



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΩΝ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΛΑΙΟΛΟΓΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2009



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΩΝ
ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ
ΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΛΑΙΟΛΟΓΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή.

.....
Κ. Δέρβος
Καθηγητής ΕΜΠ

.....
Π. Βασιλείου
Καθηγήτρια ΕΜΠ

.....
Κ. Καραγιαννόπουλος
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2009

.....

Παλαιολογοπούλου Μαρία

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

Copyright © Παλαιολογοπούλου Μαρία, 2009

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.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων σεληνιούχου καδμίου (CdSe) σε επιφάνεια τιτανίου (Ti) μέσω διαδικασίας ηλεκτρόλυσης.

Για τη διεκπεραίωση της εργασίας έγινε χρήση του εξοπλισμού των παρακάτω εργαστηρίων (κατά τη σειρά διεξαγωγής των πειραμάτων) με την συνεχή βοήθεια των εντεταλμένων υπευθύνων και των βοηθών τους:

- Εργαστήριο Φυσικοχημείας της Σχολής των Χημικών Μηχανικών
- Εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών του τομέα Συστημάτων Μετάδοσης Πληροφορίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής των Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Κατασκευάστηκαν 9 δοκίμια στα οποία έγινε εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου. Το πειραματικό μέρος αποτελούνταν από τρία βασικά στάδια:

- Στάδιο προετοιμασίας των δοκιμίων
- Στάδιο ηλεκτρόλυσης
- Στάδιο μετρήσεων (I-V, XRD, SEM)

Κατά το στάδιο της προετοιμασίας πραγματοποιήθηκε λείανση σε λειαντήρα με καρτέλες 800, 1200 Grid

Κατά το στάδιο της ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιήθηκε λουτρό που περιείχε θειϊκό κάδμιο και οξείδια του σεληνίου με pH=2,2 σε εύρος θερμοκρασιών από 60 °C έως 90 °C. Τα υμένια παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες συνεχούς τάσης -1V.

Στο στάδιο των μετρήσεων έγινε χαρακτηρισμός της εναπόθεσης με χρήση περίθλασης ακτίνων-X (XRD), οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Για τον ηλεκτρικό προσδιορισμό ακολούθησε λήψη I-V κυματομορφών (-1V ως +1V) όπου τα δοκίμια προσαρμόστηκαν σε ορειχάλκινη βάση ώστε να έρχονται σε σημειακή επαφή με ηλεκτρόδιο χρυσού (Au) και η διάταξη τοποθετήθηκε σε κλωβό Faraday.

Η δομή της παρούσας εργασίας έχει ως βασικούς πυλώνες το θεωρητικό και το πρακτικό της μέρος.

Στο θεωρητικό μέρος σκοπός είναι η κατανόηση των βασικών αρχών της φυσικής των ημιαγωγών και η προετοιμασία για το πρακτικό μέρος με την εξοικείωση με βασικές έννοιες απαραίτητες για την ομαλή και αποτελεσματική διεξαγωγή του.

Στο πρακτικό μέρος του πειράματος, τα δοκίμια προσαρμόστηκαν σε ορειχάλκινη βάση ώστε να έρχονται σε σημειακή επαφή με ηλεκτρόδιο χρυσού (Au) και η διάταξη τοποθετήθηκε σε κλωβό Faraday. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις έντασης-ρεύματος συναρτήσει επιβαλλόμενης τάσης (-1V ως +1V) σε διάφορα επίπεδα φωτεινότητας και εξήχθησαν οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις.

Λέξεις Κλειδιά:

Ημιαγωγοί, φωτοβολταϊκή μετατροπή, δίοδος Schottky, ηλεκτρολυτική εναπόθεση, σεληνιούχο κάδμιο, τιτάνιο, XRD, εξάχνωση, ωμική επαφή, ανορθωτική επαφή.

Abstract

This diploma thesis was carried out, by means of chronological order, in the laboratory of Psysiochal chemistry 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 9 samples under time controlled application of DC voltage. Consequently, 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. In that way, the samples were classified in the following categories: ohmic and rectifying structures Au-CdSe-Ti. The plating on the substrates was characterized by XRD, SEM microscopy and EDAX.

The theory of the thesis describes the main principles of electrodeposition. 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, photocell, Schottky diode, electrodeposition, cadmium selenide, titanium, XRD, ohmic contact, rectifier

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Κωνσταντίνο Δέρβο, Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την παρούσα διπλωματική εργασία. Θα ήθελα κυρίως να τον ευχαριστήσω για την άριστη συνεργασία μας, την υπομονή και τη συνεχή υποστήριξη σε όλα τα στάδια της εργασίας αυτής.

Εξίσου θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π για την συμπαράσταση και το ενδιαφέρον σε κάθε βήμα της εκπόνησης της εργασίας, ειδικά σε θέματα που προσφορά γνώσεων σε θέματα χημείας.

Στην όλη προσπάθεια καταλυτική και καθοριστική ήταν η συμμετοχή της δρ. Τζέλικας Νοβάκοβιτς και του δρ. Αργυρόπουλου Θεόδωρου, καθώς επίσης και της υ.δ. Αθανασοπούλου Μαριάννα, με την βοήθεια των οποίων η πειραματική διαδικασία οδηγήθηκε μεθοδικά και απρόσκοπτα σε πολύτιμα αποτελέσματα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΥΛΙΚΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΕ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ.....1
1.1 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ.....1
1.2 ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ2
1.3 ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ.....3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ.....5
2.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ5
2.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ7
2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ9
2.3.1 Γενικά.....9
2.3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροαπόθεση.....11
2.3.3 Μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης σύνθετων ημιαγωγών.....11
2.4 ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ13
2.4.1 Φυσικά Χαρακτηριστικά.....14
2.4.2 Χημικά Χαρακτηριστικά.....14
2.5 ΚΑΔΜΙΟ, ΣΕΛΗΝΙΟ ΚΑΙ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟ ΚΑΔΜΙΟ15
2.5.1 Κάδμιο.....15
2.5.2 Σελήνιο.....15
2.5.3 Σεληνιούχο κάδμιο.....16
2.6 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ.....17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....20
3.1 ΒΑΣΙΚΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ.....20
3.1.1 Ηλεκτρολυτικό κελί.....21
3.1.2 Διποτενσιοστάτης.....22
3.1.3 Ρότορας με ρυθμιστή στροφών.....23
3.1.4 Κυκλοφορητής.....25
3.1.5 Ηλεκτρόδια.....26
3.1.6 Εργαλεία και αναλώσιμα πειράματος.....27
3.1.7 Προετοιμασία δοκιμίων.....29
3.1.8 Προετοιμασία λουτρού - Παρασκευή διαλύματος $CdSO_4 - SeO_2$30
3.1.9 Παρασκευή διαλύματος K_2SO_4 για το ηλεκτρόδιο αναφοράς.....32
3.2 ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....33
3.2.1 Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων Χ Siemens 5000 (XRD).....33
3.2.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ανάλυση με διασπορά ενέργειας ακτίνων Χ (EDS).....35

3.3 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	40
3.3.1 Κλωβός Faraday (HEWLETT PACKARD 16055A TEXT FIXTURE).....	40
3.3.2 pA METER/DC VOLTAGE SOURCE (HEWLETT PACKARD 4140B).....	42
3.3.2 Εξάχνωση χρυσού.....	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	45
Δοκίμιο 1.....	47
Δοκίμιο 2	67
Δοκίμιο 3.....	83
Δοκίμιο 4.....	100
Δοκίμιο 5.....	110
Δοκίμιο 6.....	117
Δοκίμιο 7.....	136
Δοκίμιο 8.....	151
Δοκίμιο 9.....	158
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	173
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	177

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΥΛΙΚΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΕ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΕΣ

ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

1.1. ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Ημιαγωγός είναι κάθε υλικό, όπως το γερμάνιο ή το πυρίτιο, που επιτρέπει να περνά το ηλεκτρικό φορτίο από μέσα του με κάποιες προϋποθέσεις, όπως είναι αύξηση της θερμοκρασίας ή η πρόσπτωση φωτός. Η ειδική αντίσταση των ημιαγωγών κυμαίνεται μεταξύ των αγωγών και των μονωτών.

Ένας ημιαγωγός, όπως το πυρίτιο, στην καθαρή κρυσταλλική του μορφή, είναι καλός μονωτής. Ωστόσο, όταν έστω και ένα άτομο μέσα στα 10 εκατομμύρια αντικατασταθεί από μία πρόσμιξη (φωσφόρος ή αρσενικό) που προσθέτει από ένα ηλεκτρόνιο στην κρυσταλλική δομή τότε η αγωγιμότητά τους αυξάνεται θεαματικά. Το ίδιο συμβαίνει αν η πρόσμιξη γίνει με άτομο που αφαιρεί ηλεκτρόνιο (βόριο, αλουμίνιο ή γάλλιο). Στην πρώτη περίπτωση, προκύπτει ημιαγωγός τύπου n (n από negative καθώς έχουμε παραπάνω ηλεκτρόνια άρα και φορείς αρνητικού φορτίου) και στη δεύτερη τύπου p (p από positive καθώς έχουμε επιπλέον οπές που δηλώνουν απουσία ηλεκτρονίων άρα ύπαρξη θετικού φορτίου). Αυτός ο τρόπος πρόσμιξης ονομάζεται doping (νόθευση).

Λεπτά στρώματα ημιαγωγών υλικών συσκευασμένα μαζί συνθέτουν διάφορους τύπους τρανζίστορ που χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές που αφορούν, μεταξύ άλλων, τους ηλεκτρονικούς υπολογιστές.

Μερικά παραδείγματα ημιαγωγικών διατάξεων είναι η κρυσταλλοδίοδος p-n, η δίοδος Zener, η δίοδος σήραγγος (Tunnelling), το διπολικό τρανζίστορ, το θυρίστορ, ενώ πολλά ολοκληρωμένα κυκλώματα ενσωματώνουν ομάδες ή και συστοιχίες ημιαγωγικών τρανζίστορ MOS για την υλοποίηση πολύπλοκων διεργασιών.

1.2. ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Ενώσεις ημιαγωγών αποτελούν οι ενώσεις της ομάδας III-V. Δηλαδή δυαδικές ενώσεις που σχηματίζονται από στοιχεία της τρίτης και πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα (GaN, AlN, InN, GaP, AlP, InP, GaAs, AlAs, InAs, GaSb, AlSb, InSb και τα κράματά τους). Η κρυσταλλική δομή τους είναι όμοια με του αδάμαντα με την διαφορά ότι η βάση αποτελείται τώρα από δύο άτομα για παράδειγμα Ga και As και οι δεσμοί είναι ομοιοπολικοί. Άλλες ημιαγωγίμες ενώσεις είναι ενώσεις των ομάδων II-VI (CdS, ZnS, HgS, ZnSe, ZnO, CdSe, ZnTe, CdTe, PbTe και τα κράματά τους). Οι ενώσεις της ομάδας IV-VI όπως PbTe είναι ιοντικές μη στοιχειομετρικές και ο δεσμός είναι ιοντικός. Η ημιαγωγίμη συμπεριφορά τους οφείλεται στις ηλεκτρονικές και κρυσταλλικές ατέλειες δομής που είναι αποτέλεσμα της απόκλισης από τη στοιχειομετρική τους σύσταση. Οι ενώσεις με περίσσεια κατιόντων είναι ημιαγωγοί τύπου-n ενώ οι ενώσεις με περίσσεια ανιόντων είναι τύπου-p. Γενικά κάθε χημική ένωση μπορεί να εμφανίσει ημιαγωγιμότητα με προσθήκη με κατάλληλη μέθοδο ανιόντων ή κατιόντων. Για παράδειγμα, κρύσταλλοι NaCl όταν εκτεθούν σε αέριο χλώριο σε υψηλή θερμοκρασία γίνονται ημιαγωγοί τύπου-p ενώ όταν εκτεθούν σε ατμούς Na γίνονται ημιαγωγοί τύπου-n.

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

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

Σχήμα 1.2.1: Περιοδικός πίνακας

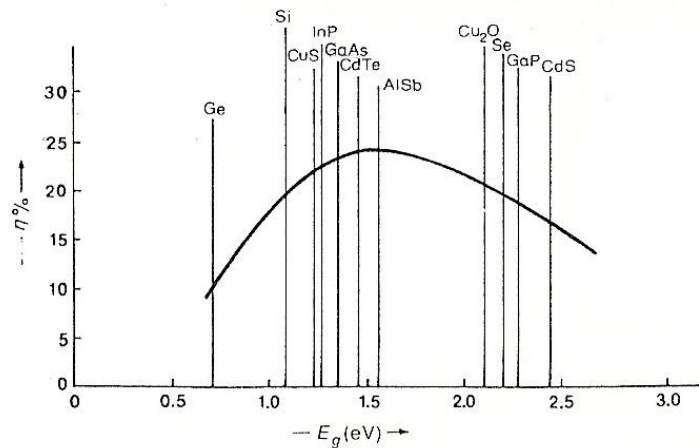
1.3. ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ

Από τα πολλά ημιαγώγιμα υλικά που έχουν ως τώρα μελετηθεί για ηλιακή φωτοβολταϊκή μετατροπή, μεγάλη εφαρμογή έχει βρει κυρίως το πυρίτιο, το οποίο παρουσιάζει πολύ καλή απόδοση όπως απεικονίζεται στον Πιν. 1.3.1. Πολύ σημαντικές προοπτικές για σύντομη ανάπτυξη έχουν επίσης το θειούχο κάδμιο (CdS) λόγω χαμηλού κόστους, και το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) λόγω μεγάλης απόδοσης.

ΥΛΙΚΟ	ΤΥΠΟΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	Μέγιστη απόδοση (σε ακτινοβ. AM1)
n-Ga _{0,3} Al _{0,7} As / p-GaAs	Ομοένωση – ετεροδομή	24%
GaAs	Ομοένωση	22%
n-AlAs / p-GaAs	Ετεροένωση	18,5
Si (μονοκρυσταλλικό)	Ομοένωση	18%
Si (πολυκρυσταλλικό)	Ομοένωση	16%
Au/Si ₃ N ₄ /p-Si	Shotky	10%
p-CuxS/n-CdS	Ετεροένωση	10%

Πίνακας 1.3.1: Απόδοση διαφόρων ημιαγωγών

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 1.3.2 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 ημιαγωγού, που συνεπάγεται εξοικονόμηση υλικού.



Σχήμα 1.3.2: Η θεωρητική απόδοση (η) των φωτοβολταϊκών στοιχείων συναρτήσει του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού, από τον οποίο κατασκευάζονται

Στο αρσενικόχο 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 ημιαγωγικά 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.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

2.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

Η πρώτη ύλη για τη βιομηχανία ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών υλικών παρέχεται από τις τεχνολογίες ανάπτυξης ημιαγωγίμων κρυστάλλων. Ιδιαίτερα 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.

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 1)στις ατομιστικές (atomistic) τεχνικές (όπου το ιδιαίτερο περιβάλλον εφαρμογής κάθε μεθόδου μπορεί να είναι ηλεκτρολυτικό, κενού, πλάσματος κ.τ.λ.)και 2)στις τεχνικές εναπόθεσης συσσωματωμάτων (particulate) ή σταγονιδίων (droplets) όπως είναι ο θερμικός ψεκασμός, τα επιστρώματα επίτηξης ή τέλος τις τεχνικές τροποποίησης επιφανειών με κυριότερα παραδείγματα την ηλεκτρολυτική ανοδίωση και την εμφύτευση ιόντων.

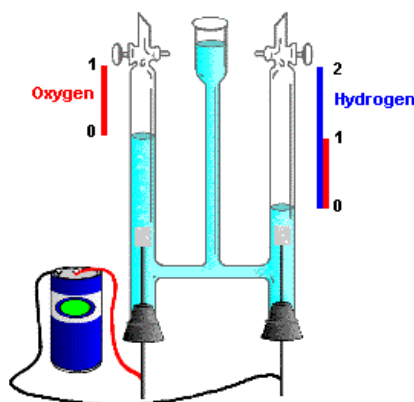
Εναλλακτικά, οι παρασκευαστικές διαδικασίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν, σύμφωνα με την εκτενή μελέτη των Champman και Anderson σε:

- 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) και
- Διεργασίες ψεκασμού (όπως εξαέρωση, επίταξη μοριακής ή ιοντικής δέσμης, εμφύτευση ιόντων).

2.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

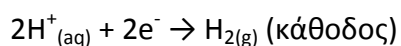
Ηλεκτρόλυση (λύση δια του ηλεκτρισμού), ονομάζεται η διαδικασία της διάσπασης μιας ουσίας με τη βοήθεια του ηλεκτρικού ρεύματος. Η ηλεκτρόλυση αξιοποιείται ειδικά τόσο στην εξαγωγή καθαρών μετάλλων από τα μεταλλεύματά τους, όσο και στις επιμεταλώσεις και θεωρείται ειδική χημική αντίδραση αποτελώντας αντικείμενο έρευνας και μελέτης της Ηλεκτροχημείας.

Κατά την ηλεκτρόλυση το νερό διασπάται στα βασικά στοιχεία όπου το αποτελούν, υδρογόνο και οξυγόνο με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Τα πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι η υψηλής καθαρότητας υδρογόνο που παράγεται. Ωστόσο, αποτελεί ακριβή μέθοδο εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο απαιτείται. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι το ότι το παραγόμενο οξυγόνο μπορεί επίσης να εκμεταλλευτεί για βιομηχανική ή άλλη χρήση.

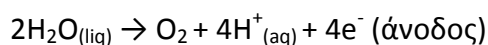


Σχ. 2.2.1: Απλή εφαρμογή ηλεκτρολυτικής διαδικασίας

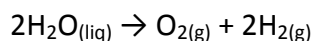
Πιο ειδικά, στην κάθοδο ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) ανάγονται σε υδρογόνο ενώ στην άνοδο το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και πρωτόνια. Οι διεργασίες αυτές περιγράφονται αντίστοιχα από τις παρακάτω αντιδράσεις:



και



οι οποίες μας δίνουν το συνολικό μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης:



Θεωρητικά 1,23V εφαρμοζόμενης τάσης αρκούν για τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης. Πρακτικά, χρειάζεται περισσότερη τάση (1,55 - 1,65V). Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης ορίζεται ως το λόγο του 1,23 V προς την τάση όπου χρησιμοποιείται. Με τάση 1,60 V έχουμε απόδοση:

$$\frac{1,23}{1,60} = 0,77 = 77\%$$

Η αντίδραση της καθόδου, εμπλέκει 4 ηλεκτρόνια και η οξείδωση πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων. Σε αυτό οφείλεται η ανάγκη επιπλέον τάσης καθώς η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται από αργό κινητικό μηχανισμό. Η χρήση καταλύτη βοηθάει στη μείωση αυτής της τάσης και επιταχύνει τη διαδικασία. Ένας ιδανικός καταλύτης για την οξείδωση του νερού θα πρέπει να εξισορροπεί την απαιτούμενη ενέργεια του κάθε ενδιάμεσου βήματος και επίσης να εξισορροπεί τους ρυθμούς μεταφοράς κάθε ηλεκτρονίου.

Η απευθείας ηλεκτρόλυση νερού μέχρι και τη δεκαετία του '50 είχε ευρεία χρήση στην παραγωγή υδρογόνου. Σήμερα, ένα μικρό μόνο ποσοστό υδρογόνου παράγεται κατά αυτόν τον τρόπο σε εφαρμογές κυρίως όπου χρειάζεται μικρός όγκος καθαρού υδρογόνου. Ωστόσο παράλληλα παρατηρείται μια αναγέννηση του ενδιαφέροντος με την κατασκευή ολοκληρωμένων συστημάτων ηλεκτρολυτών σε συνδυασμό με εκμετάλλευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ηλιακής ή αιολικής).

2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

2.3.1 Γενικά

Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση 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, αγώγιμων πολυμερών και σύνθετων υλικών με χρήσιμες ηλεκτρικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες.

Γενικά η ηλεκτρολυτική εναπόθεση 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 εναπόθεση 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 ημιαγώγιμων επιστρωμάτων (εύρος ενεργειακού διακένου, n- ή p-τύπου αγωγιμότητα, σύσταση, ποσοστό προσμίξεων). Επίσης, η ηλεκτρολυτική εναπόθεση οδηγεί σε σχηματισμό τελειότερων επαφών ημιαγώγιμου αποθέματος και υποστρώματος εργασίας σε σύγκριση με τις διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών, χωρίς εκτεταμένα φαινόμενα διαχύσεων ατόμων και ανακατανομής προσμίξεων.

Στα πρώτα στάδια της ανάπτυξής της, η ηλεκτροαπόθεση εφαρμόστηκε σε φιλμ μετάλλων (στοιχειακά, σύνθετα ή κράματα). Κατ'αρχήν, η θεωρία της εναπόθεσης

μετάλλων μπορεί να εφαρμοστεί και στην εναπόθεση ημιαγωγών. Όμως, υπό εξέταση τίθενται κάποια τυπικά προβλήματα ημιαγωγών:

- Κατ' αρχάς, τα φιλμ ημιαγωγών εμφανίζουν σχετική αντίσταση σε σύγκριση με τα μέταλλα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αλλάζει δραστικά η διεπεφανεϊακή τάση και η διανομή φορτίου όταν τα πρώτα στρώματα του ημιαγωγού έχουν σχηματιστεί και μπορεί να οδηγήσει και σε μορφολογικές διαφοροποιήσεις όταν πρόκειται για φιλμ που είναι παχιά.
- Η αντίσταση ενός ημιαγωγού είναι πολύ ευαίσθητη σε αταξίες, στον προσανατολισμό και άλλους παράγοντες. Καθώς η ηλεκτροαπόθεση προχωρά, η αντίσταση του ημιαγωγού μειώνεται συνεχώς και σε ακραία περίπτωση μπορεί ένας ημιαγωγός να μετατραπεί από μη εκφυλισμένος σε εκφυλισμένο.
- Σε αντίθεση με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια, κατά την επαφή ενός ημιαγωγού με τον ηλεκτρολύτη ο ρόλος του στρώματος χωρικού φορτίου είναι πολύ σημαντικός.
- Η ύπαρξη του στρώματος χωρικού φορτίου, η μεγάλη πυκνότητα ενεργειακών σταθμών και ατελειών και η αντίσταση του φιλμ του ημιαγωγού μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην αντίδραση της μεταφοράς φορτίου.

Οι παραπάνω διαπιστώσεις έχουν εφαρμογή και σε στοιχειακούς και σε σύνθετους ημιαγωγούς. Με εξαίρεση κάποιους στοιχειακούς ημιαγωγούς οι πιο σημαντικοί και ευρέως χρησιμοποιούμενοι είναι σύνθετοι, όπως το CdSe. Τρία είναι τα συνηθέστερα προβλήματα που αφορούν την ηλεκτροαπόθεση αυτών των σύνθετων ημιαγωγών:

- I. Οι περισσότεροι περιέχουν τουλάχιστον ένα μέταλλο (Ga, In, Cd, Cu, Zn κτλ) και ένα αμέταλλο (S, Se, P, As κτλ) ως συνθετικό, όπως επί παραδείγματι τα GaAs, InP Cu_2S , CdS, CdSe, CdTe και ZnSe. Όμως, το δυναμικό αναγωγής είναι πολύ διαφορετικό ανάμεσα στα αμέταλλα και τα μεταλλικά ιόντα. Ενώ γενικά, η συναπόθεση προϋποθέτει ότι τα στοιχεία που εναποτίθενται έχουν παρόμοια δυναμικά αναγωγής.

- II. Οι περισσότεροι σύνθετοι ημιαγωγοί έχουν πολύ αρνητική ελεύθερη ενέργεια Gibbs, γεγονός που μπορεί να αυξήσει το δυναμικό εναπόθεσης του λιγότερο ευγενούς στοιχείου σε πιο μεγάλες τιμές, βοηθώντας την συναπόθεση.
- III. Πολλοί σύνθετοι ημιαγωγοί παρουσιάζουν διαφορετικές φάσεις. Η πιθανότητα σχηματισμού διαφορετικών δομών καθιστά πιο περίπλοκη την ηλεκτροαπόθεση.

2.3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροαπόθεση

- Θερμοδυναμικοί παράγοντες: Η ηλεκτροαπόθεση των ημιαγωγών βασίζεται στη εξίσωση του Nerst για το δυναμικό, E_M , ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου, M, στην εξίσωση:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{mF} \ln \left(\frac{a_M^{m+}}{a_M} \right) , \quad \text{όπου:}$$

E_M : το δυναμικό του μεταλλικού ηλεκτροδίου M σε δεδομένο διάλυμα

E_M^0 : το σταθερό δυναμικό

R: η αέρια σταθερά

T: η απόλυτη θερμοκρασία

m : ο αριθμός των απαιτούμενων ηλεκτρονίων

F: η σταθερά Faraday

a_M^{m+}, a_M : η δράση των μεταλλικών ιόντων M^{m+} στον ηλεκτρολύτη και του M στο απόθεμα.

- Παράγοντες χημικής κινητικής: Πολλοί είναι οι κινητικοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη διαδικασία απόθεσης ημιαγωγών, όπως ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων, ο ρόλος των ροφημένων ιόντων, η μορφολογία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και οι αταξίες δομής.

2.3.3 Μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης σύνθετων ημιαγωγών

Η ηλεκτροαπόθεση σύνθετων ημιαγωγών συνίσταται στην προσθήκη κατιόντων δύο ή περισσότερων στοιχείων σε ένα διάλυμα. Ένα από αυτά τα στοιχεία μπορεί να είναι ένα ημιμέταλλο, όπως Se ή Te και το άλλο μία οποιαδήποτε ουσία που έχει δυναμικό απόθεσης

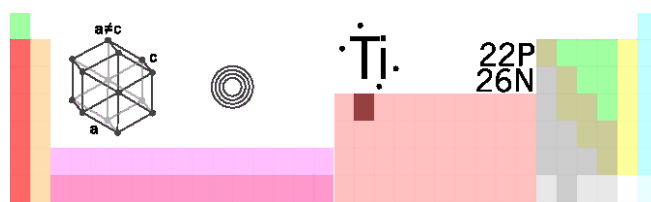
λιγότερο ευγενές από αυτό του ημιμετάλλου όταν και τα δύο βρίσκονται στο διάλυμα. Ο σχηματισμός ενός τέτοιου σύνθετου ημιαγωγού περιλαμβάνει την παρακάτω διαδικασία.

1. Μεταβίβαση των κατιόντων που εμπεριέχονται στο διάλυμα στην κάθοδο με αποτέλεσμα την πόλωση σύμφωνα τις κοινώς αποδεκτές αρχές .
2. Αδρανοποίηση ενός πιο ευγενούς ιόντος.
3. Μετατροπή της επιφάνειας της καθόδου σε στρώμα απορροφημένων ανιόντων.
4. Απόλυτη αποπόλωση της καθόδου σε σχέση με το λιγότερο ευγενές ιόν.
5. Μείωση του λιγότερο ευγενούς ιόντος.
6. Πόλωση της καθόδου καθώς επανέρχεται ο ουδέτερος χαρακτήρας της.
7. Δημιουργία του κρυσταλλικού πλέγματος και των μακροκρυστάλλων του σύνθετου ημιαγωγού μέσω της επανάληψης της διαδικασίας πόλωσης και αποπόλωσης.

Ένα ανιόν στην κάθοδο μπορεί να υποστεί είτε θερμοδυναμική, είτε κβαντομηχανική διεργασία. Σε κάθε περίπτωση το αποτέλεσμα είναι το ίδιο. Στην πρώτη, έχει παρατηρηθεί ότι τα ηλεκτρόνια μπορούν να αποφορτιστούν κατευθείαν στο διάλυμα χωρίς να υπάρχουν ως αποτέλεσμα χωρητικότητες και στη δεύτερη περίπτωση έχει παρατηρηθεί ότι ένα ανιόν αποφορτίζει τα ηλεκτρόνια του σε ένα κατιόν αν η ενεργειακή στάθμη του είναι χαμηλότερη από αυτή του κατιόντος.

2.4. ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Το χημικό στοιχείο Τιτάνιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 22 και ατομικό βάρος 47,90. Έχει θερμοκρασία τήξης 1660 C° και θερμοκρασία βρασμού 3287 C°. Το σύμβολό του είναι Ti και ανακαλύφτηκε το 1791 από τον Gregor. Το όνομα "τιτάνιο" του αποδόθηκε από τον Γερμανό χημικό Klaproth το 1794 και προέρχεται από το ελληνικό μυθολογικό όνομα "Τιτάν".



Σχ. 2.4.1: Απεικόνιση στοιχείου Ti στον εκτεταμένο Περιοδικό Πίνακα

Το τιτάνιο βρίσκεται σε μορφή διάφορων ορυκτών στη φύση. Τα κυριότερα ορυκτά του τιτάνιου είναι το ρουτίλιο, ο βρουκίτης (TiO_2 και για τα δύο ορυκτά), ο ιλμενίτης (FeTiO_3), ο περοβσκίτης (CaTiO_3), ο τιτανίτης CaTiSiO_5 κ.ά. Το χρώμα του είναι αργυρόλευκο και, όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα, καλύπτεται από στρώμα οξειδίου. Έχει χαρακτηριστική αντοχή στη διάβρωση και στα διάφορα χημικά αντιδραστήρια. Προσβάλλεται από το φθόριο και το υδροχλωρικό οξύ, από το θερμό θειώδες και το νιτρικό οξύ καθώς και από το βασιλικό ύδωρ (aqua regia). Το τιτάνιο παρασκευάζεται από τα ορυκτά του ύστερα από ειδική κατεργασία.

