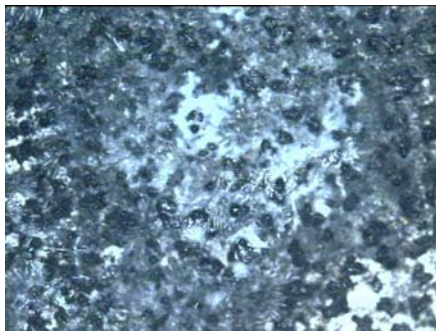
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu\tau} \cdot t_{\text{ολ}} = 31,28 \text{ Cb}$$

14ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

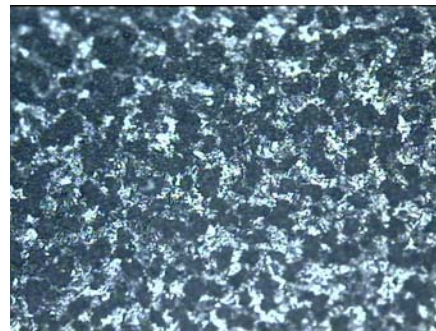
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 14^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



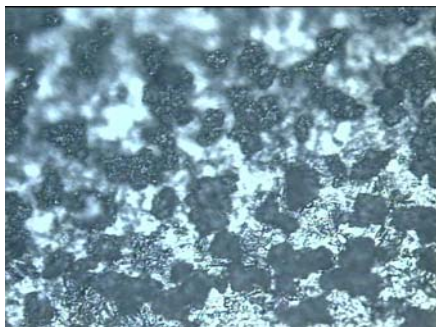
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 14^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100

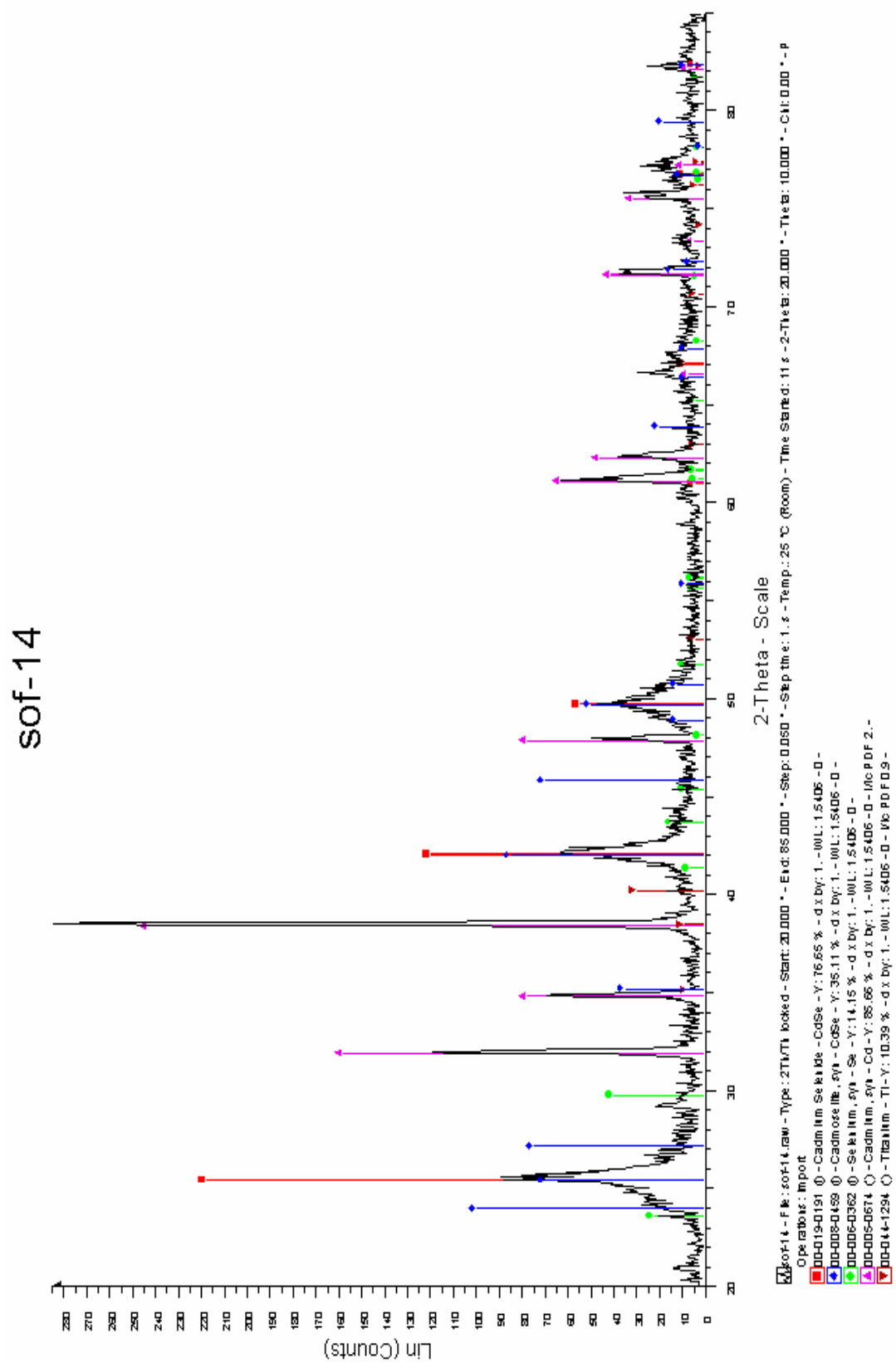


Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X200

14ο Δοκίμιο : Διάγραμμα XRD:



Σχήμα 6.5.1: Διάγραμμα XRD για το 14^ο δοκίμιο

Οπτικά η επιφάνεια του δοκιμίου χαρακτηρίζεται από πολύ μαύρες κηλίδες (σχετικά μικρές) ομοιόμορφα κατανεμημένες. Το είδος των επικαθίσεων διαπιστώθηκε από την ανάλυση με τη μέθοδο XRD (Σχήμα 6.5.1.). Παρατηρείται μία έντονη κορυφή καδμίου στις $38,5^\circ$ περίπου και μία στις 32° οι οποίες είναι οι υψηλότερες του διαγράμματος φανερώνοντας μεγάλη παρουσία καδμίου στο απόθεμα. Το σεληνιούχο κάδμιο εμφανίζεται με άτονες φαρδιές κορυφές στις $25,5^\circ$ (κυβική κρυστάλλωση) και στις 42° , 50° τόσο σε εξαγωνική όσο και σε κυβική κρυστάλλωση άρα η ποσότητά του στο απόθεμα είναι μικρή. Οι κορυφές του σεληνίου και του τιτανίου είναι ελάχιστες σε σύγκριση με τις άλλες πράγμα το οποίο σημαίνει την απουσία τους από το επίστρωμα.

6.6 ΟΜΑΔΑ ΠΕΜΠΤΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 15-16)

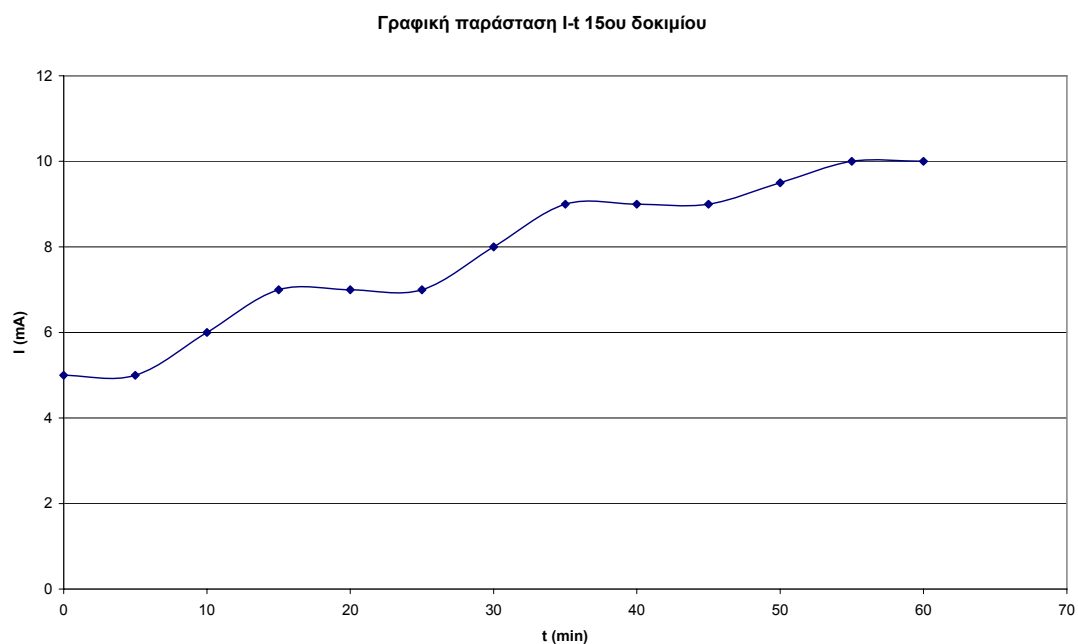
Στα δοκίμια της πέμπτης ομάδας εφαρμόστηκε συνεχές δυναμικό 1,07V με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων λόγω χαμηλής ευαισθησίας του πολυμέτρου. Η θερμοκρασία του λουτρού κατά τις μετρήσεις αυξανόταν σταδιακά από 65°C μέχρι 85°C περίπου όπου και διατηρήθηκε.

Στη συνέχεια παρατίθενται συγκεντρωτικά τα πειραματικά δεδομένα και οι παρατηρήσεις για κάθε δοκίμιο της ομάδας στους πίνακες που ακολουθούν, καθώς επίσης οι γραφικές παραστάσεις I-t (το εμβαδόν που περικλείεται ισούται με την μεταβολή του φορτίου Δq). Ακολουθούν οι φωτογραφίες των επιφανειών των δοκιμίων που λήφθηκαν από το στερεοσκόπιο και το οπτικό μικροσκόπιο.

15^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 5 : V~1,07volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 15ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Νέο δ/μα					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	1,07	5		
5	68	1,07	5		
10	71	1,07	6		
15	74	1,071	7		
20	76	1,071	7		
25	79	1,072	7		
30	81	1,072	8		
35	83	1,072	9		
40	85	1,072	9		
45	85	1,072	9		
50	85	1,072	9,5		
55	85	1,072	10		
60	85	1,072	10		
			Ιμ.τ.=7,81mA	Qεκτιμώμενο=28,12Cb	

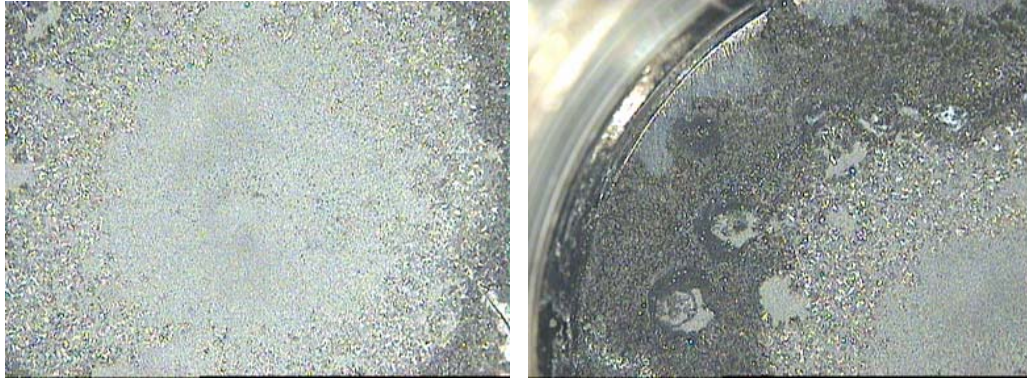
15^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



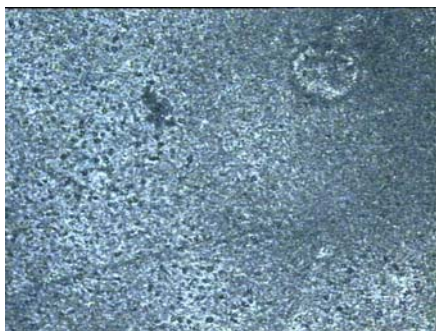
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.\tau.} \cdot t_{\text{ολ}} = 28,12 \text{ Cb}$$

15ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

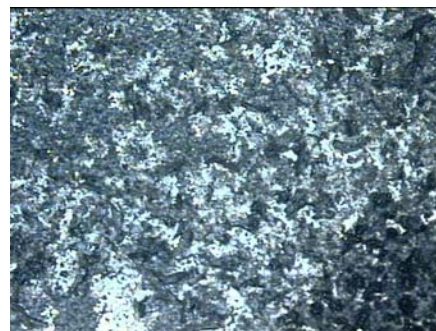
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 15^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



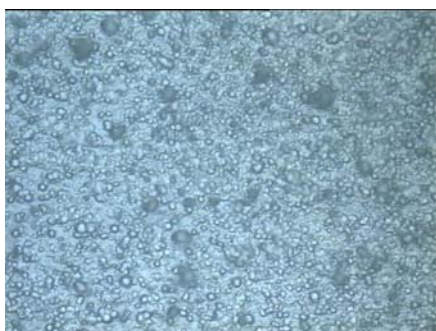
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 15^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100

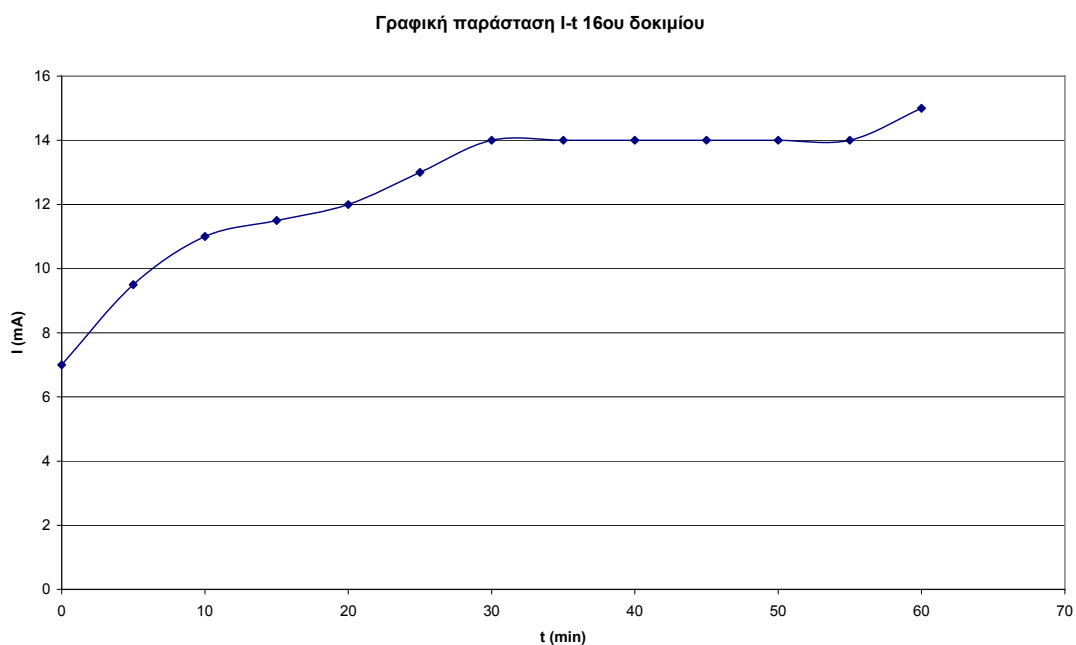


Μεγέθυνση X500

16^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 5 : V~1,07volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 16ο					
Γενικές παρατηρήσεις: Σταθερές συνθήκες					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	1,073	7		
5	67	1,073	9,5		
10	70	1,073	11		
15	72	1,073	11,5		
20	73	1,074	12		
25	75	1,073	13		
30	78	1,073	14		
35	81	1,072	14		
40	84	1,072	14		
45	85	1,074	14		
50	85	1,073	14		
55	85	1,074	14		
60	85	1,073	15		
			I _{μ.τ.} =12,54mA	Q _{εκτιμώμενο} =45,14Cb	

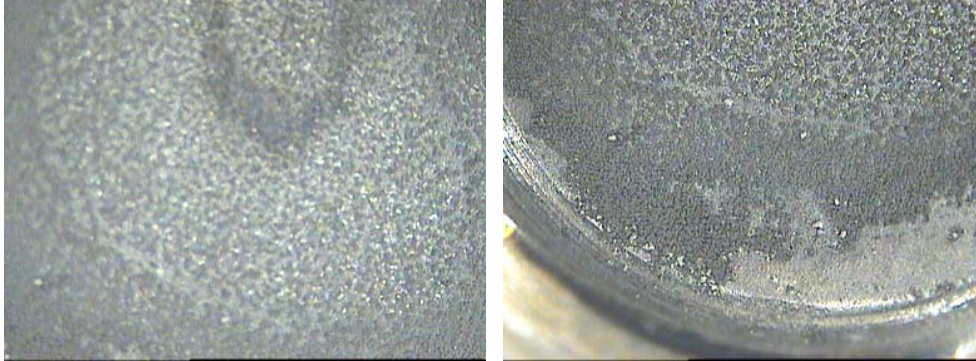
16^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



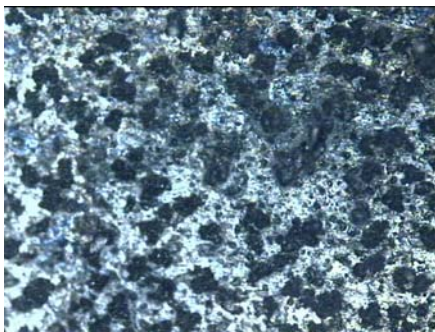
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.\tau.} \cdot t_{\text{ολ}} = 45,14 \text{ Cb}$$

16ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

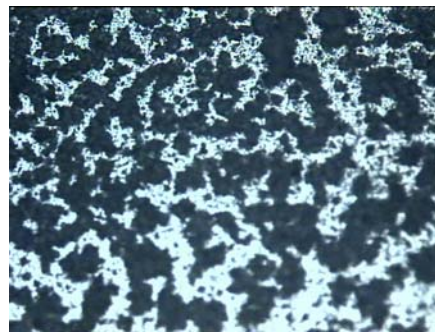
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 16^{ου} δοκίμιου (μεγέθυνση X25):



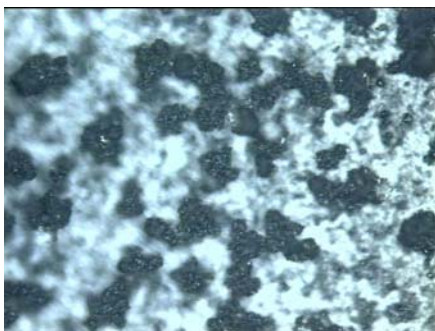
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 16^{ου} δοκίμιου :



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X200

Οπτικά η επιφάνεια του δοκιμίου χαρακτηρίζεται από έντονες μαύρες κηλίδες ομοιόμορφα κατανεμημένες στο κέντρο του δοκιμίου σε αντίθεση με τα άκρα όπου παρουσιάζεται ανομοιομορφία. Το είδος των επικαθίσεων διαπιστώθηκε από την ανάλυση με τη μέθοδο XRD (Σχήμα 6.6.1.). Παρατηρούνται δύο ψηλές κορυφές καδμίου στις $38,5^\circ$ και στις 32° φανερώνοντας μεγάλη ποσότητα στο απόθεμα. Το σεληνιούχο κάδμιο παρουσιάζει απλωμένες κορυφές μεσαίου ύψους στις $25,5^\circ$ (κυβική κρυστάλλωση) και στις 42° , 50° τόσο σε εξαγωνική όσο και σε κυβική κρυστάλλωση. Οι κορυφές του σεληνίου και του τιτανίου είναι ανεπαίσθητες σε σύγκριση με τις άλλες πράγμα το οποίο σημαίνει την ουσιαστική ανυπαρξία τους στο επίστρωμα.

6.7 ΟΜΑΔΑ ΕΚΤΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 17-18)

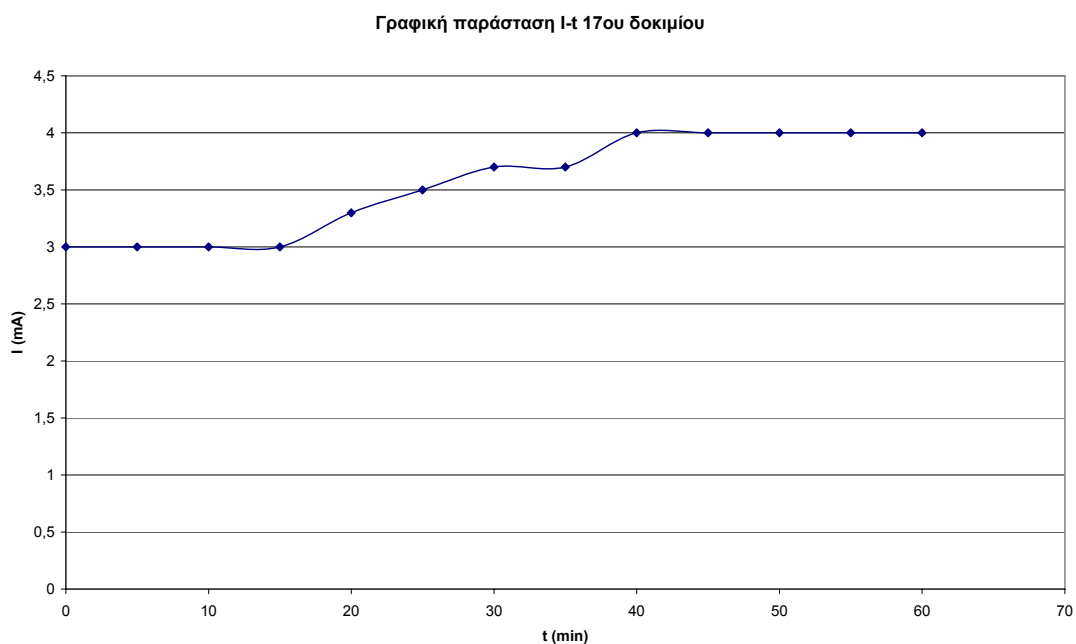
Στα δοκίμια της έκτης ομάδας εφαρμόστηκε συνεχές δυναμικό 1,03V με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων λόγω χαμηλής ευαισθησίας του πολυμέτρου. Η θερμοκρασία του λουτρού κατά τις μετρήσεις αυξανόταν σταδιακά από 65°C μέχρι 85°C περίπου όπου και διατηρήθηκε.

Στη συνέχεια παρατίθενται συγκεντρωτικά τα πειραματικά δεδομένα και οι παρατηρήσεις για κάθε δοκίμιο της ομάδας στους πίνακες που ακολουθούν, καθώς επίσης οι γραφικές παραστάσεις I-t (το εμβαδόν που περικλείεται ισούται με την μεταβολή του φορτίου Δq). Ακολουθούν οι φωτογραφίες των επιφανειών των δοκιμίων που λήφθηκαν από το στερεοσκόπιο και το οπτικό μικροσκόπιο.

17^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 6 : V~1,03volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 17ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας,Νέο δ/μα					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	1,03	3		
5	68	1,03	3		
10	71	1,033	3		
15	73	1,03	3		
20	75	1,034	3,3		
25	77	1,032	3,5		
30	80	1,036	3,7		
35	84	1,032	3,7		
40	85	1,034	4		
45	85	1,035	4		
50	85	1,033	4		
55	85	1,032	4		
60	85	1,032	4		
			I _{μ.τ.} =3,55mA	Q _{εκτιμώμενο} =12,78Cb	

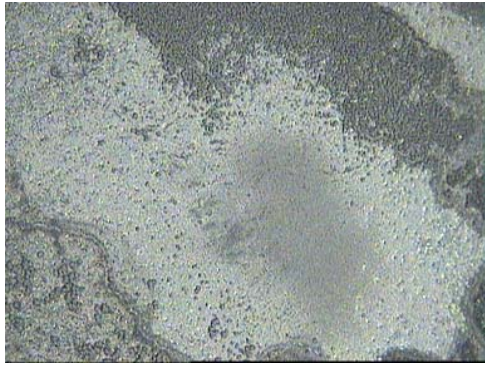
17^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



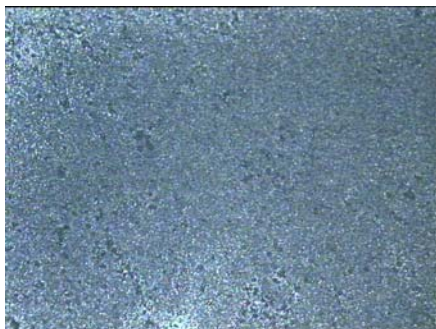
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.\tau.} \cdot t_{\text{ολ}} = 12,78 \text{ Cb}$$

17ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

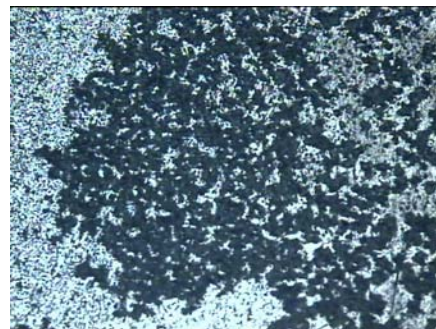
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 17^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



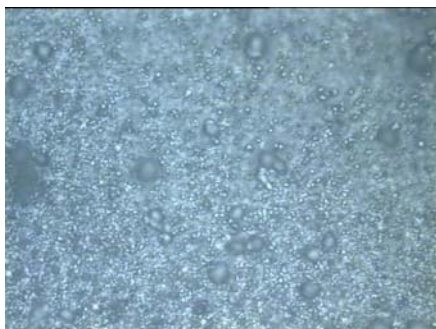
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 17^{ου} δοκιμίου :



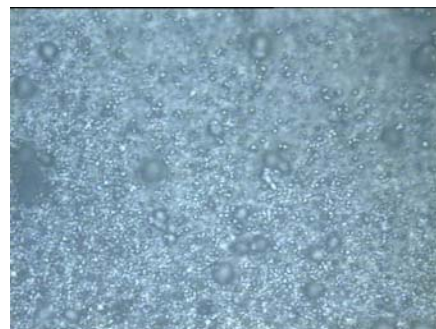
Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X200

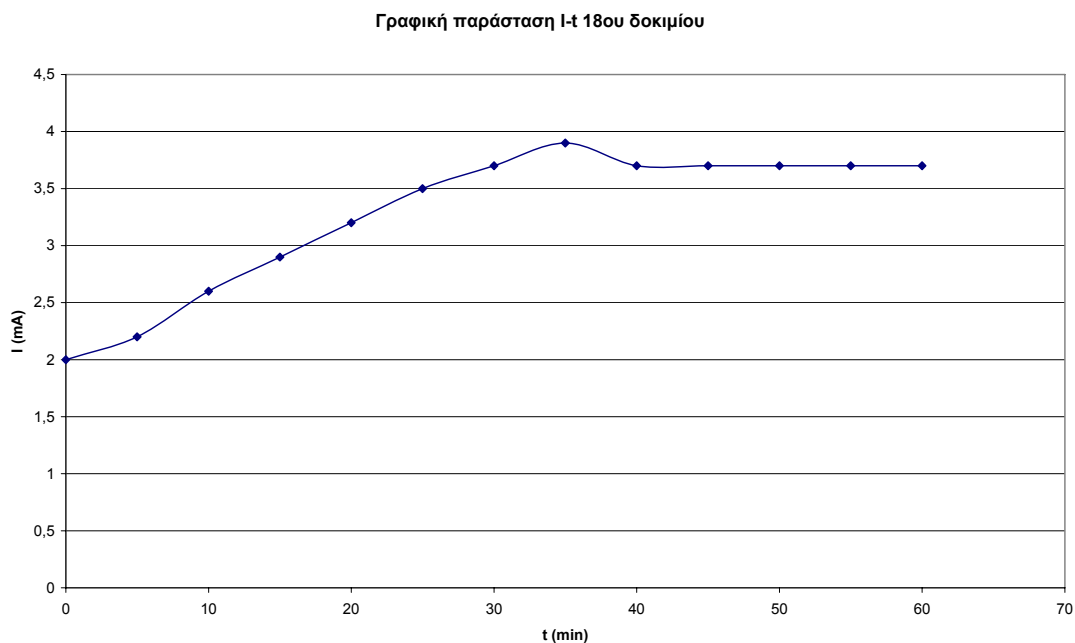


Μεγέθυνση X500

18^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 6 : V~1,03volt T~65-85oC				
Δοκίμιο 18ο				
Γενικές παρατηρήσεις: Σταθερές συνθήκες				
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις
0	65	1,03	2	
5	67	1,027	2,2	
10	70	1,032	2,6	
15	74	1,03	2,9	
20	77	1,029	3,2	
25	80	1,034	3,5	
30	83	1,033	3,7	
35	85	1,033	3,9	
40	85	1,032	3,7	
45	85	1,032	3,7	
50	85	1,034	3,7	
55	85	1,033	3,7	
60	85	1,034	3,7	
			I _{μ.τ.} =3,27mA	Q _{εκτιμώμενο} =11,77Cb