Από τις ενώσεις του τιτάνιου με αλογόνα αναφέρουμε το τετραφθοριούχο τιτάνιο (TiF_4), το διχλωριούχο τιτάνιο (TiCl_2), το τριχλωριούχο τιτάνιο (TiCl_3) και το τετραχλωριούχο τιτάνιο (TiCl_4), που χρησιμοποιείται στην υαλουργία (δημιουργία ιριδισμών στο γυαλί και στην κεραμευτική, καθώς και στην κατασκευή καπνογόνων, επειδή αναδίδει καπνό όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα. Από τις οξυγονούχες ενώσεις του τιτανίου αναφέρουμε το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), το οποίο χρησιμοποιείται στην παρασκευή καλλυντικών, στη χαρτοποιία, στη σαπωνοποιία κ.ά. και το τριοξείδιο του τιτανίου (TiO_3), το οποίο χρησιμοποιείται στην κατασκευή πορσελάνης και "τσιμέντου", υλικών που χρησιμοποιεί η οδοντοτεχνική.

Το τιτάνιο άρχισε να αποκτά μεγάλη τεχνική σημασία μετά το 1945. Χρησιμοποιείται στην κατασκευή διάφορων ελαφρών κραμάτων και ανοξειδωτων χαλύβων. Η αντοχή του στη διάβρωση από το θαλάσσιο νερό και τα χημικά αντιδραστήρια επιτρέπει τη χρησιμοποίησή του στη ναυπηγική και στην κατασκευή μηχανημάτων εξοπλισμού της χημικής βιομηχανίας. Έχει κατά 60% μεγαλύτερη πυκνότητα συγκριτικά με το αργίλιο αλλά είναι δύο φορές ανθεκτικότερο και, επιπλέον, αδιάβρωτο από το θαλάσσιο νερό. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται σε συσκευές αφαλάτωσης του θαλάσσιου νερού. Είναι, επίσης, κατά 45% ελαφρύτερο από το χάλυβα, αλλά είναι το ίδιο ανθεκτικό με αυτόν.

2.4.1 Φυσικά Χαρακτηριστικά

Το Τιτάνιο είναι γνωστό για τον υψηλό λόγο αντοχής προς βάρος που το χαρακτηρίζει. Είναι ελαφρύ, σκληρό μέταλλο χαμηλής πυκνότητας και ιδιαίτερως ελατό σε περιβάλλον χωρίς οξυγόνο, λαμπερό με μεταλλικό άσπρο χρώμα. Έχει σχετικά υψηλό σημείο τήξης (άνω των 1649°C).

Στις εμπορικά διαθέσιμες μορφές του (καθαρότητα 99,2%) η μέγιστη αντοχή τάνυσης είναι περίπου 63.000psi ίση περίπου με αυτή διαφόρων κραμάτων αλουμινίου αλλά 45% ελαφρύτερο. Είναι 60% βαρύτερο από το αλουμίνιο αλλά 100% πιο σκληρό. Το Τιτάνιο χάνει όμως την σκληρότητά του σε θερμοκρασίες άνω των 430°C. Είναι μη μαγνητικό καθώς και κακός αγωγός της θερμοκρασίας και του ηλεκτρισμού.

2.4.2 Χημικά Χαρακτηριστικά

Η πιο χαρακτηριστική χημική ιδιότητα του Τιτανίου είναι η υψηλή αντοχή του στη διάβρωση. Είναι θερμοδυναμικά πολύ αντιδραστικό αλλά πολύ αργό στην αντίδραση με αέρα και νερό.

Στην επιφάνειά του σε σχηματίζεται ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα (πάχους 1–2nm το οποίο συνεχίζει να αυξάνεται φτάνοντας τα 25nm σε 4 χρόνια) όταν εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες στον αέρα με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η αντοχή του στη διάβρωση, ενώ σε θερμοκρασίες δωματίου απλώς δεν επιτρέπει την αμαύρωση.

Από πειράματα έχει αποδειχθεί ότι το Τιτάνιο όταν βομβαρδιστεί με δευτερόνια γίνεται ραδιενεργό εκπέμποντας κυρίως ποζιτρόνια και ακτίνες γ.

2.5. ΚΑΔΜΙΟ, ΣΕΛΗΝΙΟ ΚΑΙ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟ ΚΑΔΜΙΟ

2.5.1. Κάδμιο

Το κάδμιο (Cd) είναι μεταλλικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 48 και μοριακό βάρος 112.4 g/mol, το οποίο 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 είναι μαλακό στην αφή, λευκό, διατηρεί τη μεταλλική του λάμψη όταν εκτίθεται στο περιβάλλον και ανήκει στα τοξικά μέταλλα. Εξορύσσεται μαζί με το ψευδάργυρο και είναι σχετικά σπάνιο.

Ανακαλύφθηκε το 1817 και μέχρι το 1940 χρησιμοποιούνταν σπάνια. Από το 1990 όμως χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλά προϊόντα και βιομηχανικές διαδικασίες. Χρησιμοποιείται κυρίως στην ηλεκτροαπόθεση (επιμετάλλωση για την αποφυγή της διάβρωσης), στο γαλβανισμό μεταλλικών εξαρτημάτων, ως σταθεροποιητής σε πλαστικά και βαφές, ως καταλύτης και συντηρητικό στη βιομηχανία πλαστικών, καθώς και ευρύτατα σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-καδμίου.

2.5.2. Σελήνιο

Το σελήνιο (Se) είναι ημιαγωγός που έχει ατομικό βάρος 79g/mol και 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.

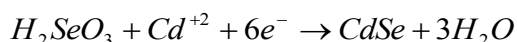
Οι πολλές εμπορικές του χρήσεις εξαρτώνται από την ασυνήθιστη συμπεριφορά του να παράγει ηλεκτρικό ρεύμα όταν ακτινοβολείται με φως. Γιαυτό χρησιμοποιείται ευρέως σε φωτοβολταϊκά στοιχεία, φωτόμετρα, φωτοτυπικά μηχανήματα και άλλα ηλεκτρικά συστήματα. Επίσης έχει την ικανότητα να μείωνει τη μεταφορά θερμότητας από τον ήλιο διαμέσου των τζαμιών.

2.5.3. Σεληνιούχο κάδμιο

Το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe) είναι ένας σημαντικός ημιαγωγός που ανήκει στην ομάδα II-VI και εμφανίζει εξαγωνική κρυσταλλική δομή (βουρτσίτη) είτε κυβική δομή. 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 $1,74 \text{ eV}$ στους 300 K . Η ένωση αυτή είναι διαφανής σε υπέρυθρη ακτινοβολία και χρησιμοποιείται σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές, διόδους και βιοϊατρικές απεικονίσεις. Εξαιτίας του κατάλληλου ενεργειακού διακένου και της υψηλής φωτοευαισθησίας στο ορατό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές χαμηλού κόστους.

2.6 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ

Η καθοδική εναπόθεση 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:

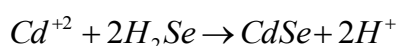
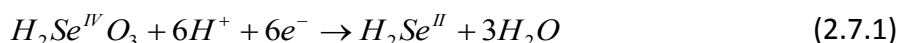


Η πρώτη ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου έγινε το 1968 από Λιθουανούς ερευνητές. Το λουτρό που χρησιμοποίησαν ήταν όξινο υδατικό διάλυμα με $pH=0$ και περιείχε θειικό κάδμιο και σεληνιώδες οξύ σε θερμοκρασία $20^\circ C$. Ως υπόστρωμα χρησιμοποίησαν χαλκό και μόλυβδο και τα αποθέματα παρουσίασαν η ή ρ αγωγιμότητα ανάλογα με τη σύσταση του Cd : Se.

Το 1976 οι Hodes et al υπέβαλλαν ημισγώγιμα φιλμ σεληνιούχου καδμίου σε θερμική κατεργασία σε αδρανή ατμόσφαιρα για την απομάκρυνση της περίσσειας σεληνίου και τα χρησιμοποίησαν σε φωτοηλεκτροχημικό χωρίς όμως ικανοποιητικά αποτελέσματα αφού ο συντελεστής πλήρωσης ήταν χαμηλός.

Το 1976 οι Miller et al κατάφεραν να παρασκευάσουν σεληνιούχο κάδμιο από αλκαλικό ηλεκτρολύτη που περιείχε ιόντα Se^{-2} . Κατά τη μέθοδο 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%.

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



Το στοιχειακό σελήνιο στην εξίσωση (4.6.2), παθητικοποιεί την κάθοδο και η παραγωγή του ανταγωνίζεται την παραγωγή των ανιόντων του σεληνίου της εξίσωσης (4.6.1). 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 Houston 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 αναπτύσσονται στα ημιαγωγικά φιλμ.

Μια άλλη τεχνική παρασκευής ημιαγωγικών 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 (4.6.3) και (4.6.4), 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 θειϊκού καδμίου και οξειδίου του σεληνίου, καθώς και οι ιδιότητες και η μορφολογία των αποθεμάτων μελετήθηκαν από τους Tomkiewicz 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 ηλεκτροαπόθεσής 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.

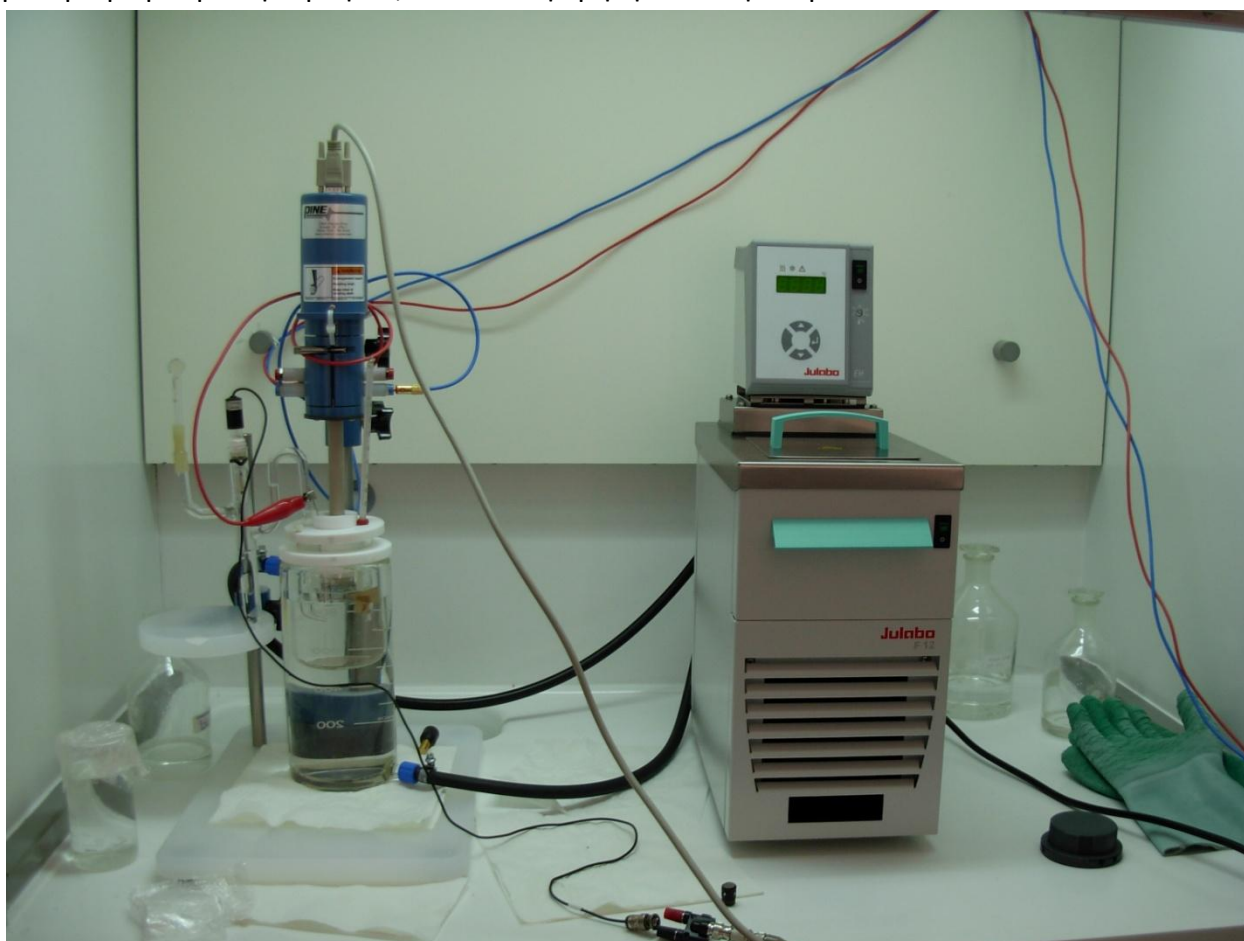
Επίσης, οι Lade, Uplane και Lokhande έκαναν ηλεκτροχημική απόθεση σεληνιούχου καδμίου, θειούχου καδμίου CdS και τελλουριούχου καδμίου από υδατικά λουτρά, καθώς και από λουτρά αιθυλενογλυκόλης. Από τη σύγκριση των αποθεμάτων, προέκυψε ότι τη μέγιστη φωτοηλεκτροχημική απόδοση παρουσίαζαν τα αποθέματα σεληνιούχου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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1. ΒΑΣΙΚΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

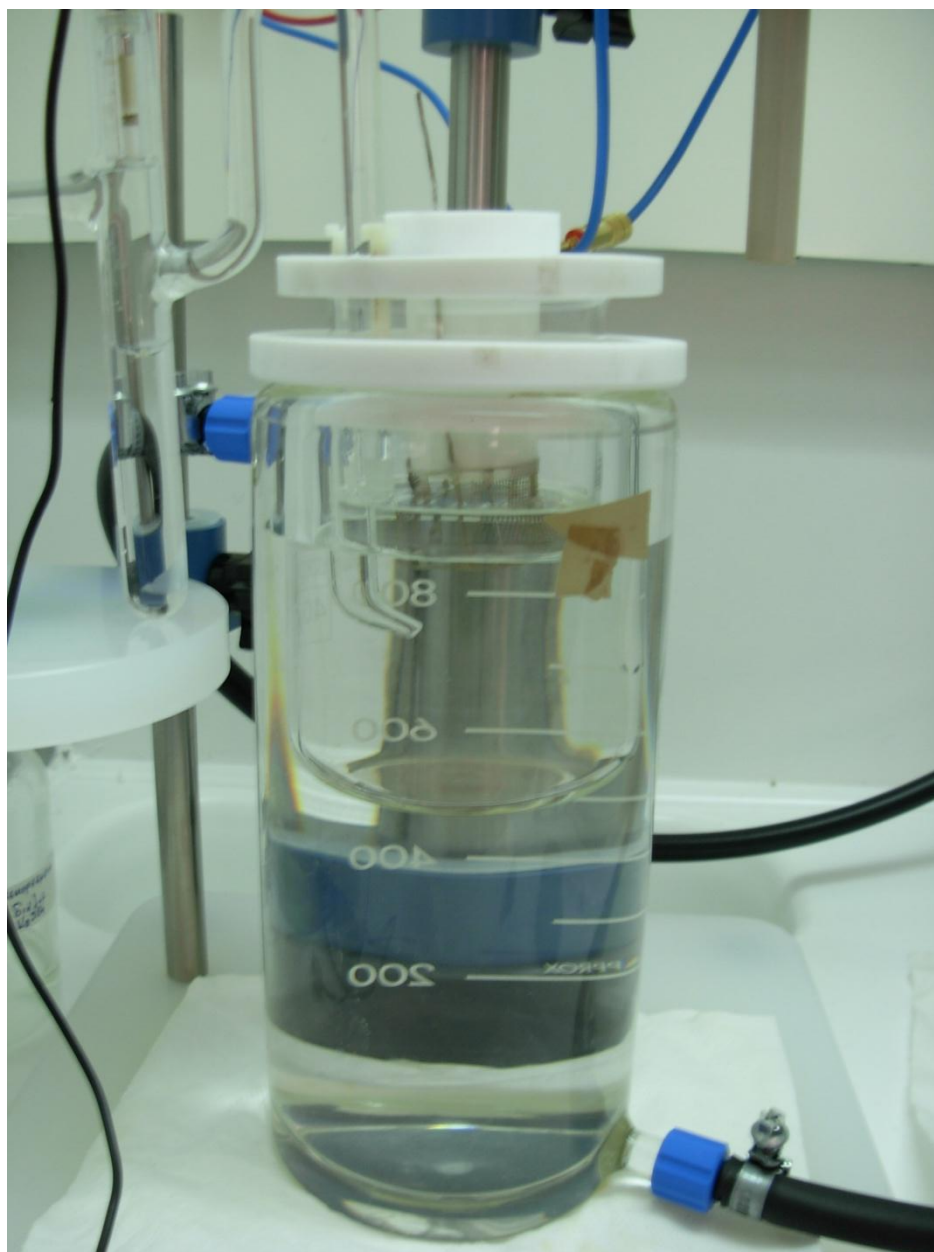
Παρακάτω απεικονίζεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή του πειράματος. Η διάταξη αποτελείται από το ηλεκτροχημικό κελί, το διποτενσιοστάτη, το ρότορα με ρυθμιστή στροφών, τον κυκλοφορητή και τα ηλεκτρόδια.



Εικόνα 3.1.1: Διάταξη ηλεκτρολυτικής απόθεσης

3.1.1. Ηλεκτροχημικό κελί

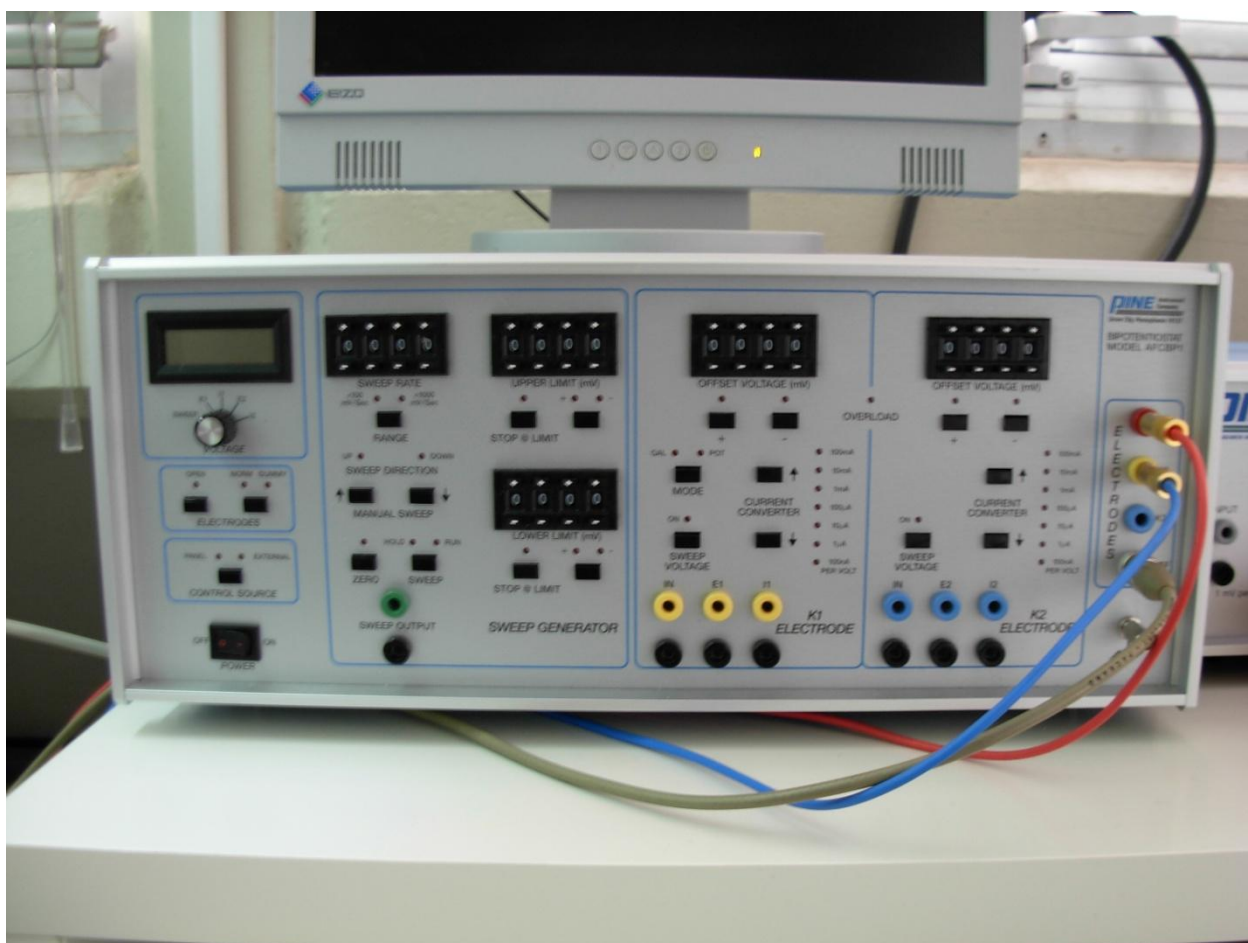
Το ηλεκτροχημικό κελί του πειράματος, στο οποίο έγινε η ηλεκτρόλυση, είναι ένα γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος και όγκου ανώτατης ένδειξης 500 ml. Το κελί κλείνει με καπάκι κατασκευασμένο από τεφλόν, το οποίο έχει μία μεγάλη οπή στο κέντρο, ώστε να τοποθετείται το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό 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.



Εικόνα 3.1.2: ηλεκτροχημικό κελί μέσα στο δοχείο με διπλά τοιχώματα

3.1.2. Διποτενσιοστάτης

Ο διποτενσιοστάτης είναι το όργανο με τη βοήθεια του οποίου εφαρμόζεται το δυναμικό στην κάθοδο της διάταξης. Ο διποτενσιοστάτης είναι μία ηλεκτρονική συσκευή, με την οποία μπορούμε να εφαρμόσουμε σταθερή τιμή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Η έξοδος του διποτενσιοστάτη τροφοδοτεί με ρεύμα το ηλεκτρολυτικό κελί και η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς διατηρείται σταθερή. Ο διποτενσιοστάτης είναι συνδεδεμένος με υπολογιστή μέσω του οποίου, και με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού, μπορεί να γίνει ακριβής καταγραφή μεγάλου αριθμού μετρήσεων του ρεύματος που διαρρέει το δοκίμιο, αλλά και του συνολικού φορτίου.



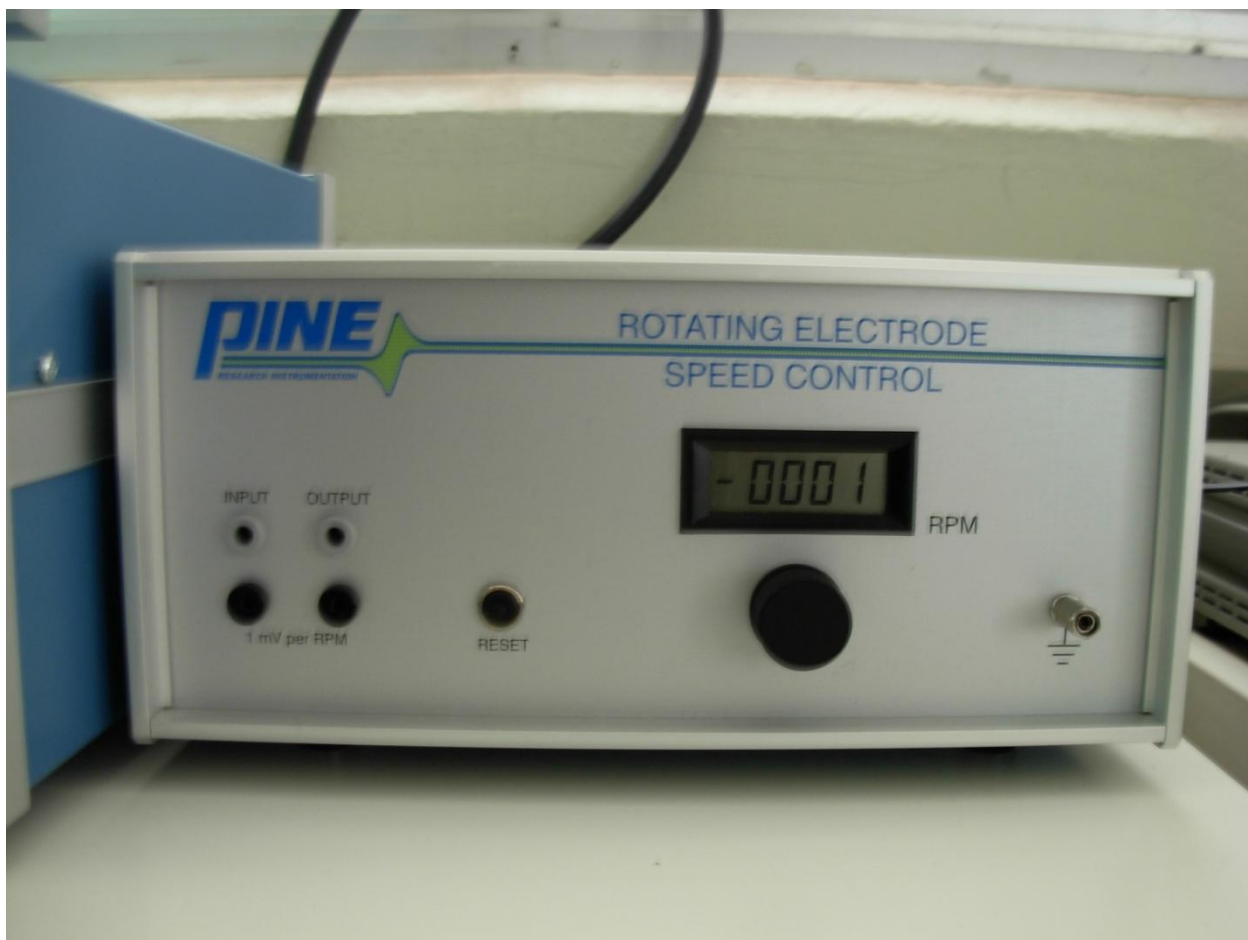
Εικόνα 3.1.3: διποτενσιοστάτης

3.1.3. Ρότορας με ρυθμιστή στροφών

Ο ρότορας με ρυθμιστή στροφών είναι το όργανο το οποίο στρέφει το δοκίμιο με μεγάλη ταχύτητα, συγκεκριμένα 500 RPM, και ταυτόχρονα αναδεύει το διάλυμα ώστε η εναπόθεση να γίνεται όσο το δυνατόν ομοιόμορφα.



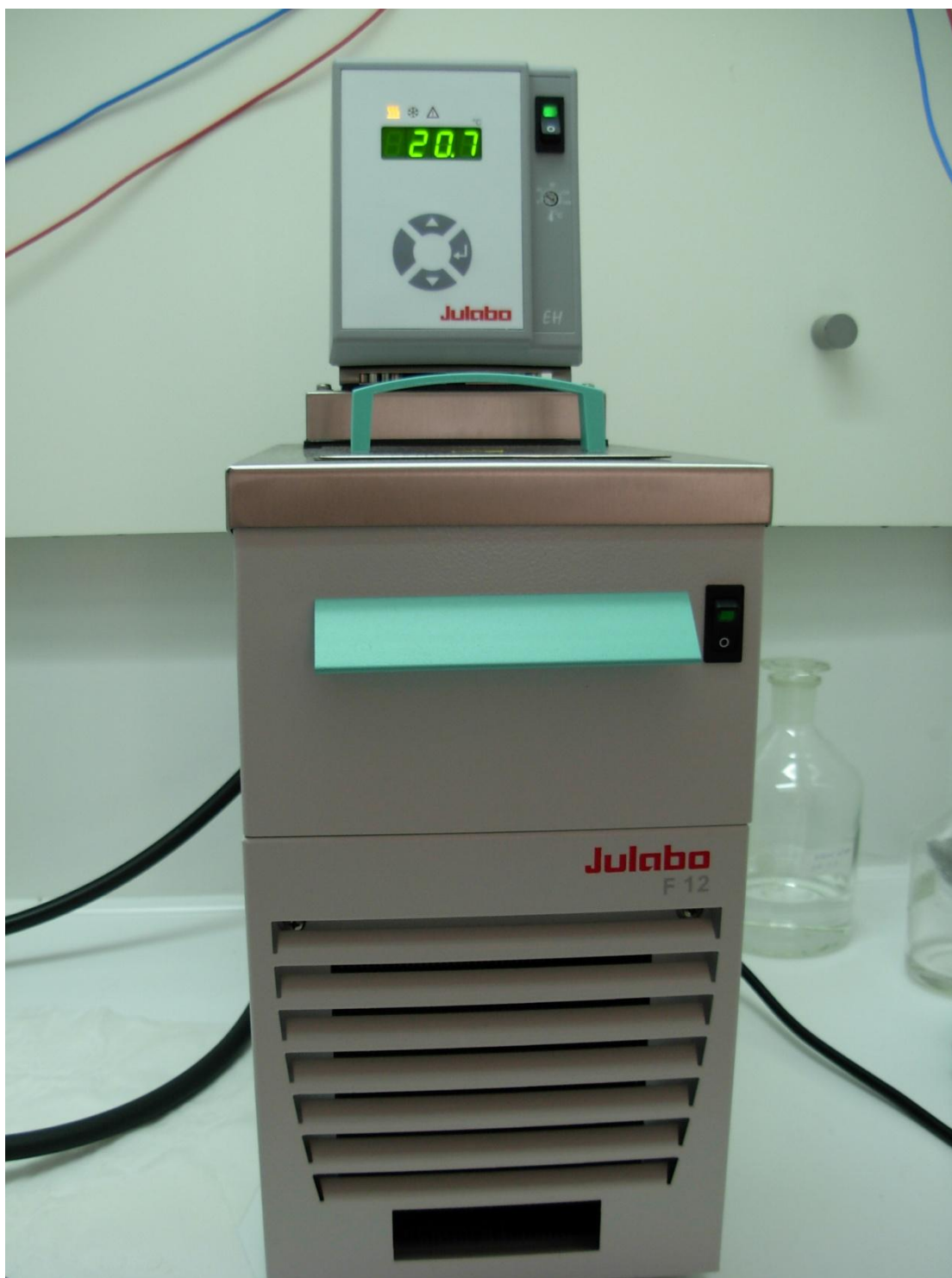
Εικόνα 3.1.4 : ρότορας



Εικόνα 3.1.5 : ρυθμιστής στροφών

3.1.4. Κυκλοφορητής

Ο κυκλοφορητής προκαλεί την κυκλοφορία ειδικού ελαίου σιλικονούχου βάσης μέσα στα διπλά τοιχώματα της φιάλης, στην οποία βρίσκεται το ηλεκτροχημικό κελί. Το έλαιο θερμαίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία η οποία ελέγχεται από τον κυκλοφορητή, ώστε η θερμοκρασία του διαλύματος να διατηρείται σταθερή και να καταγράφεται με ακρίβεια $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.



Εικόνα 3.1.6 : κυκλοφορητής

3.1.5. Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Ηλεκτρόδιο εργασίας
- Βοηθητικό ηλεκτρόδιο
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς

1. Ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode)

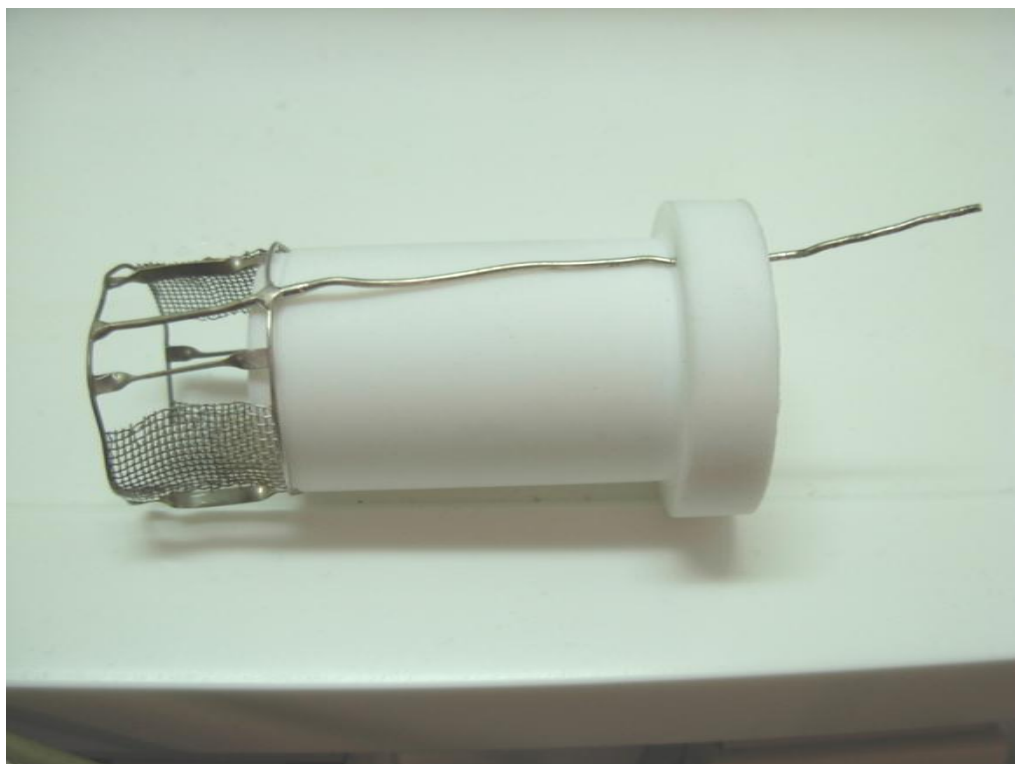
Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι η κάθοδος της διάταξης. Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι ο άξονας του ρότορα, ο οποίος στρέφεται. Στην άκρη του υπάρχει οπή με κατάλληλο αριθμό σπειρών ώστε να εφαρμόζει η ορειχάλκινη, μονωμένη εξωτερικά με θερμοσυστελλόμενο, υποδοχή που κατασκευάστηκε ειδικά για να δέχεται τα δοκίμια. Έτσι μέσω του άξονα και της υποδοχής υπάρχει αγώγιμη σύνδεση ανάμεσα στο καλώδιο που συνδέει το διποτενσιοστάτη με το ρότορα και το δοκίμιο.



Εικόνα 3.1.7: δοκίμιο στερεωμένο στην ειδική υποδοχή που εφαρμόζει στον άξονα του ρότορα

2. Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode)

Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο είναι η άνοδος της διάταξης. Πρόκειται για ένα πλέγμα από πλατίνα που περιβάλλει το δοκίμιο και καταλήγει σε έναν αγωγό που μέσω καλωδίου συνδέεται με το διποτενσιοστάτη. Ο επιμήκης αγωγός διέρχεται από κυλινδρικό τεφλόν ώστε να μη βραχυκυκλώνει η άνοδος και η κάθοδος.



Εικόνα 3.1.8: βοηθητικό ηλεκτρόδιο και κυλινδρική κατασκευή από τεφλόν

3. Ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode)

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι αυτό ως προς το οποίο μετράται το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς. Στη διάταξη χρησιμοποιείται υδράργυρος / θειικός υδράργυρος σε ηλεκτρολύτη κορεσμένου υδατικού διαλύματος θειικού καλίου (Hg_2SO_4 /κορεσμένο διάλυμα K_2SO_4).



Εικόνα 3.1.9: βοηθητικό ηλεκτρόδιο

3.1.6 Εργαλεία και αναλώσιμα πειράματος

- **Για τη διαδικασία προετοιμασίας δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν:**
 - Γυαλόχαρτα (grid: 800, 1200)
 - Θερμοσυστελλόμενο για τη στεγανοποίηση των δοκιμίων
 - Φούρνος για τη θέρμανση του θερμοσυστελλόμενου
 - Διάλυμα υδροφθορίου (HF 10%)
- **Για τη διαδικασία της απόθεσης χρησιμοποιήθηκαν:**
 - Ηλεκτρολυτικό κελί
 - Ηλεκτρόδιο εργασίας, βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς
 - Λουτρό
 - Διποτενσιοστάτης
 - Ρότορας με ρυθμιστή στροφών
 - Κυκλοφορητής
 - Θερμοσυστελλόμενο για τη στεγανοποίηση του ηλεκτροδίου εργασίας
 - Υδραργυρικό θερμομέτρο ανώτατης ένδειξης 150°C
 - Ψηφιακό χρονόμετρο
 - Πολύμετρο

3.1.7 Προετοιμασία Δοκιμίων

- Απομάκρυνση παλαιότερου στρώματος CdSe και λείανση με λειαντικά χαρτιά grid: 800 και 1200.
- Τοποθέτηση θερμοσυστελλόμενου με σκοπό την ηλεκτρική μόνωση της περιφερειακής περιοχής του δοκιμίου στην υποδοχή του ηλεκτροδίου εργασίας.
- Καθαρισμός της επιφάνειας του δοκιμίου με σαπυνοδιάλυμα για αφαίρεση λιπών.
- Τοποθέτηση της επιφάνειας του δοκιμίου σε υδατικό διάλυμα HF 10% τρεις φορές επί δέκα δευτερόλεπτα την κάθε φορά και πλύσιμο επιφάνειας με απιονισμένο νερό.
- Τοποθέτηση του δοκιμίου στο ηλεκτρόδιο εργασίας.

3.1.8 Προετοιμασία λουτρού - Παρασκευή διαλύματος $CdSO_4 - SeO_2$

Το λουτρό περιέχει θειικό κάδμιο ($CdSO_4$) και οξείδιο του σεληνίου (SeO_2) με τυπικές συγκεντρώσεις 0.2M για το θειικό κάδμιο και 0.1mM για το οξείδιο του σεληνίου, το οποίο έχει οξυνθεί με H_2SO_4 .

- Για την παρασκευή του διαλύματος του $CdSO_4$ χρησιμοποιήθηκε σκόνη $CdSO_4$ σε 500ml υπέρκαθαρου νερού. Η μάζα $CdSO_4$ για να επιτευχθεί συγκέντρωση 0.2M υπολογίστηκε ως εξής:

$$C = \frac{n}{V} \rightarrow n = C \cdot V = 0.2M \cdot 0.5L = 0.1mol$$

$$n = \frac{m}{Mr} \rightarrow m = n \cdot Mr = 0.1 \cdot 256.51 = 25.65gr$$

Σε ογκομετρικό σωλήνα μετρήθηκαν 500ml υπέρκαθαρου νερού και σε αυτά προστέθηκαν ακριβώς 25.65gr $CdSO_4$, τα οποία ανακινήθηκαν ώστε να διαλυθούν πλήρως.

- Για την παρασκευή του διαλύματος του SeO_2 χρησιμοποιήθηκε σκόνη SeO_2 σε 100ml υπέρκαθαρου νερού. Η μάζα SeO_2 για να επιτευχθεί συγκέντρωση 1mM υπολογίστηκε ως εξής:

$$C = \frac{n}{V} \rightarrow n = C \cdot V = 0.1M \cdot 0.1L = 0.01mol$$

$$n = \frac{m}{Mr} \rightarrow m = n \cdot Mr = 0.01 \cdot 110.96 = 1.109gr$$

Σε ογκομετρικό σωλήνα μετρήθηκαν 100ml υπέρκαθαρου νερού και σε αυτά προστέθηκαν ακριβώς 1.109 gr SeO_2 , τα οποία ανακινήθηκαν ώστε να διαλυθούν πλήρως.

Για το τελικό διάλυμα χρησιμοποιήθηκαν τα 300ml διαλύματος $CdSO_4$, ενώ η ποσότητα SeO_2 υπολογίζεται εκ νέου με τον κάτωθι τρόπο:

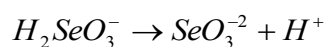
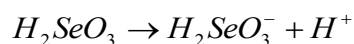
$$n = C \cdot V = 0.1 \cdot 0.003 = 0.0003mol$$

$$C = \frac{n}{V} \cong \frac{n}{V} = 0.001mM$$

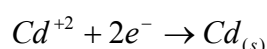
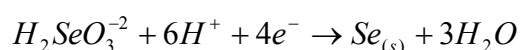
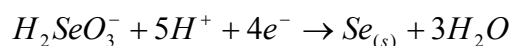
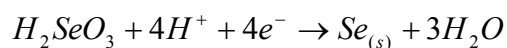
Δηλαδή προστίθενται 3ml διαλύματος SeO_2 . Το τελικό διάλυμα οξύνεται με θειικό οξύ.

Τέλος, μετράται το pH με πεχάμετρο και έπειτα προστίθενται σιγά σιγά σταγόνες θειικού οξέος ενώ ταυτόχρονα το διάλυμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι να φτάσει το διάλυμα να έχει pH=2.2.

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

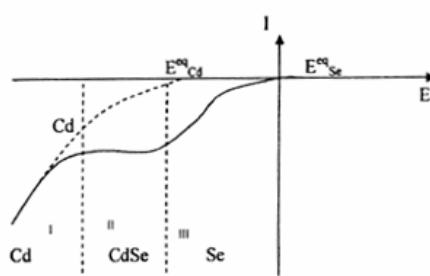


Έτσι στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:



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

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει μια τυπική καμπύλη πόλωσης (Σχ.). 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 3.1.1: Βολτογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού

3.1.9 Παρασκευή διαλύματος K_2SO_4 για το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Για την παρασκευή του κορεσμένου διαλύματος K_2SO_4 (Potassium Sulfate) χρησιμοποιήθηκε σκόνη K_2SO_4 και απιονισμένο νερό. Σε 500ml απιονισμένου νερού προστέθηκε ποσότητα K_2SO_4 , όχι προκαθορισμένη, καθώς σκοπός ήταν η δημιουργία κορεσμένου διαλύματος. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού προστέθηκε τυχαία ποσότητα K_2SO_4 στο δοχείο με το απιονισμένο νερό, το οποίο ανακινήθηκε ώσπου να διαλυθεί το K_2SO_4 και αφέθηκε να ηρεμήσει για να φανεί αν έχει διαλυθεί ολόκληρη η ποσότητα. Εφόσον το K_2SO_4 είχε διαλυθεί πλήρως επαναλήφθηκε η διαδικασία αυτή έως ότου οποιαδήποτε επεπλέον ποσότητα K_2SO_4 να μη μπορεί να διαλυθεί περαιτέρω και να πέφτει ως ίζημα στον πάτο του δοχείου, γεγονός που καταδεικνύει τη δημιουργία κορεσμένου διαλύματος.

3.2 ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν ορισμένες μέθοδοι (και τα αντίστοιχα όργανα) που στοχεύουν στην παρατήρηση και το χαρακτηρισμό υλικών. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε Φασματόμετρο Περίθλασης Ακτίνων Χ και Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ανάλυση με διασπορά ενέργειας ακτίνων Χ (EDS).

3.2.1 Φασματόμετρο Περίθλασης Ακτίνων Χ Siemens 5000 (XRD)

Η εξέταση ενός δείγματος με περίθλαση ακτίνων Χ είναι μία διαδεδομένη μέθοδος ποιοτικής χημικής ανάλυσης. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων που συνιστούν το υπό εξέταση δείγμα και της κρυσταλλικής δομής του. Βασίζεται στην ακτινοβολήση του υλικού με ακτίνες Χ υπό συγκεκριμένη γωνία και στην μέτρηση της ισχύος που περιθλάται στις διάφορες γωνίες. Ανάλογα με την μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια του υλικού μας, εμφανίζονται κορυφές διαφορετικής έντασης σε διάφορες γωνίες περίθλασης. Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης του δείγματος επιτυγχάνεται με την σύγκριση των κορυφών που προέκυψαν με γνωστές κορυφές που είναι αποθηκευμένες σε μία βάση δεδομένων. Στην περίπτωση ανίχνευσης περισσότερων χημικών ενώσεων, ισχυρότερες είναι οι κορυφές των ενώσεων με την μεγαλύτερη αναλογία.

Η μέθοδος περιορίζεται στην ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων που έχουν επίπεδη επιφάνεια και το πάχος τους υπερβαίνει μία τιμή κατωφλίου. Ο έλεγχος του οργάνου (εικόνα 5.12) και η καταγραφή των τιμών γίνεται μέσω υπολογιστή με την βοήθεια του λογισμικού DiffracPlus. Το ίδιο λογισμικό περιλαμβάνει και τη βάση δεδομένων για τον προσδιορισμό των κορυφών.

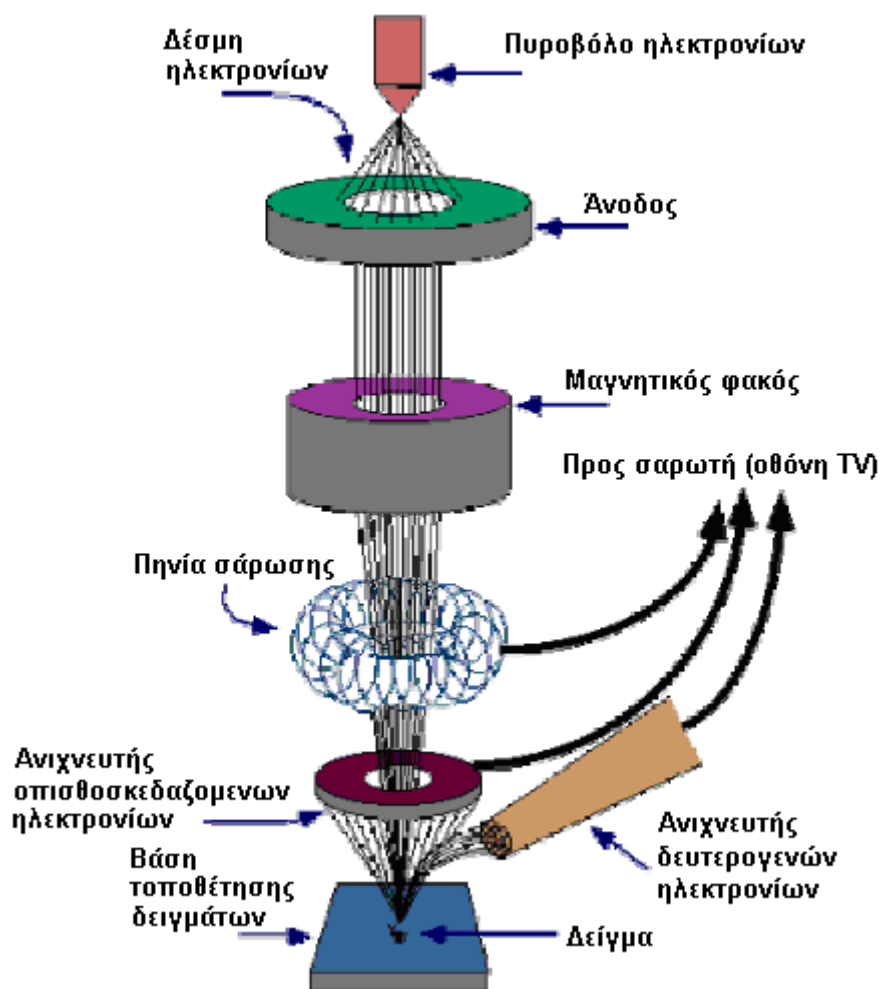


Εικόνα 3.2.1: XRD Siemens 5000

3.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ανάλυση με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (EDS)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία απεικονιστική τεχνική που επιτυγχάνει μεγάλες τιμές μεγέθυνσης, της τάξης μερικών χιλιάδων.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια αντί φωτονίων για το σχηματισμό της εικόνας. Ένα σχηματικό διάγραμμα μιας τυπικής διάταξης SEM φαίνεται στο σχήμα 3.2.3.



Σχήμα 3.2.3: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης SEM.

Στο πάνω μέρος της διάταξης βρίσκεται η κάθοδος, ένα μεταλλικό νήμα από βολφράμιο (W) που διαρρέεται από ρεύμα, θερμαίνεται και εκπέμπει ηλεκτρόνια μέσω θερμιονικής εκπομπής. Ονομάζεται και πηγή ή πυροβόλο ηλεκτρονίων (electron gun). Η

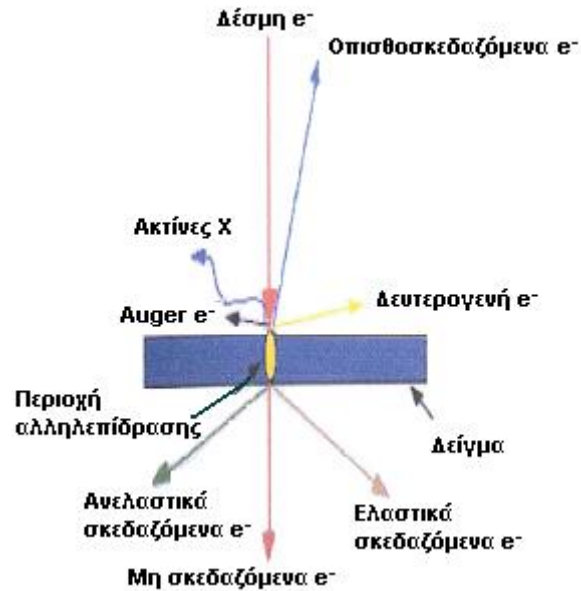
άνοδος βρίσκεται χαμηλότερα και έχει θετικό δυναμικό ως προς την κάθοδο, κατά 5-30 kV. Το παραγόμενο νέφος ηλεκτρονίων συμπυκνώνεται σε δέσμη από ένα μεταλλικό κύλινδρο με πιο αρνητικό δυναμικό που περιβάλλει την κάθοδο, επιταχύνεται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ καθόδου και ανόδου και στη συνέχεια ακολουθεί μια κατακόρυφη διαδρομή διαμέσου του σωλήνα του μικροσκοπίου.

Στο εσωτερικό του σωλήνα έχει δημιουργηθεί κενό, με τη βοήθεια μιας αντλίας διάχυσης ή (σε πιο σύγχρονες διατάξεις) στροβιλομοριακής αντλίας. Οι λόγοι που επιβάλλουν τη δημιουργία κενού είναι τόσο η αποφυγή εκτροπής των ηλεκτρονίων της δέσμης από σύγκρουση με άλλα σωματίδια (μόρια προερχόμενα από τον αέρα, τα τοιχώματα ή το δείγμα), όσο και η προστασία του θερμαινόμενου νήματος (καθόδου) από το οξυγόνο του αέρα, που θα οδηγούσε σε καύση και καταστροφή του. Η άντληση συνεχίζεται κατά τη διάρκεια της παρατήρησης, επειδή το δείγμα είναι δυνατόν να απελευθερώνει εγκλεισμένα αέρια. Γενικά πάντως πρέπει να αποφεύγονται υλικά με υψηλή τάση ατμών ή που αποσυντίθενται κατά την πρόσπτωση ηλεκτρονίων.

Ηλεκτρομαγνητικοί φακοί καθορίζουν την πορεία της δέσμης. Πρόκειται για σωληνοειδή πηνία, που επιτρέπουν τη ρύθμιση της εστιακής απόστασης f , ανάλογα με το ρεύμα που διαρρέει το πηνίο και την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης. Υπάρχουν δύο διαφορετικά συστήματα φακών. Αρχικά οι συγκεντρωτικοί φακοί (συνήθως δύο) οδηγούν σε ισάριθμες διαδοχικές συγκλίσεις τη δέσμη ηλεκτρονίων, που στη συνέχεια εστιάζεται σε ένα σημείο στην επιφάνεια του δείγματος με τη βοήθεια του αντικειμενικού φακού.

Η διείδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων της, τη διάμετρό της, την ενέργεια των ηλεκτρονίων και το είδος του δείγματος. Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στο σχήμα 3.2.4. Ένας αριθμός τους σκεδάζεται προς τα πίσω (οπισθοσκέδαση – backscattering) είτε ελαστικά, είτε ανελαστικά. Ταυτόχρονα εκτοξεύονται από το δείγμα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια, που παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με το δοκίμιο. Πρόκειται για ηλεκτρόνια είτε της ζώνης αγωγιμότητας (σε μέταλλα), είτε της ζώνης σθένους (σε ημιαγωγούς και μονωτές). Όσα από αυτά έχουν την κατάλληλη κατεύθυνση συλλέγονται

από ανιχνευτές και μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα, που ενισχύεται και οδηγείται σε οθόνη.



Σχήμα 3.2.4: Αλληλεπίδραση δείγματος - δέσμης ηλεκτρονίων.

Με τη βοήθεια πηνίων σάρωσης (scan coils), που τροφοδοτούνται από μια γεννήτρια σάρωσης (scan generator), η δέσμη των ηλεκτρονίων μετακινείται και το σημείο εστίασης σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος ακολουθώντας ένα καθορισμένο σχέδιο. Η ίδια τάση εφαρμόζεται και στους ακροδέκτες του καθοδικού σωλήνα της οθόνης.

Η τελική εικόνα παράγεται από επεξεργασία του σήματος είτε των οπισθοσκεδαζόμενων είτε των δευτερογενών ηλεκτρονίων, είτε από συνδυασμό τους, έτσι ώστε να τονίζεται ιδιαίτερα το ανάγλυφο ή η διαφορά στη χημική σύνθεση μεταξύ των διαφόρων περιοχών της επιφάνειας.

Κατά την πρόσκρουση της δέσμης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δείγματος εκπέμπονται επίσης ακτίνες X. Οι ακτίνες αυτές συλλέγονται από έναν άλλο ανιχνευτή και δίνουν πληροφορίες για τη στοιχειακή σύσταση της επιφάνειας. Η τεχνική αυτή ονομάζεται ανάλυση με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS).

Συγκεκριμένα, καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα, προκαλείται φθορισμός με τη μορφή ακτίνων X από τα άτομα της επιφάνειας. Η ενέργεια κάθε φωτονίου είναι χαρακτηριστική του στοιχείου που το παράγει. Τα φωτόνια αυτά

συλλέγονται και ταξινομούνται ανάλογα με την ενέργειά τους, οπότε προκύπτει ένα διάγραμμα κατανομής ενεργειών. Κατόπιν αναγνωρίζονται τα στοιχεία που αντιστοιχούν στις κορυφές του γραφήματος. Τα δεδομένα συγκρίνονται με ήδη γνωστά πρότυπα ώστε να προκύψει μία ανάλυση της ατομικής σύστασης του δείγματος. Η ανάλυση αυτή θεωρείται ημιποσοτική, επειδή δείχνει ποια στοιχεία βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό, χωρίς όμως να δίνει αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας.

Οι ακτίνες X που αναλύονται μπορούν να προέρχονται είτε από ολόκληρη την περιοχή του δείγματος που φαίνεται στην εικόνα είτε σε κάποιο συγκεκριμένο σημείο της. Στην τελευταία περίπτωση η μέθοδος ονομάζεται ανάλυση σημείου (spot analysis).

Κατά την πορεία της έρευνας χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές διατάξεις SEM/EDS. Η παλαιότερη είναι τύπου JEOL JSM-6100, ενώ η νεότερη είναι τύπου FEI Quanta 200, με περισσότερες δυνατότητες και βελτιωμένα χαρακτηριστικά. Ενδεικτικά, στην παλαιότερη διάταξη απαιτείται τα δείγματα να είναι αγωγίμα. Προκειμένου να φωτογραφηθούν μη αγωγίμα υλικά, πρέπει να δημιουργηθεί στην επιφάνεια τους μία αγωγίμη επικάλυψη. Αντίθετα η νεότερη έχει πιο ευαίσθητους δέκτες και μπορεί να ανιχνεύσει τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από μη αγωγίμα δείγματα. Επιτυγχάνει μεγεθύνσεις τουλάχιστον x100000, έχοντας διακριτική ικανότητα 6 nm. Φωτογραφία της διάταξης αυτής εικονίζεται στο σχήμα 3.2.5.



Σχήμα 3.2.5: Η διάταξη SEM/EDS (FEI Quanta 200).

Σε κάθε περίπτωση, η μέθοδος SEM δίνει ως αποτέλεσμα ασπρόμαυρες εικόνες, οι οποίες μπορούν είτε να εκτυπωθούν είτε να ληφθούν σε ηλεκτρονική μορφή. Τα αποτελέσματα της EDS περιλαμβάνουν το γράφημα της ενεργειακής κατανομής φωτονίων (από τις κορυφές του οποίου προσδιορίζονται τα υπάρχοντα στοιχεία), και τον πίνακα με τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης.

3.3. ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Για την κατασκευή των I-V χαρακτηριστικών χρησιμοποιήθηκε η διάταξη τα μέρη της οποίας εξετάζονται στη συνέχεια ελεγχόμενα από την ακόλουθη υπολογιστική μονάδα στο Εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών.



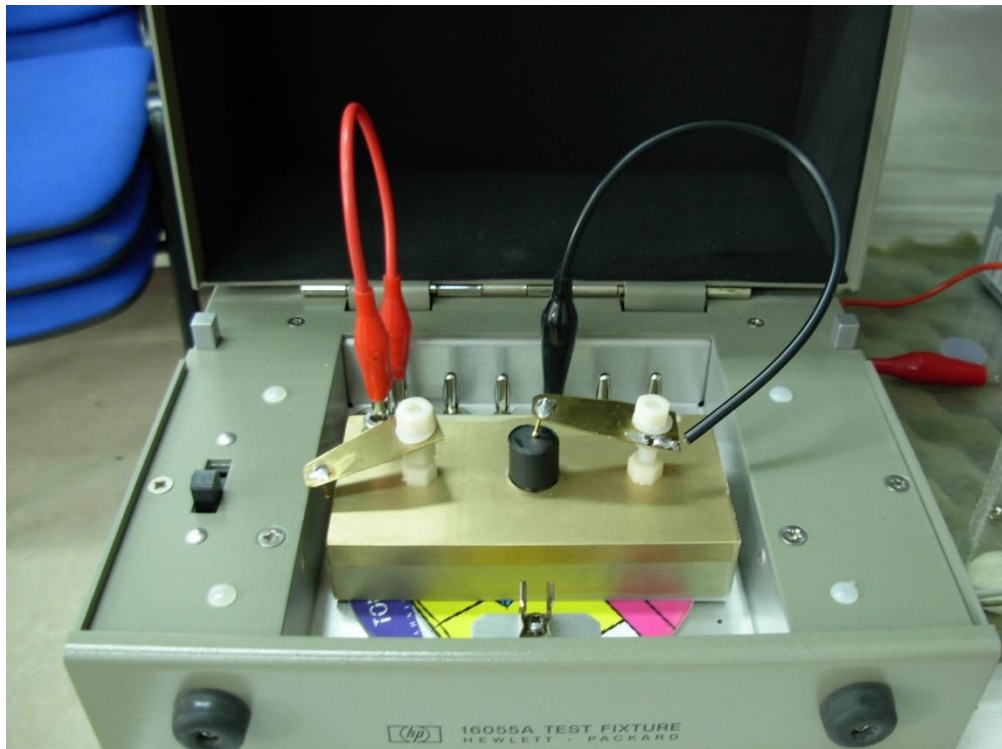
3.3.1. Κλωβός Faraday (HEWLETT PACKARD 16055A TEXT FIXTURE)

Χρησιμοποιήθηκε για την περιβαλλοντική απομόνωση και ηλεκτρική τροφοδοσία της διάταξης και τη διατήρηση σταθερών συνθηκών κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Αποτελείται από ορειχάλκινη βάση διαστάσεων (10cm) x (5cm) x (2cm) 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 του probe. Η επαφή επιτυγχάνεται με πολύ ελαφριά πίεση του probe στο τοποθετημένο προς μέτρηση δοκίμιο. 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



Εικόνα 3.3.1: Κλειστός κλωβός



Εικόνα 3.3.2 : Εσωτερικό κλωβού

3.3.2. 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.