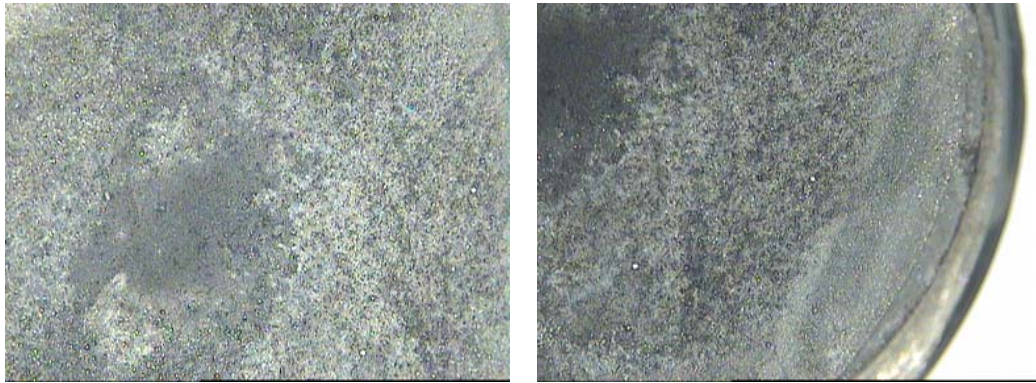
18^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



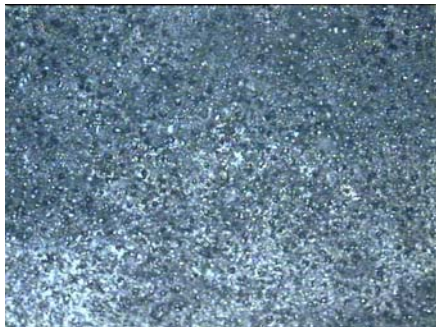
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.\tau.} \cdot t_{\text{ολ}} = 11,77 \text{ Cb}$$

18ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

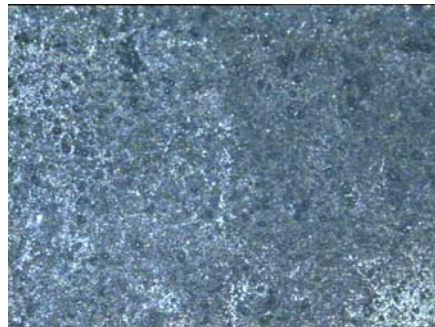
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 18^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



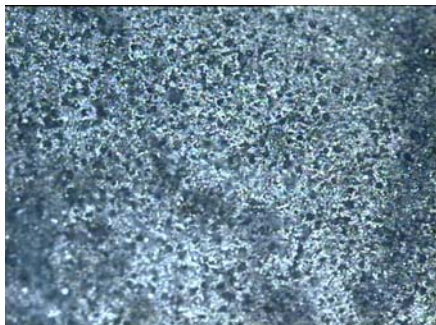
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 18^{ου} δοκιμίου :



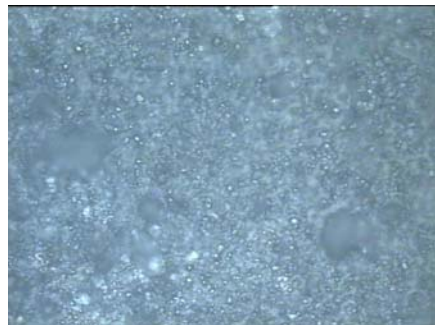
Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100

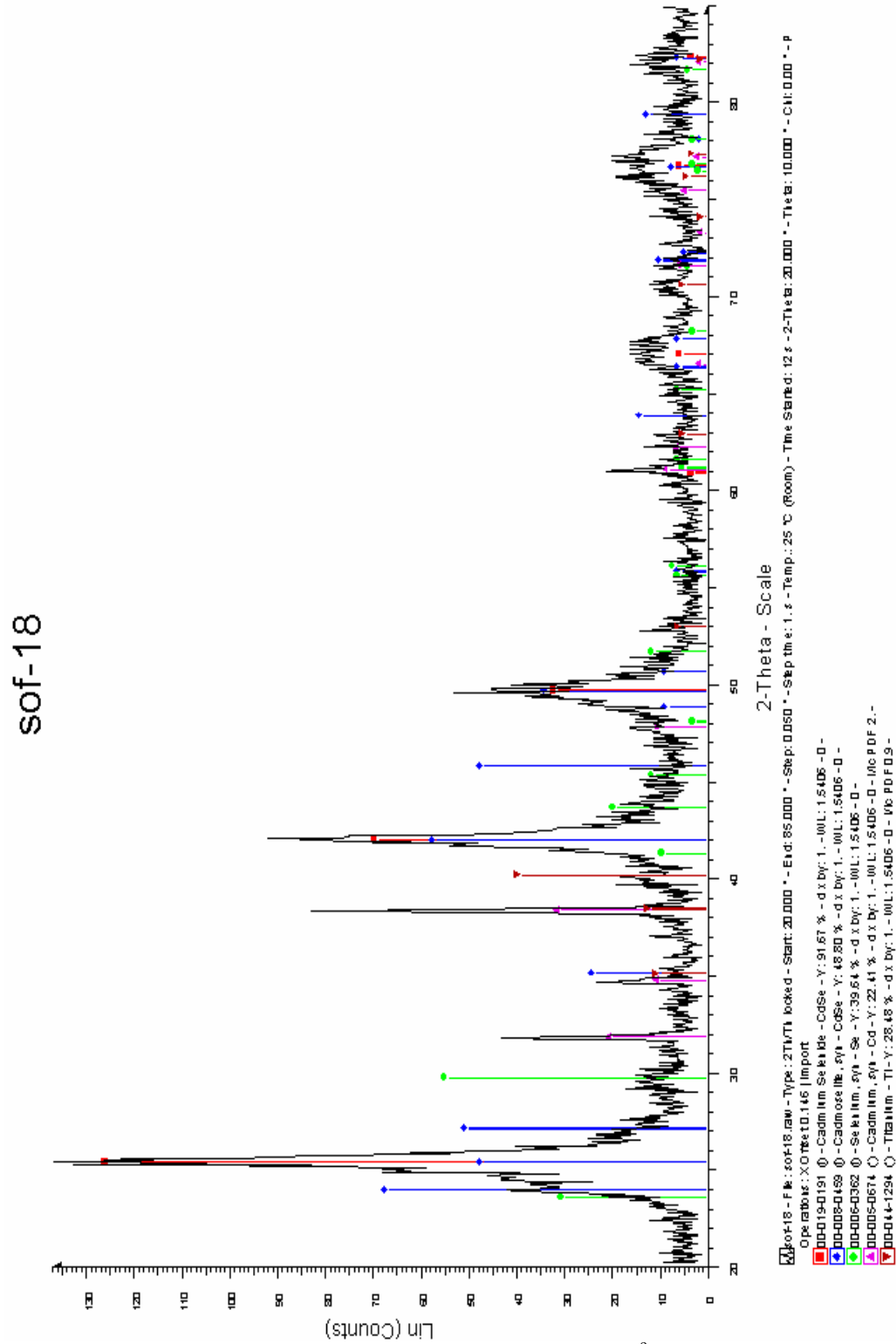


Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X500

18ο Δοκίμιο : Διάγραμμα XRD:



Σχήμα 6.7.1.: Διάγραμμα XRD για το 18^ο δοκίμιο

Οπτικά διαπιστώνεται ομοιόμορφο στρώμα μικρών μαύρων κηλίδων. Το είδος των επικαθίσεων διαπιστώθηκε από την ανάλυση με τη μέθοδο XRD (Σχήμα 6.7.1.). Η μεγαλύτερη κορυφή του διαγράμματος υπάρχει στις 25.5° και ανήκει στο σεληνιούχο κάδμιο (και στις δύο κρυσταλλώσεις) που παρουσιάζει και δύο μικρότερες στις 42° και 50° φανερώνοντας την έντονη παρουσία του στο απόθεμα. Υψηλή κορυφή εμφανίζει επίσης το κάδμιο στις 38.5° και μια μικρότερη στις 32° . . Το σελήνιο έχει πολύ μικρές κορυφές και το τιτάνιο σχεδόν ανύπαρκτες.

6.8 ΟΜΑΔΑ ΕΒΔΟΜΗ (ΔΟΚΙΜΙΑ 19-23)

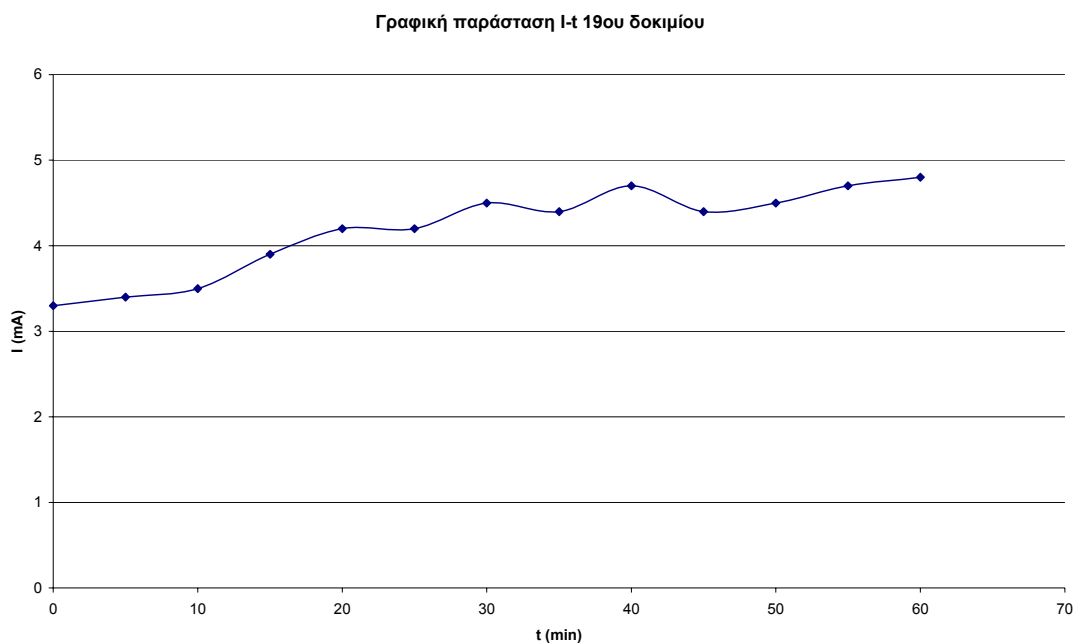
Στα δοκίμια της έβδομης ομάδας εφαρμόστηκε συνεχές δυναμικό 0,95V με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων λόγω χαμηλής ευαισθησίας του πολυμέτρου. Η θερμοκρασία του λουτρού κατά τις μετρήσεις αυξανόταν σταδιακά από 65°C μέχρι 85°C περίπου όπου και διατηρήθηκε.

Στη συνέχεια παρατίθενται συγκεντρωτικά τα πειραματικά δεδομένα και οι παρατηρήσεις για κάθε δοκίμιο της ομάδας στους πίνακες που ακολουθούν, καθώς επίσης οι γραφικές παραστάσεις I-t (το εμβαδόν που περικλείεται ισούται με την μεταβολή του φορτίου Δq). Ακολουθούν οι φωτογραφίες των επιφανειών των δοκιμίων που λήφθηκαν από το στερεοσκόπιο και το οπτικό μικροσκόπιο.

19^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 7 : V~0,95volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 19ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας,Νέο δ/μα					
Εξαιρετικά ασταθής τάση					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	0,953	3,3		
5	68	0,954	3,4		
10	72	0,956	3,5		
15	76	0,958	3,9		
20	80	0,957	4,2		
25	83	0,954	4,2		
30	85	0,952	4,5		
35	85	0,947	4,4		
40	85	0,953	4,7		
45	85	0,952	4,4		
50	85	0,954	4,5		
55	85	0,945	4,7		
60	85	0,948	4,8		
			I _{μ.τ.} =4,19mA	Q _{εκτιμώμενο} =15,08Cb	

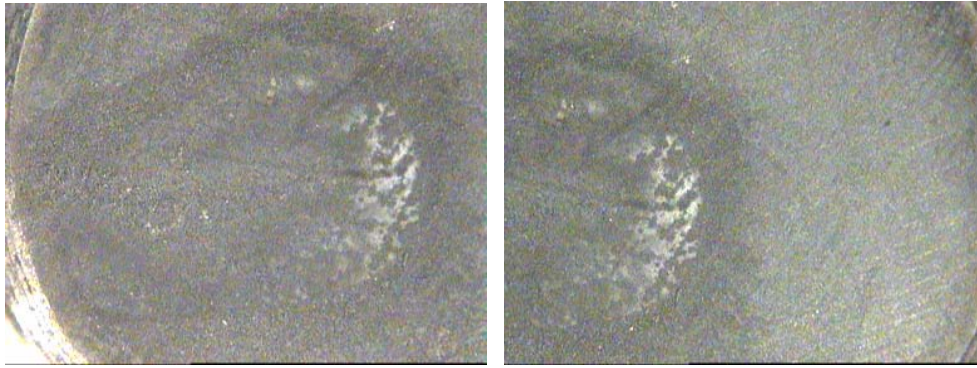
19^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



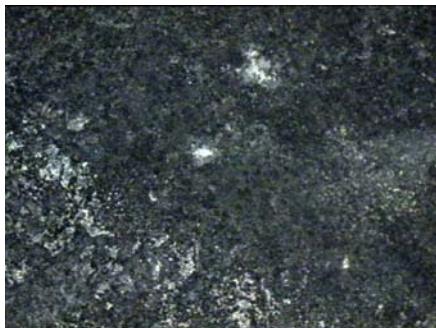
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.τ.} \cdot t_{\text{ολ}} = 15,08 \text{ Cb}$$

19ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

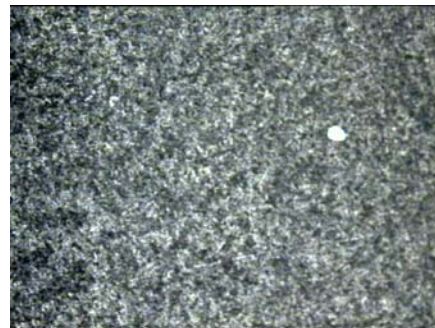
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 19^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



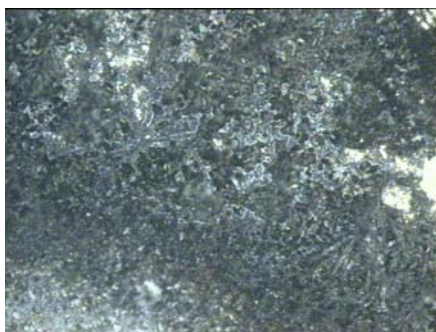
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 19^{ου} δοκιμίου :



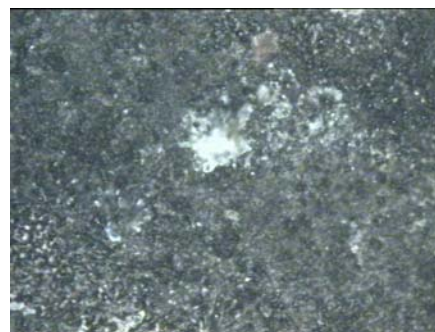
Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100

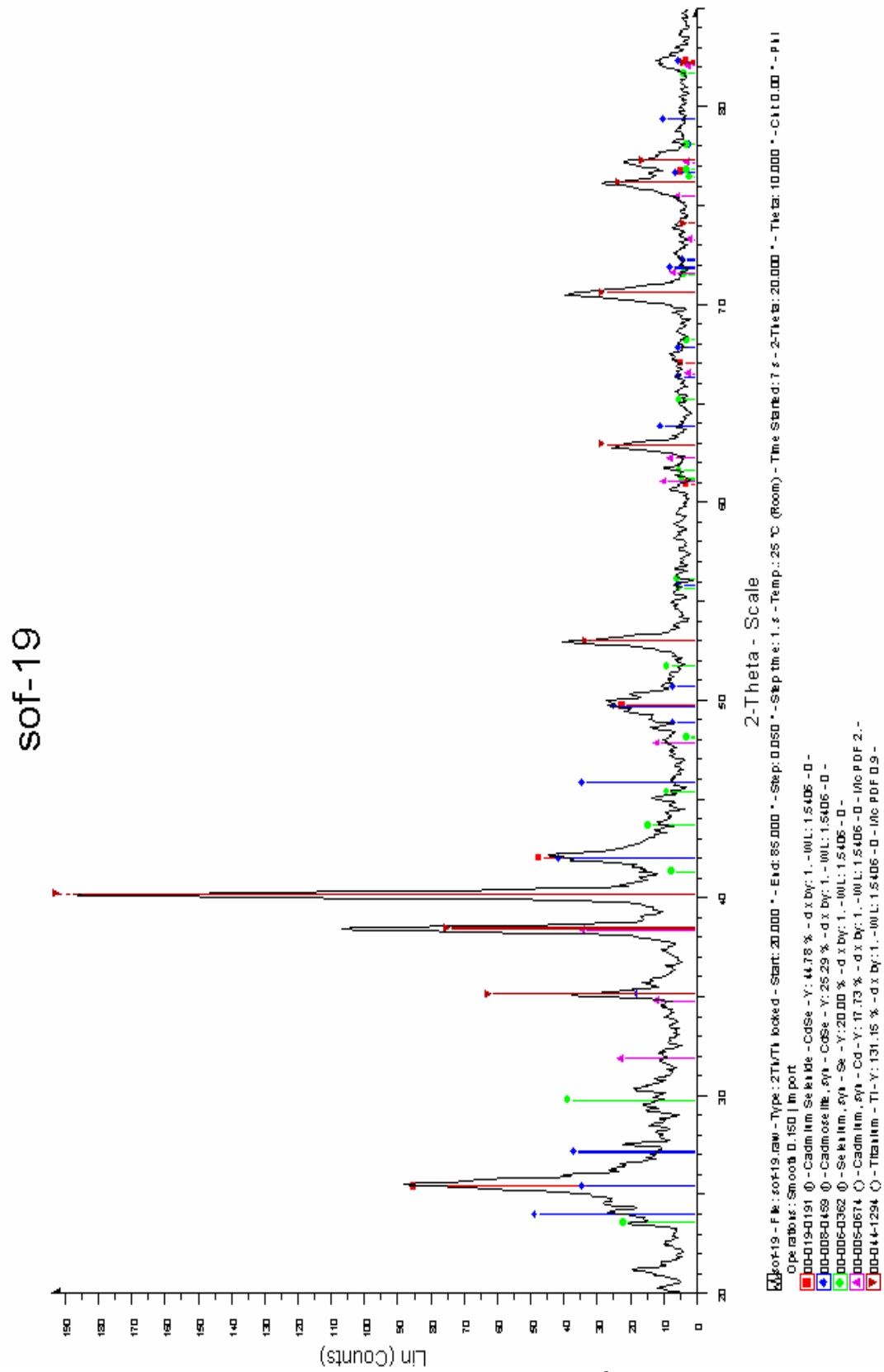


Μεγέθυνση X200



Μεγέθυνση X200

19ο Δοκίμιο : Διάγραμμα XRD:



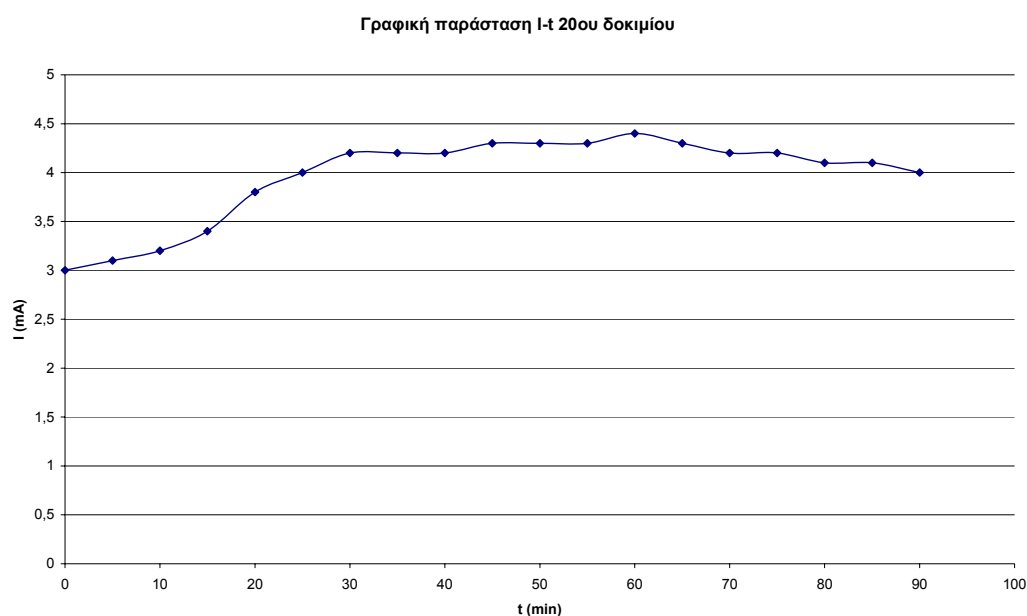
Σχήμα 6.8.1: Διάγραμμα XRD για το 19ο δοκίμιο

Οπτικά παρατηρούνται δύο περιοχές με διαφορετική εναπόθεση, η μία σχεδόν στο κέντρο (σκουρόχρωμη) και η άλλη στην υπόλοιπη επιφάνεια (ανοιχτόχρωμη). Η πρώτη χαρακτηρίζεται από συμπαγές μαύρο στρώμα πυκνών κηλίδων και η δεύτερη από ομοιόμορφο στρώμα αραιών κηλίδων. Το είδος των επικαθίσεων διαπιστώθηκε από την ανάλυση με τη μέθοδο XRD (Σχήμα 6.8.1). Η μεγαλύτερη κορυφή του διαγράμματος υπάρχει στις 40° και ανήκει στο τιτάνιο που παρουσιάζει και δύο μικρότερες στις 35° και 63° φανερώνοντας την έντονη παρουσία του στο απόθεμα (πιθανόν η ανοιχτόχρωμη περιοχή). Υψηλή κορυφή εμφανίζει επίσης το σεληνιούχο κάδμιο στις 25.5° και μια μικρότερη στις 42° και στις δύο κρυσταλλώσεις. Το κάδμιο και το σελήνιο έχουν ελάχιστες κορυφές πράγμα που σημαίνει την απουσία τους στο απόθεμα.

20^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 7 : V~0,95volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 20ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας, Εξαιρετικά ασταθής τάση					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	0,959	3		
5	67	0,954	3,1		
10	69	0,955	3,2		
15	73	0,953	3,4		
20	76	0,956	3,8		
25	80	0,954	4		
30	83	0,957	4,2		
35	85	0,956	4,2		
40	85	0,956	4,2		
45	85	0,954	4,3		
50	85	0,954	4,3		
55	85	0,953	4,3		
60	85	0,955	4,4		
65	85	0,957	4,3		
70	85	0,953	4,2		
75	85	0,956	4,2		
80	85	0,954	4,1		
85	85	0,957	4,1		
90	85	0,956	4		
			I _{μ.τ.} =3,96mA	Q _{εκτιμώμενο} =21,38Cb	

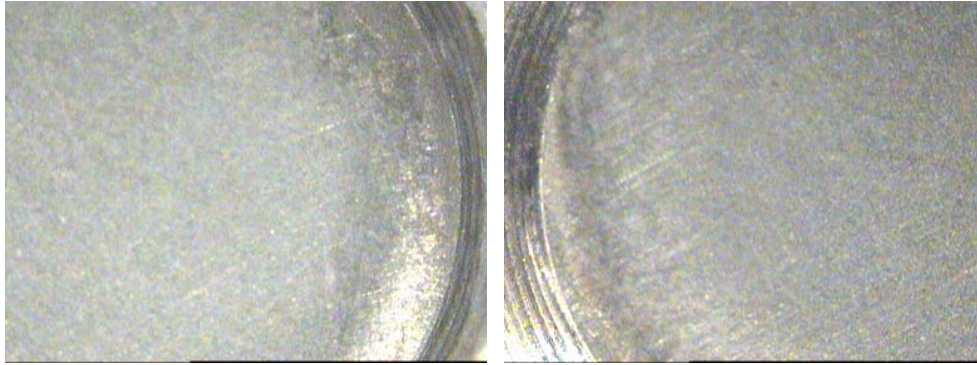
20^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



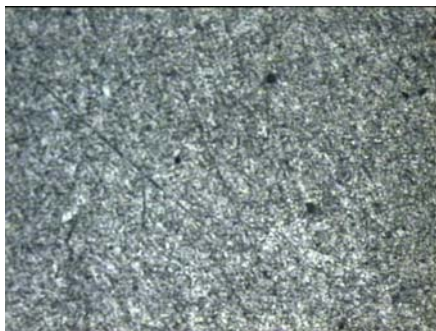
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.\tau.} \cdot t_{\text{ολ}} = 21,38 \text{ C}$$

20ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 20^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 20^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X200

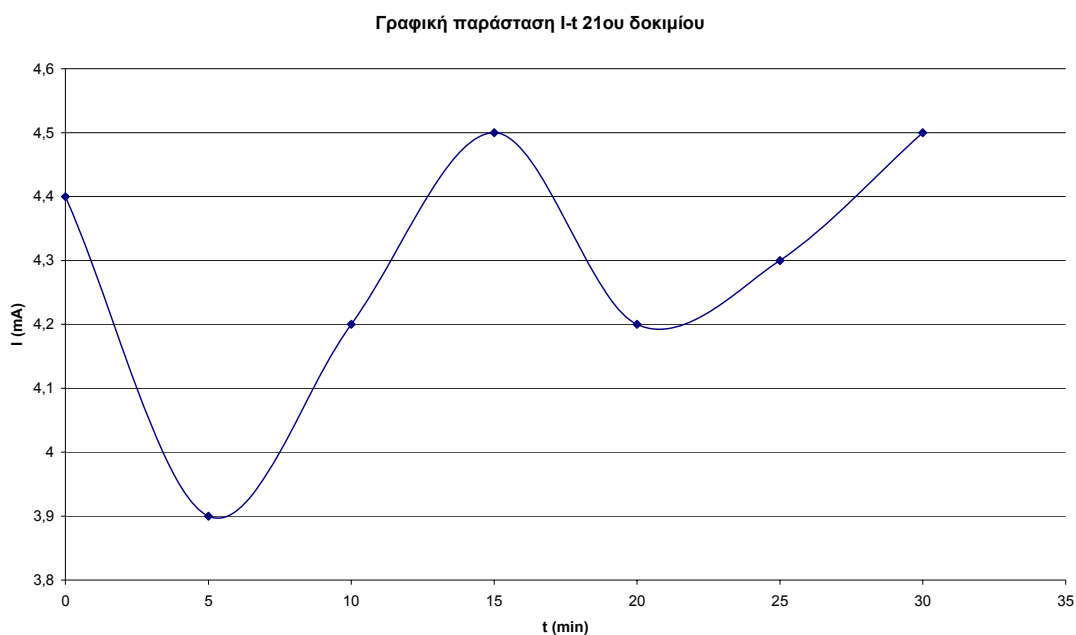


Μεγέθυνση X500

21^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 7 : V~0,95volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 21ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας,Νέο δ/μα					
Εξαιρετικά ασταθής τάση					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	68	0,957	4,4		
5	70	0,959	3,9		
10	72	0,952	4,2		
15	74	0,952	4,5		
20	76	0,955	4,2		
25	78	0,959	4,3		
30	81	0,954	4,5		
			Ιμ.τ.=4,29mA	Qεκτιμώμενο=7,72Cb	

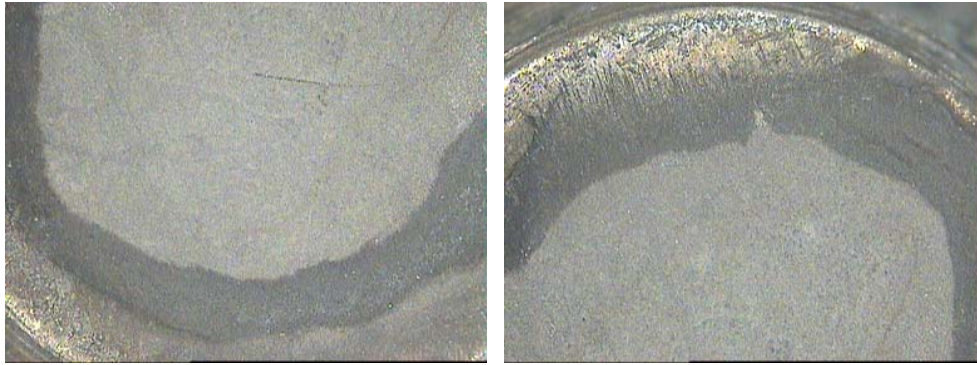
21^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