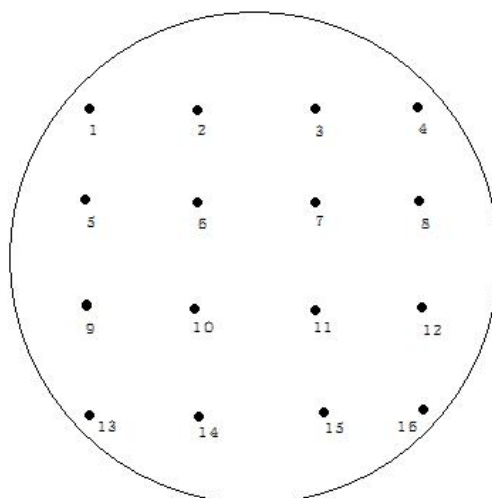
Εικόνα 3.3.3 : εφαρμογή τάσης dc - πικοαμπερόμετρο (κάτω)

3.3.3. Εξάχνωση χρυσού



Εικόνα 3.3.4: δοκίμιο μετά την απόθεση και την εξάχνωση χρυσού

Για την κατασκευή των I-V χαρακτηριστικών έγινε στα δοκίμια 1, 2, 3, 6, 7, 9 εξάχνωση χρυσού σε 16 συγκεκριμένες θέσεις πάνω στα δοκίμια. Για να επιτευχθεί αυτό έγιναν σε λεπτό παραλληλόγραμμο φύλλο αλουμινίου 16 μικρές οπές όπως φαίνονται στο σχήμα 3.4.3.2 το οποίο αποτέλεσε και τη μάσκα για την εξάχνωση. Το κάθε δοκίμιο, στην επιφάνεια του οποίου βρισκόταν το φύλλο, τοποθετήθηκε σε κενό 10^{-6} mbar, όπου βρισκόταν νήμα εξάχνωσης χρυσού. Το νήμα θερμαινόταν ώστε να γίνει η ατμοποίηση του μετάλλου με αποτέλεσμα ο χρυσός που εναποτίθεται πάνω στο σεληνιούχο κάδμιο να καλύπτει μόνο τις οπές της μάσκας.



Εικόνα 3.3.5 : αρίθμηση θέσεων στις οποίες έγινε εξάχνωση χρυσού



Εικόνα 3.3.6 : εξάχνωση χρυσού



Εικόνα 3.3.7: κενό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

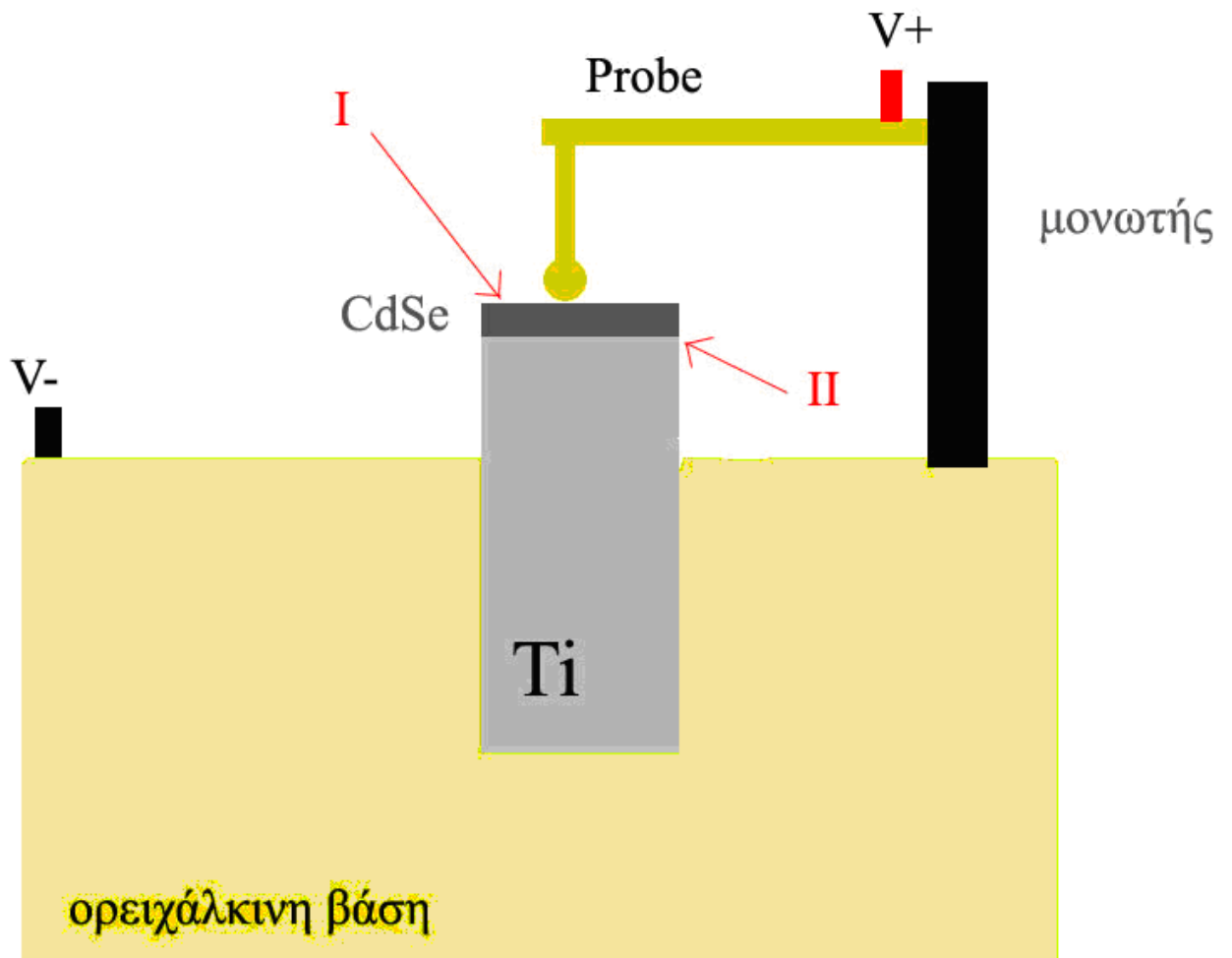
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάστηκαν συνολικά 9 δοκίμια υμενίου CdSe σε υπόστρωμα Ti και διερευνήθηκε αν στη διεπιφάνεια τους σχηματίζονται ωμικές ή ανορθωτικές επαφές.

Οι εναποθέσεις έγιναν στα δοκίμια τιτανίου (Ti), $\phi=12\text{mm}$, και χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε θειικό κάδμιο (CdSO_4) και υδροξείδιο του σεληνίου (SeO_2) με τυπικές συγκεντρώσεις 0,2 M και 0,1 mM αντίστοιχα, ενώ το διάλυμα είχε οξυνθεί με θειικό οξύ (H_2SO_4) μέχρι να αποκτήσει όξινο pH περίπου ίσο με 2,2. Η θερμοκρασία του λουτρού κατά την εναπόθεση κυμάνθηκε από 60°C έως και 90°C και αναφέρεται σε κάθε δοκίμιο ξεχωριστά. Συγκεκριμένα, έγιναν εναποθέσεις για θερμοκρασίες 60 °C, 65 °C, 70 °C, 75 °C, 80 °C, 85 °C και 90 °C.

Τα δείγματα που παρήχθησαν χαρακτηρίστηκαν από το XRD και οι επιφάνειές τους μελετήθηκαν στο SEM, το οποίο επέτρεψε ταυτόχρονα και τη στοιχειακή ανάλυση των δοκιμίων. Στη συνέχεια ακολούθησε ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων. Κάθε δοκίμιο προσαρμόστηκε στη διάταξη του σχήματος 3.3.2 και αρχικά τοποθετήθηκε το μηχανικό probe χρυσού σε έξι διαφορετικές θέσεις κατά μήκος μιας διαμέτρου του δοκιμίου και έπειτα σε κάθε μία από τις δεκαέξι θέσεις όπου έγινε η εξάχνωση χρυσού. Οι μετρήσεις του ρεύματος έγιναν σε κλωβό Faraday σε συνθήκες σκότους καθώς η επιβαλλόμενη τάση μεταβαλλόταν με σταθερό βήμα 0.01V. Έγινε απεικόνιση των αποτελεσμάτων με γραφικές παραστάσεις I-V και μελετήθηκε η ηλεκτρική συμπεριφορά. Στο κάτωθι σχήμα παρουσιάζεται το δοκίμιο κατά την μέτρηση της χαρακτηριστικής I-V.



Σχήμα 4.1 : Δοκίμιο κατά τη διαδικασία μέτρησης της χαρακτηριστικής I-V

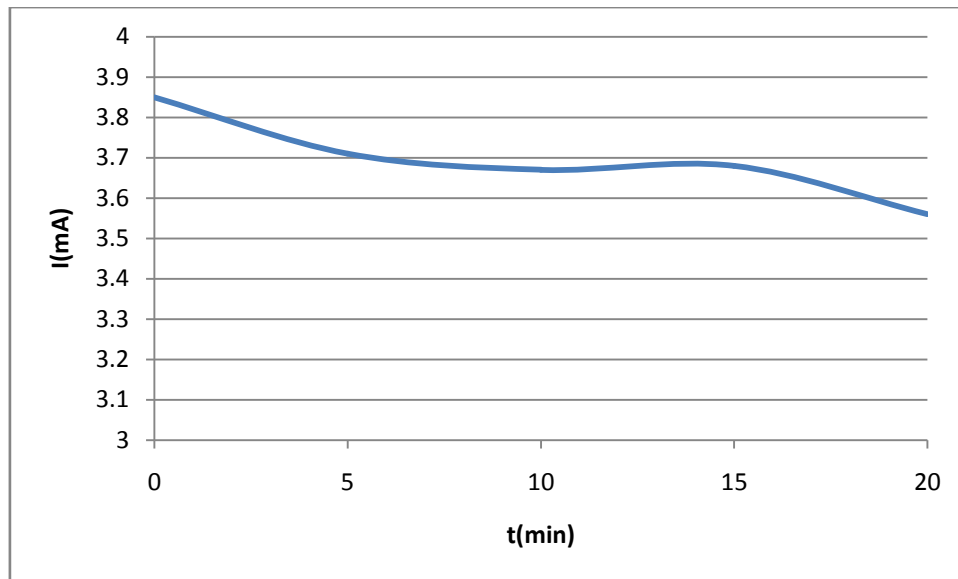
1^ο Δοκίμιο: 60°C

- Η θερμοκρασία εξόδου του λαδιού στον κυκλοφορητή ήταν 65°C, αλλά εξαιτίας των απωλειών η θερμοκρασία στο ηλεκτρολυτικό κελί ήταν γενικά 60-61°C , ενώ κάποια στιγμή έφτασε και τους 62°C.
- Το διάλυμα χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά.
- Η τάση που εφαρμόστηκε στο δοκίμιο από το διποτενσιοστάτη ήταν $K_2 = -1V$ σταθερά, η οποία εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ti) και μετρήθηκε επίσης με βολτόμετρο ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς.
- Οι τιμές του ρεύματος που διέρευσε το δοκίμιο διαβάστηκαν από το panel του διποτενσιοστάτη και λήφθηκαν οι μετρήσεις που καταχωρήθηκαν στον πίνακα 4.1.1 που ακολουθεί.
- Το δοκίμιο παρέμεινε στο διάλυμα για 20 λεπτά.
- Ο ρότορας ρυθμίστηκε να στρέφεται στις 500-501RPM.
- Το φορτίο υπολογίζεται από το μέσο ρεύμα με το κάτωθι τρόπο:

$$Q = I_{2,average} \cdot t = 3.694 \cdot 10^{-3} \cdot 1200 = 4.4328C$$

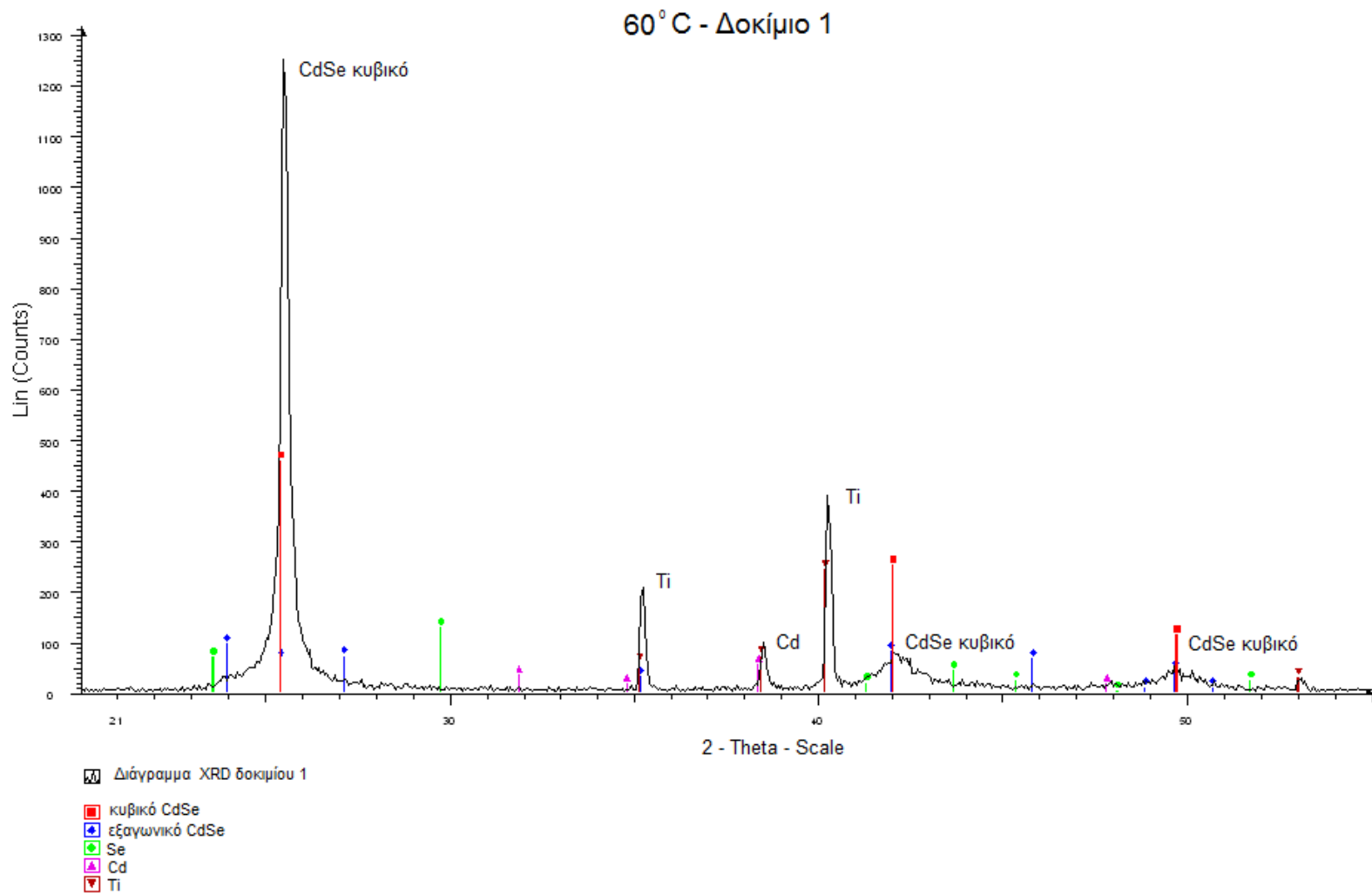
Time (min)	I_2 (mA)	$I_{2,average}$ (mA)	Q (C)
0	-3.85	-3.694	4.4328
5	-3.71		
10	-3.67		
15	-3.68		
20	-3.56		

Πίνακας 4.1.1: Δοκίμιο 1, 60°C



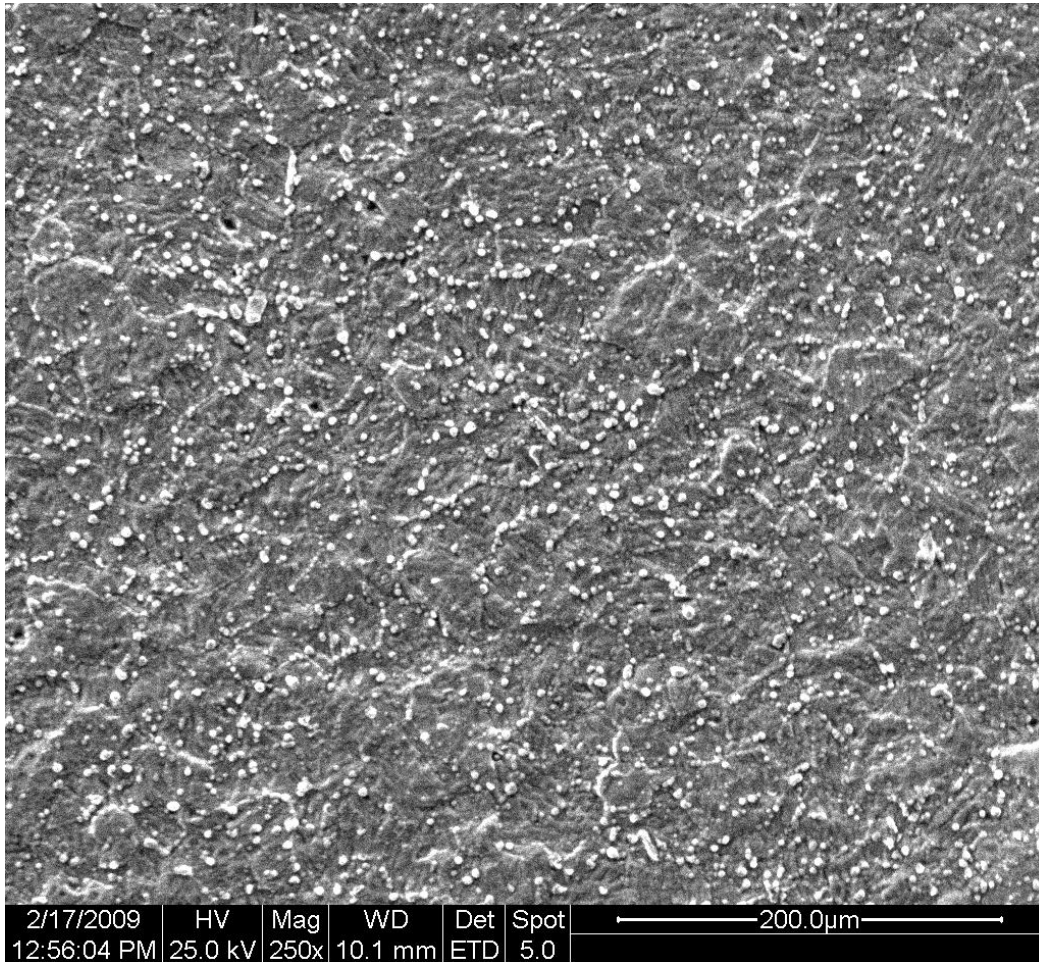
Σχήμα 4.1.1: Γράφημα I-t δοκιμίου 1, 60°C

Ακολουθεί το διάγραμμα XRD του δοκιμίου 1:

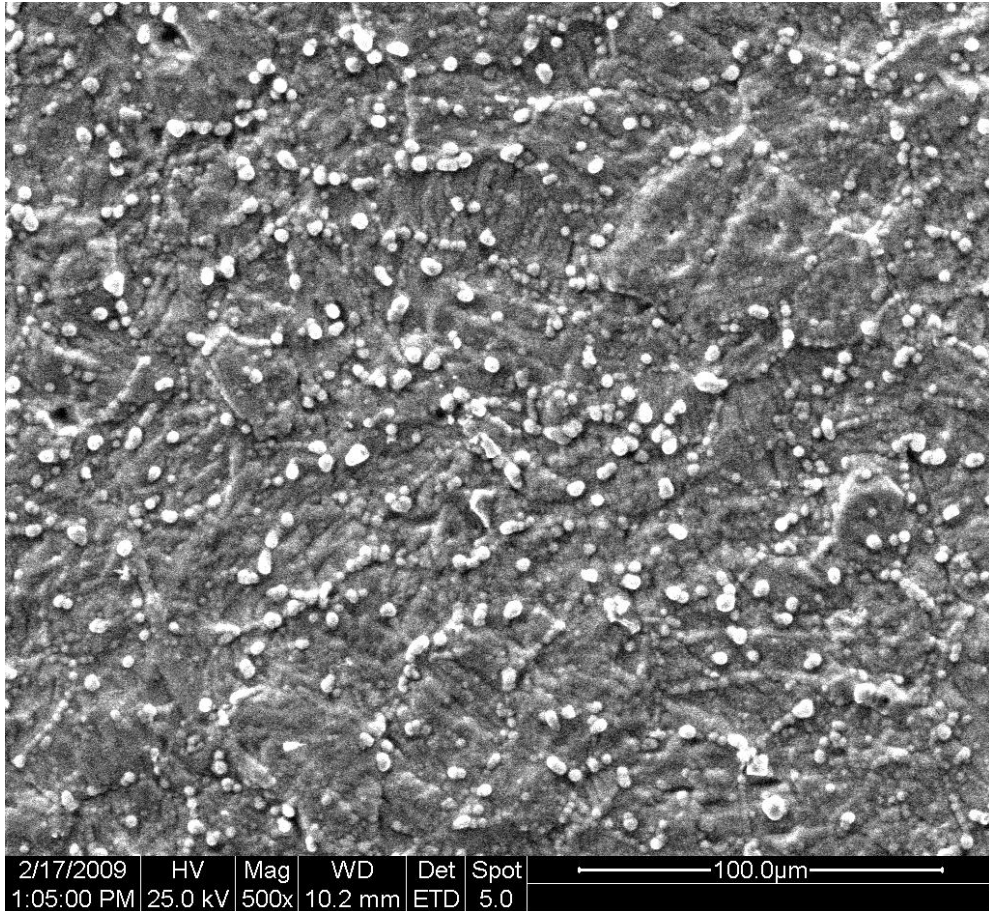


Σχήμα 4.1.2 :Διάγραμμα XRD δοκιμίου 1, 60°C

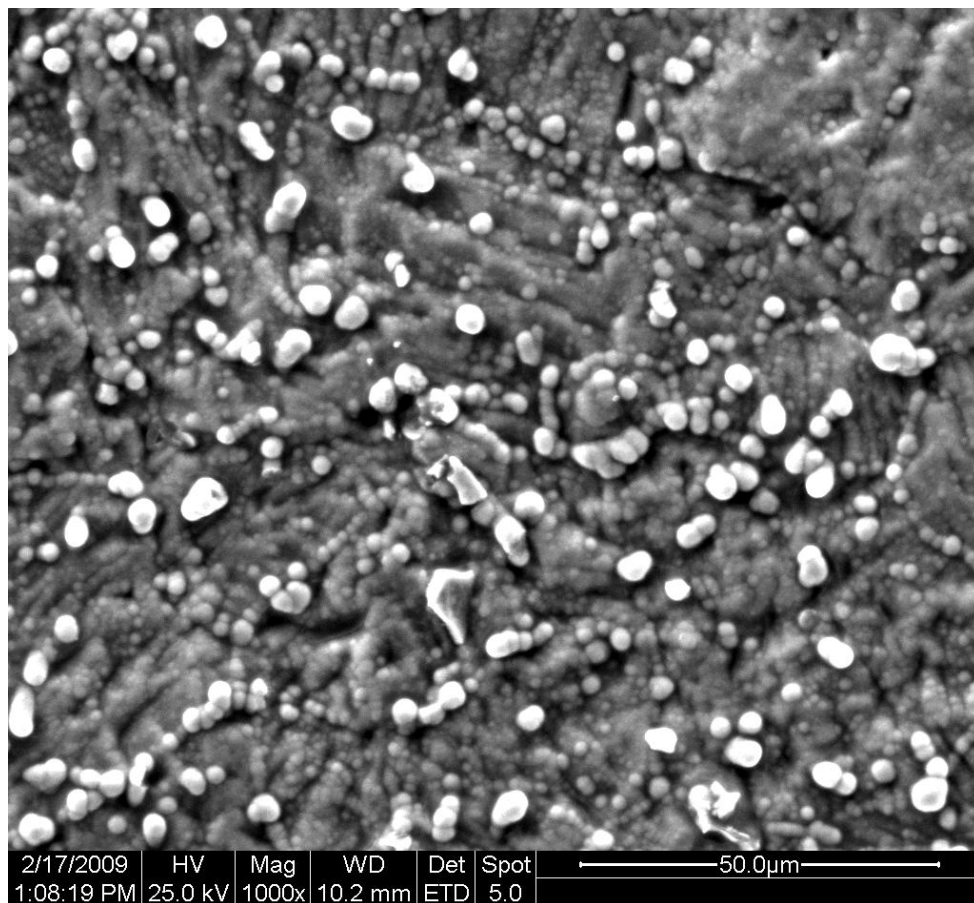
Ακολούθως παρατίθενται οι φωτογραφίες του SEM.



Φωτογραφία 4.1.1 :SEM (ETD,200μm), δοκίμιο 1, 60°C

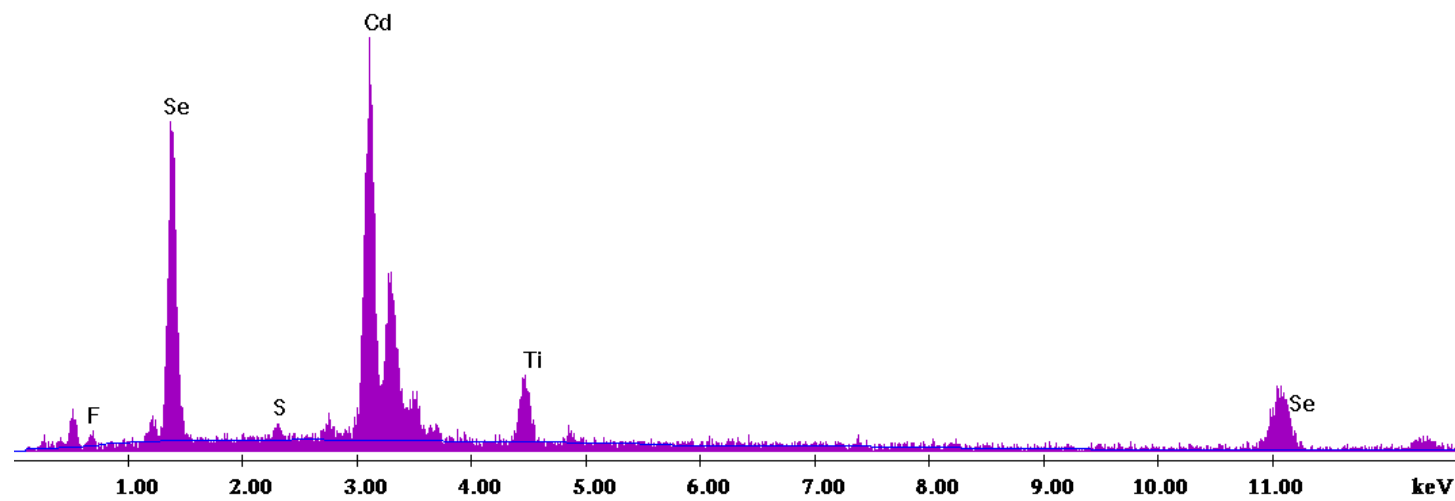


Φωτογραφία 4.1.2 :SEM (ETD,100μm), δοκίμιο 1, 60°C



Φωτογραφία 4.1.3 :SEM (ETD,50μm), δοκίμιο 1, 60°C

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

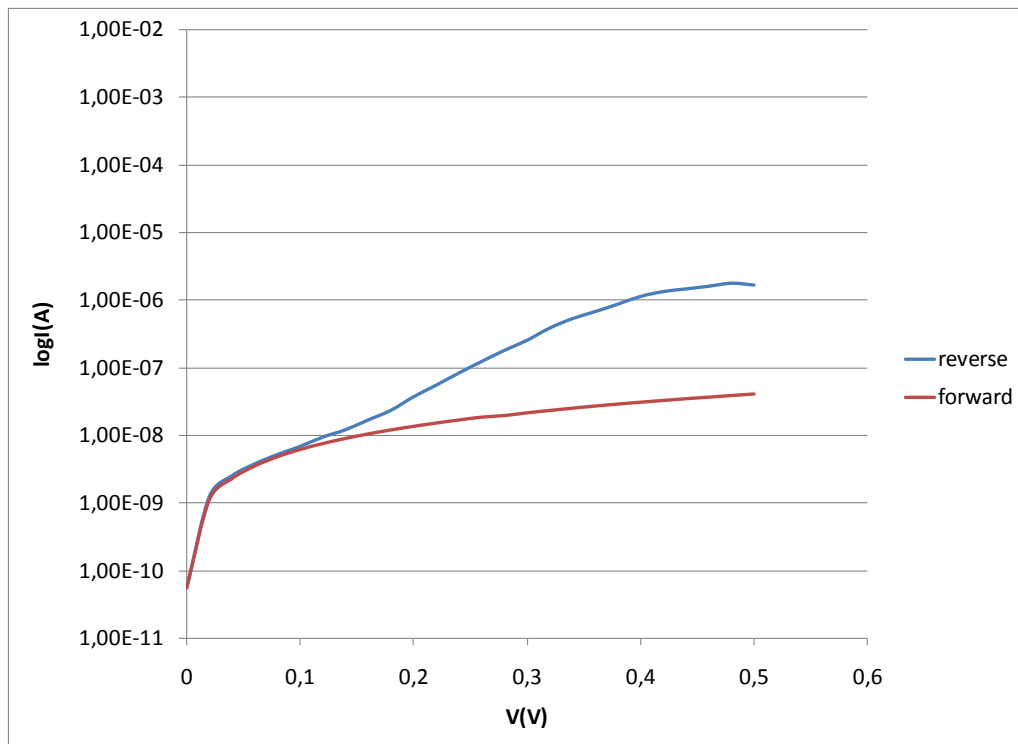
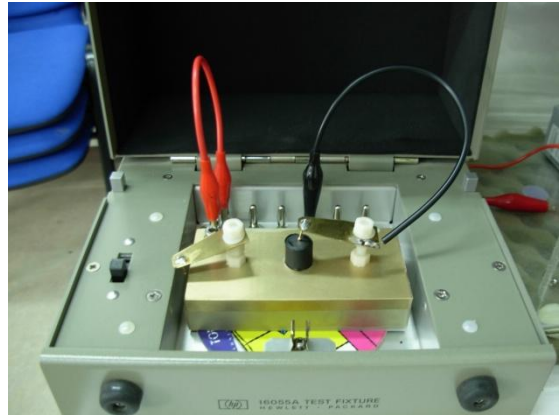