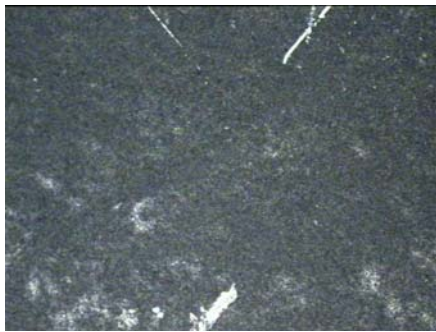
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.τ.} \cdot t_{\text{ολ}} = 7,72 \text{ Cb}$$

21ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

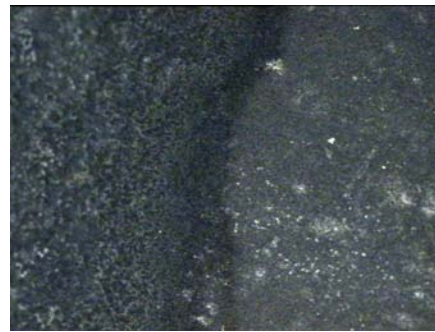
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 21^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 21^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100

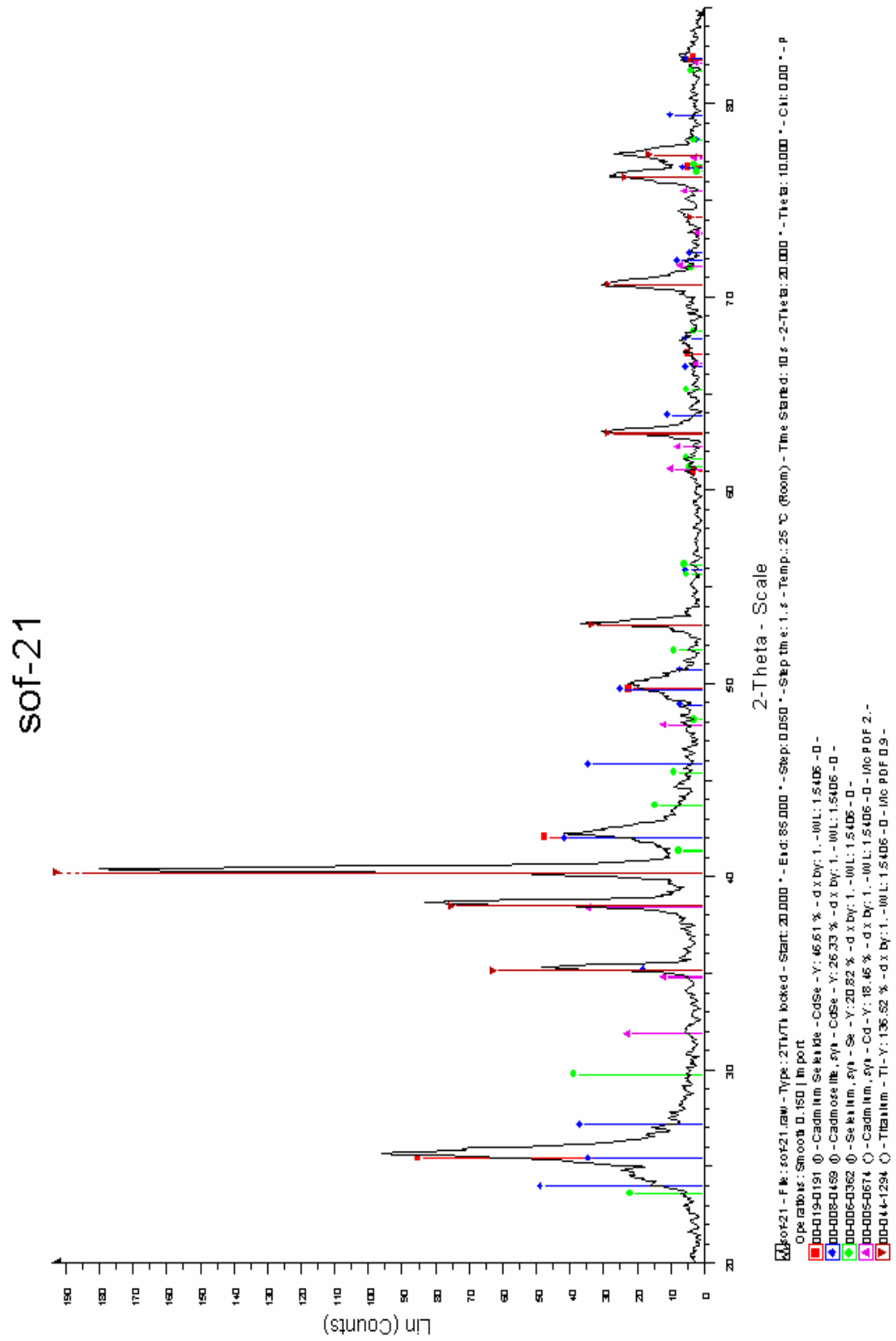


Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X500

21ο Δοκίμιο : Διάγραμμα XRD:



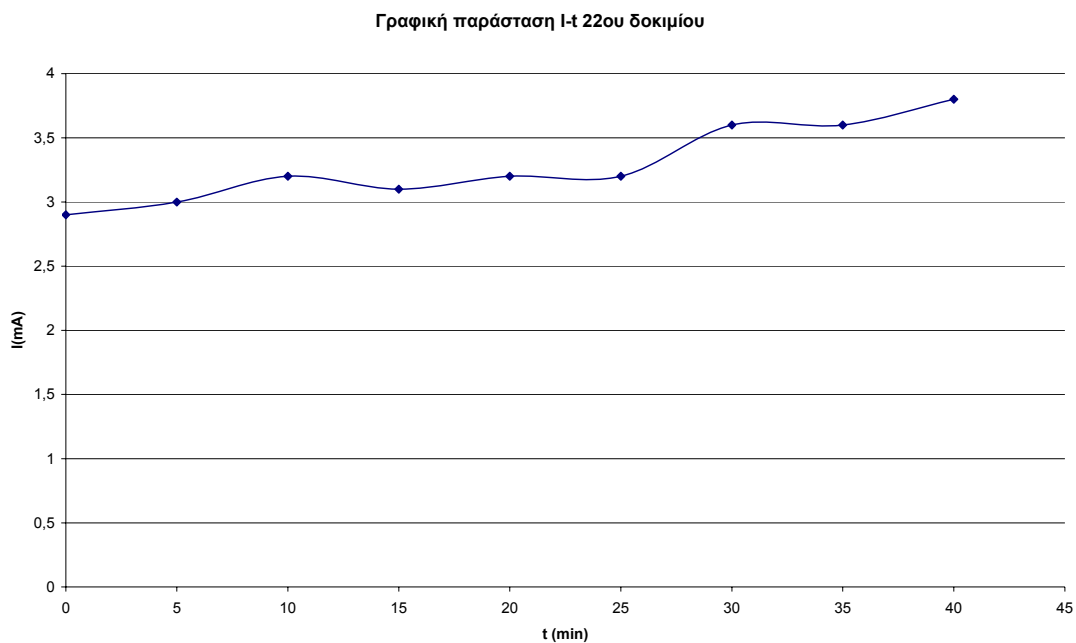
Σχήμα 6.8.2.: Διάγραμμα XRD για το 21^ο δοκίμιο

Οπτικά χαρακτηρίζεται από ομοιόμορφο στρώμα που γίνεται πιο παχύ στα άκρα της επιφάνειας. Το είδος των επικαθίσεων διαπιστώθηκε από την ανάλυση με τη μέθοδο XRD (Σχήμα 6.8.2.). Η μεγαλύτερη κορυφή του διαγράμματος υπάρχει στις 40° και ανήκει στο τιτάνιο που παρουσιάζει και δύο μικρότερες στις 35° και 63° φανερώνοντας την έντονη παρουσία του στο απόθεμα. Υψηλή κορυφή εμφανίζει επίσης το σεληνιούχο κάδμιο στις 25.5° και μια μικρότερη στις 42° τόσο σε εξαγωνική όσο και σε κυβική κρυστάλλωση . Το κάδμιο και το σελήνιο έχουν ελάχιστες κορυφές πράγμα που σημαίνει την απουσία τους στο απόθεμα.

22^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 7 : V~0,95volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 22ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας, Εξαιρετικά ασταθής τάση					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	0,956	2,9		
5	68	0,959	3		
10	71	0,956	3,2		
15	74	0,954	3,1		
20	76	0,959	3,2		
25	77	0,955	3,2		
30	79	0,954	3,6		
35	82	0,958	3,6		
40	85	0,957	3,8		
			I _{μ.τ.} =3,29mA	Q _{εκτιμώμενο} =7,9Cb	

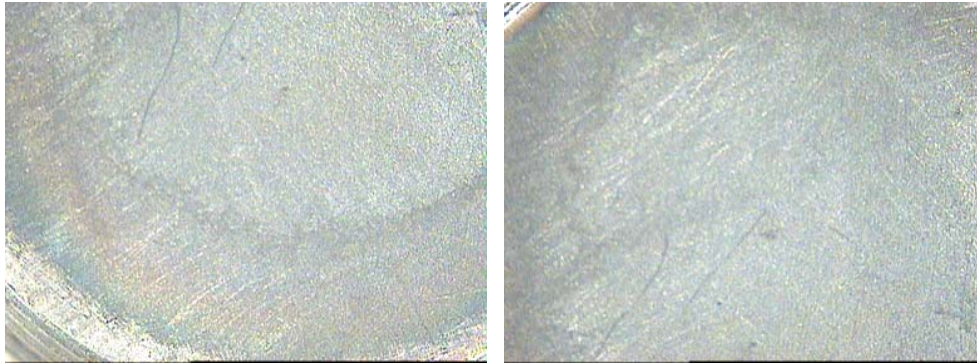
22^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.τ.} \cdot t_{\text{ολ}} = 7,9 \text{ Cb}$$

22ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 22^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X25):



Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 22^{ου} δοκιμίου :



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100

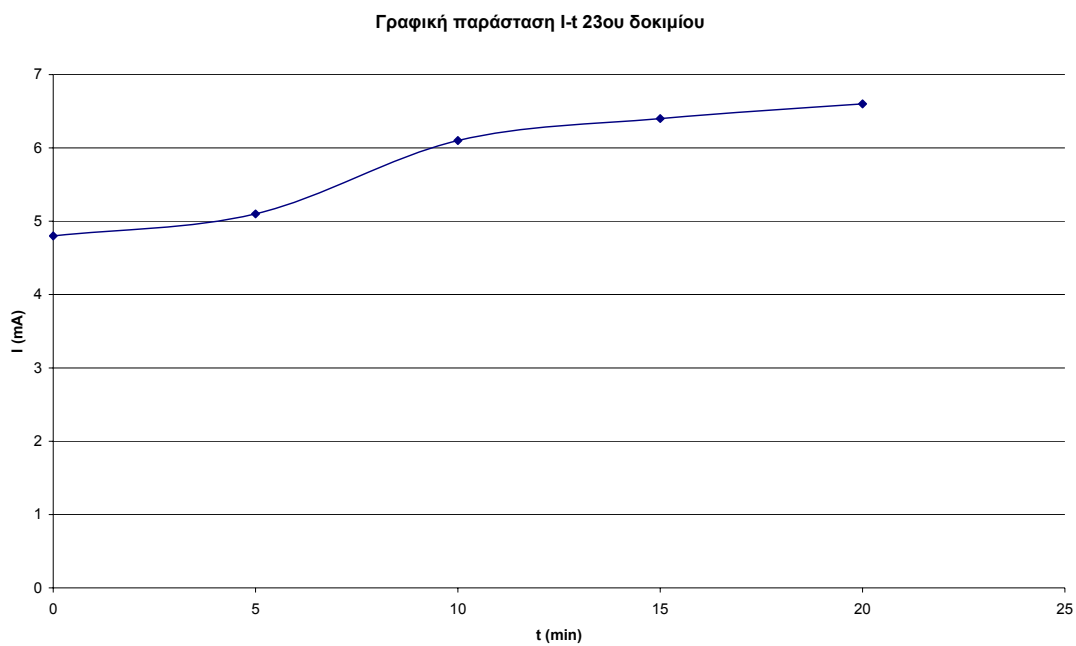


Μεγέθυνση X500

23^ο Δοκίμιο : Πίνακας μετρήσεων της διαδικασίας ηλεκτροχημικής απόθεσης:

Ομάδα 7 : V~0,95volt T~65-85oC					
Δοκίμιο 23ο					
Γενικές παρατηρήσεις:Καθαρισμός πλατίνας, Εξαιρετικά ασταθής τάση					
t(min)	T(oC)	V(Volt)	I(mA)	Παρατηρήσεις	
0	65	0,949	4,8		
5	68	0,956	5,1		
10	72	0,958	6,1		
15	76	0,955	6,4		
20	80	0,957	6,6		
			Ιμ.τ.=5,8mA	Qεκτιμώμενο=6,96Cb	

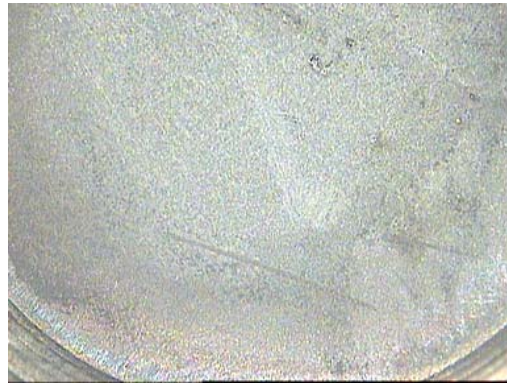
23^ο Δοκίμιο : Γραφική παράσταση I-t για τον προσδιορισμό του εκτιμώμενου φορτίου:



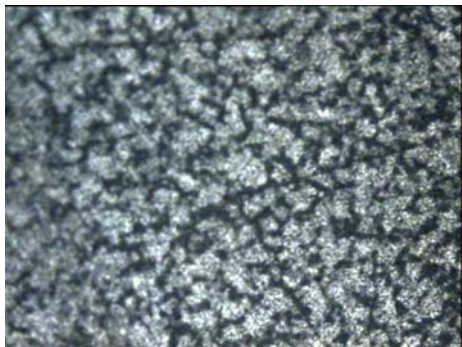
$$Q_{\text{εκτιμώμενο}} = \text{Εμβαδόν} = I_{\mu.\tau.} \cdot t_{\text{ολ}} = 6,96 \text{ Cb}$$

23ο Δοκίμιο : Οπτική παρατήρηση:

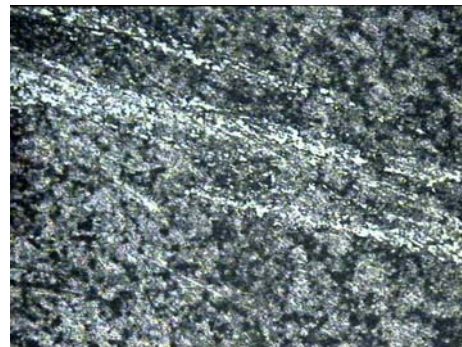
Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο της επιφάνειας του 23^{ου} δοκίμιου (μεγέθυνση X25):



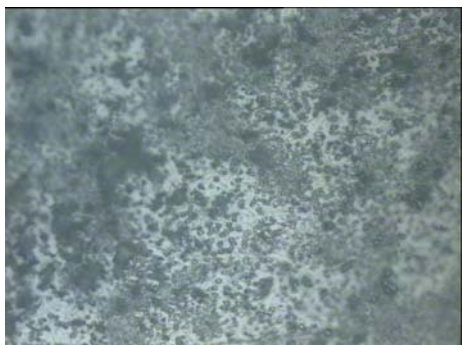
Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο της επιφάνειας του 23^{ου} δοκίμιου :



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X100



Μεγέθυνση X500

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

7.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αρχικά οι ιδιότητες των επαφών που εμφανίζουν ωμική ή ανορθωτική συμπεριφορά και στη συνέχεια παρατίθενται και σχολιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων για τρία αντιπροσωπευτικά δείγματα ανά ομάδα.

7.2 ΩΜΙΚΕΣ ΕΠΑΦΕΣ

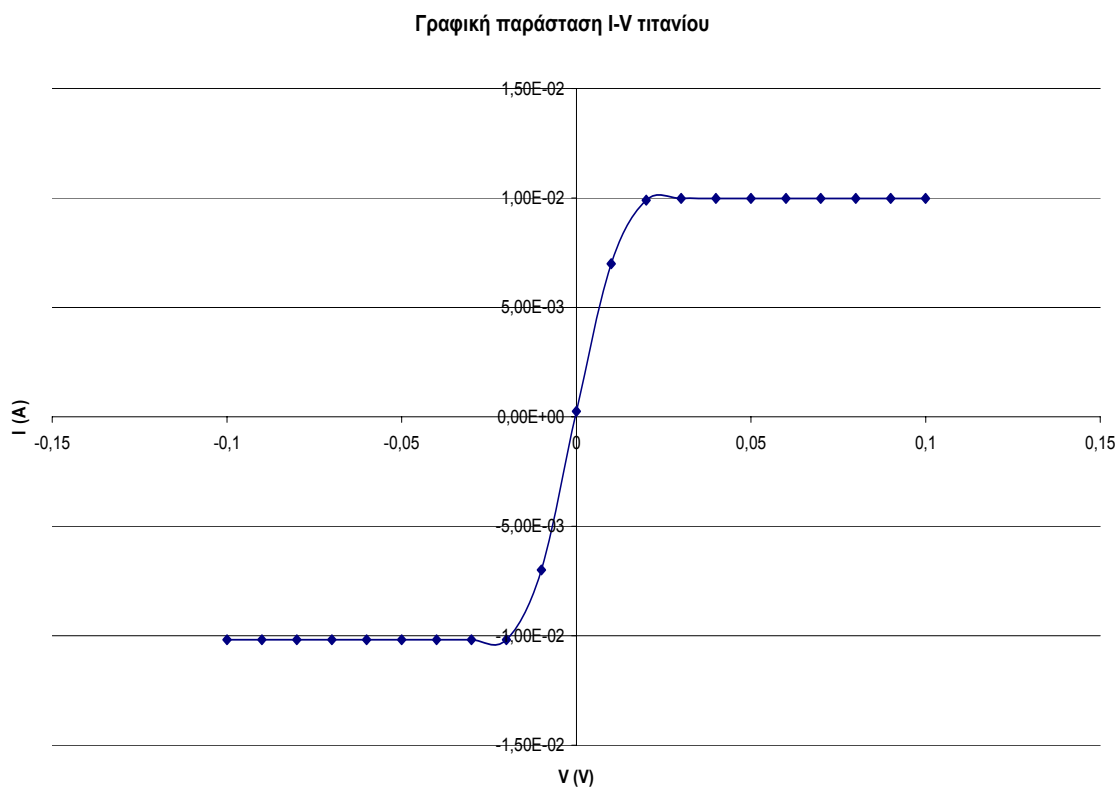
Η δημιουργία ωμικών επαφών χωρίζεται σε δύο περιπτώσεις. Η πρώτη περίπτωση αναφέρεται στην ηλεκτρική επαφή μετάλλου-ημιαγωγού και βασίζεται σε δύο κβαντομηχανικά φαινόμενα. Στο πρώτο διαπιστώνεται ταχύτατη μεταφορά ηλεκτρονίων από το σύστημα που χαρακτηρίζεται με την υψηλότερη στάθμη Fermi προς το σύστημα με τη χαμηλότερη στάθμη Fermi για την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Για ημιαγωγό τύπου-n (τύπου-p) ηλεκτροσυγγένειας Φ_s και μέταλλο με έργο εξόδου Φ_m δημιουργείται ωμική επαφή όταν $\Phi_m < \Phi_s$ ($\Phi_m > \Phi_s$) [39]. Στο δεύτερο, το οποίο ονομάζεται φαινόμενο σήραγγος, η ύπαρξη στενού φράγματος δυναμικού ($< 100 \text{ \AA}$) στην περιοχή της διεπιφάνειας επιτρέπει την απ' ευθείας διέλευση των φορέων.

Η δεύτερη περίπτωση αναφέρεται στην ηλεκτρική επαφή μεταξύ δύο οποιονδήποτε μετάλλων. Αυτή είναι και η περίπτωση που παρατηρήθηκε στην παρούσα πειραματική διαδικασία. Εικάζεται ότι αυξημένη ποσότητα καδμίου που διαπιστώθηκε με ανάλυση XRD σε αρκετά δοκίμια παίζει το ρόλο του μετάλλου και οδηγεί σε ωμική επαφή.

Ακολουθεί η γραφική παράσταση έντασης ρεύματος – τάσης της επαφής σκέτου τιτανίου – χρυσού ως πρότυπο συμπεριφοράς ωμικών επαφών για σύγκριση με τις γραφικές των αντίστοιχων δοκιμίων. Αποτελείται από ένα γραμμικό τμήμα για τιμές τάσης κοντά στο μηδέν από την κλίση του οποίου υπολογίζεται η χαρακτηριστική αντίσταση της ωμικής επαφής :

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I}$$
$$R = \frac{0.02V}{2 * 75 * 10^{-4}A} = 1.3\Omega$$

Για μεγαλύτερες τιμές της τάσης το ρεύμα παίρνει πολύ μεγάλες τιμές και γι' αυτό το λόγο το όργανο μέτρησης ψαλλιδίζει.



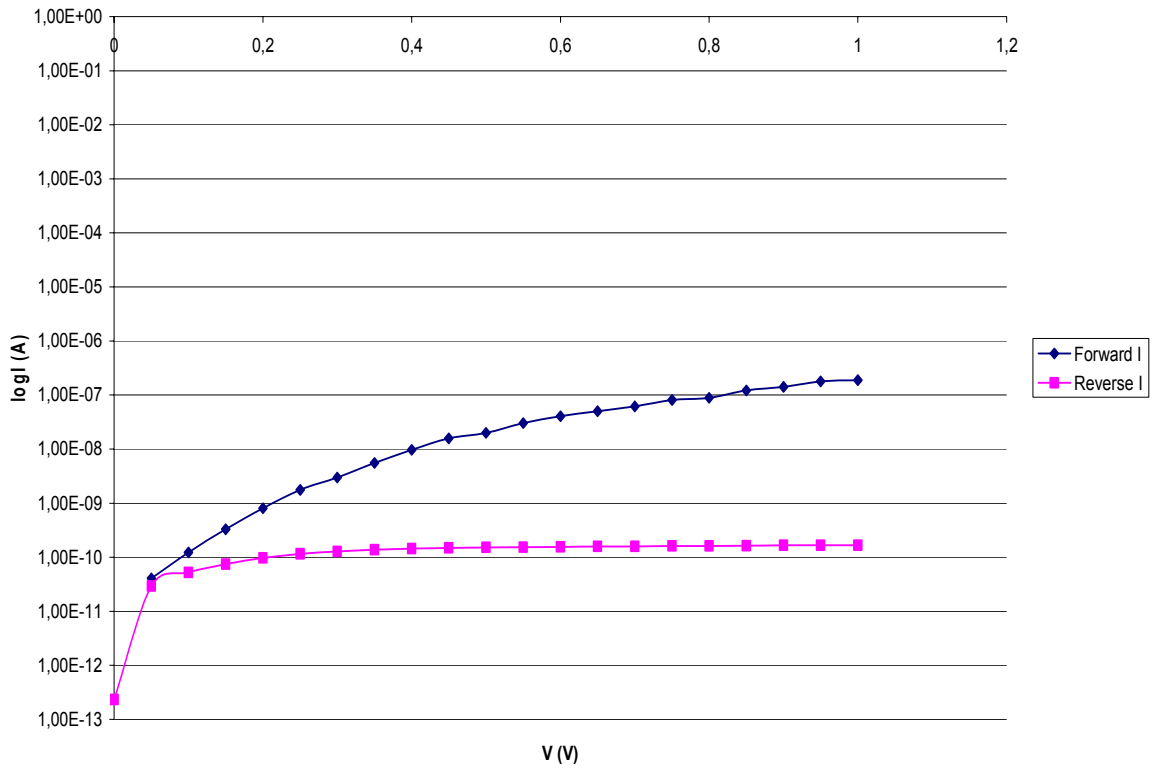
7.3 ΑΝΟΡΘΩΤΙΚΗ ΔΙΟΔΟΣ SCHOTTKY

Η δημιουργία ανορθωτικής διόδου Schottky συνίσταται στην επαφή μετάλλου-ημιαγωγού. Τα χαρακτηριστικά της είναι: 1) υπάρχει μόνο ένα είδος φορέων που μεταφέρεται από το ένα υλικό προς το άλλο (φορείς πλειονότητας του ημιαγωγού), 2) οι φορείς αυτοί καλούνται να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού (θερμοδυναμική εκπομπή). Στην ορθή πόλωση το ρεύμα οφείλεται, κυρίως, στη διάχυση φορέων πλειονότητας από τον ημιαγωγό στο μέταλλο ενώ στην ανάστροφη το ρεύμα οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων του μετάλλου προς τον ημιαγωγό (ρεύμα κόρου). Το εκάστοτε φράγμα δυναμικού είναι αυτό που καθορίζει την ροή των φορέων.

Παρατηρήθηκαν δύο περιπτώσεις ανορθωτικής επαφής στα υπό εξέταση δοκίμια. Στην πρώτη, υπάρχει η κλασσική ανόρθωση που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επαφή χρυσού($\Phi_{\text{m}}^{\text{Au}}=5.1\text{eV}$)-σεληνιούχου καδμίου ($E_g=1.74\text{eV}$) είναι δίοδος Schottky και η επαφή τιτανίου-σεληνιούχου καδμίου είναι ωμική. Στην δεύτερη, για την ίδια πόλωση το ορθό και ανάστροφο ρεύμα αλλάζουν ρόλους από το οποίο συμπεραίνεται ότι η επαφή χρυσού-σεληνιούχου καδμίου είναι ωμική και η επαφή τιτανίου($\Phi_{\text{m}}^{\text{Ti}}=4.18\text{eV}$)-σεληνιούχου καδμίου είναι δίοδος Schottky.

Παρατίθεται η γραφική παράσταση έντασης ρεύματος – τάσης σε λογαριθμική κλίμακα διόδου πυριτίου ως πρότυπο ανορθωτικής συμπεριφοράς για σύγκριση με τις γραφικές των αντίστοιχων δοκιμίων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε απόλυτες τιμές τάσης για καλύτερη οπτική ανάγνωση. Παρατηρείται ότι το ρεύμα ορθής πόλωσης παίρνει μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης. Επίσης, στην ορθή πόλωση το ρεύμα αυξάνεται αισθητά με την αύξηση της τάσης ενώ το ανάστροφο ρεύμα παραμένει στην ίδια τάξη μεγέθους.

Γραφική παράσταση I-V διόδου Si σε λογαριθμική κλίμακα



7.4 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ I-V

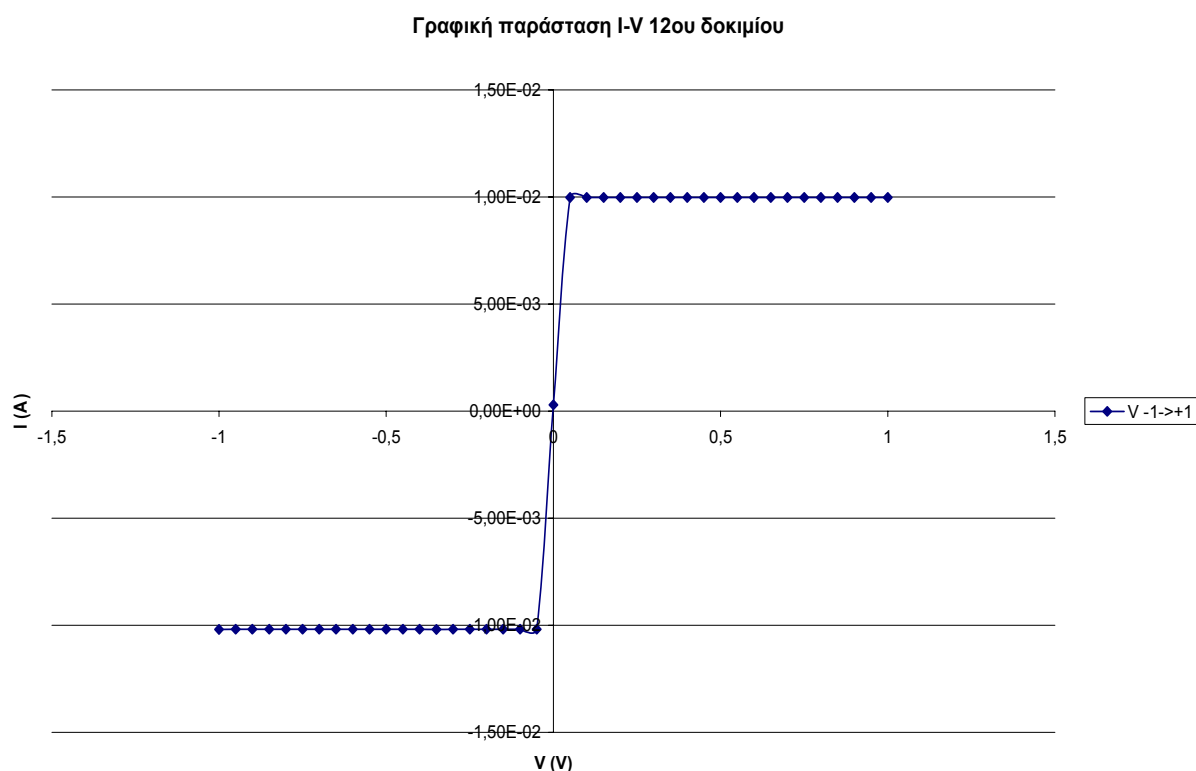
Εξάγονται οι γραφικές παραστάσεις I-V με την τάση να κυμαίνεται από -1V ως +1V με βήμα 0.01V ή 0.02V ανάλογα με την περίπτωση σε γραμμική ή/και ημιλογαριθμική κλίμακα. Η λογαριθμική κλίμακα προσφέρει τα εξής πλεονεκτήματα: επιτρέπει τη σύγκριση μεταξύ των ρευμάτων που ρέουν υπό ορθή και ανάστροφη πόλωση και οπτικοποιεί καλύτερα αποτελέσματα που παίρνουν εκθετικές τιμές. Ακολουθούν οι μετρήσεις και παρατηρήσεις για αντιπροσωπευτικά δοκίμια για κάθε μια από τις παραπάνω κατηγορίες.

7.4.1 ΩΜΙΚΕΣ ΕΠΑΦΕΣ (ΔΟΚΙΜΙΑ: 12,14,16)

7.4.1.1 ΔΟΚΙΜΙΟ 12 (ΟΜΑΔΑ 3)

Το δωδέκατο δοκίμιο ανήκει στην τρίτη ομάδα πειραμάτων με χαρακτηριστικές συνθήκες παρασκευής : τάση 1,1V , κυμαινόμενη θερμοκρασία 65⁰C-85⁰C και χρόνο εκτέλεσης 1h . Μετά την πάροδο 15 λεπτών από την έναρξη του πειράματος αρχίζουν να αιωρούνται μαύρα σωματίδια (πούδρα καδμίου) στο λουτρό. Οι ηλεκτρικές μετρήσεις έδειξαν ότι το δοκίμιο αυτό συμπεριφέρεται ως ωμική επαφή. Αυτό θεωρήθηκε ότι οφείλεται στη μεγάλη ποσότητα καδμίου στο απόθεμα που είναι βαρύ μέταλλο και έρχεται σε επαφή με το probe χρυσού. Παρακάτω φαίνεται η γραφική παράσταση I-V σε γραμμική κλίμακα. Από την κλίση της υπολογίζεται η τιμή της αντίστασης της επαφής :

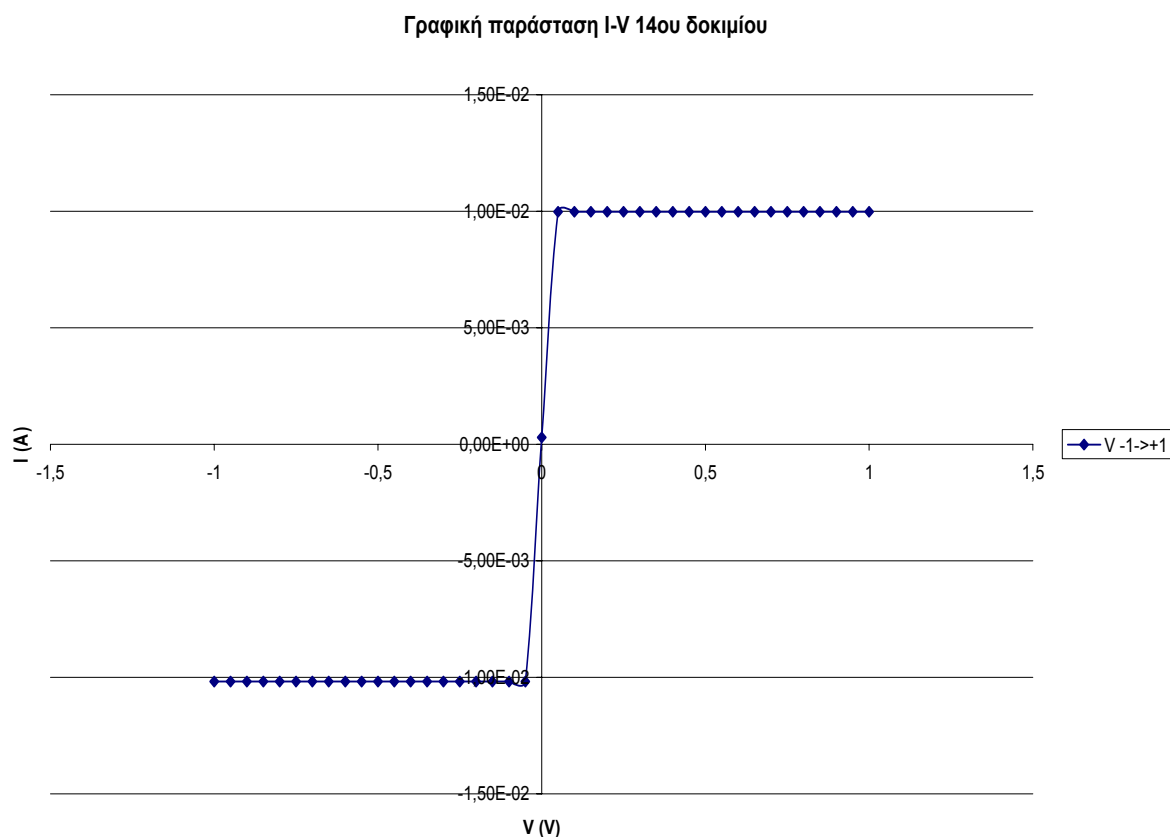
$$R = \frac{2 * 0.05V}{(9.98 * 10^{-3} + 1.02 * 10^{-2})A} = 4.95\Omega$$



7.4.1.2 ΔΟΚΙΜΙΟ 14 (ΟΜΑΔΑ 4)

Το δέκατο τέταρτο δοκίμιο ανήκει στην τέταρτη ομάδα πειραμάτων με χαρακτηριστικές συνθήκες παρασκευής : τάση 1,05V , κυμαινόμενη θερμοκρασία 65⁰C-85⁰C και χρόνο εκτέλεσης 1h. Βάσει των ηλεκτρικών μετρήσεων συμπεραίνεται ότι το δοκίμιο αυτό συμπεριφέρεται ως ωμική επαφή. Αυτό θεωρήθηκε ότι οφείλεται στη μεγάλη ποσότητα καδμίου στο απόθεμα που έρχεται σε επαφή με το probe χρυσού. Παρακάτω φαίνεται η γραφική παράσταση I-V σε γραμμική κλίμακα. Από την κλίση της υπολογίζεται η τιμή της αντίστασης της επαφής :

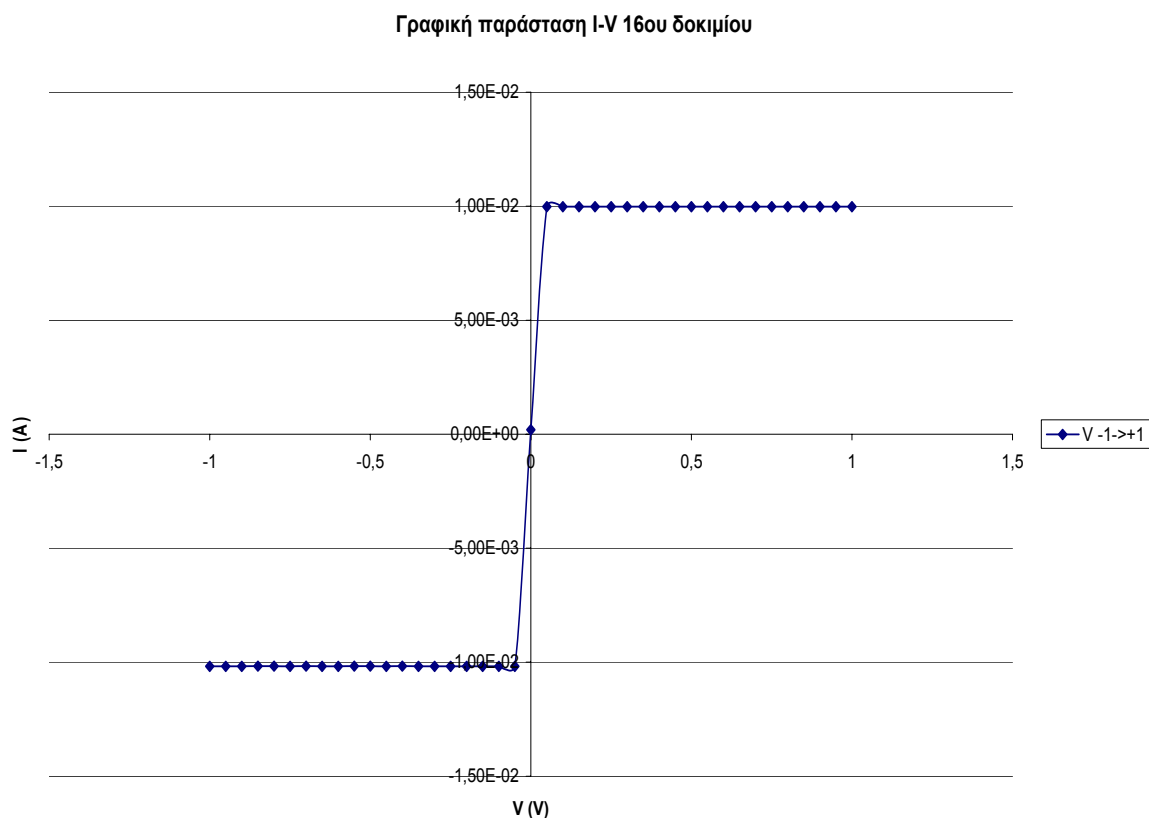
$$R = \frac{2 * 0.05V}{(9.98 * 10^{-3} + 1.02 * 10^{-2})A} = 4.95\Omega$$



7.4.1.3 ΔΟΚΙΜΙΟ 16 (ΟΜΑΔΑ 5)

Το δέκατο έκτο δοκίμιο ανήκει στην πέμπτη ομάδα πειραμάτων με χαρακτηριστικές συνθήκες παρασκευής : τάση 1,07V , κυμαινόμενη θερμοκρασία 65⁰C-85⁰C και χρόνο εκτέλεσης 1h. Το δοκίμιο αυτό συμπεριφέρεται ως ωμική επαφή. Αυτό αποδόθηκε στη μεγάλη ποσότητα καδμίου στο απόθεμα που έρχεται σε επαφή με το probe χρυσού. Παρακάτω φαίνεται η γραφική παράσταση I-V σε γραμμική κλίμακα. Από την κλίση της υπολογίζεται η τιμή της αντίστασης της επαφής :

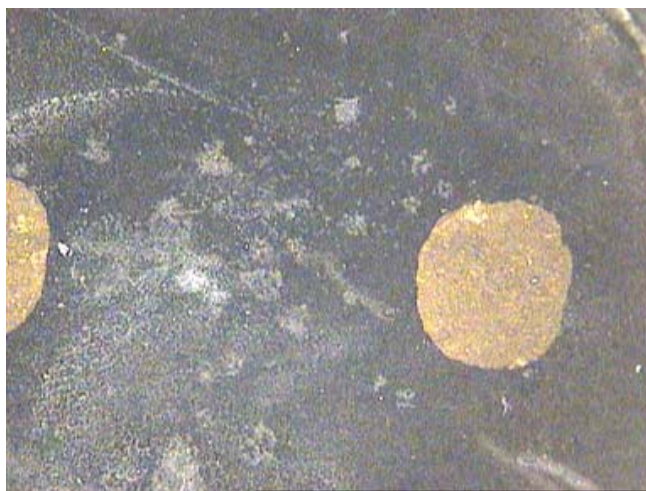
$$R = \frac{2 * 0.05V}{(9.98 * 10^{-3} + 1.02 * 10^{-2})A} = 4.95\Omega$$



7.4.2 ΑΝΟΡΘΩΣΗ Au-CdSe (ΔΟΚΙΜΙΑ: 8,9,18)

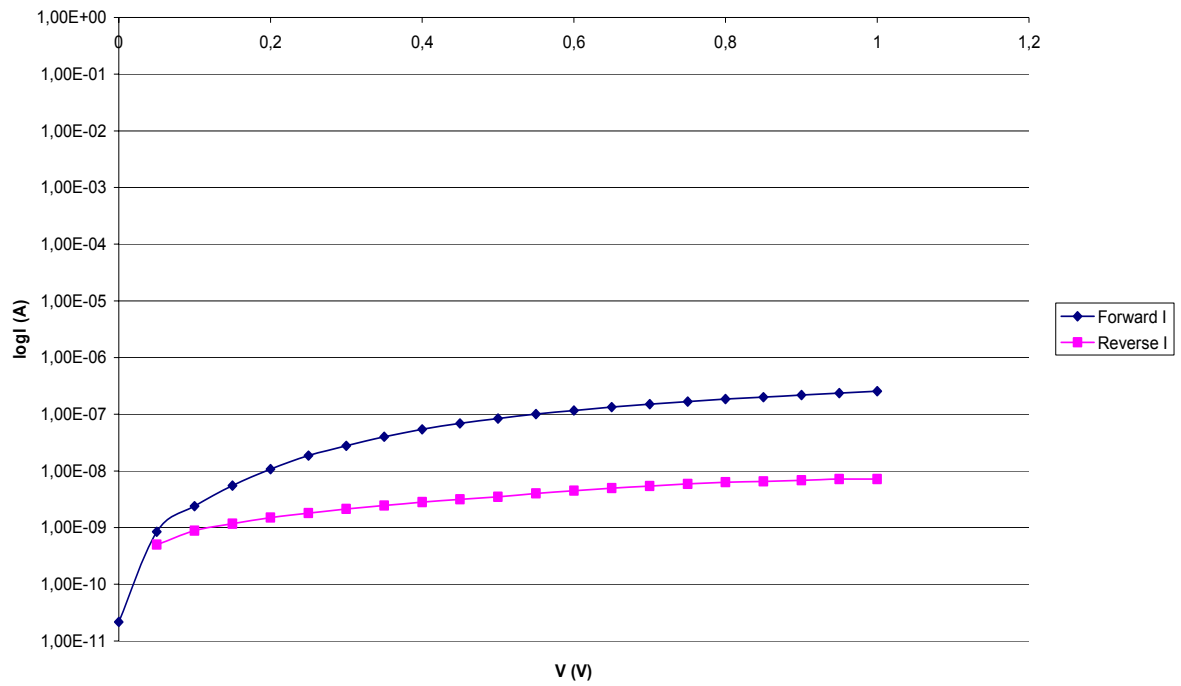
7.4.2.1 ΔΟΚΙΜΙΟ 8 (ΟΜΑΔΑ 2)

Το όγδοο δοκίμιο ανήκει στη δεύτερη ομάδα πειραμάτων με χαρακτηριστικές συνθήκες παρασκευής : τάση 1V , κυμαινόμενη θερμοκρασία 65⁰C-85⁰C και χρόνο εκτέλεσης 1h. Στο δοκίμιο αυτό δημιουργήθηκαν δύο κυκλικές περιοχές επίστρωσης χρυσού με τη βοήθεια του εξαχνωτή μετάλλων όπως φαίνεται στην εικόνα από το στερεοσκόπιο (Σχήμα 7.4.2.1.1). Οι ηλεκτρικές μετρήσεις στη μία από τις περιοχές έδειξαν ότι το δοκίμιο παρουσιάζει ανορθωτική συμπεριφορά που οφείλεται στην επαφή του σεληνιούχου καδμίου με το χρυσό. Όπως παρατηρείται από τις παρακάτω γραφικές η ανόρθωση είναι σχετικά μικρή (1.5 κύκλος περίπου).

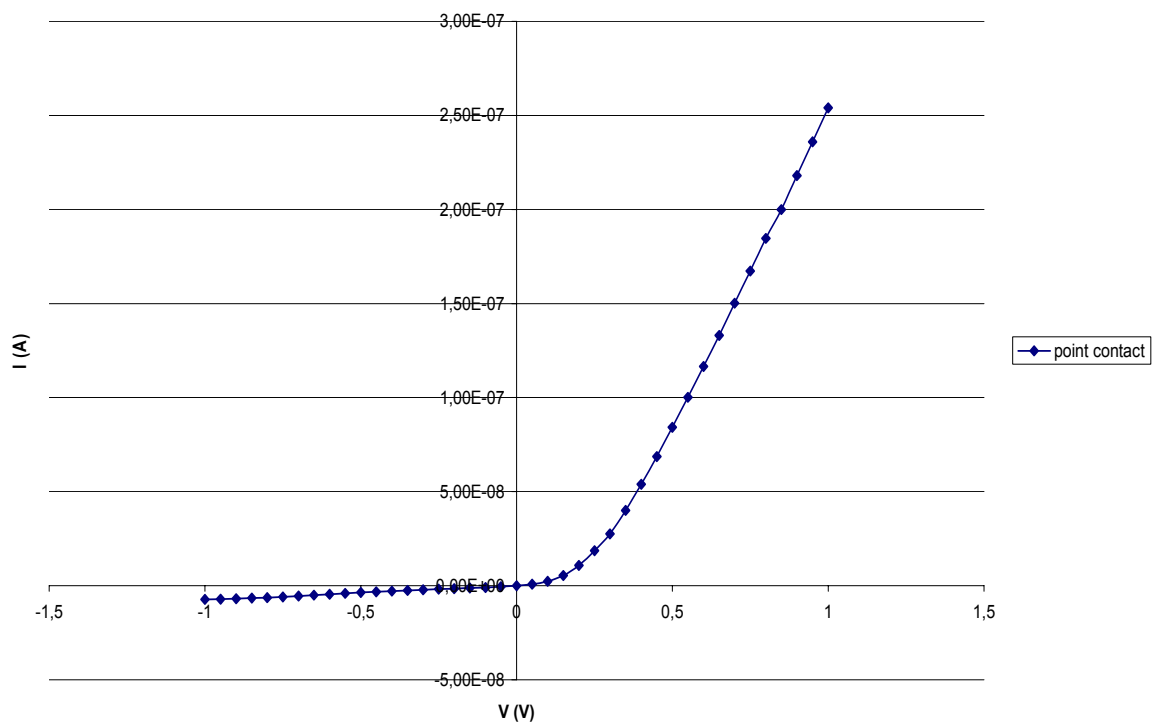


Σχήμα 7.4.2.1.1: Περιοχές εξαχνωσης 8^{οο} δοκιμίου (μεγέθυνση X 25).

Γραφική παράσταση I-V θου δοκιμίου σε λογαριθμική κλίμακα

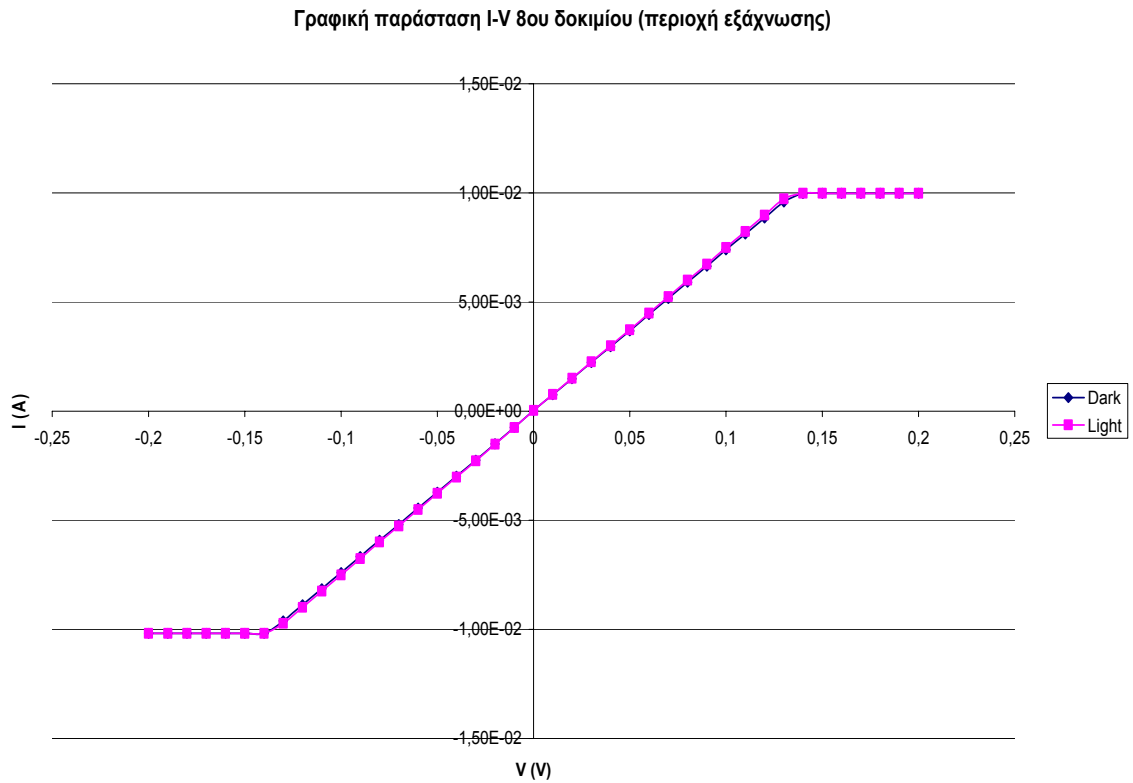


Γραφική παράσταση I-V θου δοκιμίου



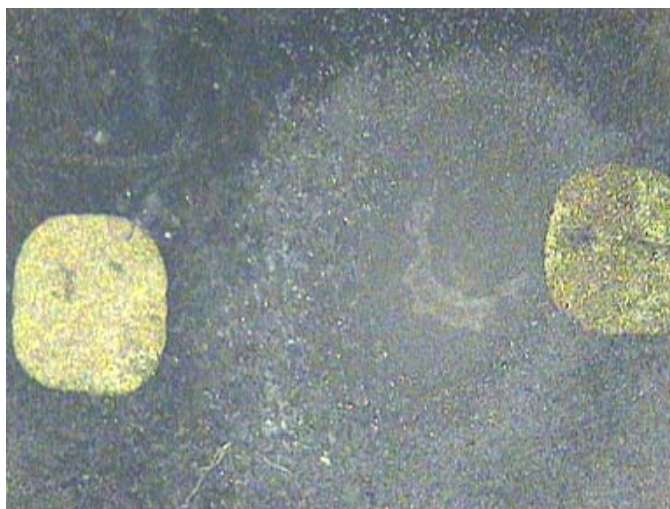
Στη δεύτερη περιοχή εξάχνωσης διαπιστώθηκε ηλεκτρικά η ύπαρξη ωμικής επαφής. Το μεγάλο εμβαδό του χρυσού πάνω στην επιφάνεια του αποθέματος κάλυπτε πιθανόν περιοχές τόσο με σεληνιούχο κάδμιο όσο και με τιτάνιο. Γι' αυτό η μέθοδος αυτή κρίθηκε αναποτελεσματική. Ακολουθεί γραφική παράσταση I-V της περιοχής αυτής από την κλίση της οποίας υπολογίζεται η τιμή της αντίστασης.

$$R = \frac{2 * 0.01V}{(7.56 * 10^{-4} + 7.46 * 10^{-4})A} = 13.31\Omega$$



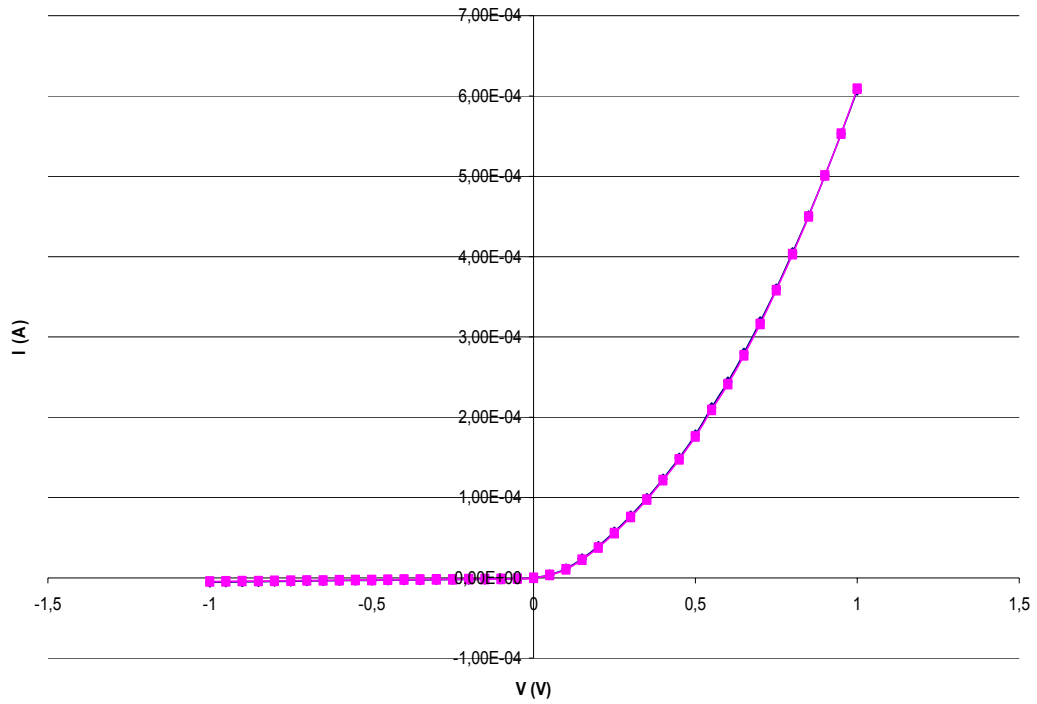
7.4.2.2 ΔΟΚΙΜΙΟ 9 (ΟΜΑΔΑ 2)

Το ένατο δοκίμιο ανήκει στην δεύτερη ομάδα πειραμάτων με χαρακτηριστικές συνθήκες παρασκευής : τάση 1V , κυμαινόμενη θερμοκρασία 65⁰C-85⁰C και χρόνο εκτέλεσης 1h. Δημιουργήθηκαν δύο κυκλικές περιοχές επίστρωσης χρυσού με τη βοήθεια του εξαχνωτή μετάλλων όπως φαίνεται στην εικόνα από το στερεοσκόπιο (Σχήμα 7.4.2.2.1). Ως περιοχή εξάχνωσης 1 θεωρείται αυτή με τον έντονο χρυσό (αριστερά στο σχήμα) ενώ ως περιοχή εξάχνωσης 2 αυτή με το θαμπό χρυσό (δεξιά στο σχήμα). Οι ηλεκτρικές μετρήσεις έδειξαν ότι το δοκίμιο παρουσιάζει ανορθωτική συμπεριφορά που οφείλεται στην επαφή του σεληνιούχου καδμίου με το χρυσό. Στις παρακάτω γραφικές φαίνεται ότι στην περιοχή 1 δημιουργείται ικανοποιητική ανόρθωση (σχεδόν 2 κύκλοι) ενώ στην περιοχή 2 η ανόρθωση είναι πολύ μικρή (0.2 κύκλοι). Εικάζεται ότι στην περιοχή 2 το απόθεμα έχει πολύ μικρότερο ποσοστό σεληνιούχου καδμίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες σκοταδιού και φωτός με σκοπό την ανίχνευση τυχόν φωτορεύματος. Παρόλα αυτά και στις δύο περιπτώσεις τα διαγράμματα ταυτίζονται και συμπεραίνεται ότι οι δίοδοι δεν εμφανίζουν ευαισθησία στο φως.