Σχήμα 4.1.3 : Στοιχειομετρική Ανάλυση δοκιμίου 1, 60°C

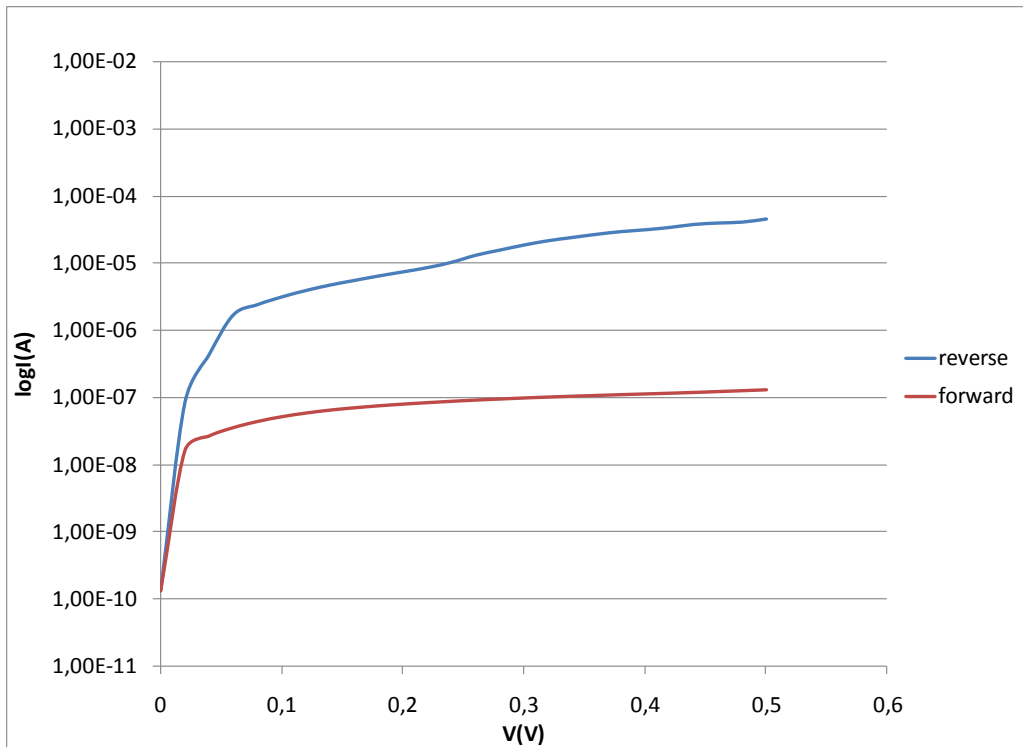
Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίου 1, 60°C

- Σημειακές επαφές

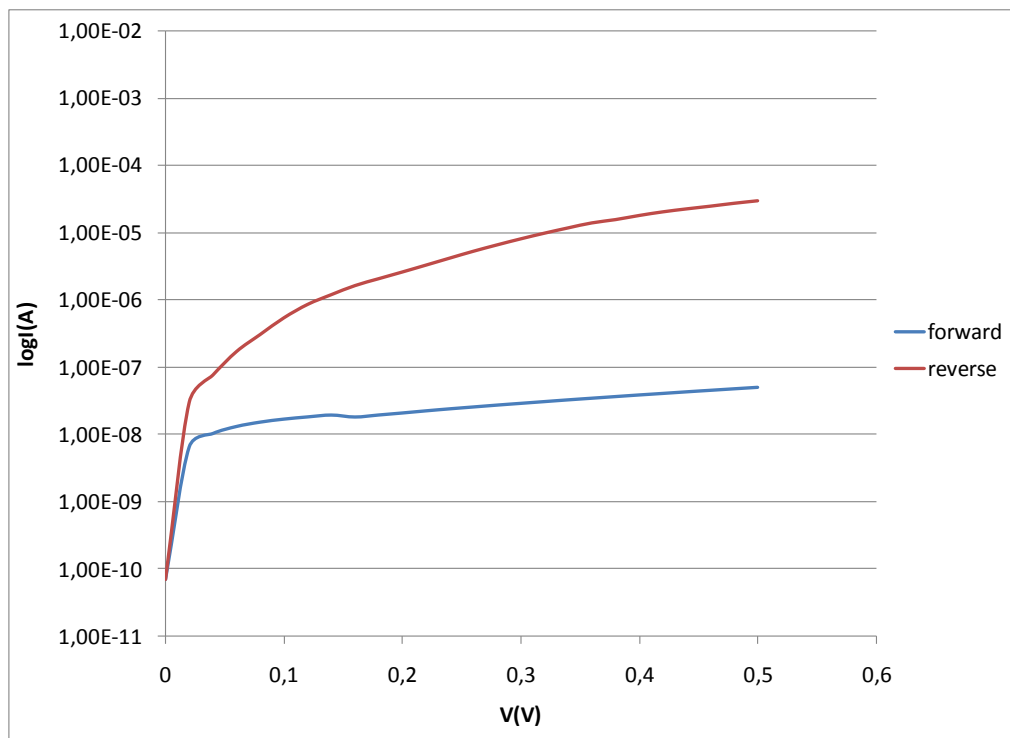
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές I-V σε έξι διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά μήκος μιας διαμέτρου.



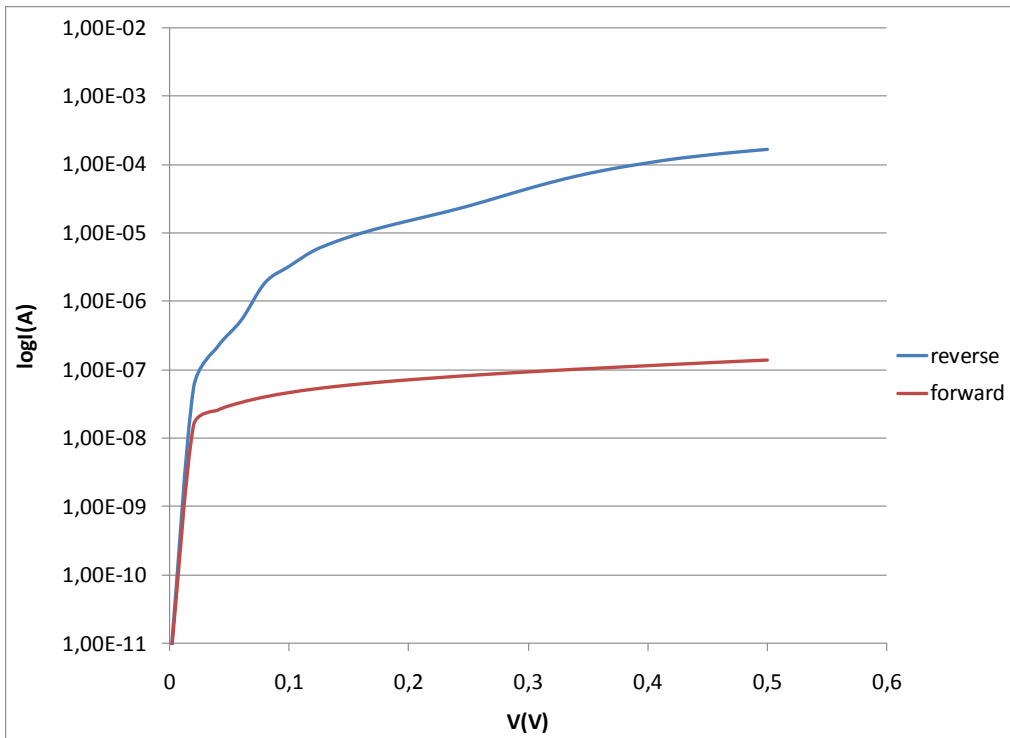
Σχήμα 4.1.4: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 1, 60°C



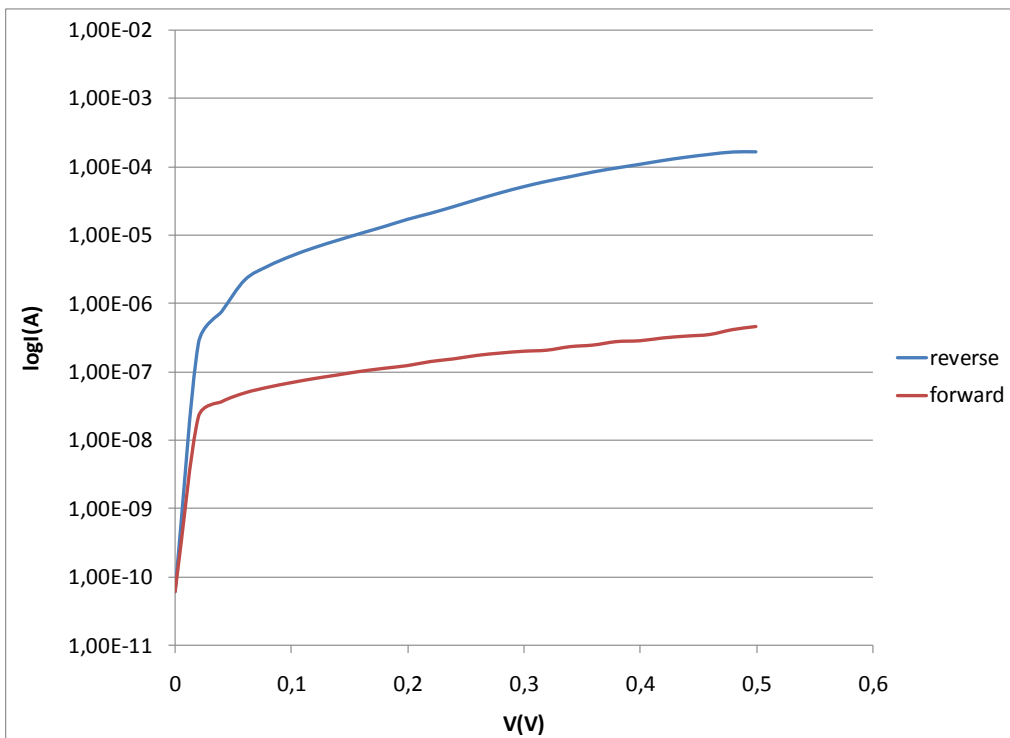
Σχήμα 4.1.5: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 1, 60°C



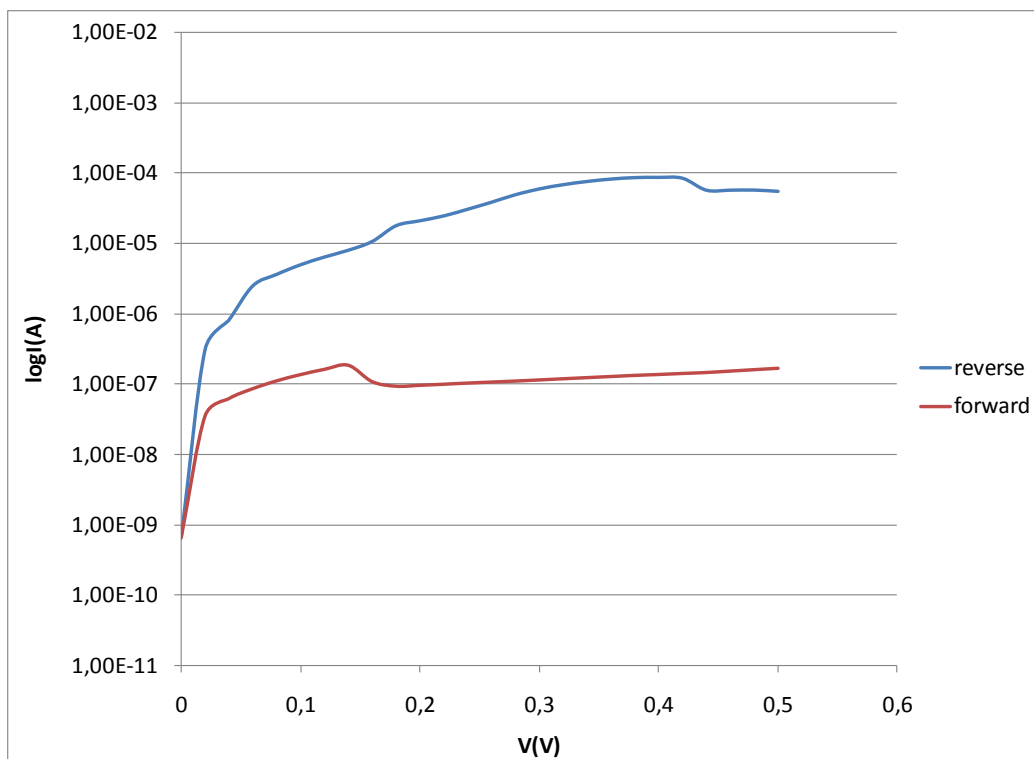
Σχήμα 4.1.6: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 1, 60°C



Σχήμα 4.1.7: Χααρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 1, 60°C



Σχήμα 4.1.8: Χααρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 1, 60°C



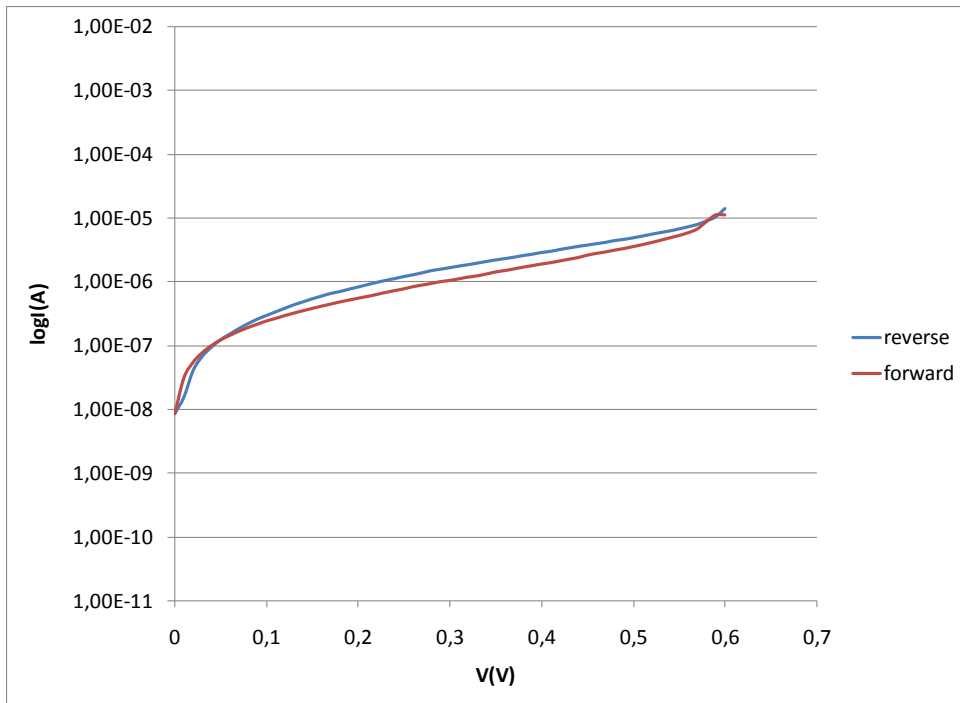
Σχήμα 4.1.9: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 1, 60°C

- **Εξαχνωμένες επαφές**

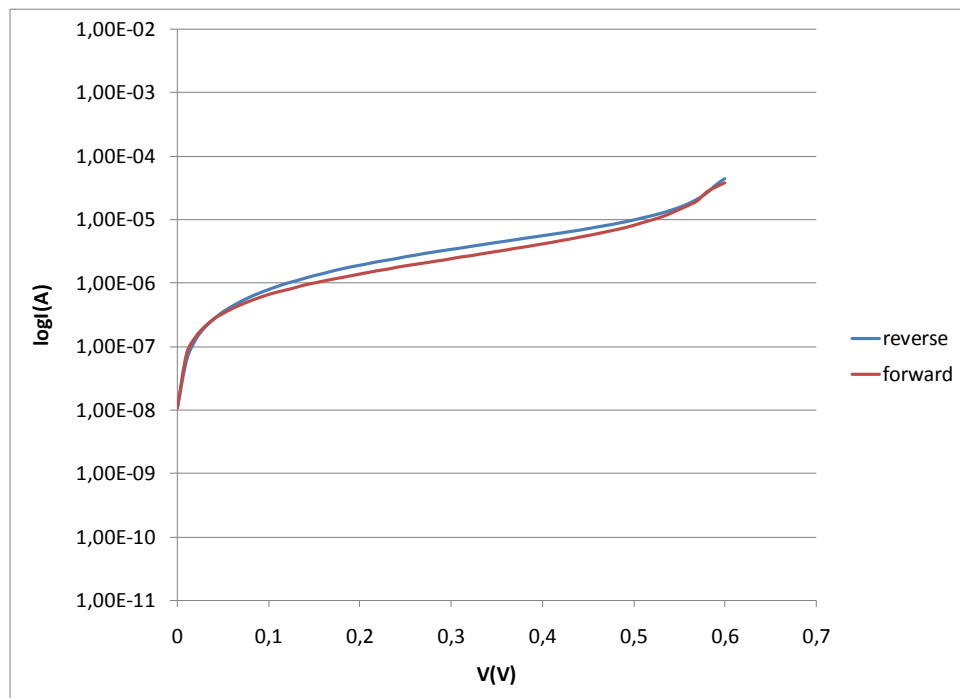
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές I-V στις δεκαέξι εξαχνωμένες επαφές, οι οποίες παρατίθενται παρακάτω.



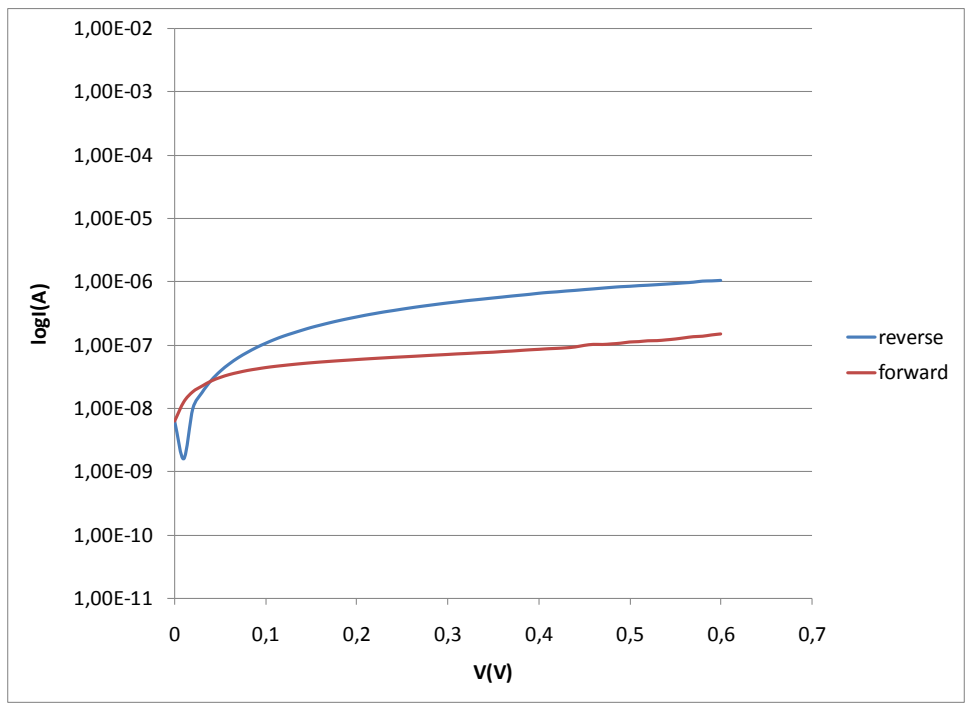
Φωτογραφία 4.1.4: δοκίμιο 60°C



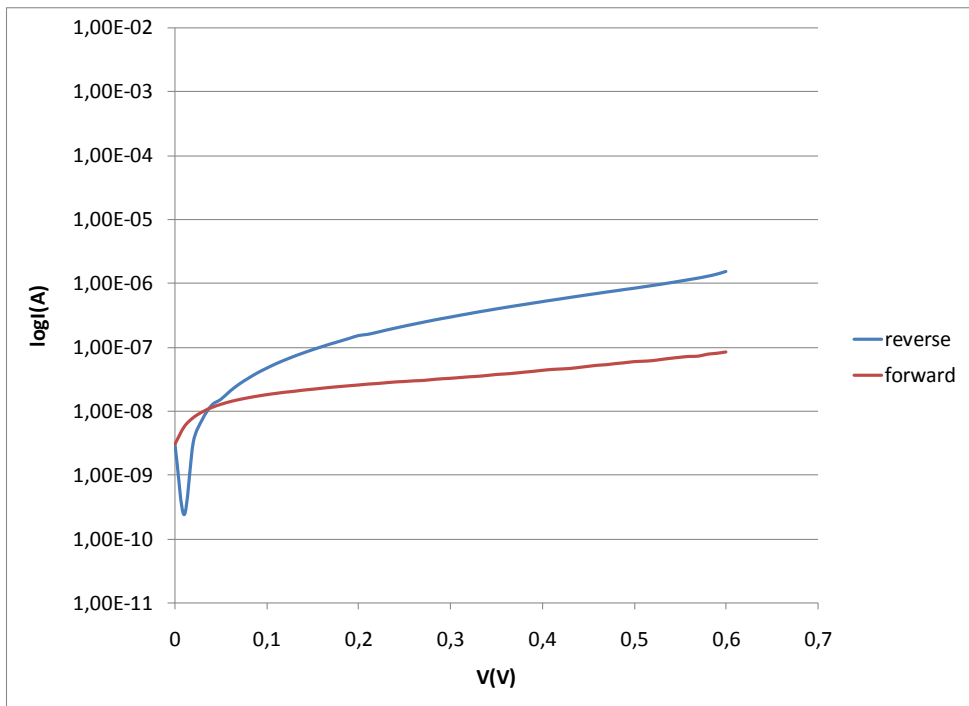
Σχήμα 4.1.10: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 2, 60°C



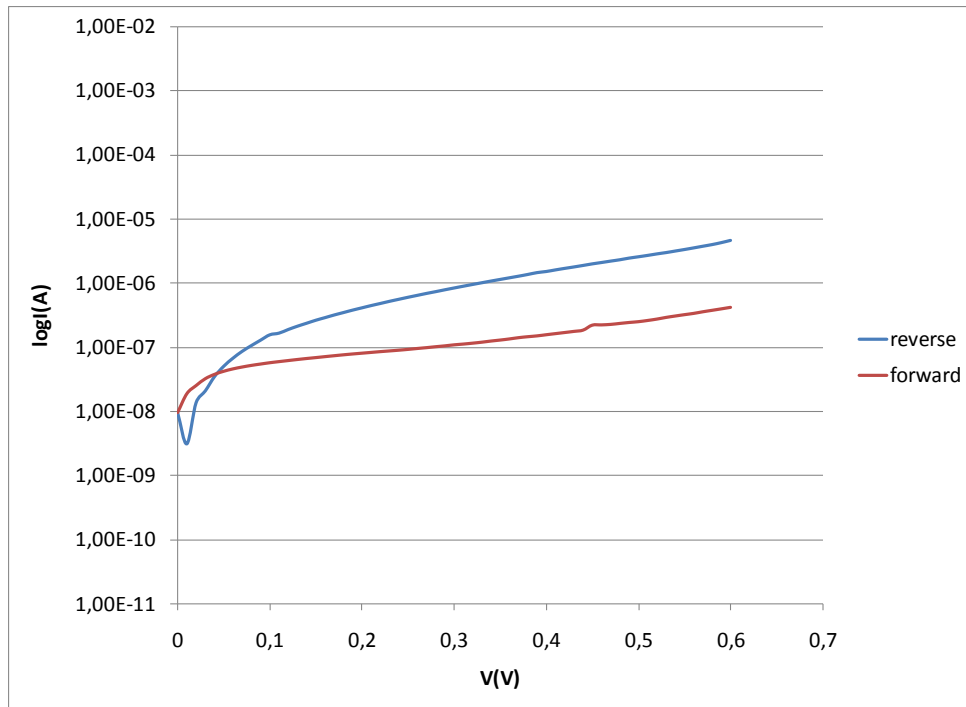
Σχήμα 4.1.11: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 3, 60°C



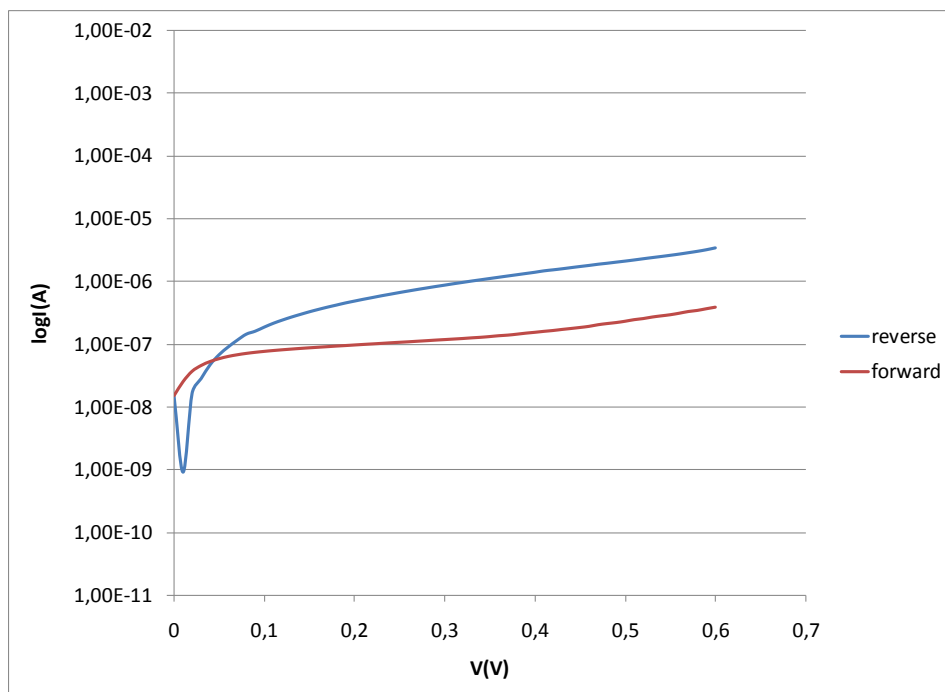
Σχήμα 4.1.12: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 4, 60°C



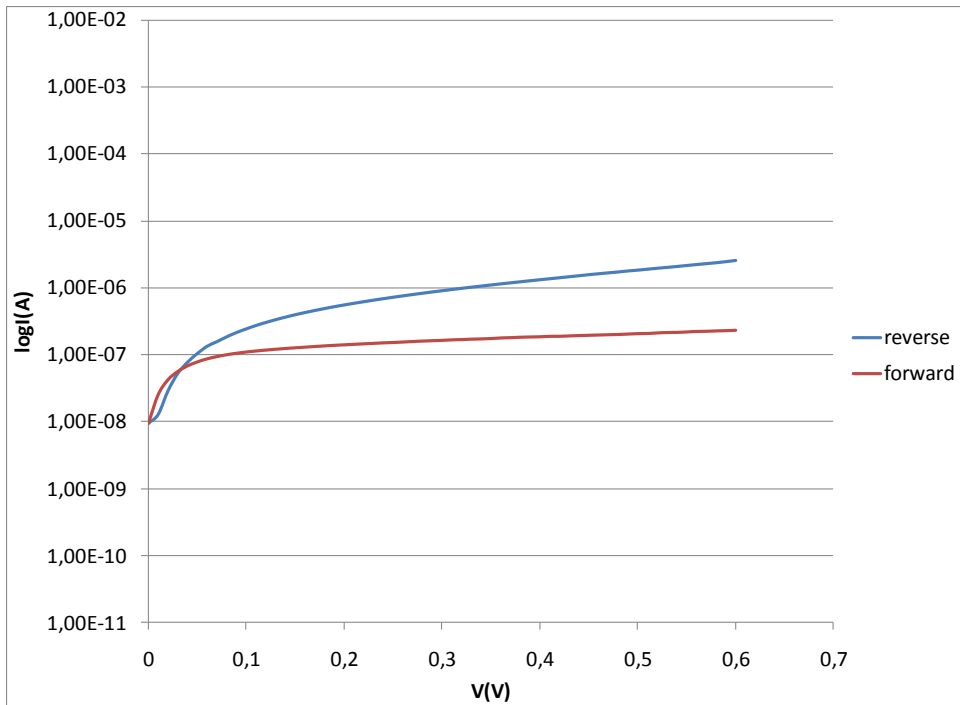
Σχήμα 4.1.13: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 5, 60°C