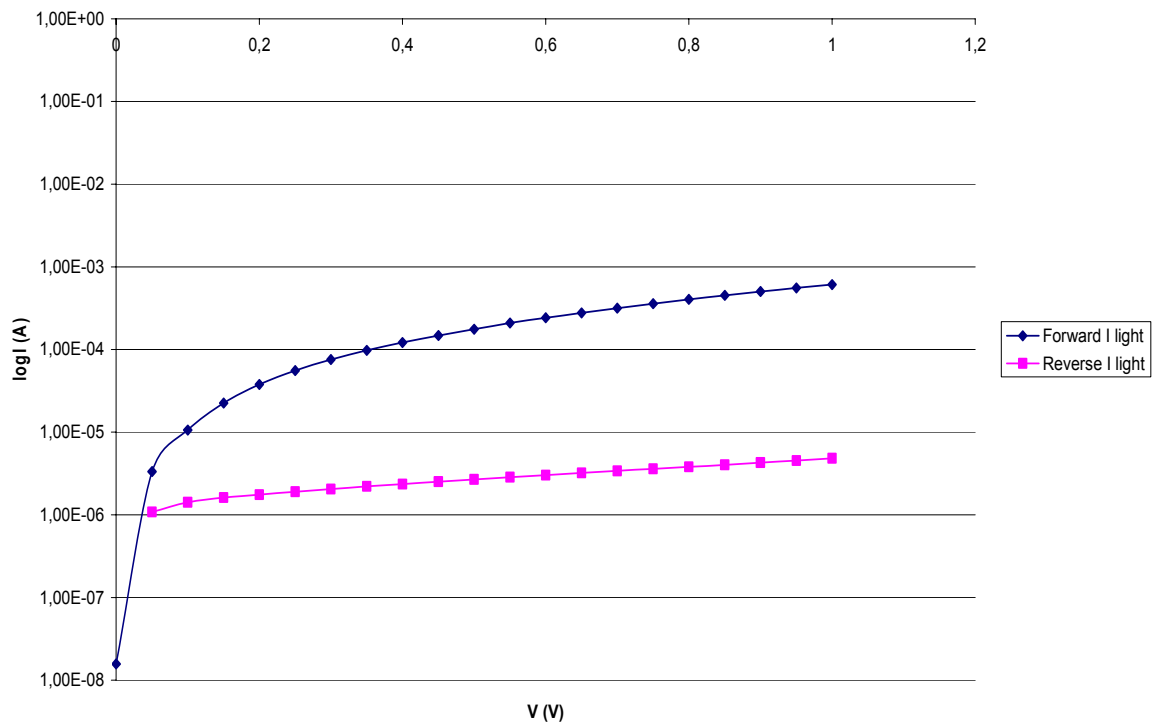


Σχήμα 7.4.2.2.1: Περιοχές εξάχνωσης 9^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X 25)

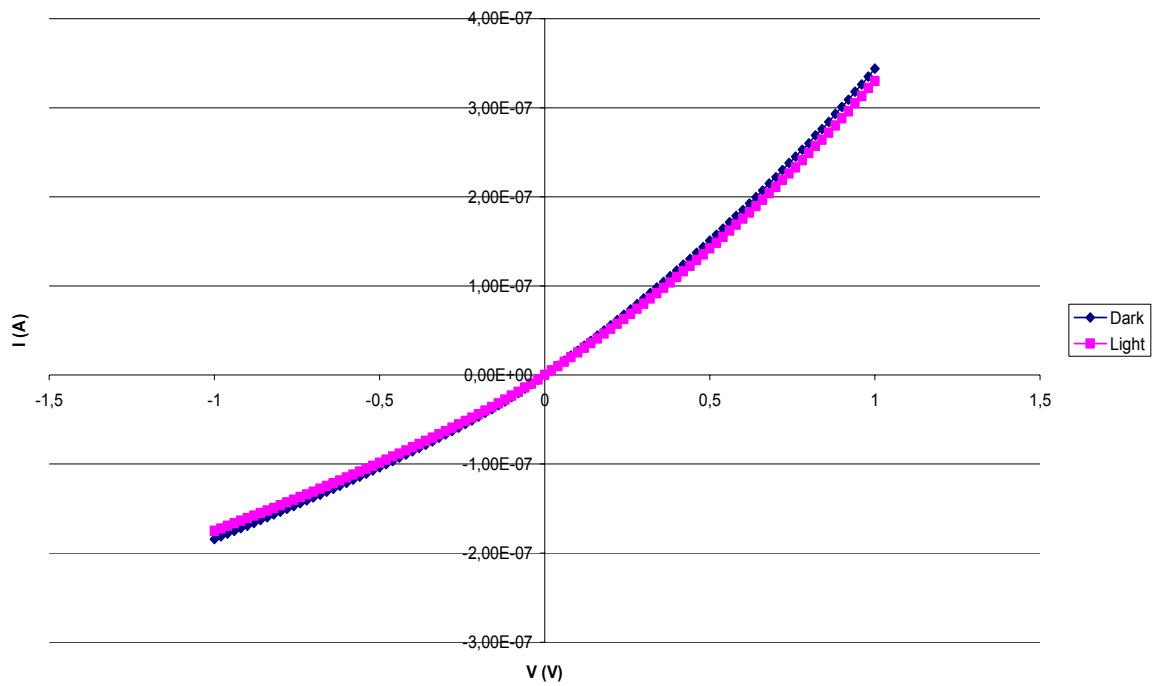
Γραφική παράσταση I-V 9ου δοκιμίου (περιοχή εξάχνωσης 1)



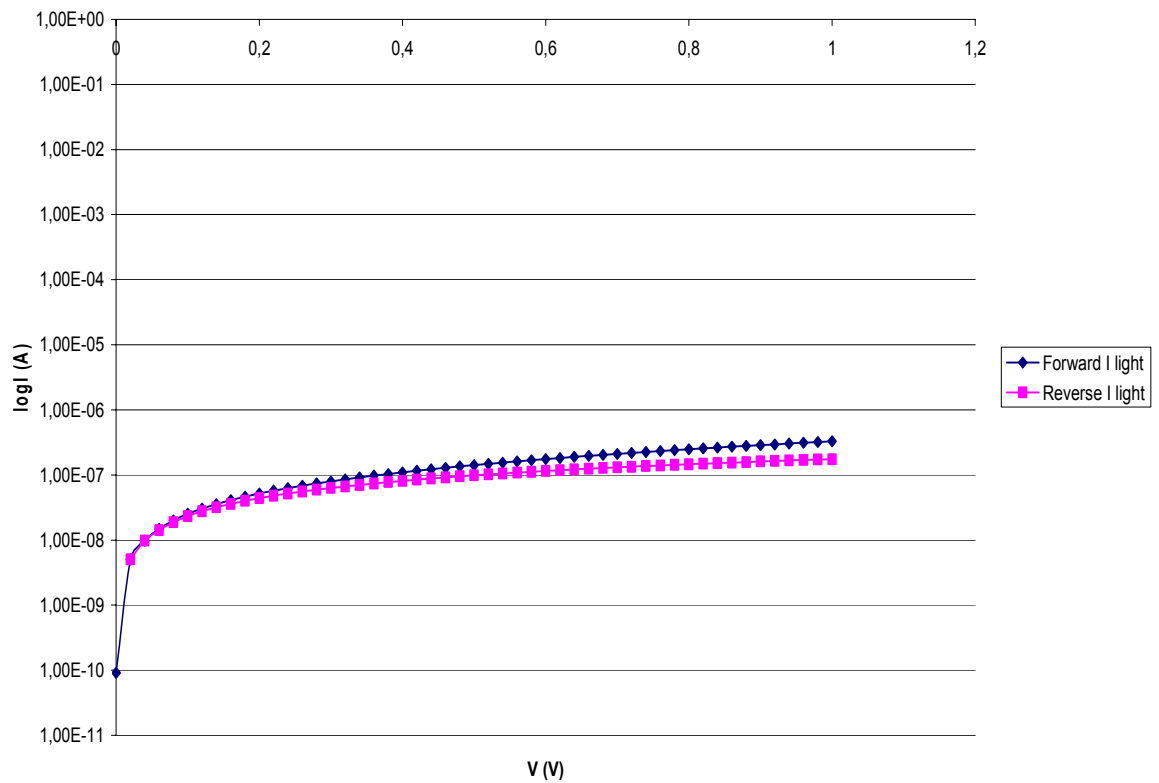
Γραφική παράσταση I-V 9ου δοκιμίου (περιοχή εξάχνωσης 1) σε λογαριθμική κλίμακα



Γραφική παράσταση I-V 9ου δοκιμίου (περιοχή εξάχνωσης 2)



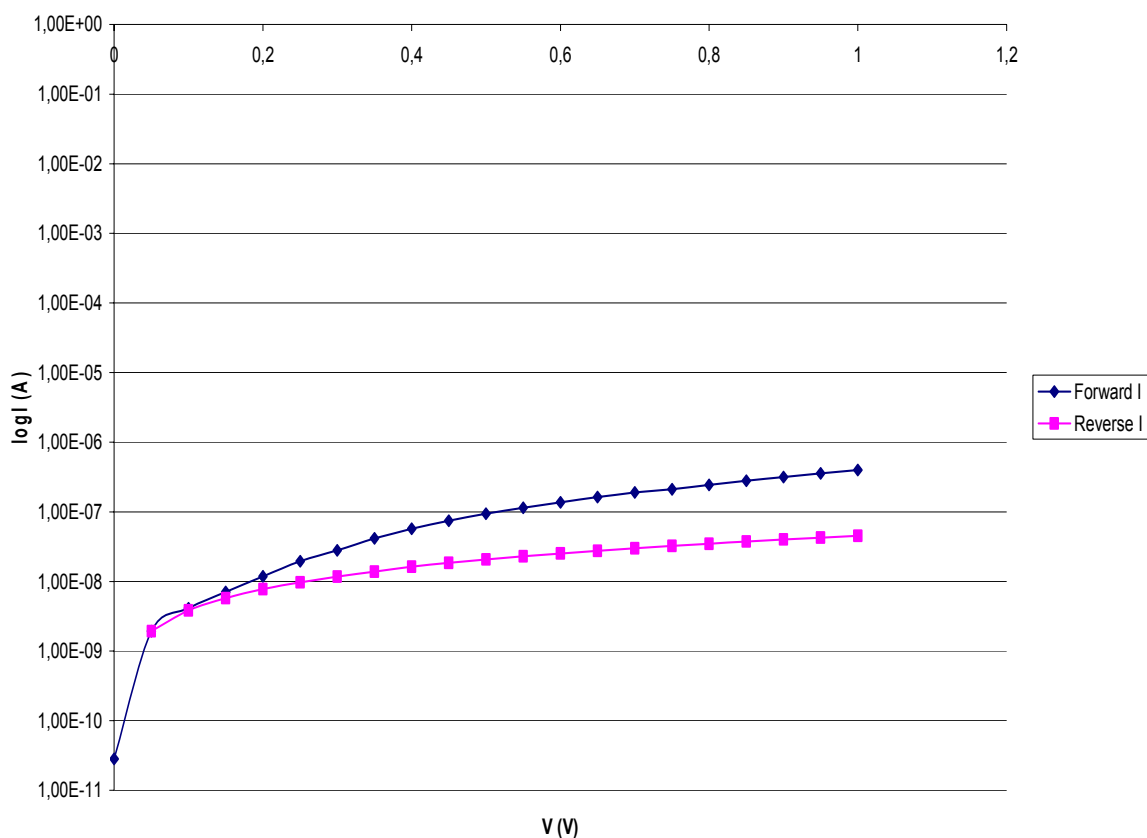
Γραφική παράσταση I-V 9ου δοκιμίου (περιοχή εξάχνωσης 2) σε λογαριθμική κλίμακα



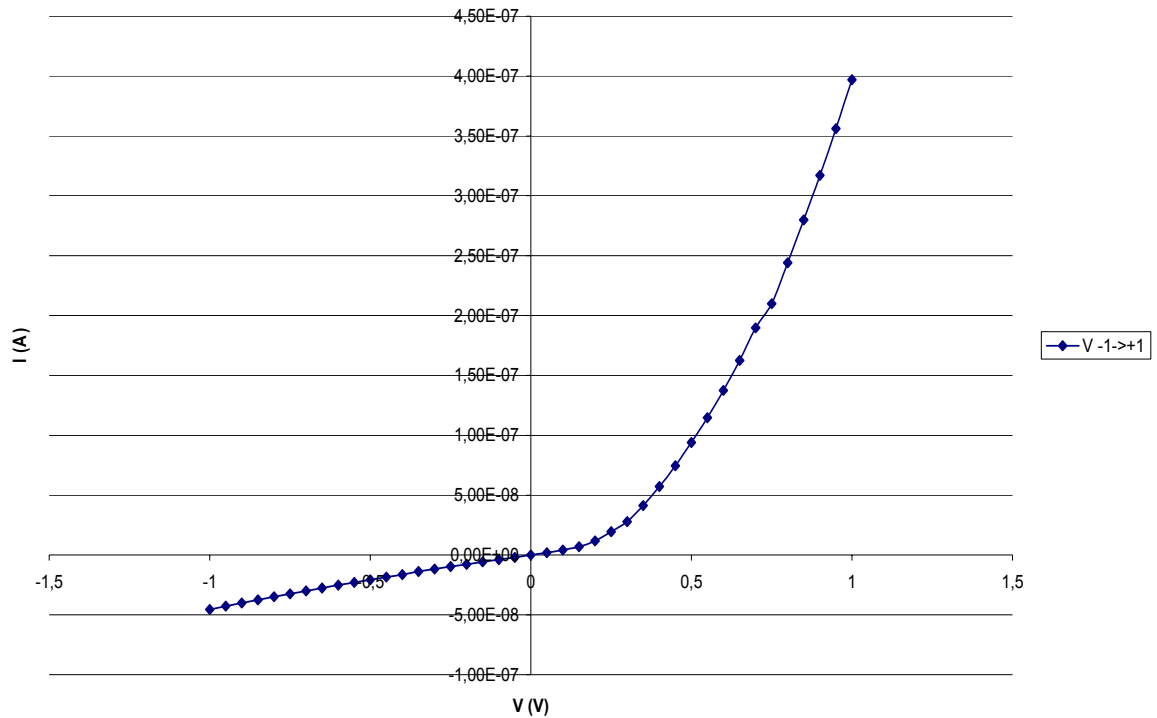
7.4.2.3 ΔΟΚΙΜΙΟ 18 (ΟΜΑΔΑ 6)

Το δέκατο όγδοο δοκίμιο ανήκει στην έκτη ομάδα πειραμάτων με χαρακτηριστικές συνθήκες παρασκευής : τάση 1,03V , κυμαινόμενη θερμοκρασία 65⁰C-85⁰C και χρόνο εκτέλεσης 1h. Μέσω των μετρήσεων διαπιστώθηκε μικρή ανορθωτική συμπεριφορά (σχεδόν 1 κύκλος) που οφείλεται στην επαφή του σεληνιούχου καδμίου με το probe χρυσού, όπως φαίνεται στις παρακάτω γραφικές. Σημειώνεται ότι σε λίγες τυχαίες θέσεις επαφής πάνω στην επιφάνεια παρατηρήθηκε ωμική συμπεριφορά λόγω μεγάλης συγκέντρωσης καδμίου τοπικά.

Γραφική παράσταση I-V 18ου δοκιμίου σε λογαριθμική κλίμακα



Γραφική παράσταση I-V 18ου δοκιμίου

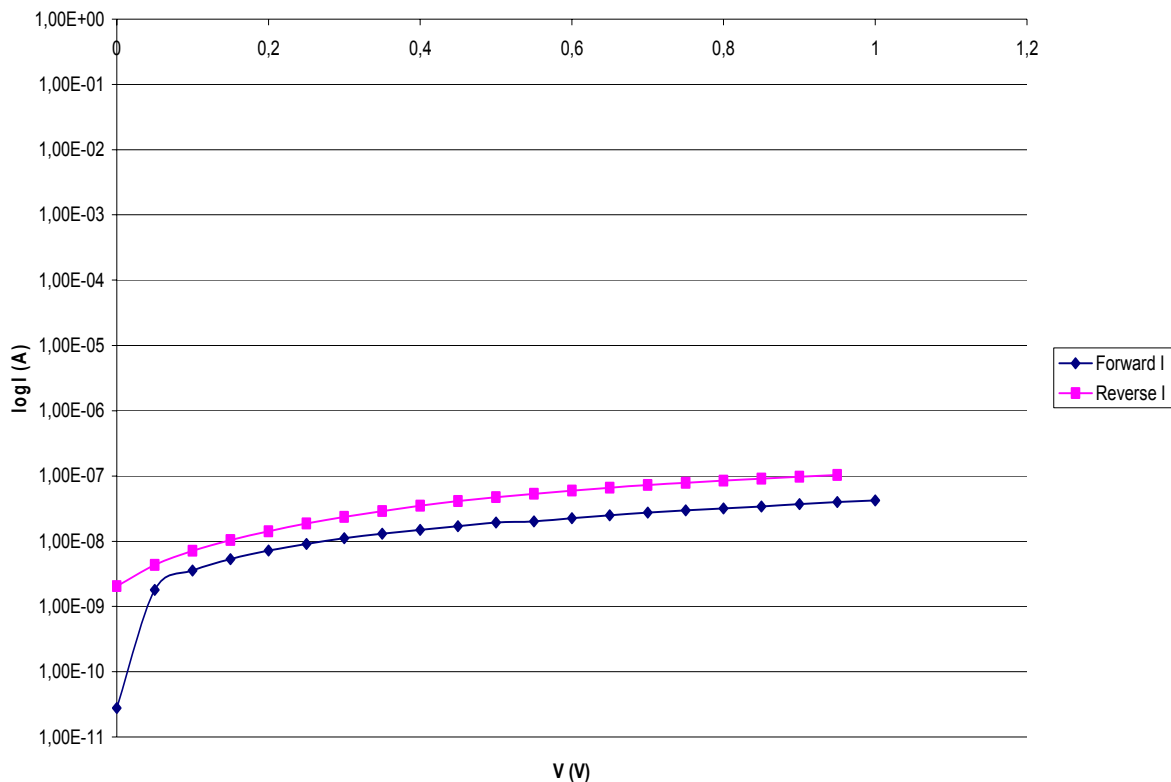


7.4.3 ΑΝΟΡΘΩΣΗ Ti-CdSe (ΔΟΚΙΜΙΑ: 3,19,21)

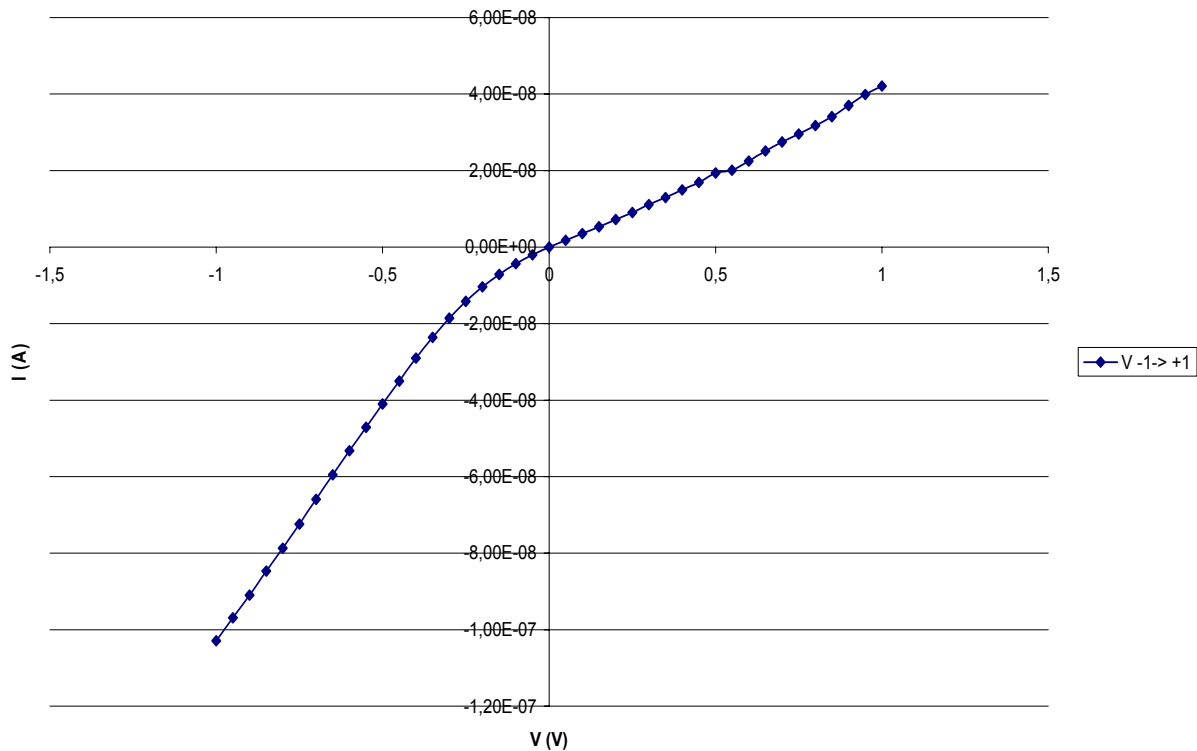
7.4.3.1 ΔΟΚΙΜΙΟ 3 (ΟΜΑΔΑ 1)

Το τρίτο δοκίμιο ανήκει στην πρώτη ομάδα πειραμάτων με χαρακτηριστικές συνθήκες παρασκευής : τάση 1V , θερμοκρασία 85⁰C και χρόνο εκτέλεσης 40min. Μέσω των μετρήσεων διαπιστώθηκε μικρή ανορθωτική συμπεριφορά (σχεδόν 0.5 κύκλος) με ανάστροφο ρεύμα μεγαλύτερο κατά απόλυτη τιμή από το ορθό που οφείλεται στην επαφή του σεληνιούχου καδμίου με το τιτάνιο με αντιστροφή της συμπεριφοράς της επαφής (η πόλωση διατηρείται σταθερή). Ακολουθούν οι γραφικές παραστάσεις που δείχνουν αυτό το συμπέρασμα.

Γραφική παράσταση I-V 3ου δοκιμίου σε λογαριθμική κλίμακα

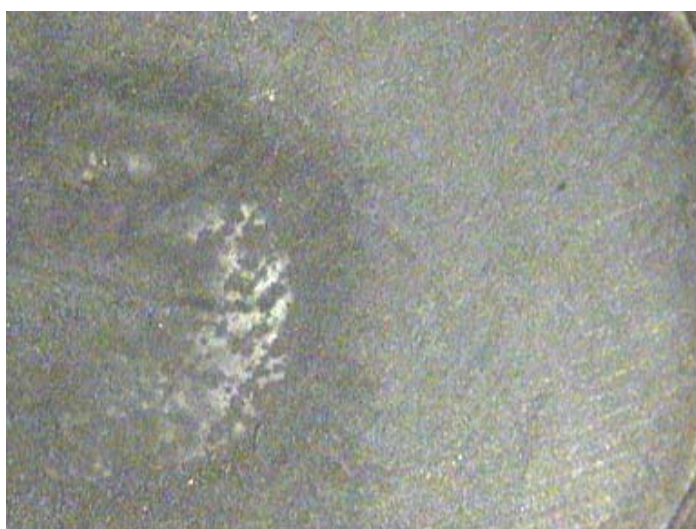


Γραφική παράσταση I-V 3ου δοκιμίου



7.4.3.2 ΔΟΚΙΜΙΟ 19 (ΟΜΑΔΑ 7)

Το δέκατο ένατο δοκίμιο ανήκει στην έβδομη ομάδα πειραμάτων με χαρακτηριστικές συνθήκες παρασκευής : τάση 0.95V , κυμαινόμενη θερμοκρασία 65°C-85°C και χρόνο εκτέλεσης 1h. Στην επιφάνεια του δοκιμίου υπάρχουν δύο περιοχές με διαφορετική εναπόθεση, η μία σχεδόν στο κέντρο (σκουρόχρωμη) και η άλλη στην υπόλοιπη επιφάνεια (ανοιχτόχρωμη) (Σχήμα 7.4.3.2.1).

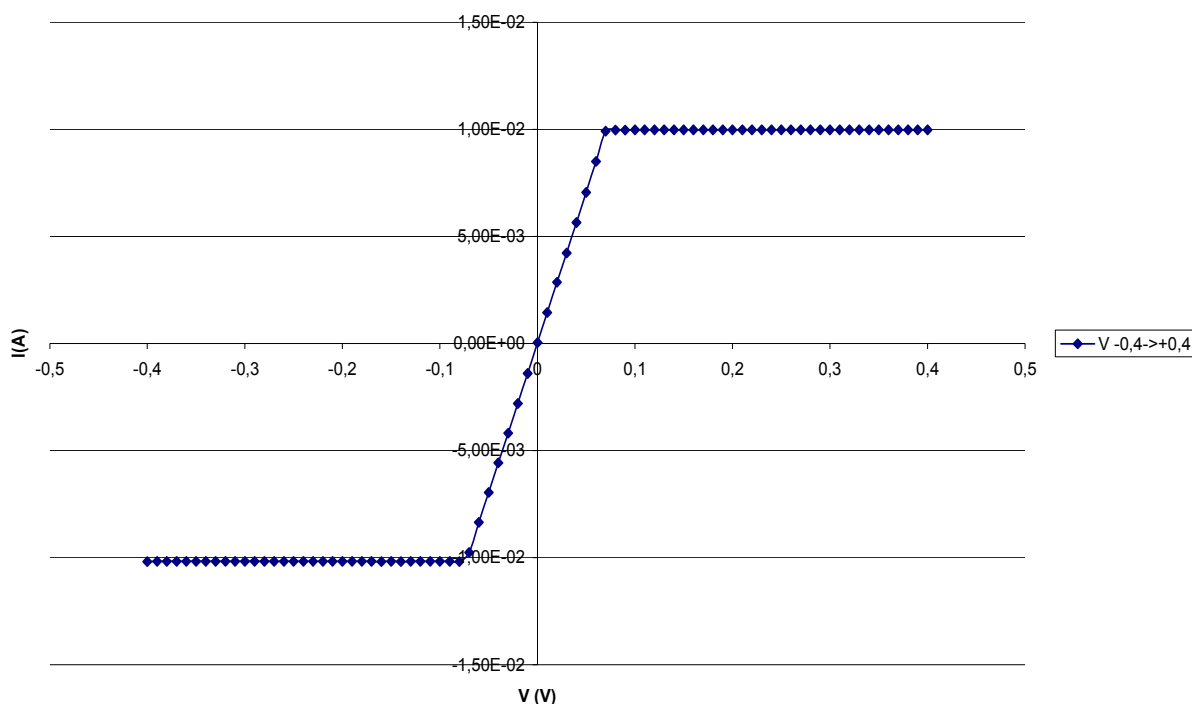


Σχήμα 7.4.3.2.1: Περιοχές απόθεσης 19^{ου} δοκιμίου (μεγέθυνση X 25).

Στην ανοιχτόχρωμη περιοχή διαπιστώθηκε ηλεκτρικά η ύπαρξη ωμικής επαφής. Υποτίθεται ότι η ύπαρξη λεπτού επιστρώματος επιτρέπει άμεση επαφή με το τιτάνιο. Ακολουθεί γραφική παράσταση I-V της περιοχής αυτής από την κλίση της οποίας υπολογίζεται η τιμή της αντίστασης:

$$R = \frac{2 * 0.01V}{(1.44 * 10^{-3} + 1.39 * 10^{-3})A} = 7.06\Omega$$

Γραφική παράσταση I-V 19ου δοκιμίου (ανοιχτόχρωμη περιοχή)



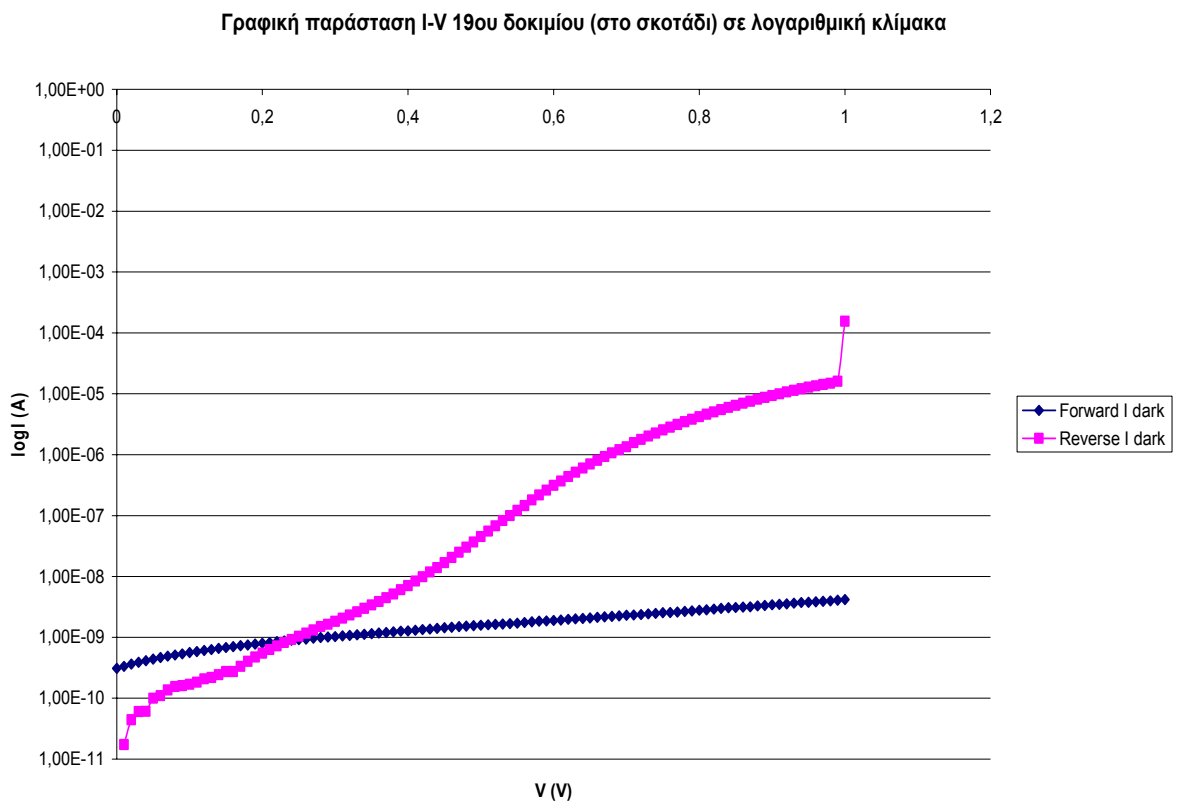
Στην σκουρόχρωμη περιοχή, οι μετρήσεις δείχνουν καλή ανορθωτική συμπεριφορά (σχεδόν 3 κύκλους) με ανάστροφο ρεύμα μεγαλύτερο κατά απόλυτη τιμή από το ορθό που οφείλεται στην επαφή του σεληνιούχου καδμίου με το τιτάνιο με αντιστροφή της συμπεριφοράς της επαφής (η πόλωση διατηρείται σταθερή).

Σε αυτήν την περίπτωση τα αποτελέσματα αποκάλυψαν την ύπαρξη φωτορεύματος που είναι συνάρτηση της εφαρμοζόμενης πόλωσης ορθής ή ανάστροφης κάτω από δεδομένα επίπεδα φωτεινότητας. Γι' αυτό το λόγο έγιναν μετρήσεις υπό σκοτάδι (η διάταξη μέσα στο κλωβό Faraday), υπό σκοτάδι μετά από ηρεμία για 30min, υπό σκοτάδι μετά από ηρεμία για 15h, υπό απόλυτο σκοτάδι (κλωβός Faraday καλυμμένος με μαύρο πανί) και υπό λευκό φως.

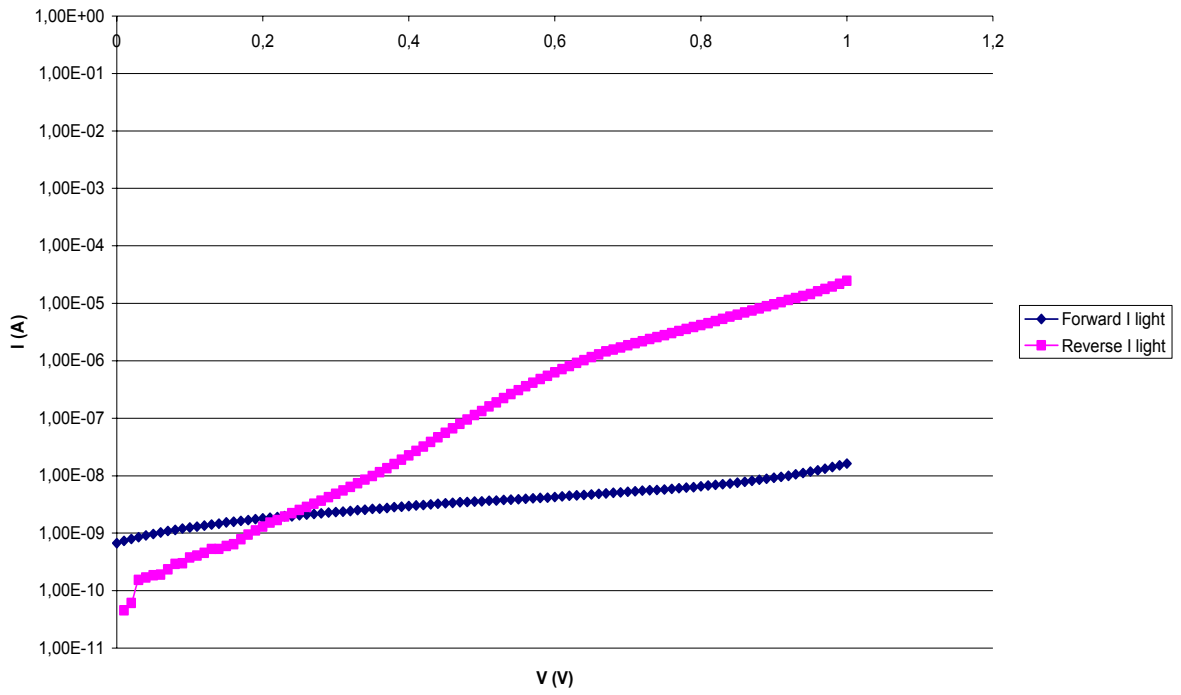
Όταν μια πολωμένη ανορθωτική επαφή φωτίζεται και η ενέργεια των φωτονίων είναι μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού δημιουργούνται επιπλέον ζεύγη φορέων που συμμετέχουν στη συνολική ροή του ρεύματος. Κατά την ορθή πόλωση η συνιστώσα του φωτορεύματος επηρεάζει το συνολικό ρεύμα μόνο για τιμές τάσης από 0V μέχρι την τάση ανοιχτοκύκλωσης (V_{oc}), όπου η συνιστώσα του φωτορεύματος έχει μεγαλύτερη τιμή σε σύγκριση με το ρεύμα που οφείλεται στην εφαρμοζόμενη ορθή πόλωση. Συγκεκριμένα η συνιστώσα

ρεύματος ορθής πόλωσης τείνει προς το μηδέν καθώς η τάση μεταβάλλεται από V_{fwd} ως V_{oc} . Όταν οι δύο τάσεις εξισωθούν το $I_{fwd}=0$ και έτσι εντοπίζεται η τιμή της V_{oc} στο διάγραμμα I-V. Για τιμές τάσης μεγαλύτερες από τη V_{oc} το ρεύμα ορθής πόλωσης υπερισχύει και παρατηρείται ανόρθωση[40].

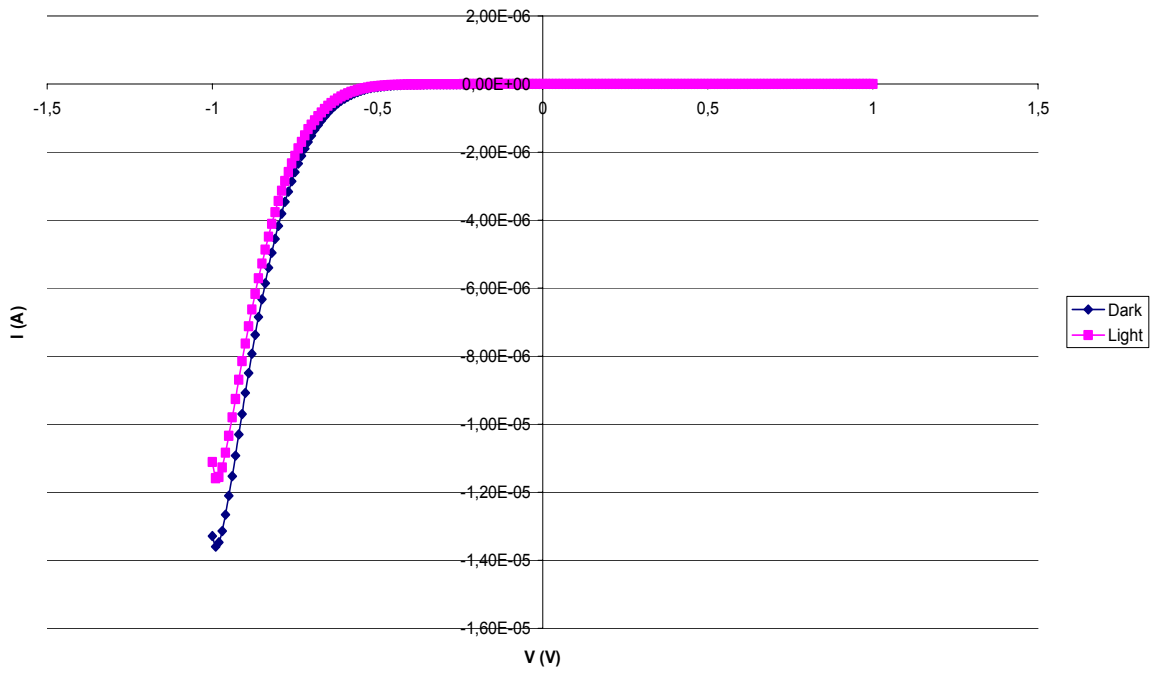
Ακολουθούν οι γραφικές που εξήχθησαν από μετρήσεις σε σκοτάδι, σε φως, σε σκοτάδι και φως μετά από 15h ημερίας (Σχήμα 7.4.3.2.2) και συγκριτική διαφόρων επιπέδων φωτεινότητας.

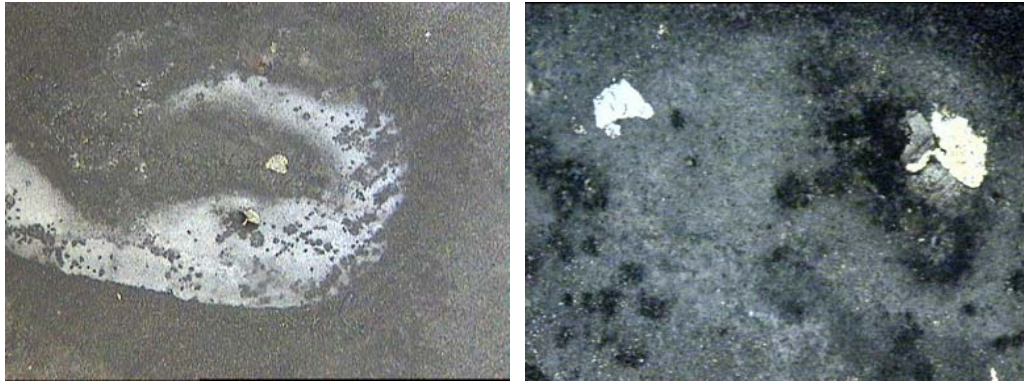


Γραφική παράσταση I-V 19ου δοκιμίου (στο φως) σε λογαριθμική κλίμακα

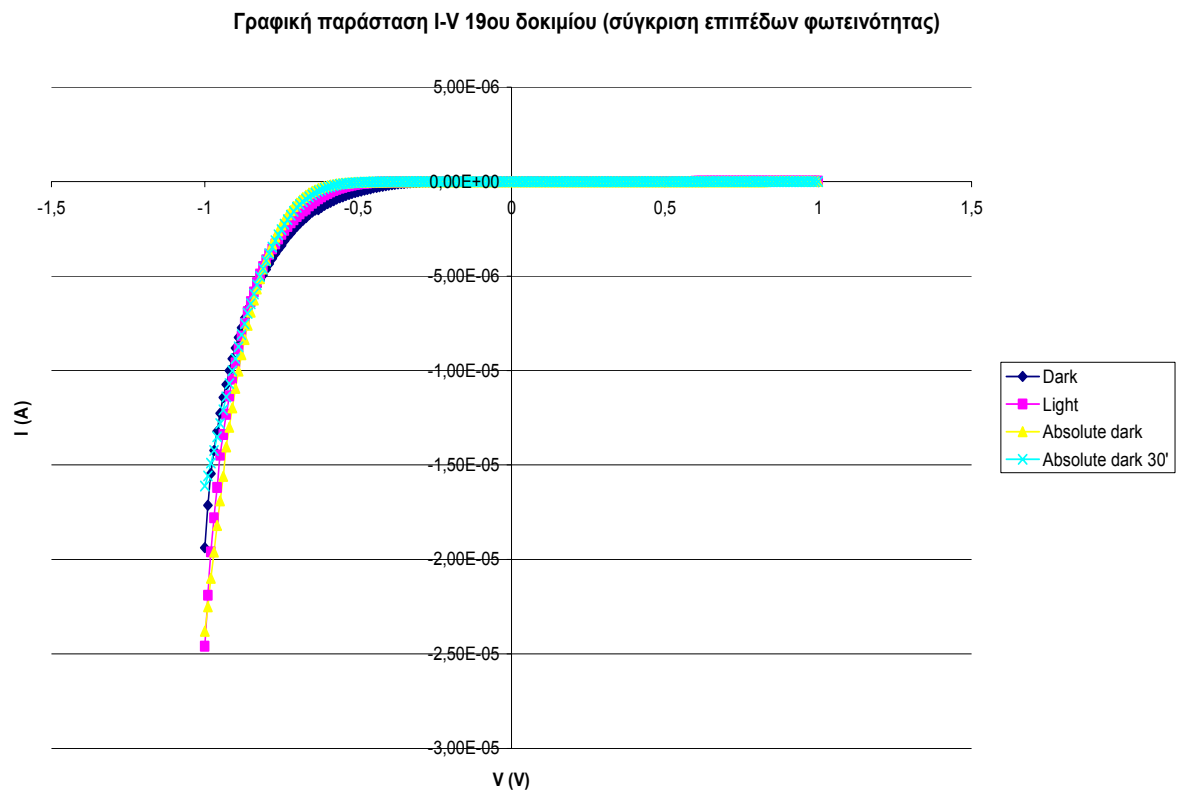


Γραφική παράσταση I-V 19ου δοκιμίου (ηρεμία για 15h)





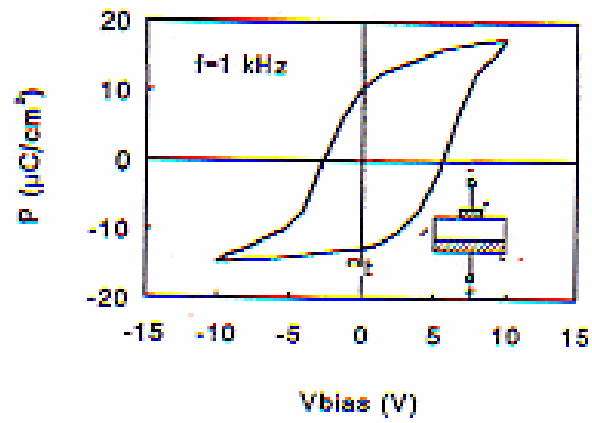
Σχήμα 7.4.3.2.2: Επιφάνεια δοκιμίου μετά από 15h ηρεμίας



Στη συνέχεια επιβλήθηκε αντίθετη πόλωση δηλαδή η σάρωση της τάσης ξεκίνησε από την τιμή +1V μέχρι την τιμή -1V. Από τα εξαγόμενα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι το δοκίμιο παρουσιάζει χαρακτηριστική διόδου αλλά για αρνητικές τιμές τάσης το ρεύμα αποκτά υψηλές τιμές (ανόρθωση) . Κατά τη σάρωση αυτή το ρεύμα ορθής πόλωσης έπαιρνε τη ‘μορφή’ του ρεύματος ανάστροφης κατά την σάρωση από -1V σε +1V ,πράγμα που οφείλεται στο φαινόμενο της ηλεκτρικής υστέρησης (φερροηλεκτρισμός).

Η ηλεκτρική υστέρηση είναι το ηλεκτρικό φαινόμενο όπου κάποια υλικά μπορεί να παρουσιάσουν μία στιγμιαία διπολική ροπή η κατεύθυνση της οποίας μπορεί να μεταπίπτει σε συγκεκριμένους προσανατολισμούς όταν εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Ο όρος φερροηλεκτρισμός χρησιμοποιείται σε αναλογία με την μαγνητική υστέρηση , στην οποία ένα υλικό παρουσιάζει μόνιμη μαγνητική συμπεριφορά.

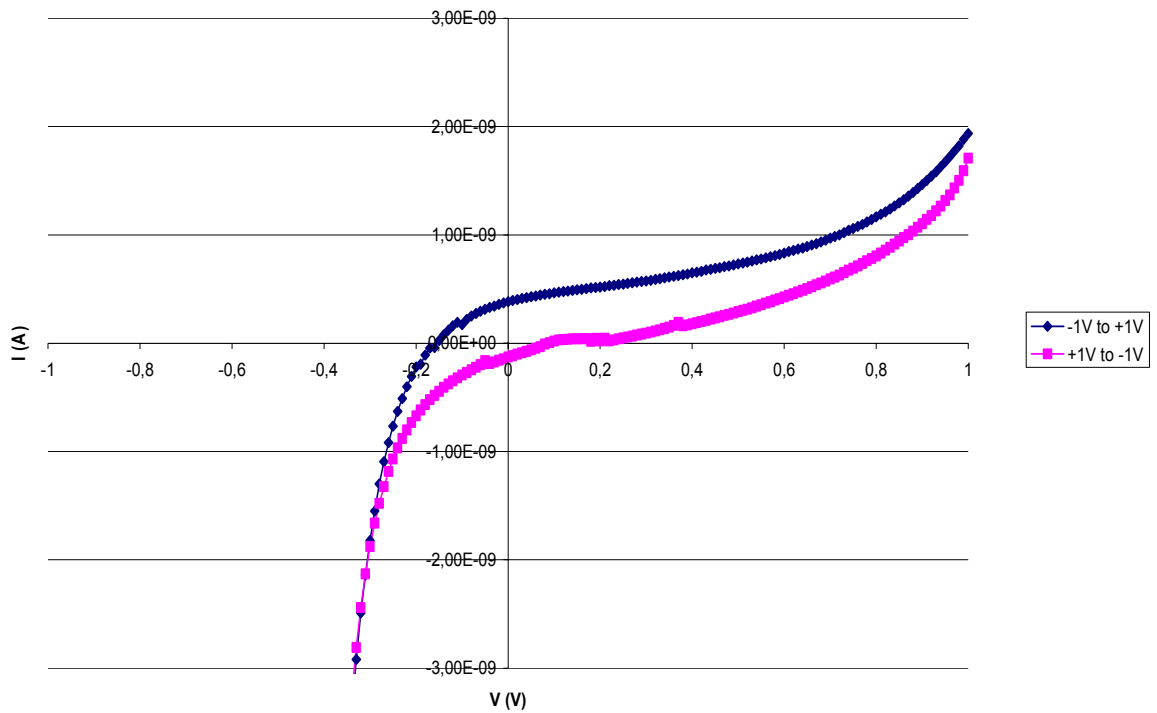
Τα υλικά που παρουσιάζουν αυτό το φαινόμενο κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία η εκδήλωση υστέρησης οφείλεται σε καταστροφή της πολικότητας. Εάν ένα ιόν εκτοπιστεί ελαφρώς από τη θέση ισορροπίας , η δύναμη από τα τοπικά ηλεκτρικά πεδία που δημιουργούνται από τα ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος αυξάνει γρηγορότερα σε σύγκριση με τις ελαστικές δυνάμεις επαναφοράς. Αυτό οδηγεί σε μία ασύμμετρη ολίσθηση των ιοντικών θέσεων ισορροπίας ακολουθούμενη από μία μόνιμη διπολική συμπεριφορά. Στη δεύτερη κατηγορία το φαινόμενο οφείλεται σε μία στιγμιαία διπολική ροπή που εμφανίζεται σε κάθε ιόν , αλλά σε υψηλές θερμοκρασίες προσανατολίζονται σε τυχαίες κατευθύνσεις. Καθώς μειώνεται η θερμοκρασία και επέρχεται η μεταβατική φάση ,τα δίπολα διατάσσονται όλα προς την ίδια κατεύθυνση μέσα στα όρια μιας περιοχής. Ο φερροηλεκτρισμός έχει ιδιότητα μνήμης σε αναλογία με το μαγνητικό πυρήνα[38]. Η μορφή του βρόχου υστέρησης φαίνεται στο σχήμα 7.4.3.2.3.



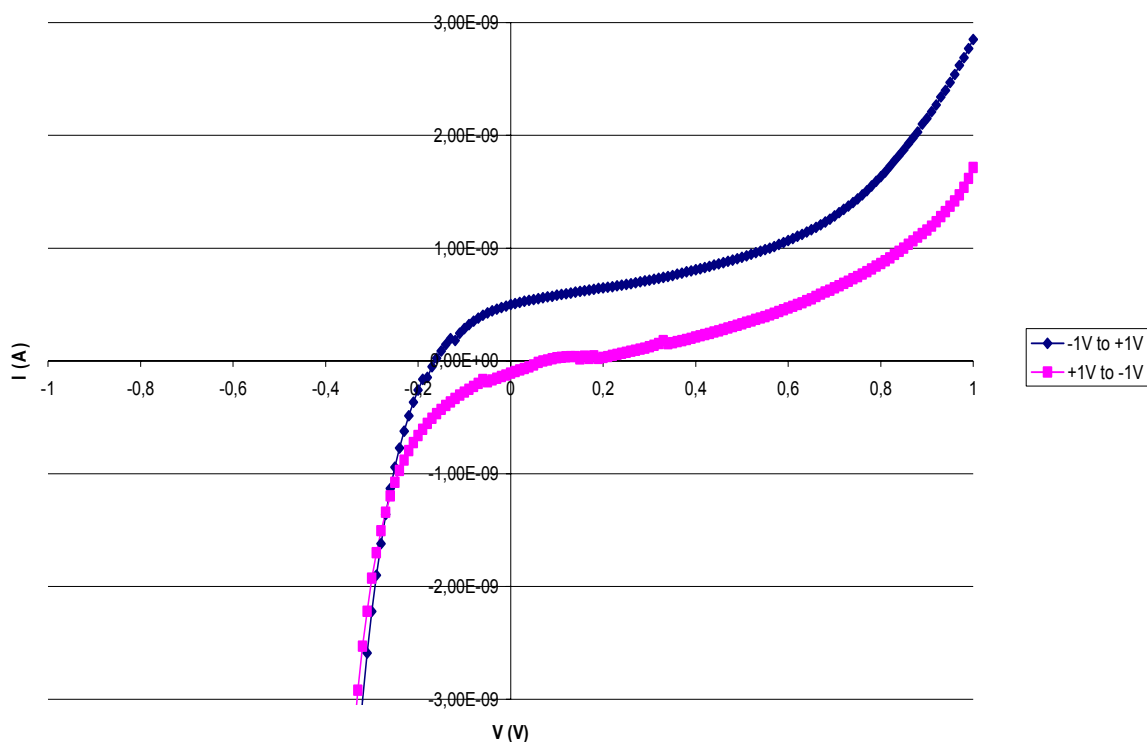
Σχήμα 7.4.3.2.3: Βρόχος ηλεκτρικής υστέρησης.

Ακολουθούν συγκριτικές γραφικές παραστάσεις για τις δύο σαρώσεις τάσης σε συνθήκες σκοταδιού και φωτός όπου διακρίνεται ο βρόχος υστέρησης.

Γραφική παράσταση I-V 19ου δοκιμίου (φαινόμενο υστέρησης στο σκοτάδι)



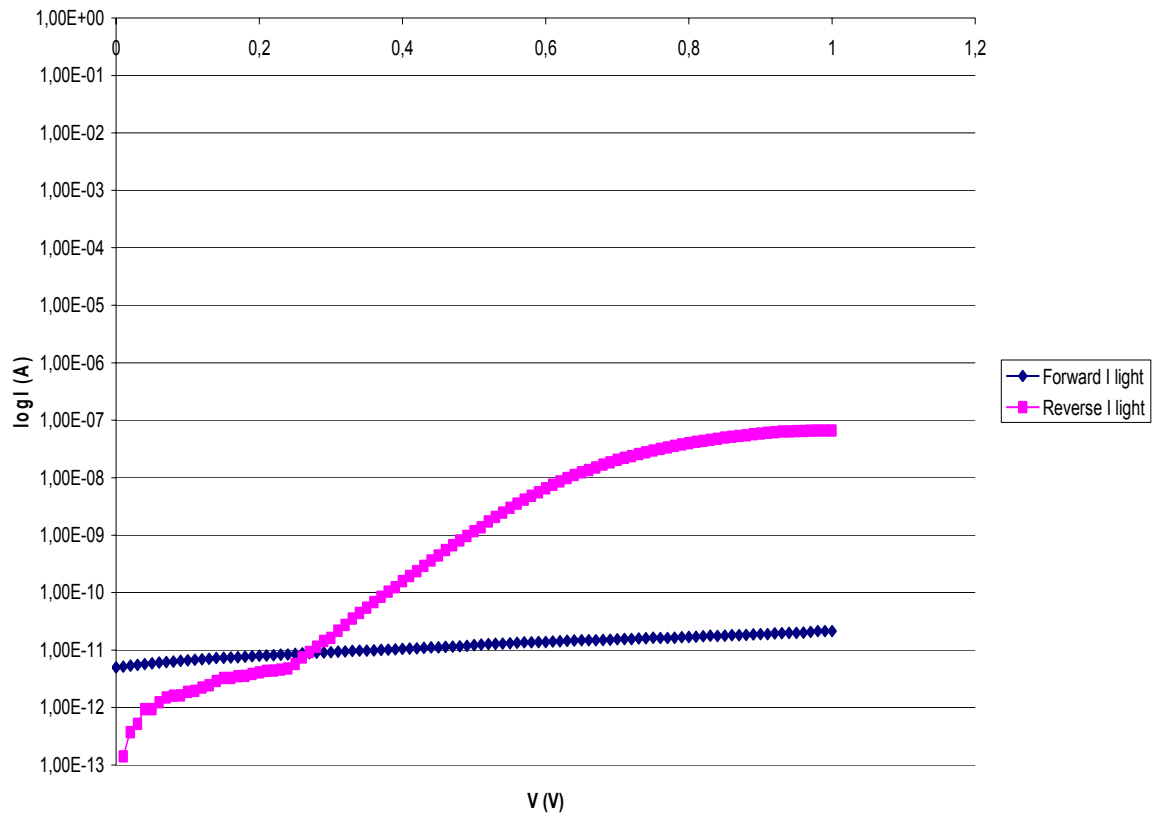
Γραφική παράσταση I-V 19ου δοκιμίου (φαινόμενο υστέρησης στο φως)



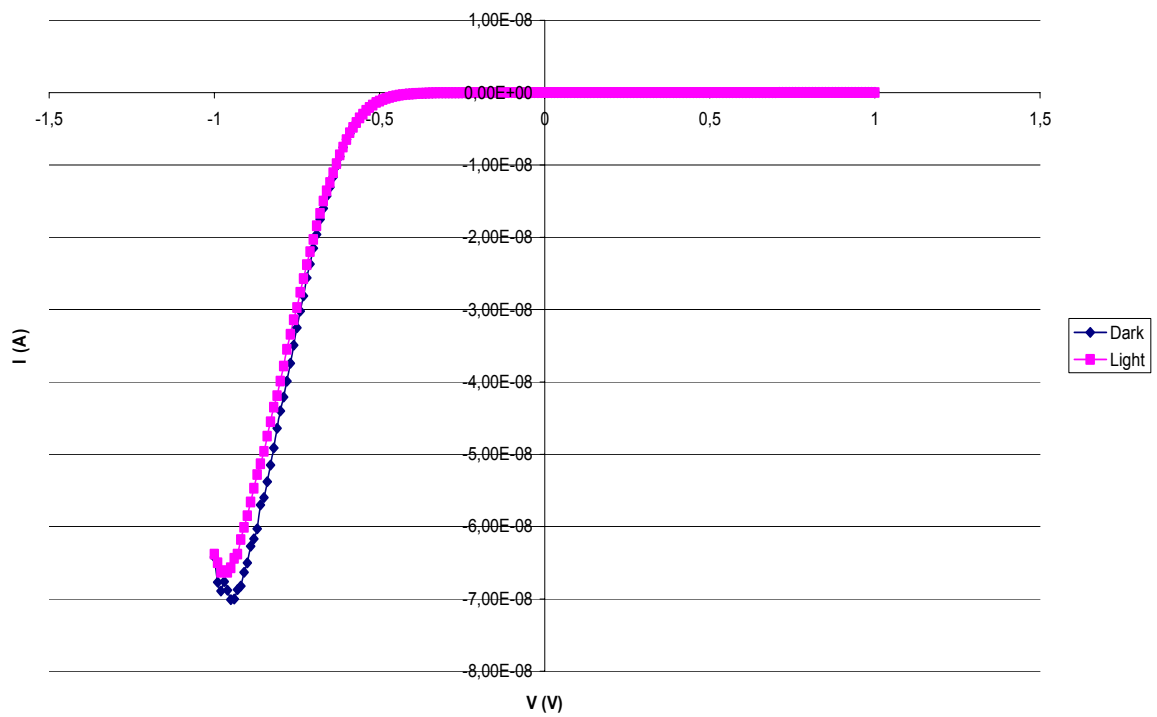
7.4.3.3 ΔΟΚΙΜΙΟ 21 (ΟΜΑΔΑ 7)

Το εικοστό πρώτο δοκίμιο ανήκει στην έβδομη ομάδα πειραμάτων με χαρακτηριστικές συνθήκες παρασκευής : τάση 0.95V , κυμαινόμενη θερμοκρασία 65°C-80°C και χρόνο εκτέλεσης 30min. Οι ηλεκτρικές μετρήσεις έδειξαν καλή ανορθωτική συμπεριφορά (σχεδόν 3,5 κύκλους) με ανάστροφο ρεύμα μεγαλύτερο κατά απόλυτη τιμή από το ορθό που οφείλεται στην επαφή του σεληνιούχου καδμίου με το τιτάνιο(η πόλωση διατηρείται σταθερή). Τα αποτελέσματα φανέρωσαν την ύπαρξη φωτορεύματος . Έγιναν μετρήσεις υπό σκοτάδι (η διάταξη μέσα στο κλωβό Faraday) και υπό λευκό φως. Ακολουθούν οι γραφικές που εξήχθησαν από μετρήσεις σε σκοτάδι, σε φως και συγκριτική των επιπέδων φωτεινότητας.