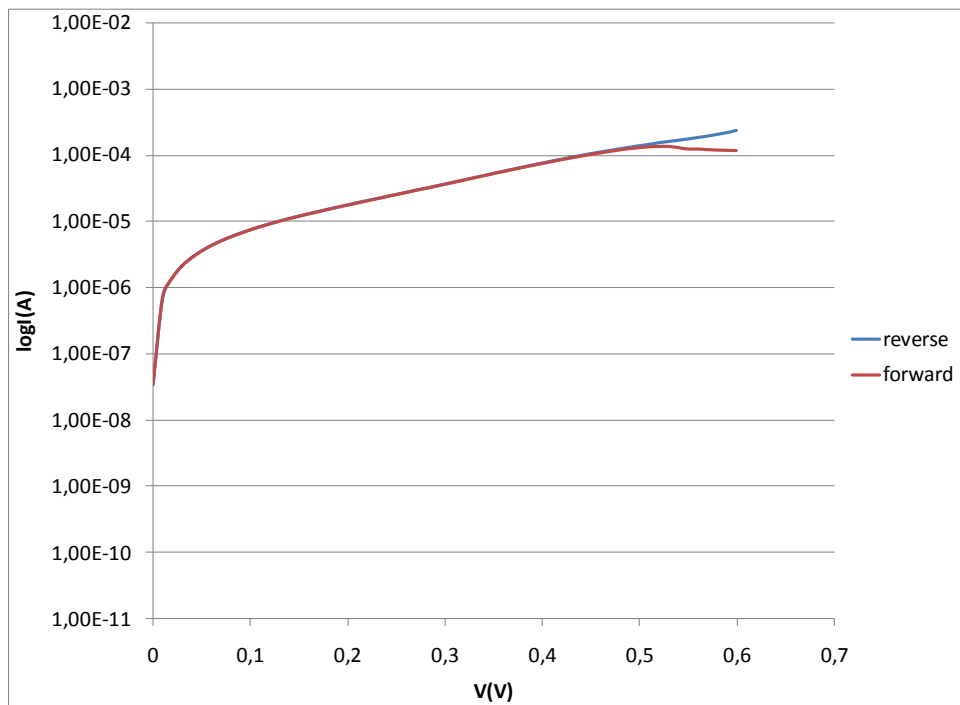
Σχήμα 4.1.14: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 6, 60°C



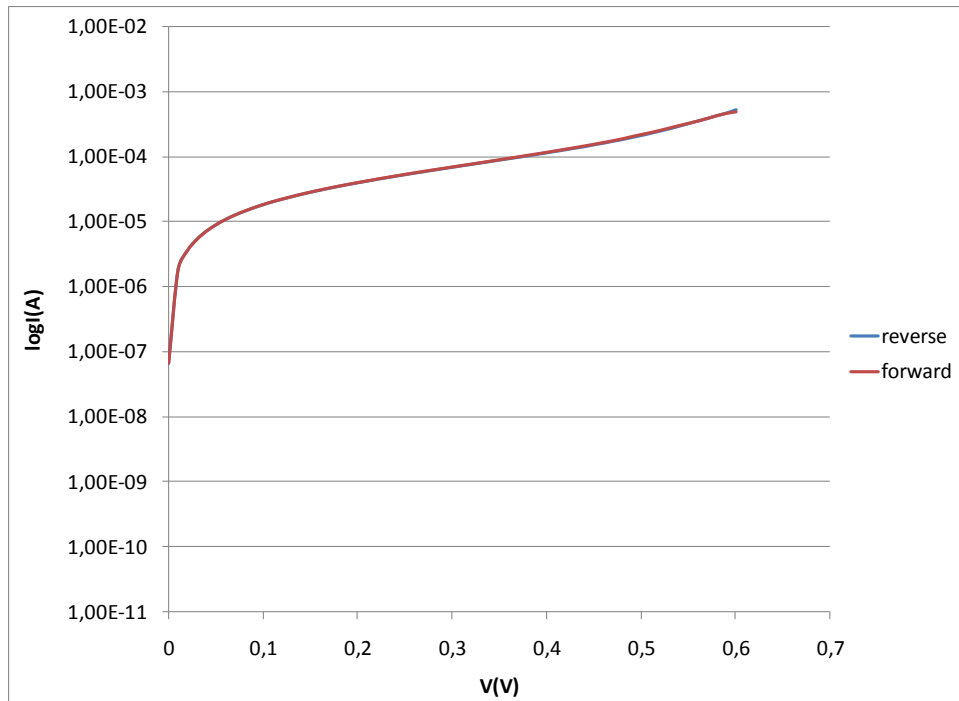
Σχήμα 4.1.15: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 7, 60°C



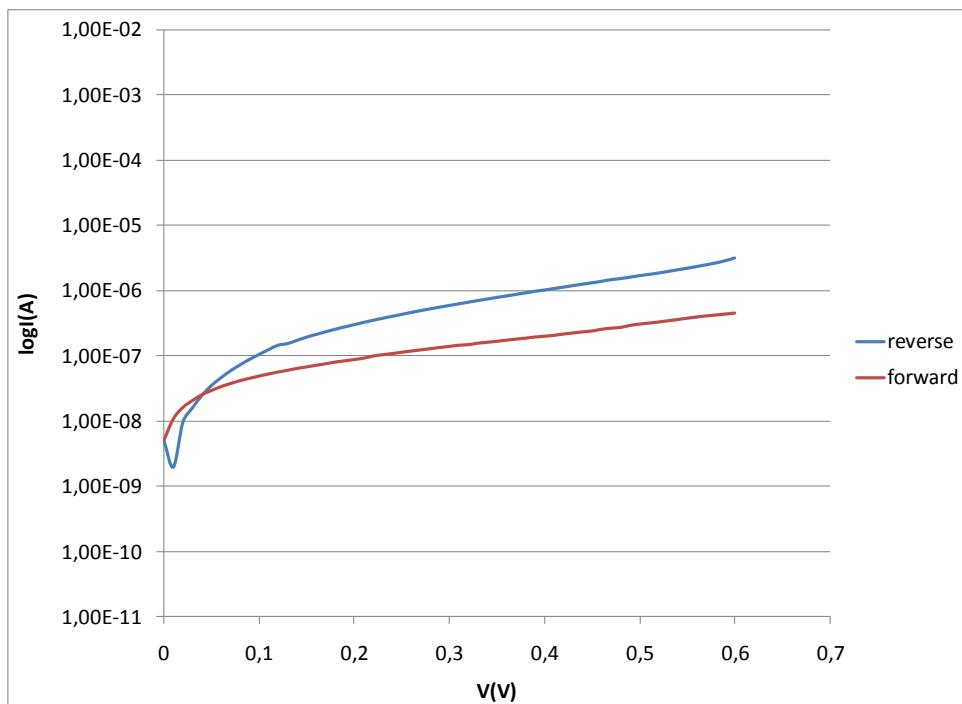
Σχήμα 4.1.16: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 8, 60°C



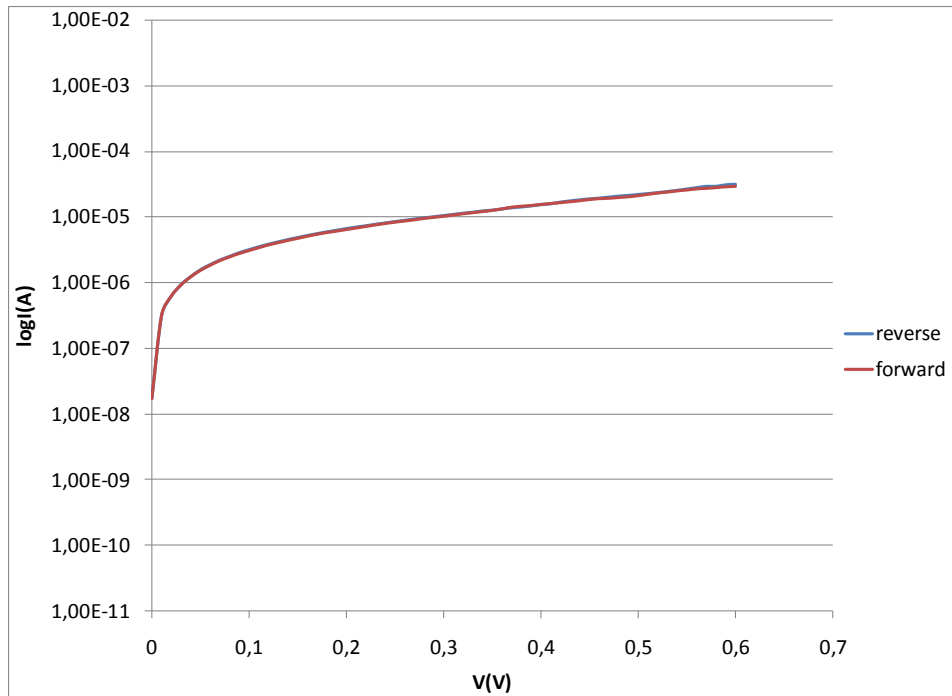
Σχήμα 4.1.17: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 9, 60°C



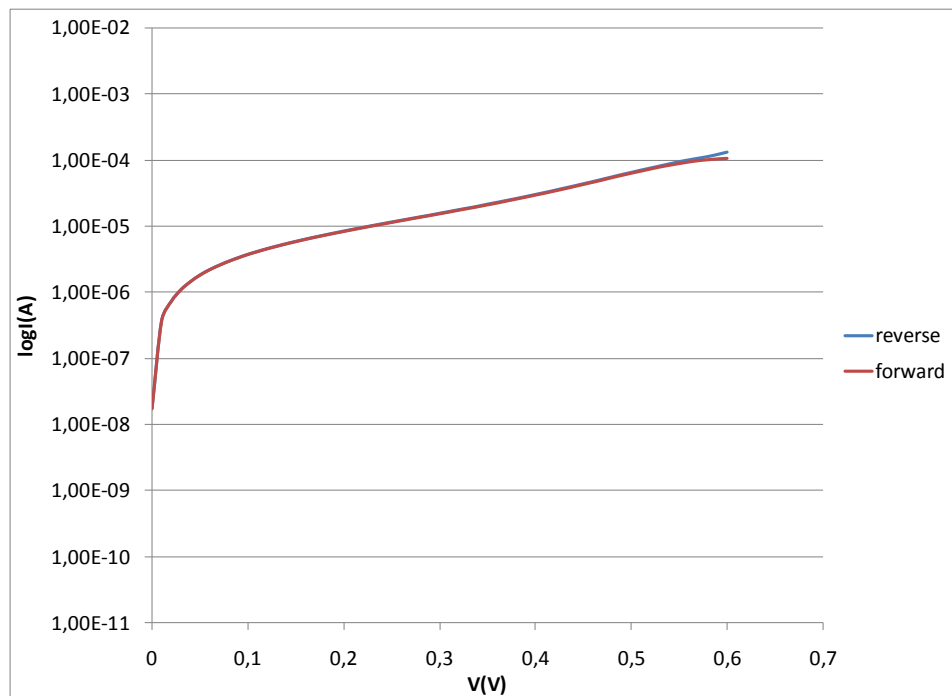
Σχήμα 4.1.18: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 10, 60°C



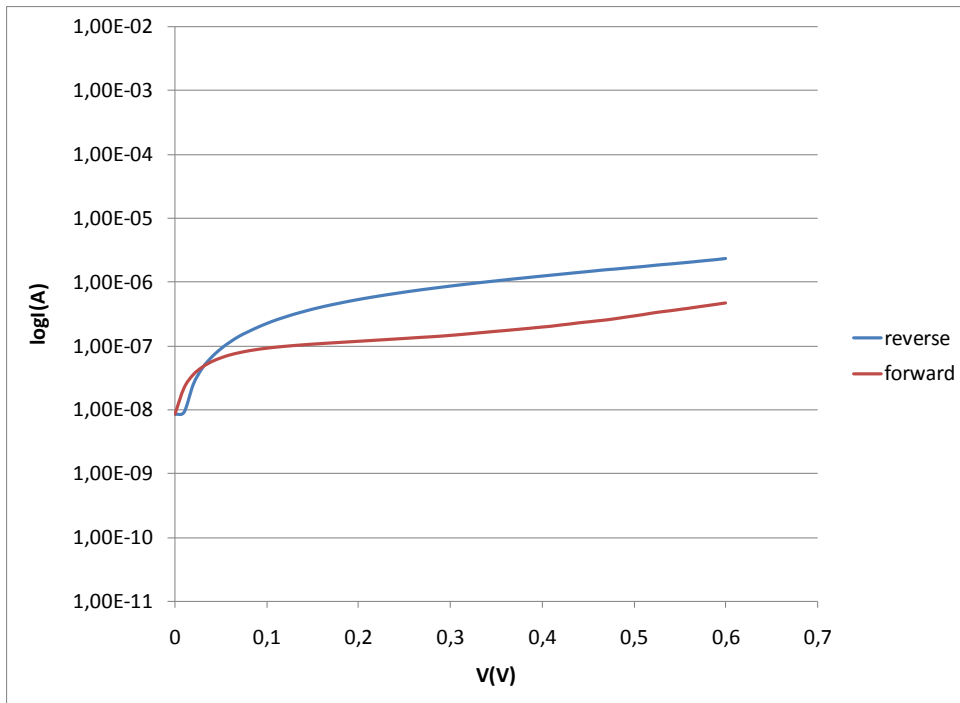
Σχήμα 4.1.19: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 11, 60°C



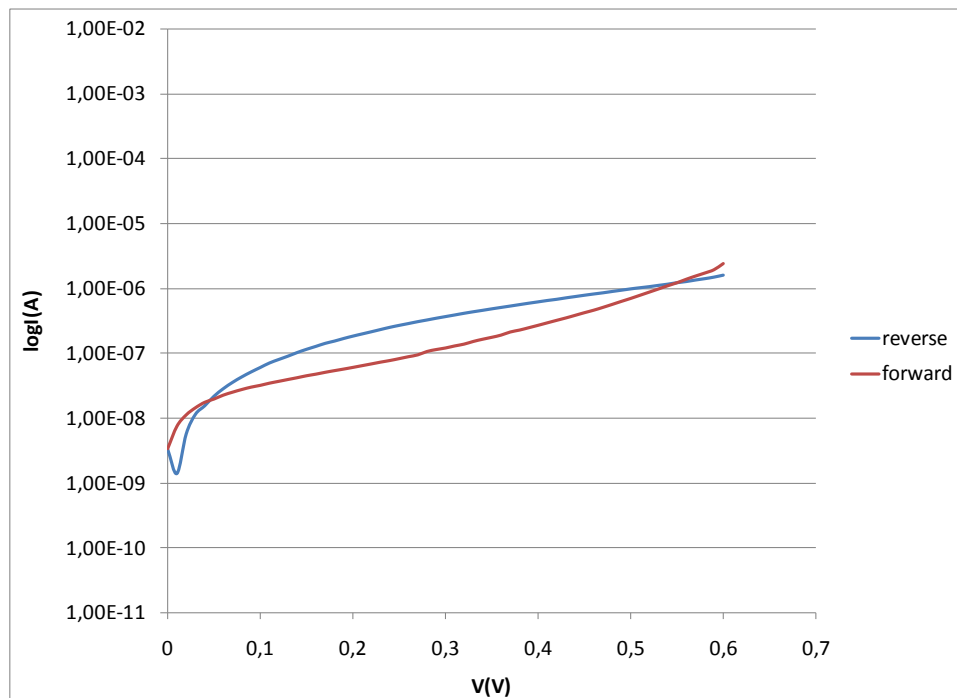
Σχήμα 4.1.20: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 13, 60°C



Σχήμα 4.1.21: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 14, 60°C



Σχήμα 4.1.22: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 15, 60°C



Σχήμα 4.1.23: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 16, 60°C

Παρατηρήσεις για το δοκίμιο 1, 60°C

Παρατηρήθηκε στις έξι αρχικές I-V χαρακτηριστικές ότι στο δοκίμιο έχουμε ανόρθωση αρκετά καλής ποιότητας, καθώς για στα 0.3V η ορθή από την ανάστροφη πόλωση παρουσίασε διαφορά κατά δύο με τρεις τάξεις μεγέθους. Αντιθέτως στις I-V χαρακτηριστικές μετά την εξαχνωση χρυσού το δοκίμιο παρουσίασε σε κάποιες επαφές ωμική συμπεριφορά και σε κάποιες άλλες κακής ποιότητας ανορθωτική συμπεριφορά αφού η διαφορά ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη ήταν μικρότερη από μία τάξη μεγέθους. Ο λόγος είναι ότι οι εξαχνωμένες επαφές έχουν πολύ μεγαλύτερο εμβαδό από τις σημειακές και οποιαδήποτε ανομοιογένεια σε κάποια θέση επηρεάζει ολόκληρη την επαφή.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα XRD η ανορθωτική συμπεριφορά του δοκιμίου 1 εξηγείται από την παρουσία CdSe πολύς καλής κρυστάλλωσης λόγω του ύψους της κορυφής του κυβικού CdSe, που σε σχέση με την κορυφή του Ti είναι κατά πολλές τάξεις μεγαλύτερο.

Από το SEM παρατηρείται ότι το CdSe κρυσταλλώνεται ακολουθώντας την κρυσταλλική δομή του υποστρώματος. Επίσης παρατηρούνται τοπικές ανομοιομορφίες στην επιφάνεια, οι οποίες οφείλονται σε επιλεκτική κρυστάλλωση σε συγκεκριμένες θέσεις του δοκιμίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία σφαιρικών σχηματισμών.

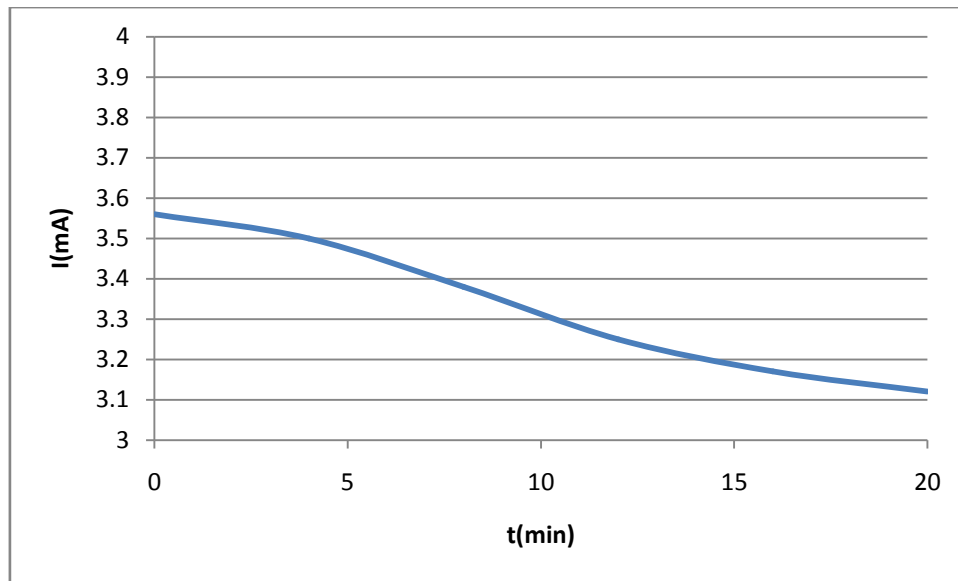
2° Δοκίμιο: 65°C

- Η θερμοκρασία εξόδου του κυκλοφορητή ήταν 70°C, ώστε η θερμοκρασία στο ηλεκτρολυτικό κελί να είναι 65°C
- Η τάση που εφαρμόστηκε στο δοκίμιο από το διποτενσιοστάτη ήταν $K_2 = -1V$ σταθερά, η οποία εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ti) και μετρήθηκε επίσης με βολτόμετρο ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς.
- Το δοκίμιο παρέμεινε στο διάλυμα για 20 λεπτά.
- Ο ρότοτας ρυθμίστηκε ώστε να στρέφεται στις 500-501RPM.
- Οι τιμές του ρεύματος που διέρευσε το δοκίμιο διαβάζονταν κάθε τέσσερα λεπτά από το panel του διποτενσιοστάτη και λήφθηκαν οι τιμές που καταχωρήθηκαν στον πίνακα που ακολουθεί.
- Το φορτίο υπολογίζεται από το μέσο ρεύμα με το κάτωθι τρόπο:

$$Q = I_{2,average} \cdot t = 3.33 \cdot 10^{-3} \cdot 1200 = 3.996C$$

Time (min)	I_2 (mA)	$I_{2,average}$ (mA)	Q (C)
0	-3.56	-3.33	3.996
4	-3.50		
8	-3.38		
12	-3.25		
16	-3.17		
20	-3.12		

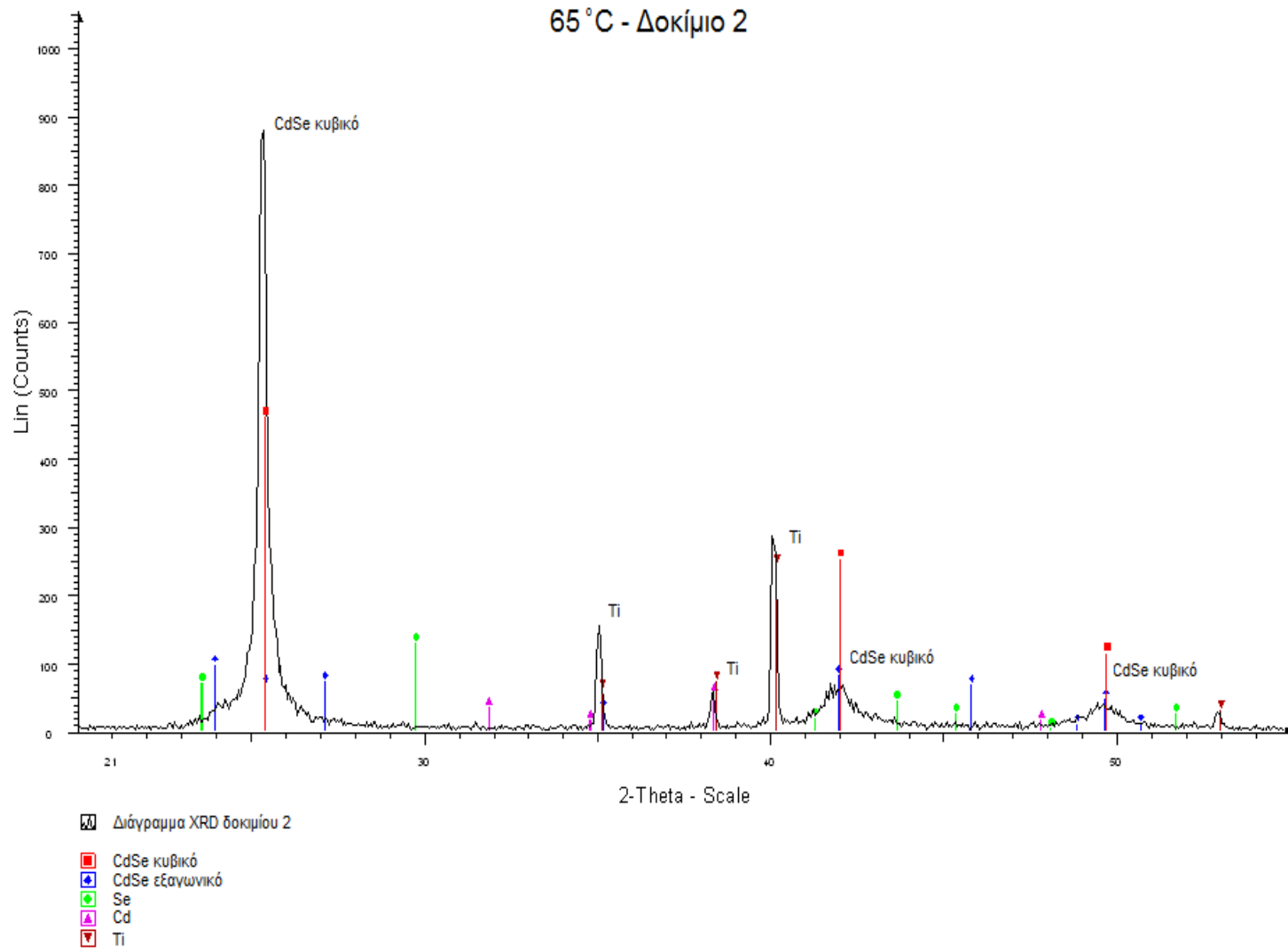
Πίνακας 4.2.1 : Δοκίμιο 2, 65°C



Σχήμα 4.2.1: Γράφημα I-t δοκιμίου 2, 65°C

Ακολουθεί το διάγραμμα XRD του δοκιμίου 2:

65 °C - Δοκίμιο 2

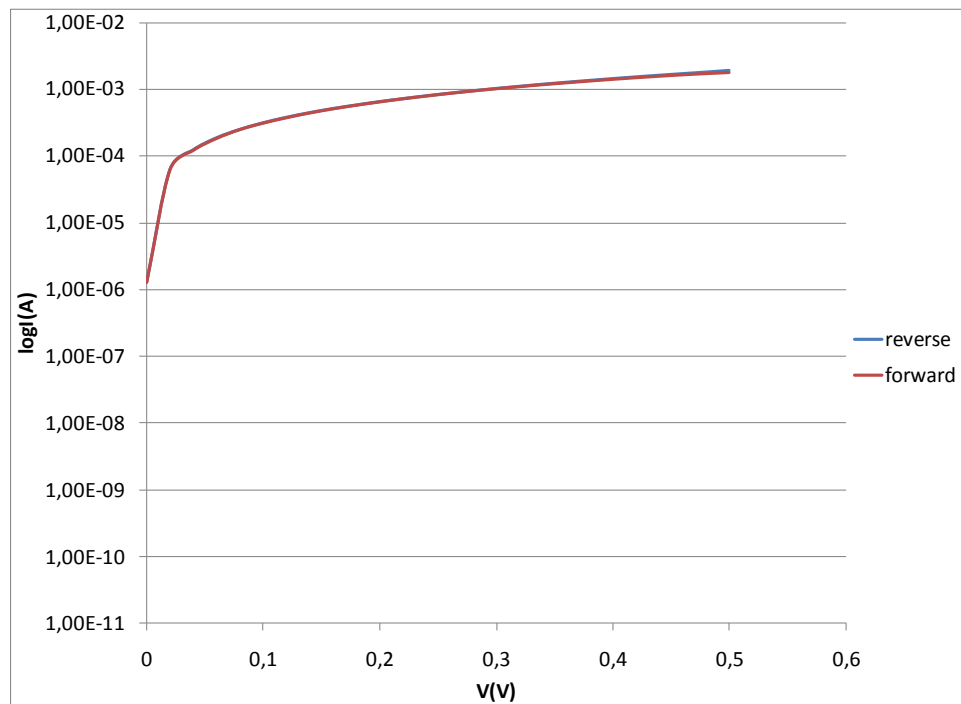
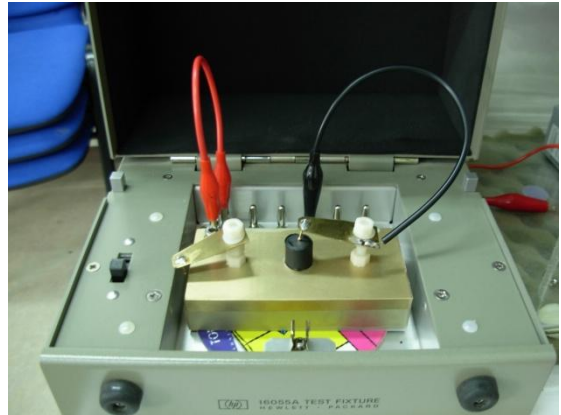


Σχήμα 4.2.2 : Διάγραμμα XRD δοκιμίου 2, 65°C

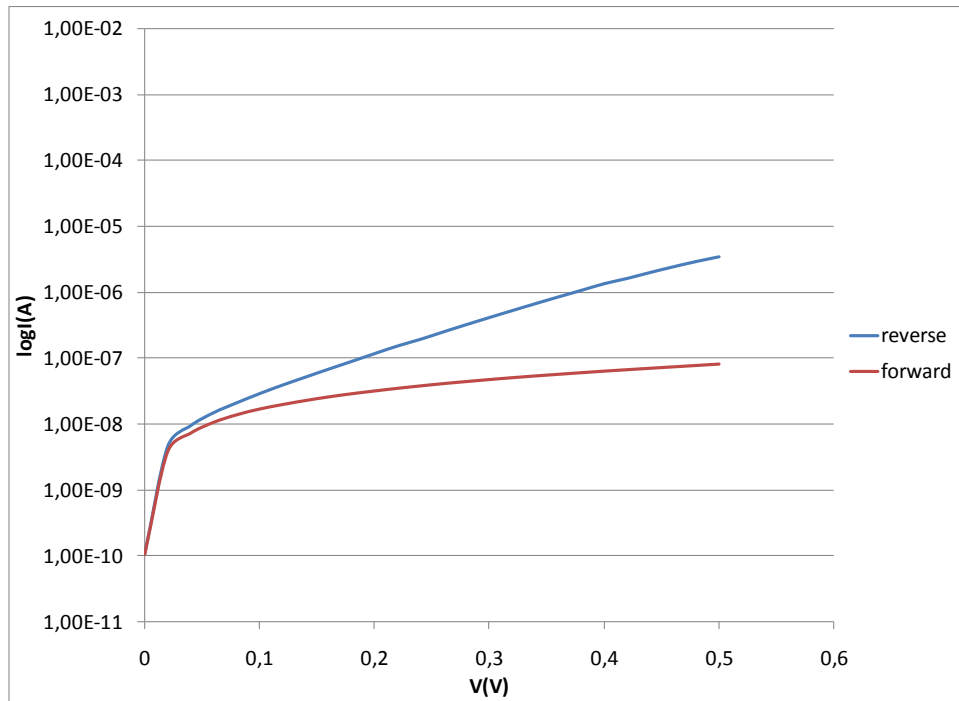
Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίου 2, 65°C

- Σημειακές επαφές

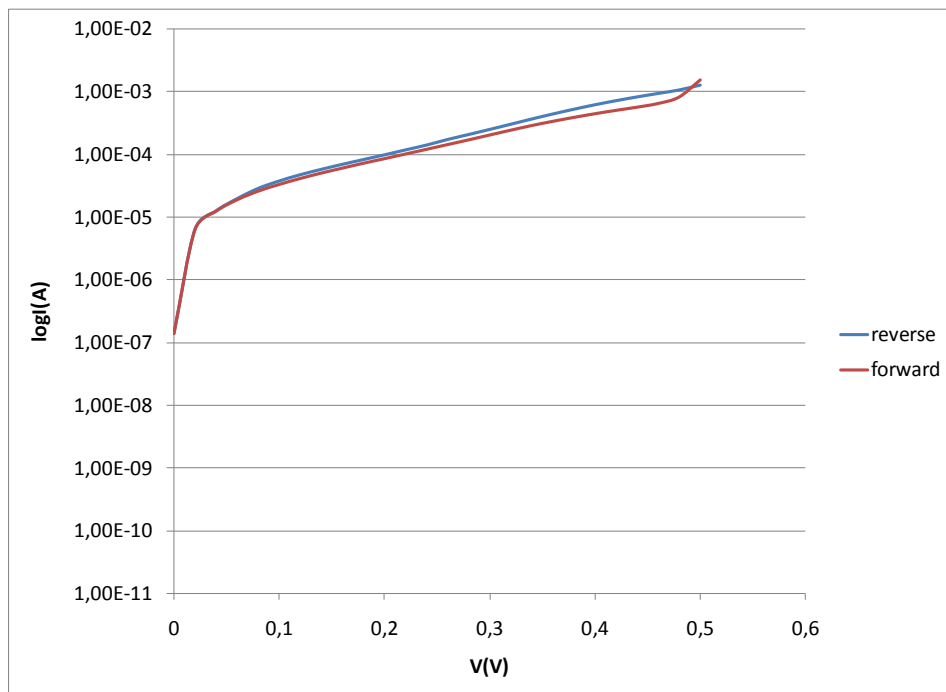
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές I-V σε έξι διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά μήκος μιας διαμέτρου.