Γραφική παράσταση I-V 21ου δοκιμίου (στο φως) σε λογαριθμική κλίμακα

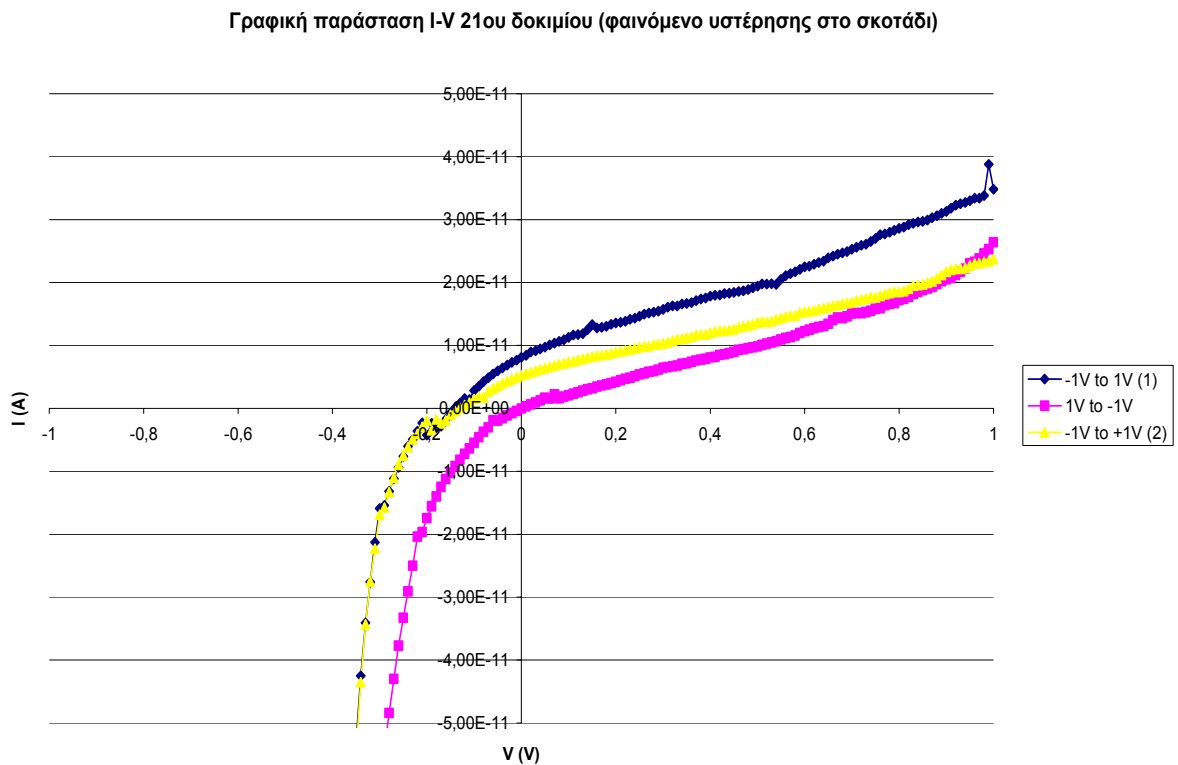


Γραφική παράσταση I-V 21ου δοκιμίου (σύγκριση επιπέδων φωτεινότητας)

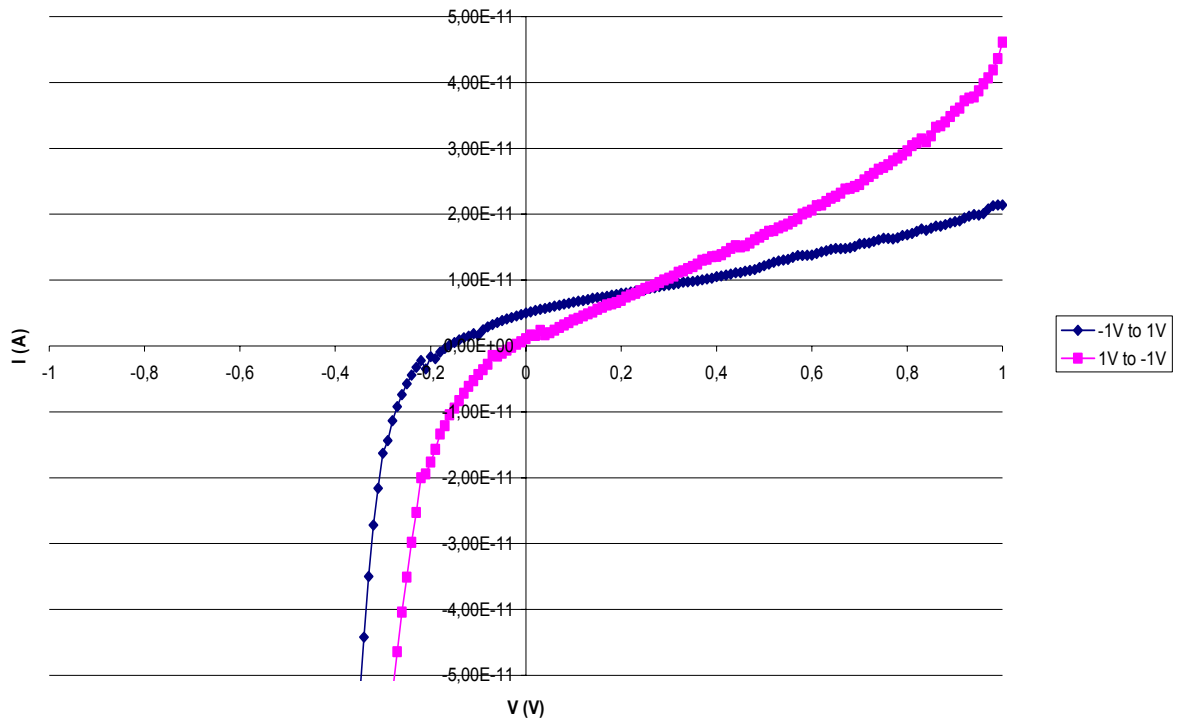


Στη συνέχεια επιβλήθηκε αντίθετη πόλωση δηλαδή η σάρωση της τάσης ξεκίνησε από την τιμή +1V μέχρι την τιμή -1V. Από τα εξαγόμενα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι κατά τη σάρωση αυτή το ρεύμα ορθής πόλωσης έπαιρνε τη 'μορφή' του ρεύματος ανάστροφης κατά την σάρωση από -1V σε +1V, πράγμα που ενδεχομένως οφείλεται στο φαινόμενο του φερροηλεκτρισμού.

Ακολουθούν συγκριτικές γραφικές παραστάσεις για τις δύο σαρώσεις τάσης σε συνθήκες σκοταδιού και φωτός όπου διακρίνεται ο βρόχος υστέρησης.



Γραφική παράσταση I-V 21ου δοκιμίου (φαινόμενο υστέρησης στο φως)



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΩΟ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ

8.1 ΣΥΝΟΠΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας συγκεντρώνονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα :

Συνοπτικός πίνακας

Αριθμός Ομάδας /Συνθήκες (V-T)	Αριθμός δοκιμίου	Χρόνος εναπόθεσης t (min)/Μέσο ρεύμα (mA)/ Μέσο φορτίο(Cb)	Οπτικές παρατηρήσεις	Ανάλυση XRD				Ηλεκτρικές ιδιότητες
				CdSe	Cd	Ti	Se	
1 1V-85°C	1	40 / 3.69 / 8.85	Κακή εναπόθεση-ανομοιογένεια					Ανόρθωση Ti-CdSe
	2	40 / 4.89 / 11.73	Κακή εναπόθεση-μαύρες κηλίδες					Ανόρθωση Ti-CdSe
	3	35 / 3.43 / 7.2	Πολύ λεπτό ομοιόμορφο στρώμα	πολύ	αρκετό	λίγο	όχι	Ανόρθωση Ti-CdSe
	4	40 / 6.16 / 14.78	Ελάχιστο στρώμα (γκρι)					Ανόρθωση Ti-CdSe

Συνοπτικός πίνακας

2 1V- 65°C~85°C	5	30 / 3.83 / 6.89	Σχετικά ομοιόμορφο στρώμα					Ωμική επαφή
	6	60 / 4.88 / 17.57	Μαύρες κηλίδες μόνο στο κέντρο					Ανόρθωση Au-CdSe
	7	60 / 2.99 / 10.76	Μερική εναπόθεση					Ανόρθωση Au-CdSe
	8	60 / 5.75 / 20.7	Σε μεγάλο μέρος κόκκινο	πολύ	όχι	πολύ	όχι	Ανόρθωση Au-CdSe
	9	60 / 4.31 / 15.52	Σύσσωμα μαύρων κηλίδων στο κέντρο	πολύ	όχι	αρκετό	λίγο	Ανόρθωση Au-CdSe

Συνοπτικός πίνακας

3 1,1V- 65°C~85°C	10	50 / 16.27 / 48.81	Ελάχιστο στρώμα (γκρι)					Ωμική επαφή
	11	60 / 13 / 46.8	Μικρές μαύρες κηλίδες- ανομοιογένεια					Δεν μετρήθηκε
	12	60 / 18.67 / 67.21	Ομοιόμορφη εναπόθεση	αρκετό	πολύ	όχι	όχι	Ωμική επαφή
4 1,05V- 65°C~85°C	13	60 / 9.27 / 33.37	Ομοιόμορφη εναπόθεση					Ωμική επαφή
	14	60 / 8.69 / 31.28	Ομοιόμορφη εναπόθεση	αρκετό	πολύ	όχι	όχι	Ωμική επαφή

Συνοπτικός πίνακας

5 1.07V- 65°C~85°C	15	60 / 7.81 / 28.12	Πολύ λεπτό γκρι στρώμα - ανομοιγένεια					Δεν μετρήθηκε
	16	60 / 12.54 / 45.14	Ομοιόμορφη εναπόθεση	αρκετό	πολύ	όχι	όχι	Ωμική επαφή
6 1.03V- 65°C~85°C	17	60 / 3.55 / 12.78	Ομοιόμορφο γκρι στρώμα					Δεν μετρήθηκε
	18	60 / 3.27 / 11.77	Ομοιόμορφο παχύ στρώμα	πολύ	αρκετό	όχι	όχι	Ανόρθωση Au-CdSe

Συνοπτικός πίνακας

7 0.95V- 65°C~85°C*	19	60 / 4.19 / 15.08	Μερική καλή εναπόθεση (2 περιοχές)	αρκετό	όχι	πολύ	όχι	Ανόρθωση Ti-CdSe/ Φωτόρευμα
	20	90 / 3.96 / 21.38	Ομοιόμορφο γκρι στρώμα					Ωμική επαφή
	21	30 / 4.29 / 7.72	Ομοιόμορφο στρώμα-πιο έντονο στα άκρα	αρκετό	όχι	πολύ	όχι	Ανόρθωση Ti-CdSe/ Φωτόρευμα
	22	40 / 3.29 / 7.9	Ομοιόμορφο γκρι στρώμα (Σύσσωμα κηλίδων)					Ωμική επαφή
	23	20 / 5.8 / 6.96	Ομοιόμορφο γκρι στρώμα					Ωμική επαφή

* Στα δοκίμια 21 , 23 η θερμοκρασία είχε τελική τιμή 80°C λόγω μικρότερης διάρκειας του πειράματος.

8.2 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

8.2.1 ΜΕΡΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Από την εξέταση των δοκιμίων με στερεοσκόπιο (μεγέθυνση X25) , οπτικό μικροσκόπιο (μεγέθυνση X100,X200,X500) και με ανάλυση με τη μέθοδο XRD, διαπιστώθηκε ότι τα δοκίμια, για τα οποία παρατηρήθηκε ποιοτική απόθεση και αξιόλογη ποσότητα ημιαγωγικού υλικού (CdSe) ήταν τα δοκίμια 3,8,9,18,19,21. Αναζητώντας τους λόγους που οδηγούν στην ικανοποιητική ηλεκτροαπόθεση θα μπορούσαμε να τους συνοψίσουμε στις εξής παρατηρήσεις:

- Πολύ καλή προετοιμασία των επιφανειών στις οποίες θα γίνει η ηλεκτροαπόθεση.
- Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας (διακύμανση) επέφερε καλύτερα αποτελέσματα, κάτι το οποίο όμως δεν είναι αποδεικτέο αλλά ίσως συγκυριακό.
- Στην αρχή θα πρέπει να ελέγχεται σχολαστικά η επαφή του δοκιμίου με τα καλώδια του ποτενσιοστάτη (μέσω ωμομέτρου), διαφορετικά το αμπερόμετρο δείχνει πολύ χαμηλές τιμές, όπως είναι αναμενόμενο και η απόθεση δεν είναι εφικτή.
- Κατά την διάρκεια του πειράματος, θα πρέπει να ελέγχεται και πάλι η επαφή (ενδεχόμενη εκδήλωση φαινομένου διαστολής) και να προσαρμόζεται το δοκίμιο μέσω λαβίδας.
- Να παρασκευάζεται το διάλυμα (λουτρό) εκ νέου αρκετά συχνά και κυρίως όταν ο χρόνος ανάμεσα στις ηλεκτροαποθέσεις είναι αρκετά μεγάλος, διότι υπάρχει επικάθηση των στοιχείων του λουτρού καθώς και εξασθένησή της δράσης τους.
- Να ελέγχεται η στεγανότητα του ηλεκτροδίου.
- Καθαρισμός με αλκοόλη του ηλεκτροδίου εργασίας για να μην οξειδώνεται.

8.2.2 ΜΕΡΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων με εφαρμογή τάσης στο διάστημα $-1V$ ως $+1V$ με βήμα $0,01V$ ή $0,02V$ κατά περίπτωση και υπολογισμό του ρεύματος, η επιθυμητή ανορθωτική συμπεριφορά παρατηρήθηκε για τα δοκίμια 1,2,3,4,6,7,8,9,18,19,21. Από αυτά σημαντική ανόρθωση παρουσιάζουν τα δοκίμια 9,19,21. Τα δοκίμια 19 και 21 συγκεκριμένα μπορούν ενδεχομένως να χρησιμοποιηθούν ως φωτοβολταϊκά στοιχεία καθώς εμφανίζουν φωτόρρευμα. Σε αντίθεση τα δοκίμια 5,10,12,13,14,16,20,22,23 αποτελούν ωμικές επαφές. Οι παράγοντες που οδηγούν στην ηλεκτρική αυτή κατηγοριοποίηση μπορούν να αναζητηθούν στις εξής παρατηρήσεις:

- Η μέθοδος της εξάχνωσης είναι επιτυχής μόνο στην περίπτωση της ομοιογενούς απόθεσης.
- Η μέθοδος της επαφής σημείου (point contact) επιτρέπει την εξέταση οποιουδήποτε σημείου της επιφάνειας και ξεπερνάει το πρόβλημα της ανομοιογενούς απόθεσης.
- Στην επιφάνεια του ίδιου δοκιμίου είναι δυνατόν να υπάρχει διαφορετική ηλεκτρική συμπεριφορά που οφείλεται στο επίστρωμα.
- Η έντονη παρουσία Cd ή/και λεπτού στρώματος αποθέματος στο επίστρωμα οδηγεί στη δημιουργία ωμικής επαφής.
- Ικανοποιητική ποσότητα CdSe στο απόθεμα οδηγεί σε ανορθωτική συμπεριφορά.
- Αντιστροφή της ανόρθωσης με την ίδια πόλωση σε κάποια δοκίμια εικάζεται ότι οφείλεται σε ύπαρξη p-τύπου CdSe που κάνει επαφή με το τιτάνιο.

8.3 ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ

Η εκτίμηση της συνολικής πειραματικής διαδικασίας και των αποτελεσμάτων που εξάγονται από αυτή δίνουν το έναυσμα για περαιτέρω έρευνα και βελτιστοποίηση των εξής παραμέτρων:

- Τιμές επιβαλλόμενης τάσης κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία (ίσως μικρότερες για να ρέουν ρεύματα μικρότερης έντασης).
- Τελική τιμή της θερμοκρασίας του λουτρού.
- Χρόνος διεξαγωγής της διαδικασίας ηλεκτραπόθεσης.
- Συνολικό φορτίο που διέρχεται από την επιφάνεια ρυθμίζοντας τον συνολικό χρόνο ή το ρεύμα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κ.Καγκαράκης, ‘ Ημιαγωγοί’, Αθήνα 1985
- [2] Κ. Δέρβος, Π. Βασιλείου, ‘ Εισαγωγή στα Υλικά’, Αθήνα 2005
- [3] Κ.Δέρβος, ‘ Εισαγωγή στα Ημιαγώγιμα Υλικά και Φωτοβολταϊκές διατάξεις’, Αθήνα 2006
- [4] Κ.Καγκαράκης, ‘ Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία’, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 1992
- [5] Π. Τζεβελέκος, ‘ Ηλεκτρολυτική Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Σεληνιούχου Καδμίου CdSe με Εφαρμογή Παλμικού Ρεύματος’, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα 2005
- [6] Α.Κουτσιουμάρη, ‘ Παρασκευή Λεπτών Υμενίων Χαλκογενών του Καδμίου με Ηλεκτροαπόθεση από Παλμικά Ρεύματα και Μελέτη Ημιαγωγικών Ιδιοτήτων τους’, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα 2006
- [7] Ι.Μέργος, ‘ Διηλεκτρικά Υλικά και Περιβάλλον’, Έκθεση Έρευνας και Προόδου Διατριβής, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2006
- [8] Κ.Δέρβος, ‘Εισαγωγή στα Ημιαγώγιμα Υλικά και Βασικές Διατάξεις’, Αθήνα 2000
- [9] N.Sato, ‘Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes’, Elsevier Publications, 1998
- [10] K.Brennan, ‘The Physics of Semiconductors’, Cambridge University Press
- [11] A.Brenner, ‘Electrodeposition of Alloys’, volume 1, 1963, academic Press, New York and London
- [12] A. Bard, L.Faulkner, ‘Electrochemical Methods fundamentals and applications’, New York 1980
- [13] Μ.Παπαδόπουλος, ‘ Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας από Ανανεώσιμες Πηγές’, Αθήνα 1997
- [14] J.Dini, ‘Electrodeposition, the Materials Science of Coatings and Substrates’, Noues Publications
- [15] Δ.Τσαμάκης, Ι.Ξανθάκης, ‘ Ηλεκτροτεχνικά Υλικά’, Σημειώσεις Μαθήματος
- [16] Μ.Μπουρουσιάν, ‘ Χημεία Στερεάς Κατάστασης’, Αθήνα 2005
- [17] <http://www.compasolar.gr/photovoltaic.htm>
- [18] Κ.Καγκαράκης, ‘Προστασία των Μετάλλων εκ της Διαβρώσεως’, Αθήνα 1972

- [19] D.Skoog, F. Holler, T.Niemann, ‘ Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης’, Εκδόσεις ‘Κωσταράκης’, Αθήνα 2002
- [20] http://www.eex.gr/filemgmt_data/files/Cadmio.pdf
- [21] C.Suryanarayana, M. Norton, ‘ X-Ray Diffraction- A Practical Approach’, Plenum Press, New York and London 1998
- [22] Iowa State University, ‘Scanning Electron Microscopy’, Materials Science and Engineering Department
- [23] <http://www.eionet.europa.eu/gemet/concept?langcode=el&cp=1100>
- [24] <http://www.cadmium.org/>
- [25] Chandra, S.Pandey, R.K., J.Phys.Stat.State Sol., (α) 59(1980)787-794
- [26] Rauh, R.D., ‘ Cadmium Chalcogenides (CdSe, CdS, CdTe)’ from studies in physical and theoretical chemistry 55, ‘Semiconductors Electrodes’, Edited by H.O. Finklea, Elsevier (1988) ch. 6, 277-327
- [27] http://ape.chania.teicrete.gr/gr/files/Hpies_II_4.ppt.
- [28] http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_selenide
- [29] Hodes, Albu- Yaron, Cecker, Motisuke, ‘Physical Review B’, vol. 36, No8 (1987- 1) 4215-4221
- [30] Boudreau, Rauh, ‘Solar Energy Mater.’, 7 (1982) 385-391
- [31] <http://en.wikipedia.org/wiki/Selenium>
- [32] <http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium>
- [33] <http://pubs.acs.org/cgi-in/abstract.cgi/cmaterx/2006/18/i15/abs/cm0602621.html>
- [34] <http://adsabs.harvard.edu/abs/1990JMatS..25.3521M>
- [35] Μ.Μπουρουσιάν, ‘Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Ημιαγωγών Καδμίου- Σεληνίου- Τελλουρίου’, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 1998
- [36] Mendoza- Perez, Santana-Rodriguez, Sastre- Hernandez, Morales- Acevedo, Arias- Carbajal, Vigil- Galan, Alonso, Contreras- Puente, ‘Effects of Thiourea Concentration on CdS thin films grown by chemical bath deposition for CdTe solar cells, Thin Solid Films 2005 (480-481, 173-176), Elsevier Editions
- [37] M. Bouroushian, Z. Loizos, N. Spyrellis, ‘Electrocrystallization of CdSe upon various substrates. Structural arrangement and photoelectrochemical performance’, Applied Surface Science 2000 (125-134)
- [38] <http://en.wikipedia.org/wiki/Ferroelectricity>
- [39] http://en.wikipedia.org/wiki/Ohmic_contact
- [40] <http://www.mdpi.net/sensors> , Sensors 2004 , 5, 58-70

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

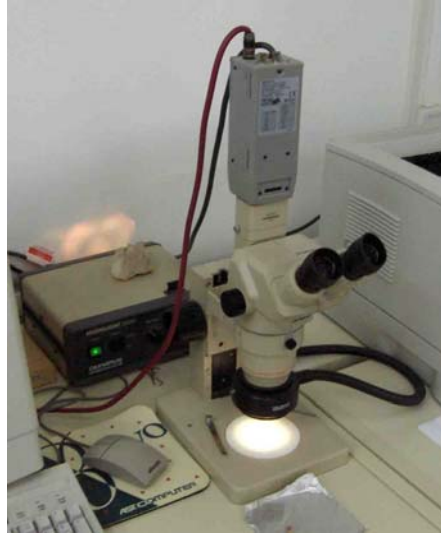
A.1 ΓΕΝΙΚΑ

Μετά την παρασκευή των αποθεμάτων, για τον χαρακτηρισμό και τη μελέτη της δομής τους, δηλαδή για να κριθεί η ποιότητα του αποθέματος και η ορθότητα της πειραματικής διαδικασίας, ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- Οπτική παρατήρηση μέσω οπτικού μικροσκοπίου.
- Χαρακτηρισμός της δομής με την χρήση περιθλασιμέτρου ακτίνων X (XRD).
- Οπτικός χαρακτηρισμός και στοιχειακή ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM-EDAX).

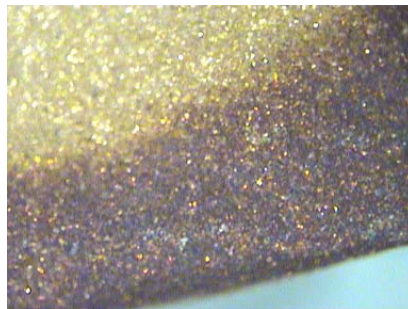
A.2 ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ[7]

Για τη λεπτομερέστερη παρατήρηση των δοκιμίων χρησιμοποιείται η διάταξη του οπτικού μικροσκοπίου (σχήμα A.2.1). Το οπτικό μικροσκόπιο του εργαστηρίου είναι στερεοσκοπικό, τύπου Olympus SZ60. Επιτυγχάνει μεγέθυνση x25 – x160, ανάλογα με τη θέση του αντικειμενικού φακού ως προς το δείγμα. Η παρατήρηση του δείγματος γίνεται είτε μέσω ενός ζεύγους προσοφθάλμιων φακών είτε με μία ψηφιακή κάμερα τύπου Sony SSC-DC58AP. Το σήμα της κάμερας οδηγείται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αποθήκευση και περαιτέρω επεξεργασία της εικόνας.



Σχήμα A.2.1: Το οπτικό μικροσκόπιο. Διακρίνεται η κάμερα στο πάνω μέρος της εικόνας.

Επειδή το μικροσκόπιο είναι στερεοσκοπικό, το δείγμα δεν είναι απαραίτητο να έχει απολύτως επίπεδη επιφάνεια. Στην πράξη πάντως, ακόμη και για σχετικά μικρή απόκλιση από το επίπεδο, είναι δύσκολη η σωστή εστίαση της εικόνας. Για το λόγο αυτό κάποιες φωτογραφίες είναι θολές. Στο σχήμα A.2.2 παρουσιάζεται μία φωτογραφία της επιφάνειας δείγματος χαλκού από οπτικό μικροσκόπιο με μεγέθυνση 25 φορές της πραγματικής επιφάνειας.



Σχήμα A.2.2: Φωτογραφία της επιφάνειας δείγματος χαλκού από οπτικό μικροσκόπιο (μεγέθυνση x25). Στην συγκεκριμένη φωτογραφία, εικονίζεται μερικώς προσβεβλημένο δείγμα.

A.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

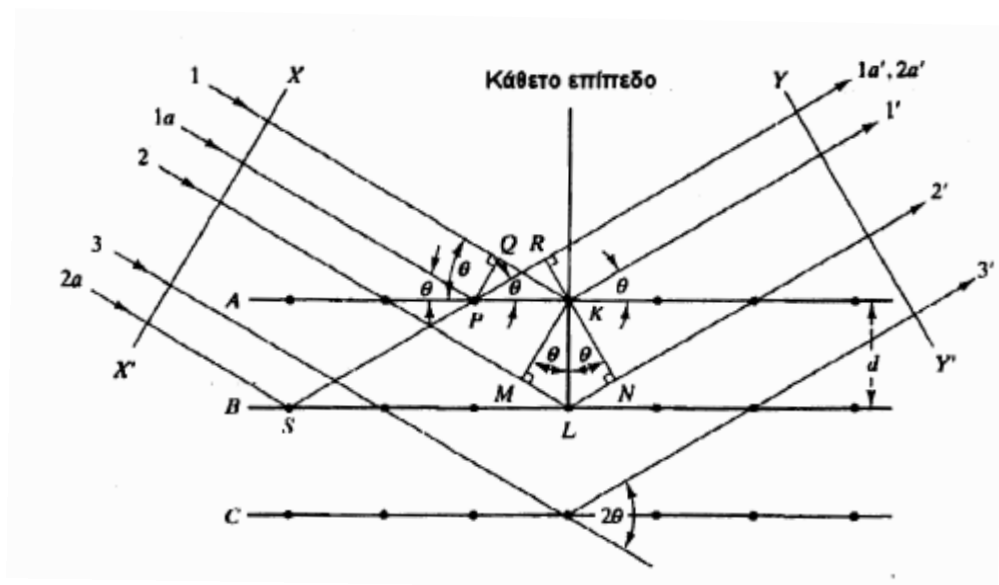
Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Γερμανό φυσικό W. Roentgen, ενώ η κυματική τους φύση αποδείχθηκε με τα πειράματα περίθλασης του Max von Laue το 1913. Η περίθλαση ακτίνων- X είναι συνήθης μέθοδος για τον καθορισμό κυβικών κρυσταλλικών δομών και των πλεγματικών παραμέτρων τους. Χρησιμοποιείται δηλαδή για την διαφοροποίηση των κρυσταλλικών υλικών από τα μη κρυσταλλικά ή τα άμορφα υλικά. Η ανάπτυξη της τεχνικής της περίθλασης των ακτίνων με στόχο την μελέτη της κρυσταλλικής δομής, αναπτύχθηκε από τους W. και L Bragg.

A.3.1 Ο ΝΟΜΟΣ BRAGG[2]

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

Οι συνθήκες για την περίθλαση είναι ο νόμος Bragg, από τους βρετανούς φυσικούς που απλοποίησαν μια προηγούμενη ανάλυση του γερμανού φυσικού Von Laue. Οι Bragg λοιπόν πρότειναν ένα απλοποιημένο μοντέλο που ελάμβανε υπόψη όλα τα επίπεδα των ατόμων και πρόσθετε τις συνεισφορές τους. Στο σχήμα A.3.1.1, απεικονίζεται η αρχή της ανάλυσης των Bragg, όπου ένα μέρος του κρυστάλλου φαίνεται να αποτελείται από μια ομάδα παράλληλων επιπέδων (όπου τα άτομα είναι τακτοποιημένα) A, B, C, D κλπ, κάθετα στο επίπεδο του σχεδίου και σε ίση απόσταση d (απόσταση επιπέδων) μεταξύ τους. Στην επιφάνεια του κρυστάλλου, προσπίπτει μια επίπεδη μονοχρωματική ακτίνα X, υπό γωνία θ (η γωνία θ μετράται ανάμεσα στην επιφάνεια και στην κατεύθυνση της ακτίνας X) και με μήκος κύματος λ . Τότε τα άτομα δημιουργούν περιθλασμένα κύματα που θα εκπέμπουν προς όλες τις διευθύνσεις. Η συνθήκη για την ενισχυμένη (θετική) συμβολή των σκεδασμένων κυμάτων είναι όταν οι αποστάσεις στις οποίες προωθούνται είναι πολλαπλάσια του

μήκους κύματος της ακτίνας X και αυτό συμβαίνει όταν η περιθλασμένη ακτίνα είναι επίσης υπό γωνία θ με την επιφάνεια. Ως παράδειγμα, οι προσπίπτουσες ακτίνες 1 και 1a προσκρούουν στα άτομα P και K αντίστοιχα στο επίπεδο A (επιφάνεια) και σκεδάζονται προς όλες τις διευθύνσεις. Τα σκεδασμένα κύματα θα είναι στην ίδια φάση μόνο όταν επίσης δημιουργούν μια γωνία θ με την επιφάνεια στις διευθύνσεις 1' και 1'a, γιατί η απόσταση που διανύουν τα δύο κύματα είναι ακριβώς η ίδια, QK για την ακτίνα 1-1', ίση με την PR για την 1a-1'a.. αυτό ισχύει για όλες τις σκεδασμένες ακτίνες από τα άτομα στο επίπεδο A και επίσης για κάθε ένα από τα επίπεδα που ελέγχονται χωριστά.



Σχήμα A.3.1.1: Γεωμετρία της περίθλασης των ακτίνων X από στρώματα των κρυσταλλικών επιπέδων A, B, C.

Ο νόμος Bragg αναφέρεται στην ενισχυμένη συμβολή των σκεδασμένων κυμάτων από δύο γειτονικά παράλληλα επίπεδα. Οι ακτίνες 1 και 2 στο σχήμα σκεδάζονται από τα άτομα K και L και η διαφορά διαδρομής για τις ακτίνες 1K1' και 2L2' είναι:

$$ML + LN = d\eta\mu\theta + d\eta\mu\theta = 2d\eta\mu\theta \quad (\text{A.3.1.1})$$

Η συνθήκη για ενισχυμένη συμβολή του 1' και 2' είναι η διαφορά της διαδρομής να είναι ίσα πολλαπλάσια του μήκους κύματος, δηλαδή:

$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta \quad (\text{A.3.1.2})$$

Η τελευταία σχέση συνιστά τον νόμο του Bragg, όπου λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των παράλληλων επιπέδων, θ η γωνία πρόσπτωσης και n η τάξη της περίθλασης. Συνηθίζεται να παίρνουμε ως τάξη περίθλασης, την πρώτη τάξη $n=1$, έτσι:

$$\lambda = 2d\eta\mu\theta$$

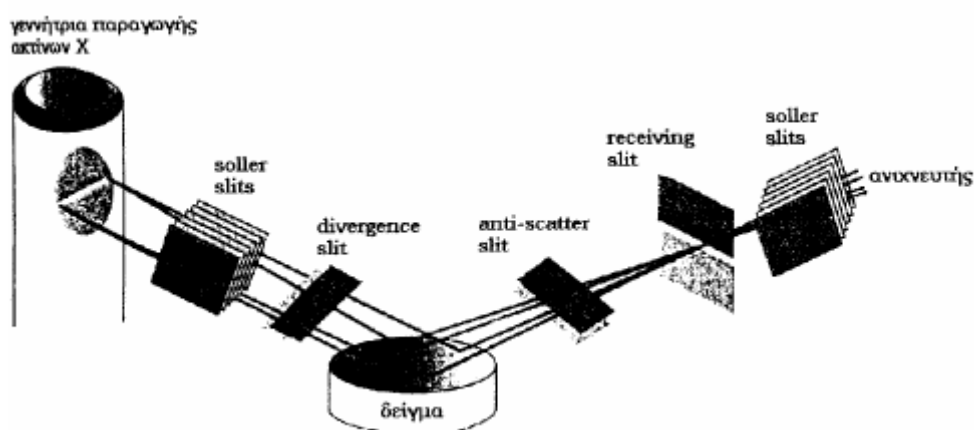
(A.3.1.3)

A.3.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟ[6]

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

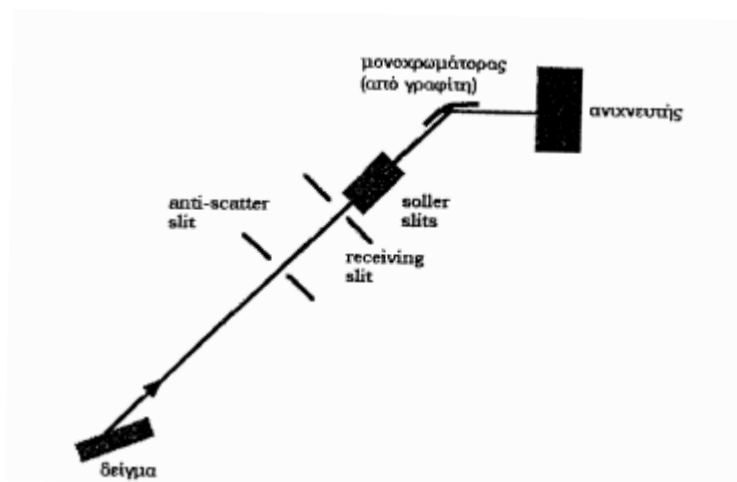
- Η πηγή των ακτίνων X
- Ο δειματοφορέας πάνω στον οποίο τοποθετείται το δείγμα
- Ο ανιχνευτής της περιθλώμενης δέσμης

Και τα τρία αυτά τμήματα βρίσκονται στην περιφέρεια του κύκλου, ο οποίος ονομάζεται κύκλος εστίασης. Η δέσμη των ακτίνων X έπειτα από την έξοδο της από την γεννήτρια παραγωγής ακτίνων X περνάει από μια σειρά οπτικών διαφραγμάτων, slits. Η διάταξη των διαφραγμάτων σε ένα περιθλασίμετρο ακτίνων X απεικονίζεται στο σχήμα A.3.2.1.



Σχήμα A.3.2.1: Σχηματική παράσταση περιθλασιμέτρου

Αρχικά, η δέσμη περνάει από τα soller slits, τα οποία είναι μια σειρά μεταλλικών διαφραγμάτων που την ευθυγραμμίζουν. Τα διαφράγματα αυτά κατασκευάζονται από μέταλλα με μεγάλο ατομικό αριθμό, όπως το ταντάλιο, λόγω της μεγάλης τους απορροφητικής ικανότητας. Ακολούθως υπάρχει το divergence slit που καθορίζει την απόκλιση εύρος της προσπίπτουσας δέσμης. Αφού η δέσμη υποστεί περίθλαση από το δείγμα, περνάει από μία άλλη σειρά διαφραγμάτων. Το anti-scatter slit μειώνει την ακτινοβολία του υποβάθρου έτσι ώστε ο ανιχνευτής να δεχθεί ακτίνες X μόνο από την περιοχή του δείγματος. Έπειτα η δέσμη συγκλίνει περνώντας από το receiving slit, το οποίο καθορίζει το εύρος της δέσμης που εισέρχεται στον ανιχνευτή. Μια ακόμα σειρά από soller slit είναι τοποθετημένη μετά το receiving slit και πριν από τον μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωμάτορας, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από κρύσταλλο γραφίτη, χρησιμεύει για την επίτευξη της μονοχρωματικής ακτινοβολίας (σχήμα A.3.2.2) και τοποθετείται μετά το δείγμα γιατί εξαφανίζει την ακτινοβολία υποβάθρου που προέρχεται από αυτό.

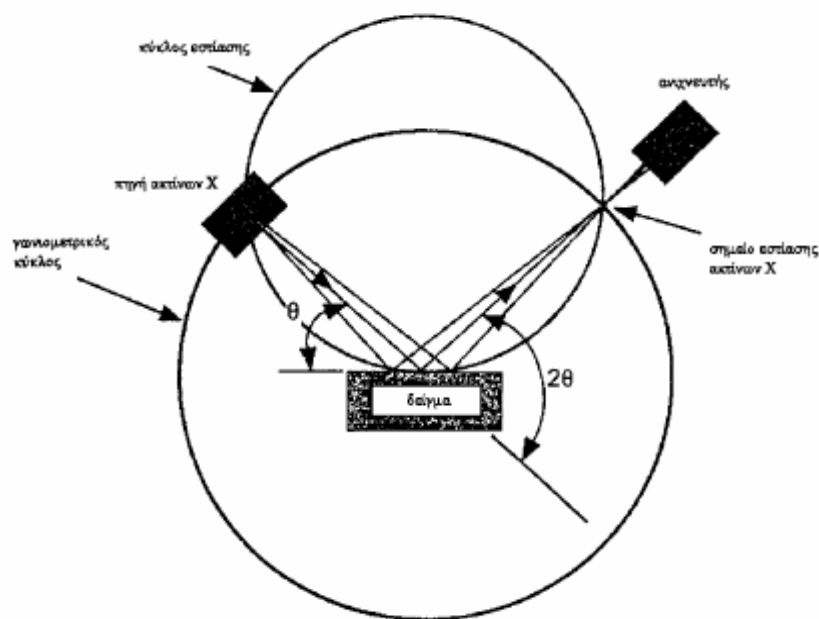


Σχήμα A.3.2.2: Μονοχρωμάτορας και οπτικά διαφράγματα slits

Στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιείται πηγή ακτίνων X μονοχρωματικής δέσμης και μήκους κύματος $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ (πηγή χαλκού). Η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του επιπέδου του δείγματος και της πηγής των ακτίνων X είναι θ - γωνία πρόσπτωσης, δηλαδή η γωνία Bragg ενώ η γωνία μεταξύ της προβολής

της πηγής και του ανιχνευτή είναι 2θ . Για αυτόν τον λόγο η περίθλαση των ακτίνων X που παράγεται με αυτήν την γεωμετρία είναι γνωστή ως θ - 2θ γεωμετρία.

Η θέση της πηγής, σε αυτή τη γεωμετρία, παραμένει σταθερή ενώ μεταβάλλεται η κλίση του δειγματοχώρου και του ανιχνευτή. Η ακτίνα του κύκλου εστίασης δεν είναι σταθερή αλλά αυξάνεται όταν η γωνία 2θ μειώνεται, όπως φαίνεται και στο σχήμα A.3.2.3. Το εύρος των γωνιών 2θ που χρησιμοποιείται καθορίζεται από την κρυσταλλική δομή των υλικών και τη χρονική διάρκεια του πειράματος. Στην παρούσα εργασία το εύρος που χρησιμοποιήθηκε είναι $\theta=60^\circ$ - 100° . Στο περιθλασίμετρο η επάνω επιφάνεια του δειγματοφορέα βρίσκεται στο κέντρο ενός κύκλου, του γωνιομετρικού κύκλου, που διέρχεται από το σημείο εκπομπής των ακτίνων X και από το σημείο που ανιχνεύονται οι περιθλασόμενες ακτίνες X. Ο γωνιομετρικός κύκλος έχει δηλαδή σταθερή ακτίνα. Σημαντικό είναι και το γωνιόμετρο, το οποίο περιλαμβάνει τον δειγματοφορέα και φέρει βραχίονες στους οποίους στηρίζονται η πηγή και ο ανιχνευτής. Υπάρχει επίσης σύστημα που ψύχει το περιθλασίμετρο και συγκεκριμένα το χαλκό καθώς αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της διαδικασίας παραγωγής των ακτίνων X.



Σχήμα A.3.2.3: Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του περιθλασιμέτρου

A.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)[6]

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

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στην μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

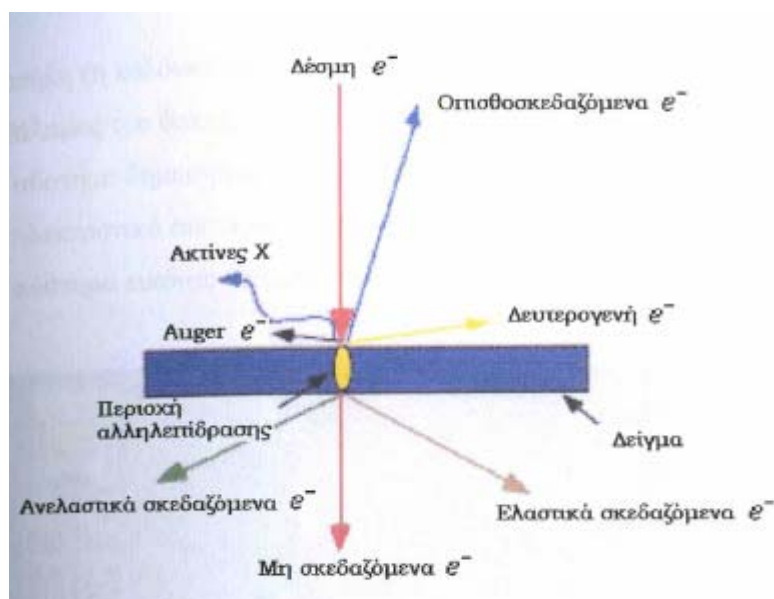
A.4.1 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΔΕΣΜΗΣ-ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ[6]

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

- Τον αριθμό των ηλεκτρονίων που έχουμε στην δέσμη
- Τη διάμετρο της δέσμης
- Την ενέργεια των ηλεκτρονίων

- Το είδος του δείγματος

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στο σχήμα A.4.1.1.



Σχήμα A.4.1.1: Αλληλεπίδραση δείγματος- δέσμης

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

Αυτά συλλέγονται από δύο αντίστοιχους ανιχνευτές ηλεκτρονίων και μετατρέπονται σε τάση, η οποία ενισχύεται μέσω κατάλληλου ενισχυτή. Η ενισχυμένη τάση εφαρμόζεται στο πλέγμα του καθοδικού σωλήνα με αποτέλεσμα να αυξομειώνεται η ένταση του ρεύματος που τον διαρρέει και ως εκ τούτου και η ένταση της φωτεινής κηλίδας στην οθόνη. Η σχηματιζόμενη εικόνα αποτελείται από χιλιάδες τέτοιες κηλίδες διαφορετικής έντασης, που διαδέχονται η μία την άλλη με πολύ ταχύ ρυθμό. Διάφοροι συνδυασμοί ανιχνευτών οδηγούν σε σύνθετες εικόνες,

όπου τονίζεται ιδιαίτερα ή το ανάγλυφο ή η διαφορά στη χημική σύνθεση μεταξύ διαφόρων συστατικών.

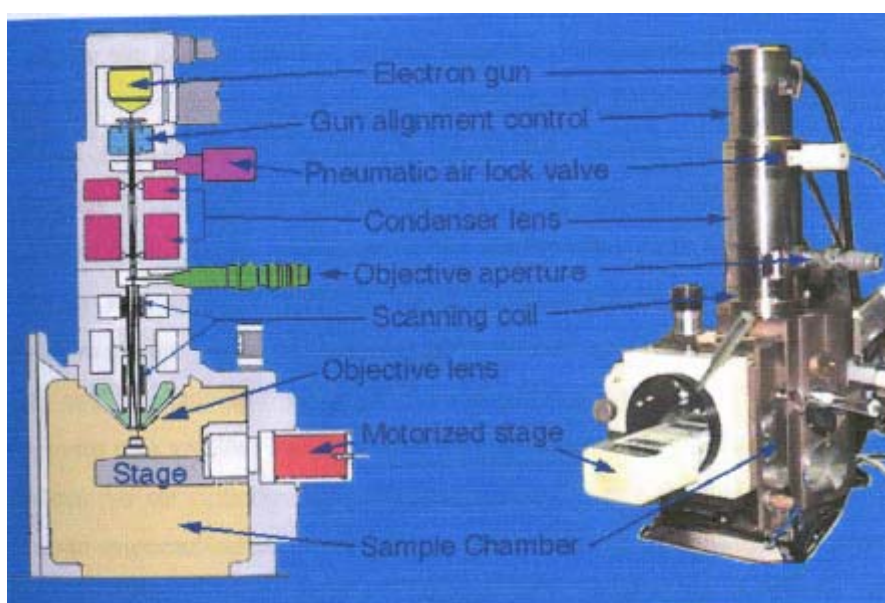
A.4.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το μοντέλο Quanta 2000 της εταιρείας FEI συνδυασμένο με φασματόμετρο ακτίνων X ενεργειακής διασποράς- EDAX. Το Quanta επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 100000 x, με διακριτική ικανότητα τα 6nm.

A.4.2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ

Τα κύρια μέρη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι (σχήμα A.4.2.1.1):

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



Σχίμα A.4.2.1.1: Χαρακτηριστικά μέρη ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα (filament) διαμέτρου 0,25 mm, κατασκευασμένο από βολφράμιο. Μια μικρή τάση εφαρμόζεται στα δύο άκρα του, ώστε να διαρρέεται από ένα μικρό ρεύμα και να θερμαίνεται με φαινόμενο Joule στους 2500° C. Τα ηλεκτρόνια εξατμίζονται (φαινόμενο θερμοϊονικής εκπομπής), παράγοντας γύρω από το νήμα ένα ηλεκτρονικό νέφος. Το νήμα βρίσκεται στο άνω μέρος της στήλης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και χρησιμεύει ως κάθοδος.

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

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

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

Ακόμα, το νήμα που παράγει τα ηλεκτρόνια θα καιγόταν αμέσως όπως ακριβώς θα συνέβαινε σε έναν κοινό λαμπτήρα πυρακτώσεως.

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

A.4.2.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΙ ΦΑΚΟΙ

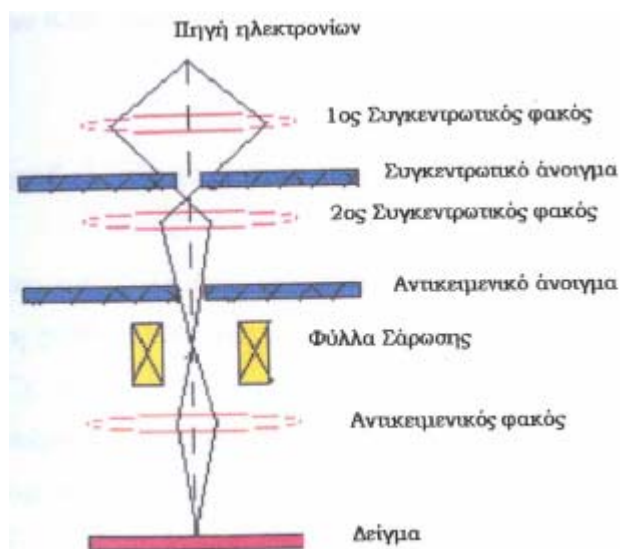
Σε κάθε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιούνται για την εστίαση των ηλεκτρονίων σωληνοειδή πηνία που παράγουν μαγνητικά πεδία και τα οποία είναι γνωστά ως κυλινδρικοί μαγνητικοί φακοί. Φακοί από γυαλί δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν, γιατί τα ηλεκτρόνια δε διαθλώνται σε αυτό.

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

A.4.2.3 ΔΙΑΔΡΟΜΗ ΔΕΣΜΗΣ ΣΤΗ ΣΤΗΛΗ ΤΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ

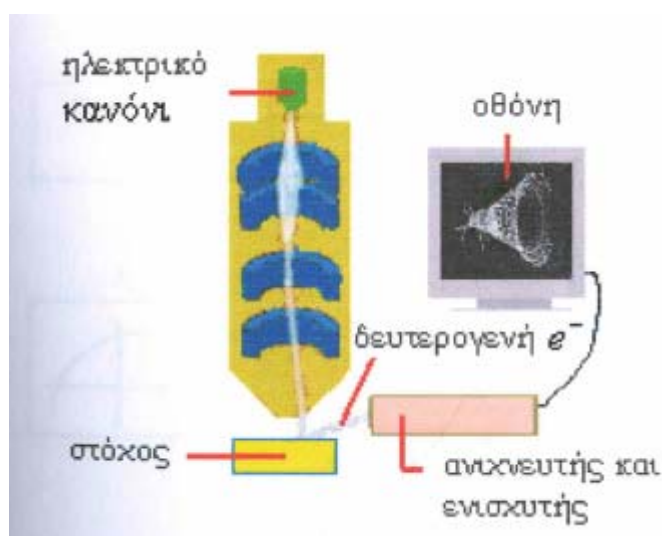
Η διαμόρφωση και η διαδρομή της δέσμης μέσα στην στήλη μετά την έξοδο της από το ηλεκτρονιοβόλο προσδιορίζεται από δύο συστήματα ηλεκτρονικών φακών. Στο άνω μέρος της στήλης βρίσκονται δύο συγκεντρωτικοί φακοί, οι οποίοι παράγουν δύο διαδοχικές συγκλίσεις της δέσμης ηλεκτρονίων. Η δέσμη αυτή εστιάζεται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

που βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης, ακριβώς πάνω από το δοκίμιο (σχήμα A.4.2.3.1).



Σχήμα A.4.2.3.1: Διάταξη μερών ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

Η σάρωση γίνεται με τη βοήθεια πηνίων σάρωσης (scan coils), τα οποία ενεργοποιούνται από τη μεταβαλλόμενη τάση που παράγει η γεννήτρια σάρωσης (scan generator). Το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο μετακινεί τη δέσμη των ηλεκτρονίων, της οποίας το εστιασμένο σημείο σαρώνει σύμφωνα με ένα ορισμένο σχήμα την επιφάνεια που έχει επιλεγθεί. Η ίδια ακριβώς τάση εφαρμόζεται και στους ακροδέκτες του καθοδικού σωλήνα της οθόνης (CRT). Έτσι το σχήμα μετακίνησης της δέσμης των ηλεκτρονίων αναπαράγεται ακριβώς από την απόκλιση του φωτεινού σημείου επί της οθόνης (σχήμα A.4.2.3.2).



Σχήμα A.4.2.3.2: Ολική διάταξη του SEM

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΕΞΑΧΝΩΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

B.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η διάταξη του εξαχνωτή χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη λεπτού στρώματος χρυσού στην ημιαγώγιμη επιφάνεια με σκοπό την δημιουργία διόδων Schottky.

B.2 ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΞΑΧΝΩΤΗ

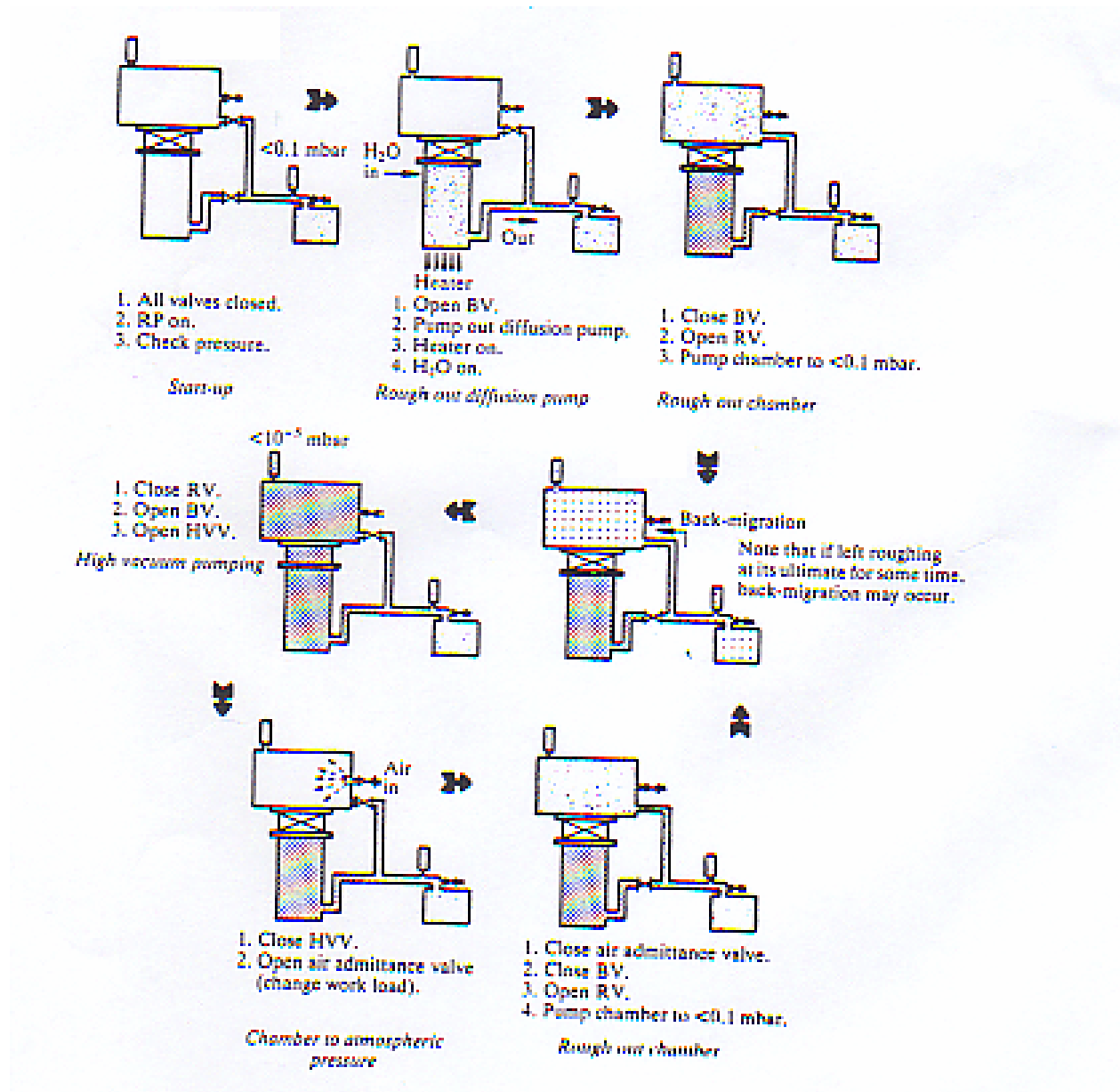
Μία μοναδική αντλία διάχυσης χρησιμοποιείται για διαδικασίες εκκένωσης και υποστήριξης (αλλά επιτελώντας μόνο μία λειτουργία κάθε φορά). Η διαδικασία περιγράφεται παρακάτω:

Αρχικά, όλες οι βαλβίδες είναι κλειστές. Η αντλία υποστήριξης ενεργοποιείται, ελέγχεται η πίεση στη γραμμή υποστήριξης, η οποία πρέπει να είναι λιγότερη από 0.1mbar , ανοίγεται η παροχή νερού (συνεχή ροή) και ο θερμαντήρας και αναμένεται να ζεσταθεί το λάδι. Όταν βράσει το λάδι οι ατμοί του , που κινούνται με υπερηχητική ταχύτητα λόγω υποπίεσης , παγιδεύουν μόρια αέρα και στη συνέχεια υγροποιούνται από το νερό που ρέει εξωτερικά από τα τοιχώματα. Μετά διαχωρίζονται στο διαχωριστή και δημιουργείται σιγα σιγα κενό. Ελέγχεται η πίεση ώστε να μην αυξηθεί πολύ γιατί υπάρχει κίνδυνος διάσπασης των δεσμών του οργανικού λαδιού. Εκκενώνεται ο θάλαμος σε πίεση 0.1mbar ή μικρότερη κλείνοντας την βαλβίδα υποστήριξης και ανοίγοντας την βαλβίδα εκκένωσης. Αντενδείκνυται η εκκένωση του συστήματος σε μικρότερες πιέσεις για μεγάλες χρονικές περιόδους εξαιτίας της πιθανότητας της οπισθοδρόμησης του λαδιού από την περιστροφική αντλία στο θάλαμο.

Μόλις ο θάλαμος εκκενωθεί σε πίεση μικρότερη του 0.1mbar είναι καλύτερο να απομονωθεί ο θάλαμος σε κατάσταση κενού και να επιστραφεί η αντλία διάχυσης στη λειτουργία υποστήριξης κλείνοντας τη βαλβίδα εκκένωσης και ανοίγοντας τη βαλβίδα υποστήριξης.

Τέλος, όταν η βαλβίδα διάχυσης λειτουργεί και η βαλβίδα εκκένωσης είναι κλειστή, ανοίγεται η βαλβίδα υψηλού κενού ώστε η πίεση στο θάλαμο να μεταπέσει σε υψηλό κενό. Αν είναι επιθυμητό το άνοιγμα του θαλάμου ώστε να αποκτήσει ατμοσφαιρική πίεση η αντλία διάχυσης μπορεί να παραμείνει σε λειτουργία αλλά να είναι απομονωμένη από το θάλαμο κλείνοντας τη βαλβίδα υψηλού κενού και ανοίγοντας τη βαλβίδα εισροής αέρα. Η απάντληση του αέρα από το θάλαμο επιτυγχάνεται με το κλείσιμο της βαλβίδας εισροής αέρα , την εκκένωση του θαλάμου , την απομόνωση του θαλάμου από την περιστροφική αντλία και το άνοιγμα της βαλβίδας υψηλού κενού. Έτσι επιτυγχάνεται καλύτερος χρόνος επανάληψης.

Η προαναφερθείσα διαδικασία φαίνεται στο σχήμα Β.2.1.



Σχήμα B.2.1: Διαδικασία δημιουργίας κενού.

Στο εσωτερικό του θαλάμου (Σχήματα B.2.2, B.2.3) υπάρχει τρίοδος λυχνία το νήμα (βολφράμιο) της οποίας εκπέμπει ηλεκτρόνια ανάλογα με την πίεση. Τα ηλεκτρόνια φεύγουν από το νήμα για την άνοδο που διαχωρίζονται από το πλέγμα.



Σχήμα B.2.2: Θάλαμος εξαχνωτή



Σχήμα B.2.3: Πυρακτωμένο νήμα