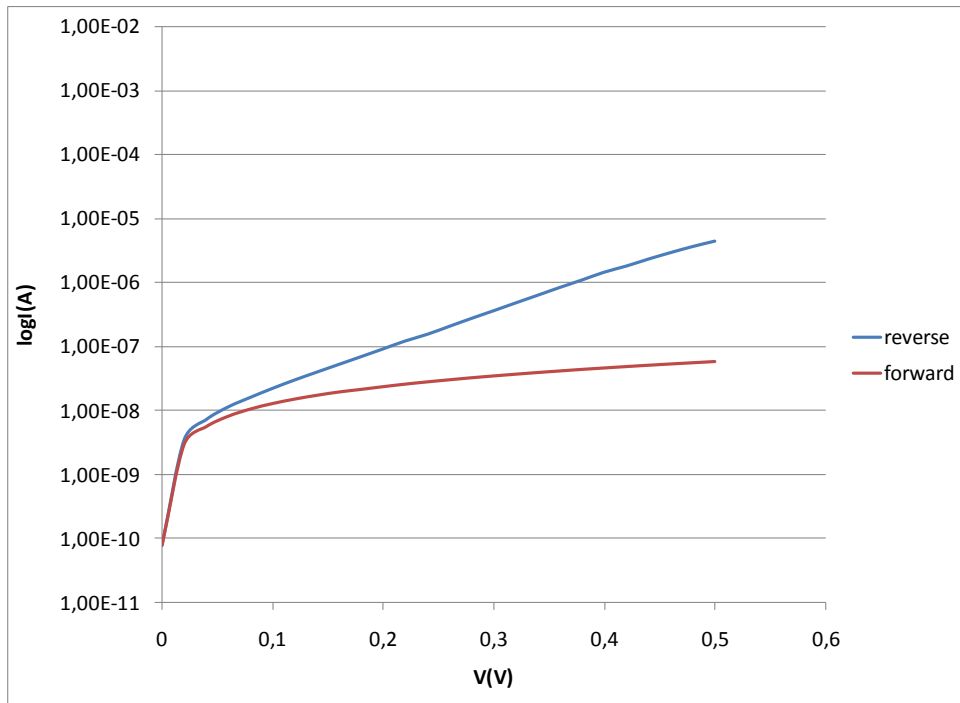
Σχήμα 4.2.3: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 2, 65°C



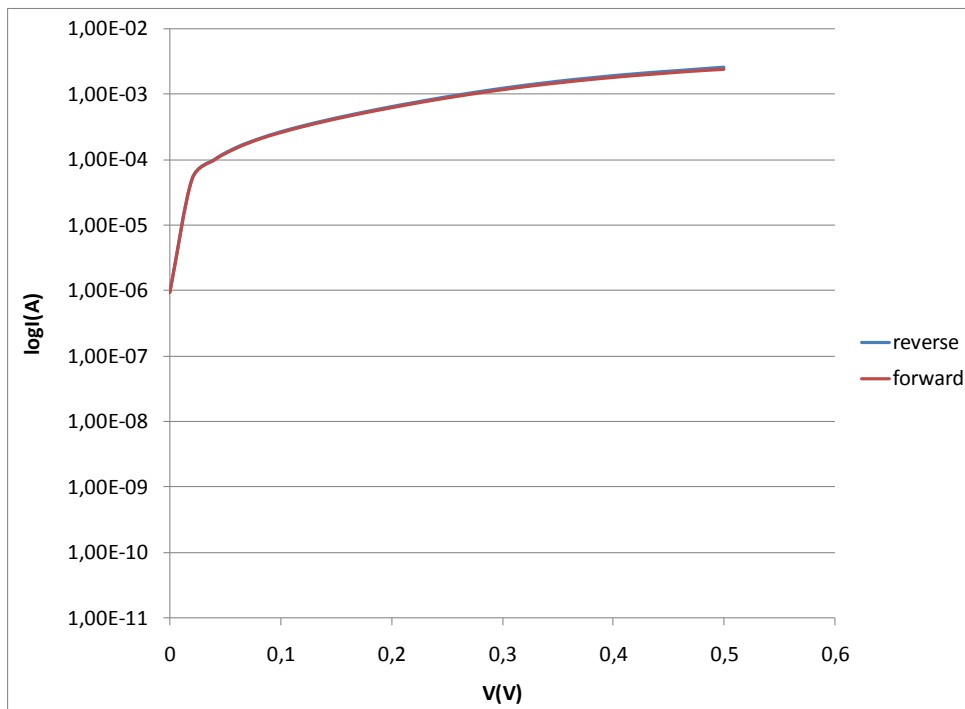
Σχήμα 4.2.4: Χαακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 2, 65°C



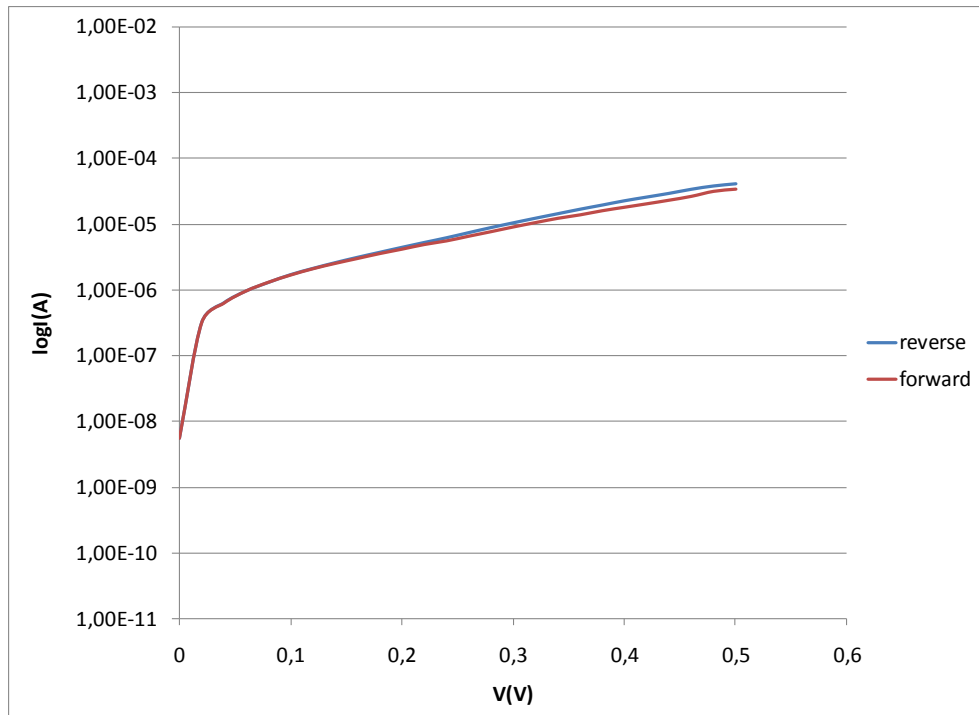
Σχήμα 4.2.5: Χαακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 2, 65°C



Σχήμα 4.2.6: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 2, 65°C



Σχήμα 4.2.7: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 2, 65°C



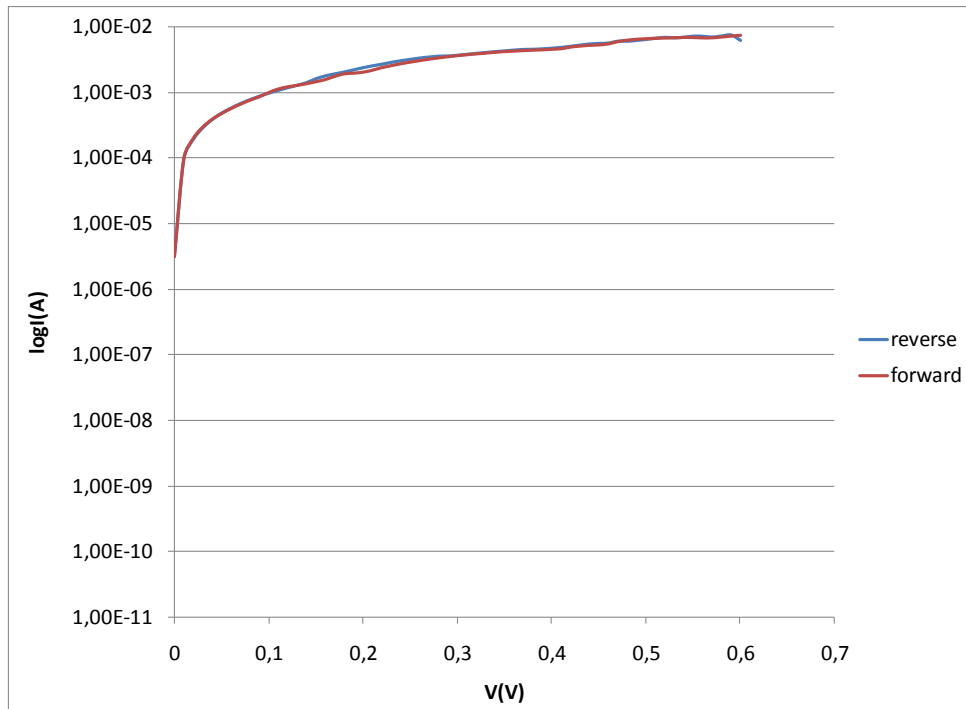
Σχήμα 4.2.8: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 2, 65°C

- Εξαχρωμένες επαφές

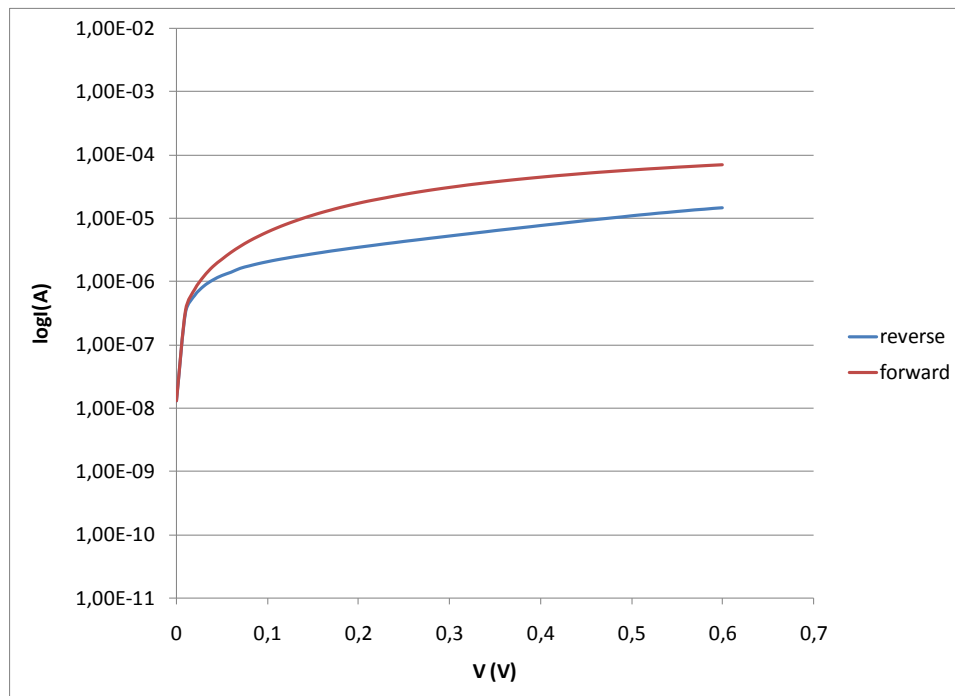
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές στις δεκαέξι εξαχρωμένες επαφές, οι οποίες παρατίθενται παρακάτω.



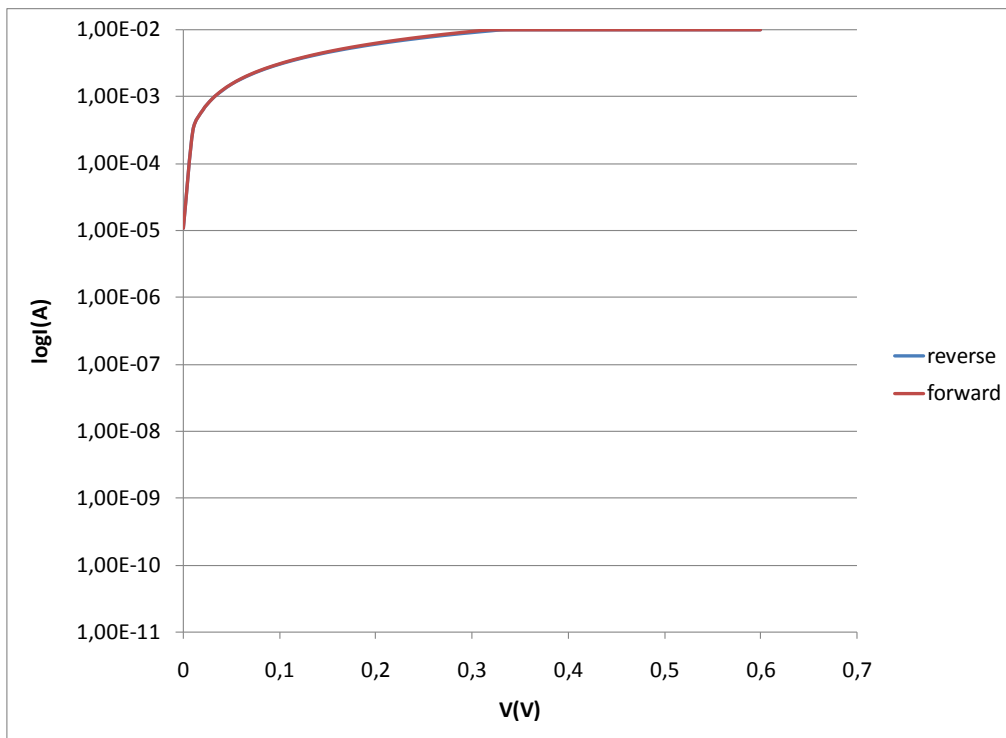
Φωτογραφία 4.2.1: δοκίμιο 65°C



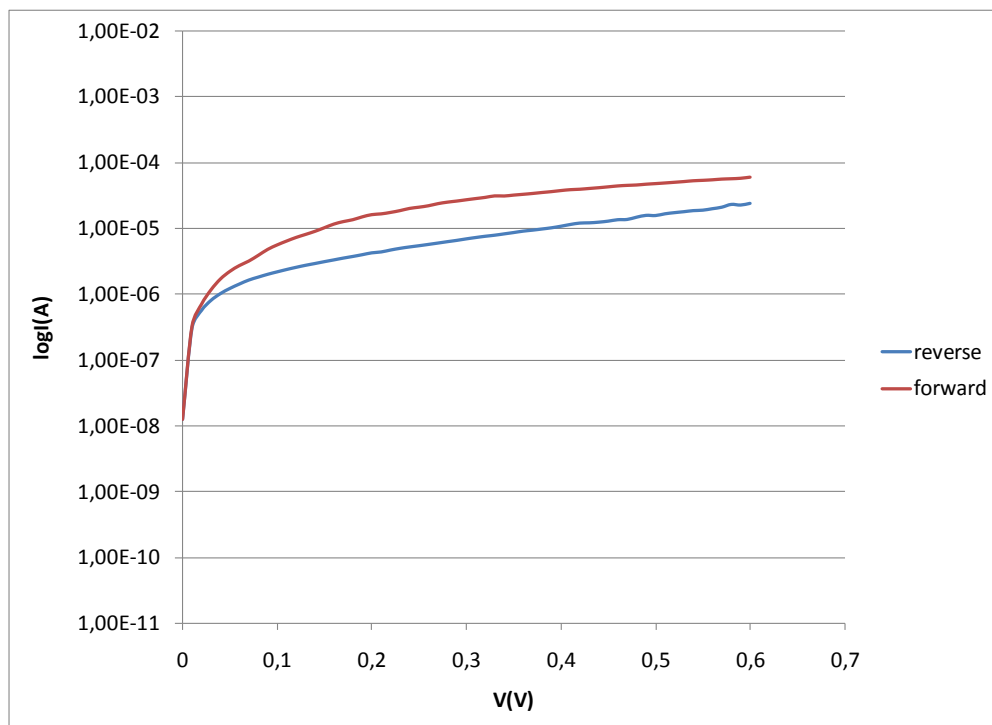
Σχήμα 4.2.9: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 1, 65°C



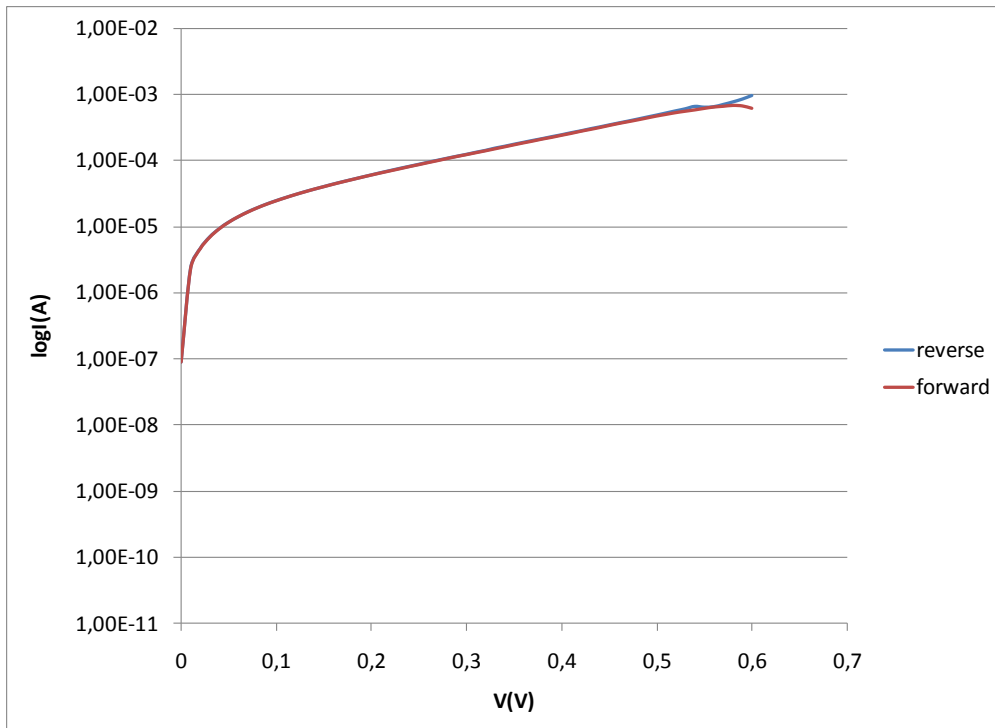
Σχήμα 4.2.10: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 2, 65°C



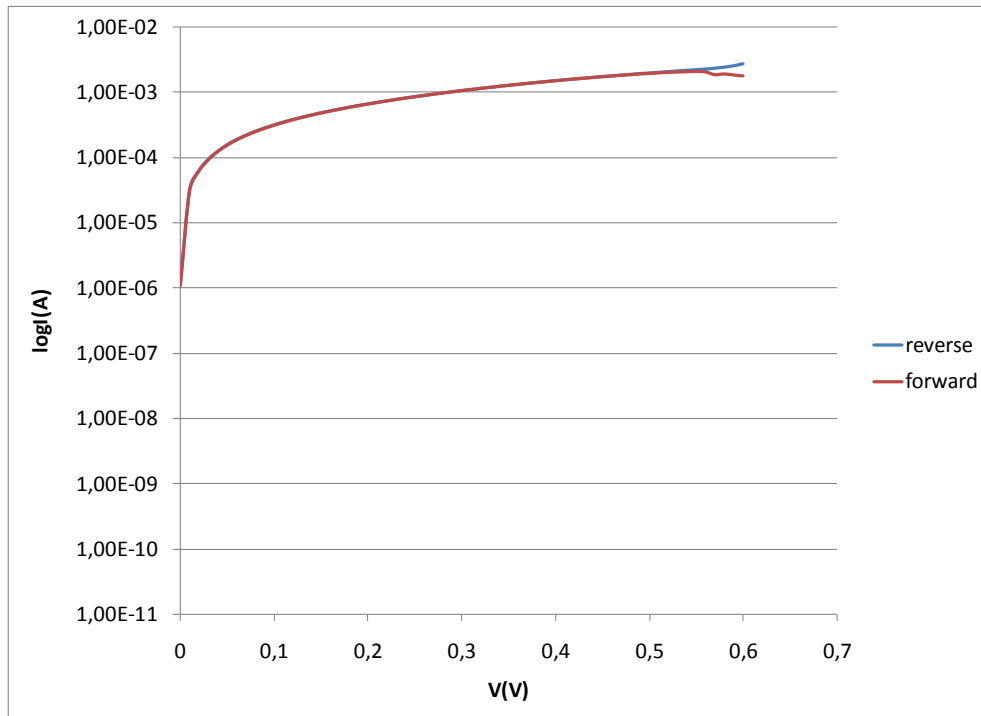
Σχήμα 4.2.11: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 3, 65°C



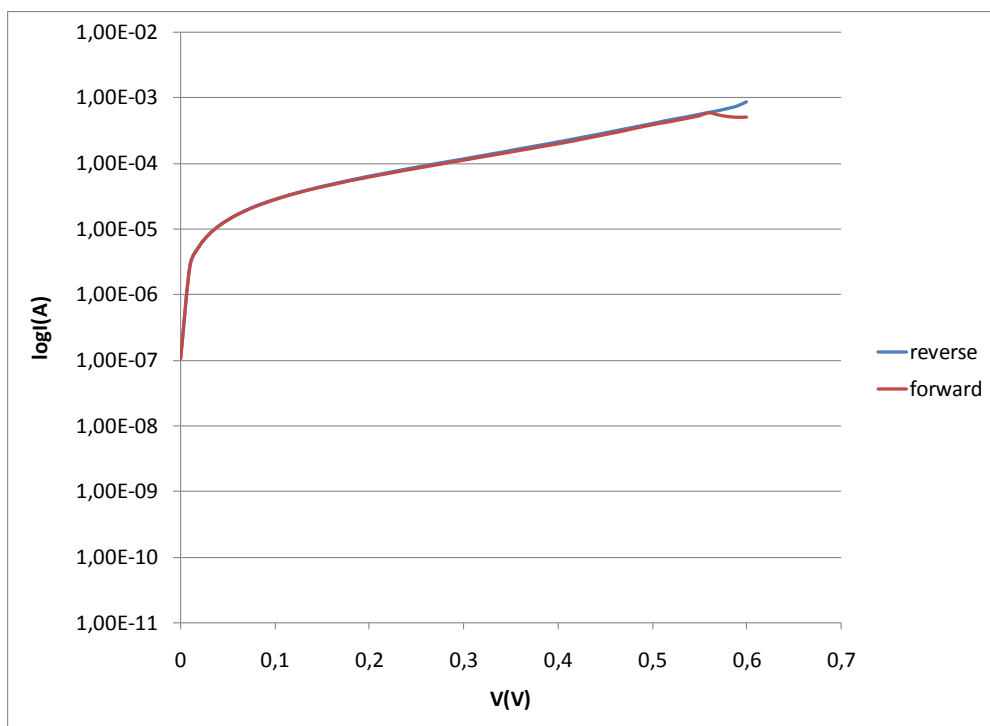
Σχήμα 4.2.12: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 4, 65°C



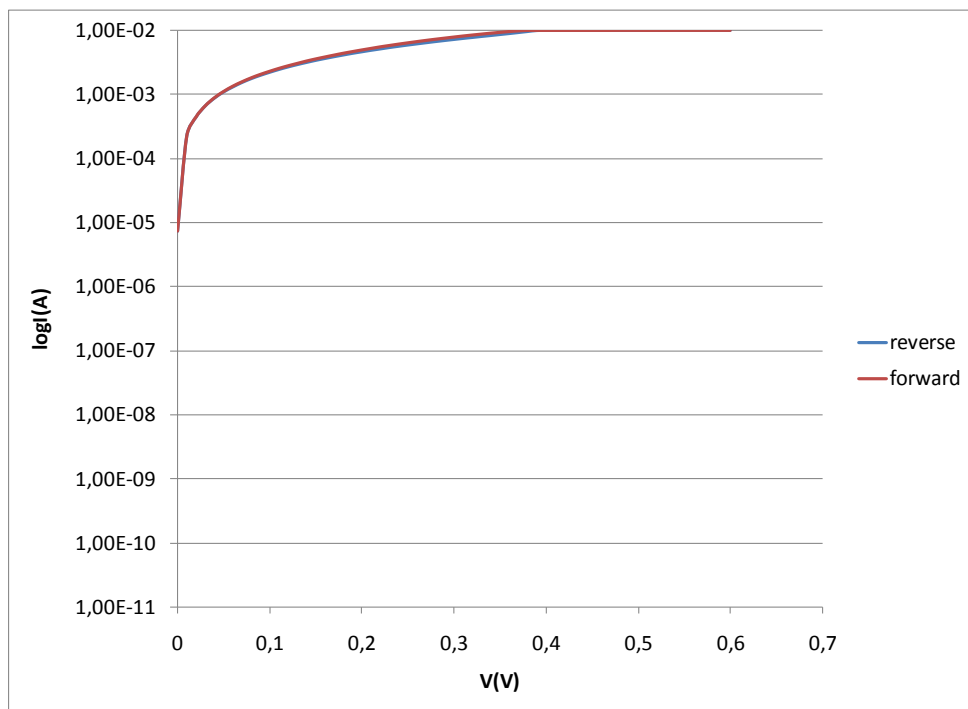
Σχήμα 4.2.13: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 5, 65°C



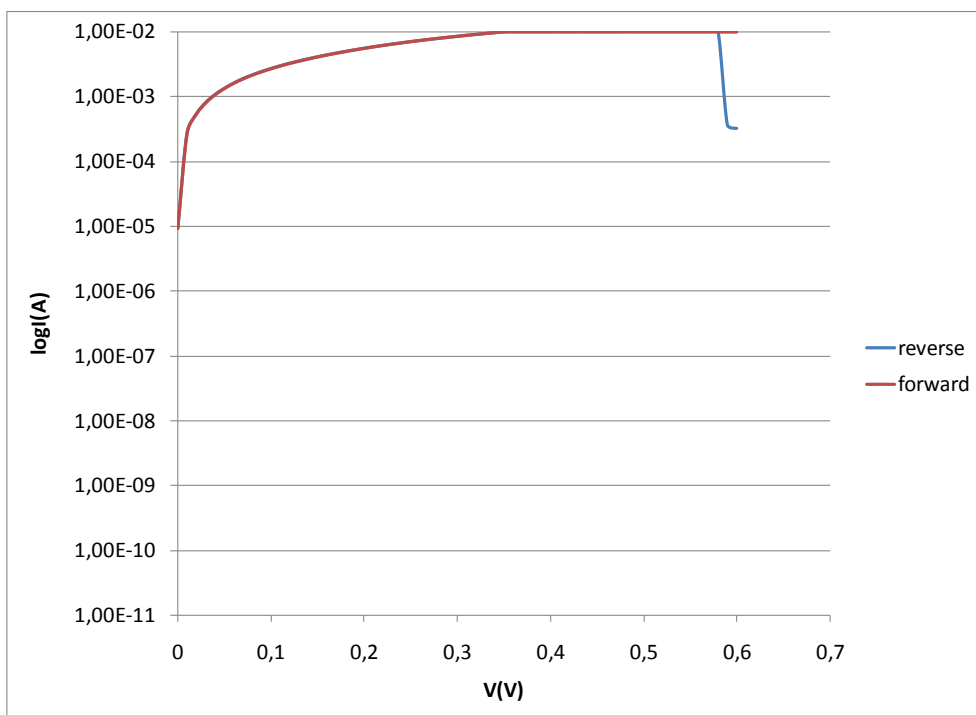
Σχήμα 4.2.14: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 6, 65°C



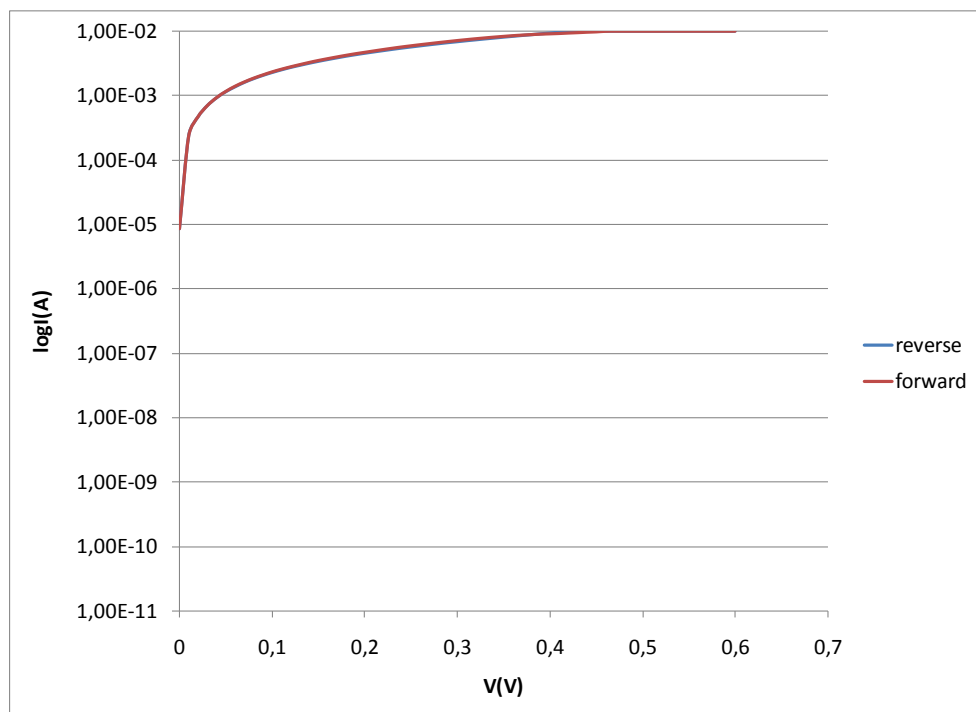
Σχήμα 4.2.15: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 7, 65°C



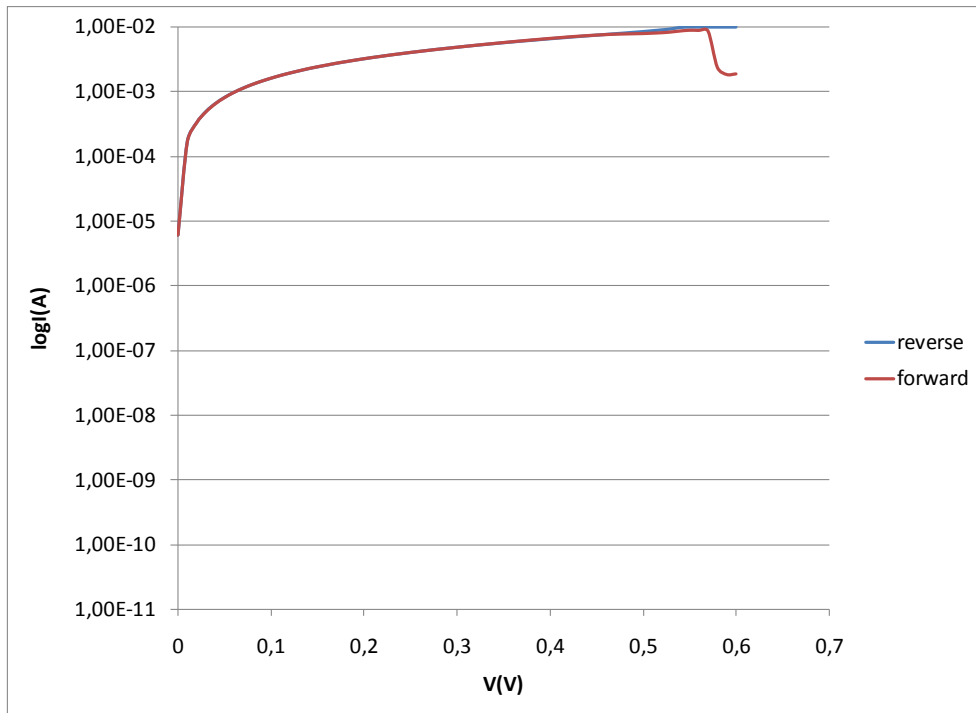
Σχήμα 4.2.16: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 8, 65°C



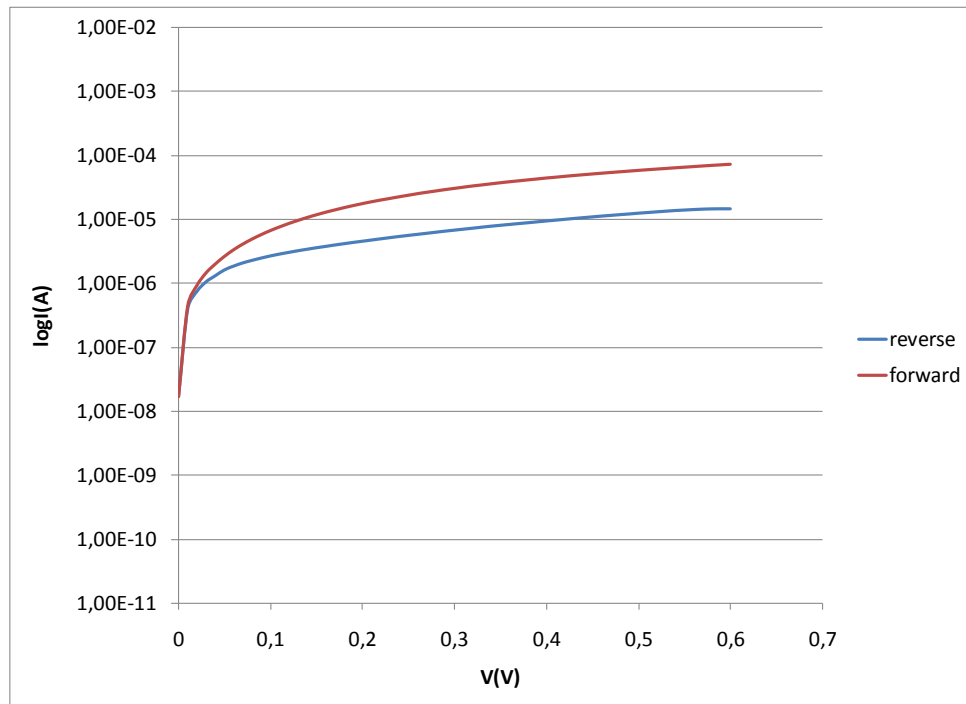
Σχήμα 4.2.17: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 9, 65°C



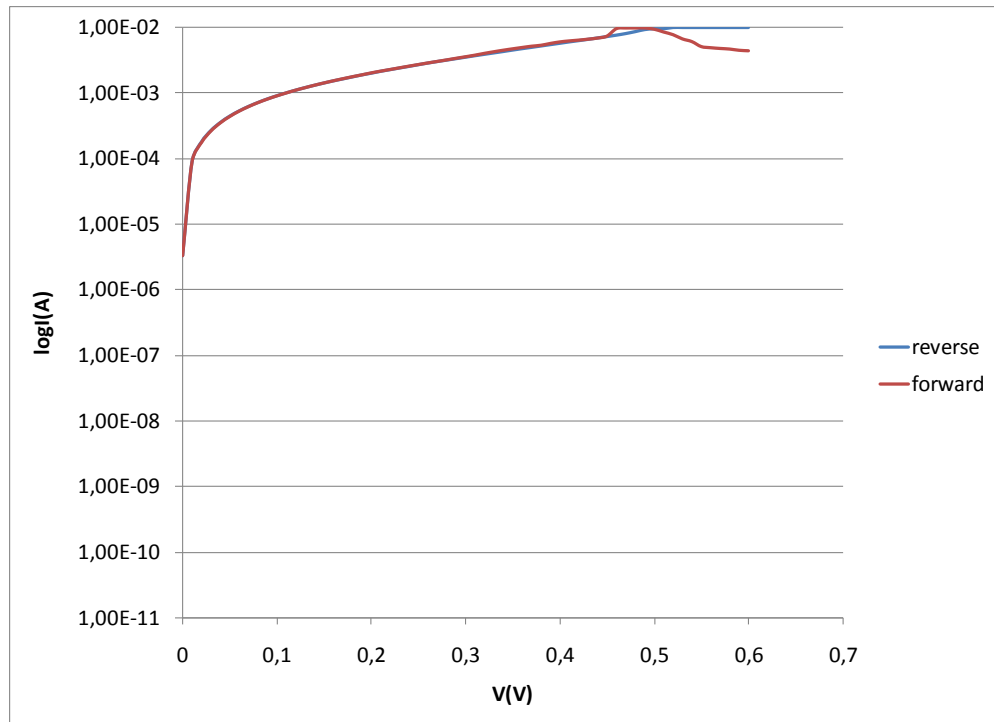
Σχήμα 4.2.18: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 10, 65°C



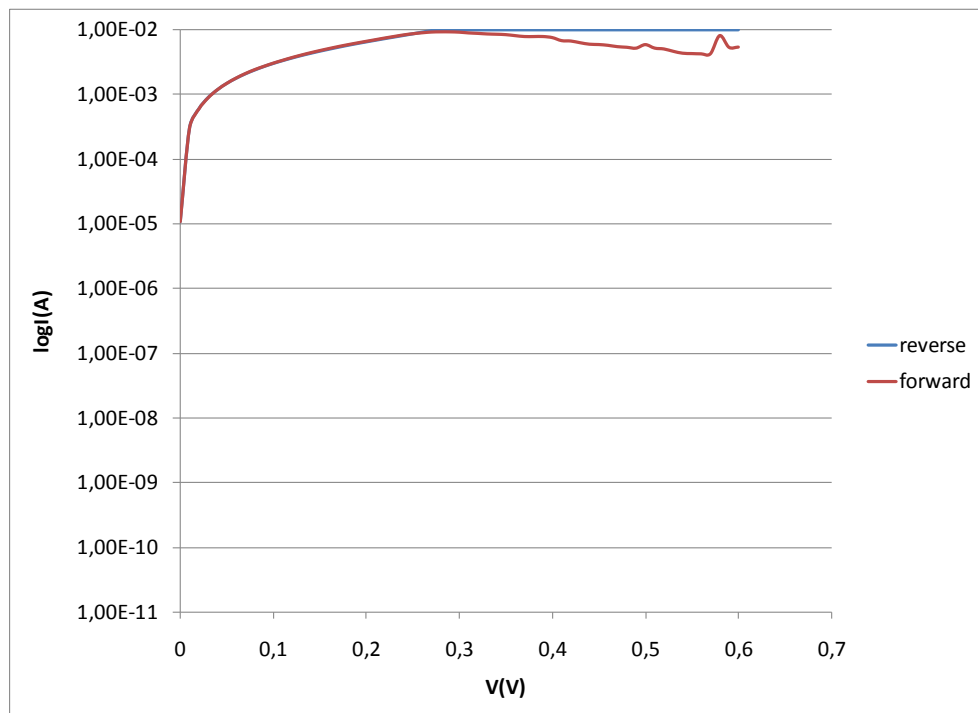
Σχήμα 4.2.16: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 11, 65°C



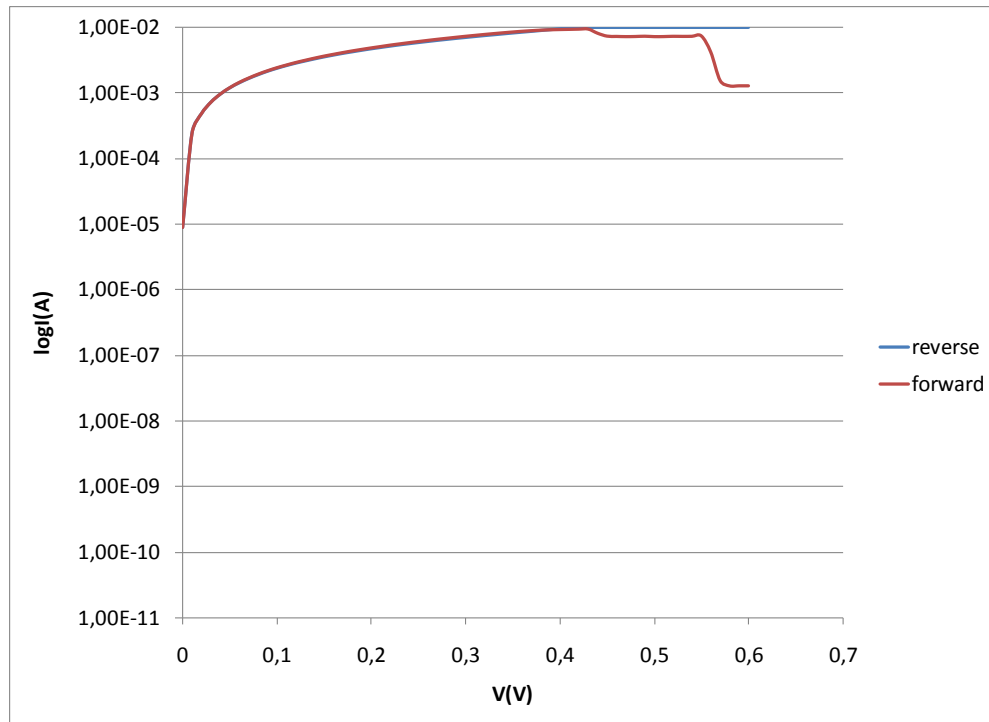
Σχήμα 4.2.17: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 12, 65°C



Σχήμα 4.2.18: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 14, 65°C



Σχήμα 4.2.19: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 15, 65°C



Σχήμα 4.2.20: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 16, 65°C

Παρατηρήσεις για το δοκίμιο 2 , 65°C

Το δοκίμιο παρουσίασε σε κάποιες θέσεις ωμική συμπεριφορά και σε κάποιες άλλες κακής ποιότητας ανορθωτική συμπεριφορά αφού η διαφορά ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη ήταν μικρότερη από μία τάξη μεγέθους. Στις εξαχνωμένες επαφές το δοκίμιο παρουσίασε σχεδόν παντού ωμική συμπεριφορά . Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί σε κρυσταλλικές ανομοιομορφίες και μεταβολές στη σύσταση κατά μήκος της επιφάνειας.

Το φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο κατά την ηλεκτρολυτική εναπόθεση ήταν μόλις 3.996C, δηλαδή πολύ μικρότερο από το επιθυμητό που είναι περίπου 7 C.

Παρόλα αυτά στο διάγραμμα XRD του δοκιμίου 2 παρατηρείται η παρουσία CdSe καλής κρυστάλλωσης λόγω του ύψους της κορυφής του κυβικού CdSe, που είναι μεγαλύτερο σε σχέση με την κορυφή του Ti.

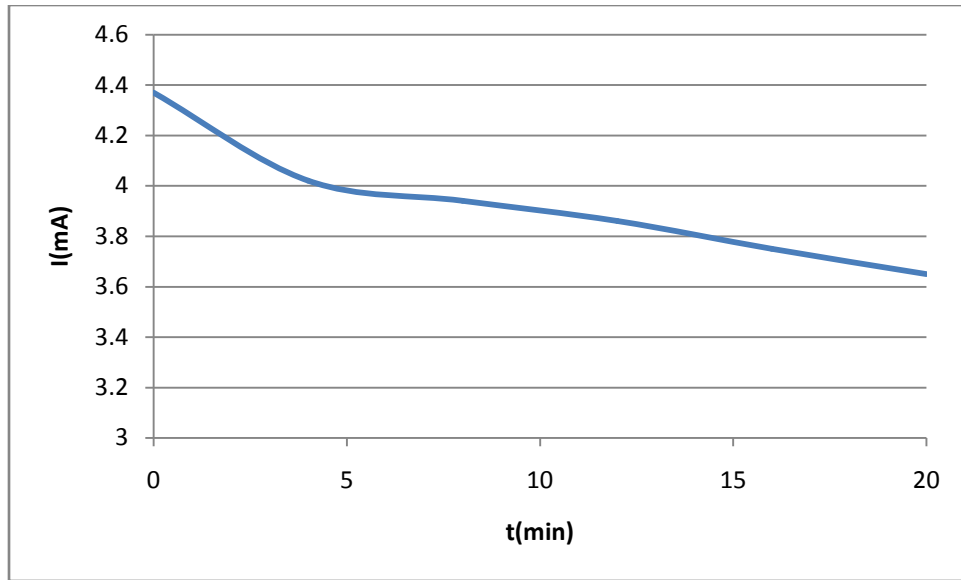
3^ο Δοκίμιο: 70°C

- Η θερμοκρασία εξόδου του κυκλοφορητή ήταν 75°C, ώστε η θερμοκρασία στο ηλεκτρολυτικό κελί να είναι 70°C
- Η τάση που εφαρμόστηκε στο δοκίμιο από το διποτενσιοστάτη ήταν $K_2 = -1V$ σταθερά, η οποία εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ti).
- Το δοκίμιο παρέμεινε στο διάλυμα για 20 λεπτά.
- Ο ρότοτας ρυθμίστηκε ώστε να στρέφεται στις 500-501RPM.
- Οι τιμές του ρεύματος που διέρευσε το δοκίμιο διαβάζονταν κάθε τέσσερα λεπτά από το panel του διποτενσιοστάτη και λήφθηκαν οι μετρήσεις που καταχωρήθηκαν στον πίνακα που ακολουθεί.
- Το φορτίο υπολογίζεται από το μέσο ρεύμα με τον κάτωθι τρόπο:

$$Q = I_{2,average} \cdot t = 3.932 \cdot 10^{-3} \cdot 1200 = 4.718C$$

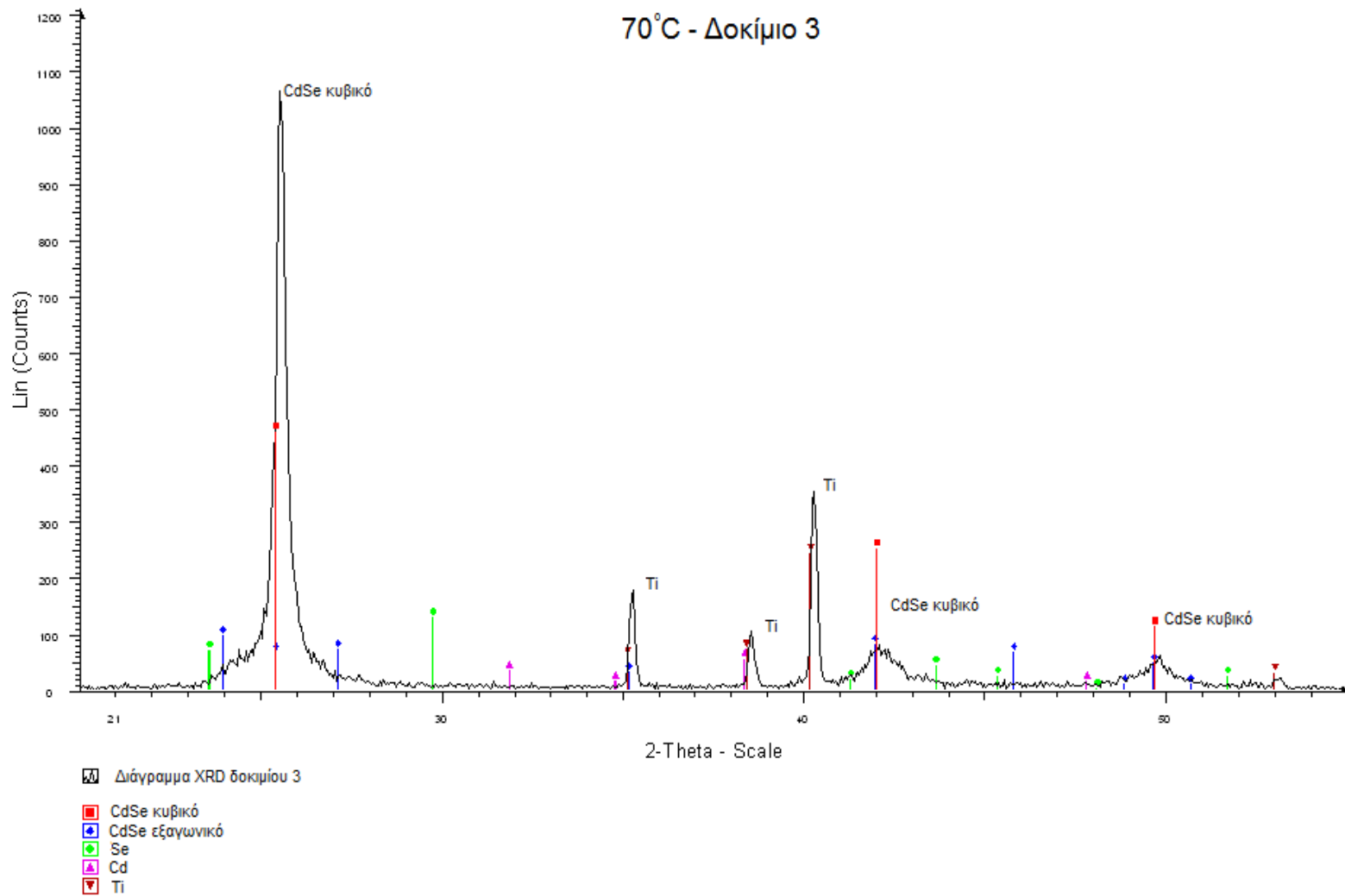
Time (min)	I_2 (mA)	$I_{2,average}$ (mA)	Q (C)
0	-4.37	-3.932	4.718
4	-4.02		
8	-3.94		
12	-3.86		
16	-3.75		
20	-3.65		

Πίνακας 4.3.1 : Δοκίμιο 3, 70°C



Σχήμα 4.3.1: Γράφημα I-t δοκιμίου 3, 70°C

Ακολουθεί το διάγραμμα XRD του δοκιμίου 3:

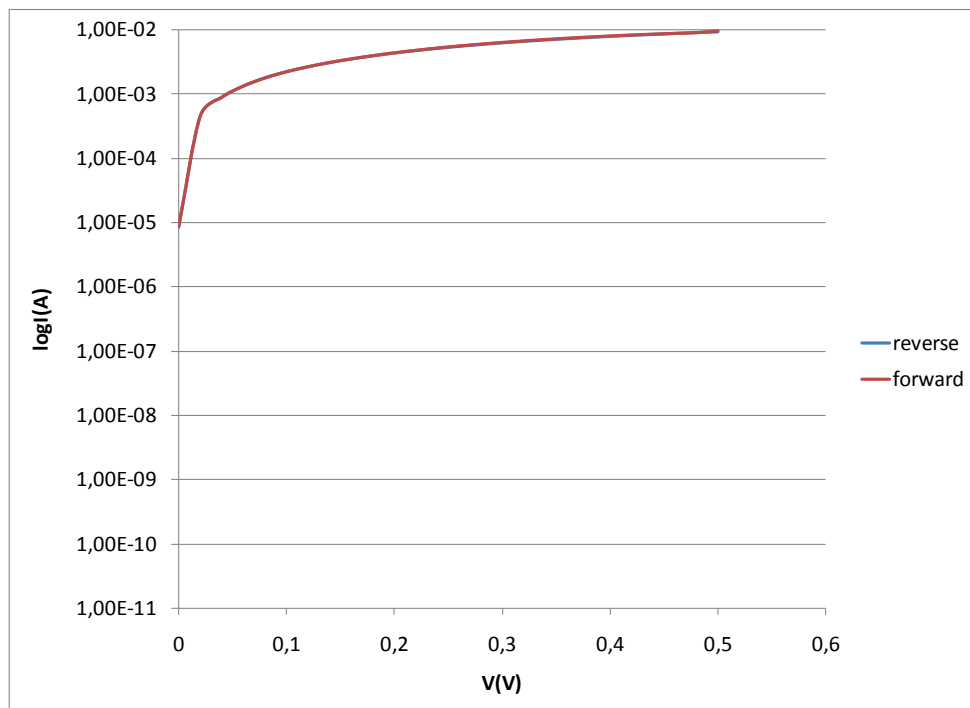
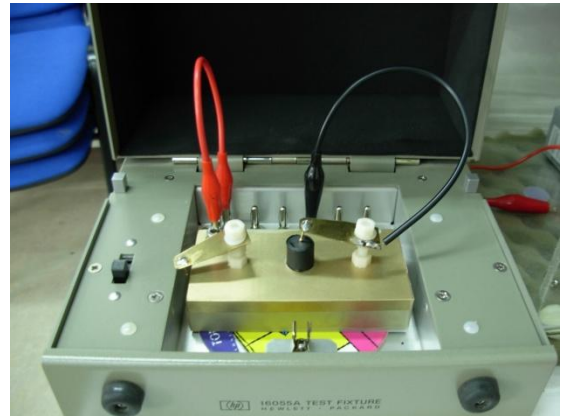


Σχήμα 4.3.2 :Διάγραμμα XRD δοκιμίου 3, 70°C

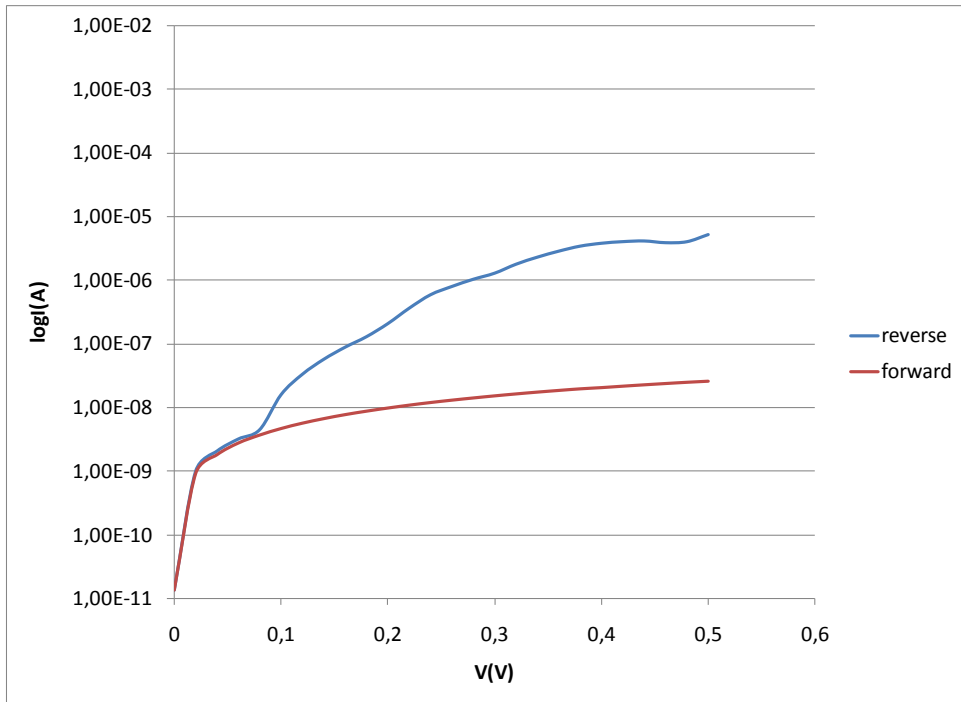
Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίου 3, 70°C

- Σημειακές επαφές

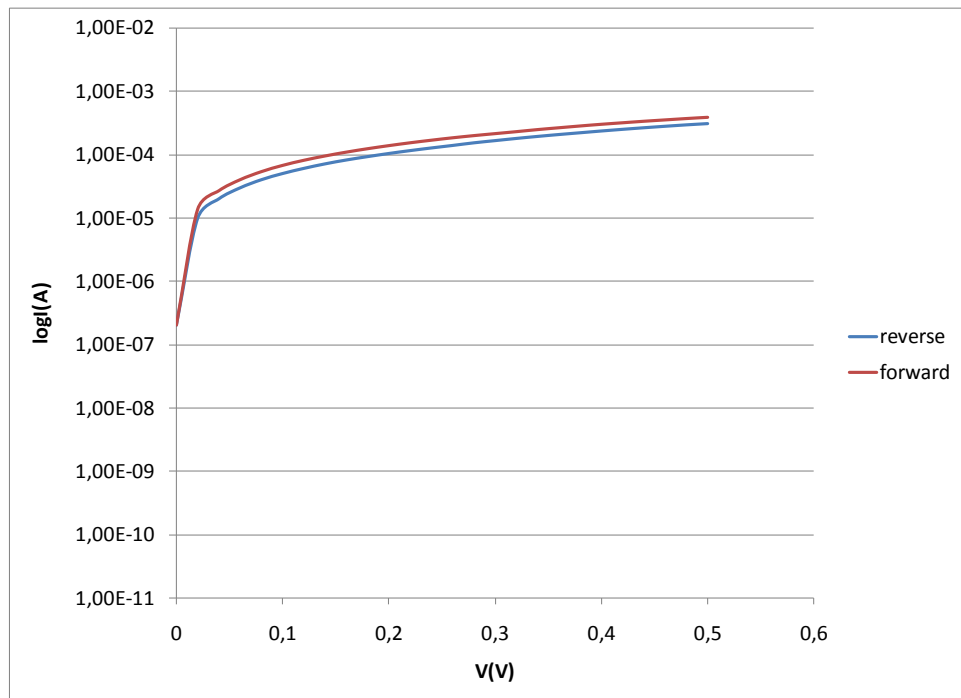
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές I-V σε έξι διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά μήκος μιας διαμέτρου.



Σχήμα 4.3.3: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 3, 70°C



Σχήμα 4.3.4: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 3, 70°C



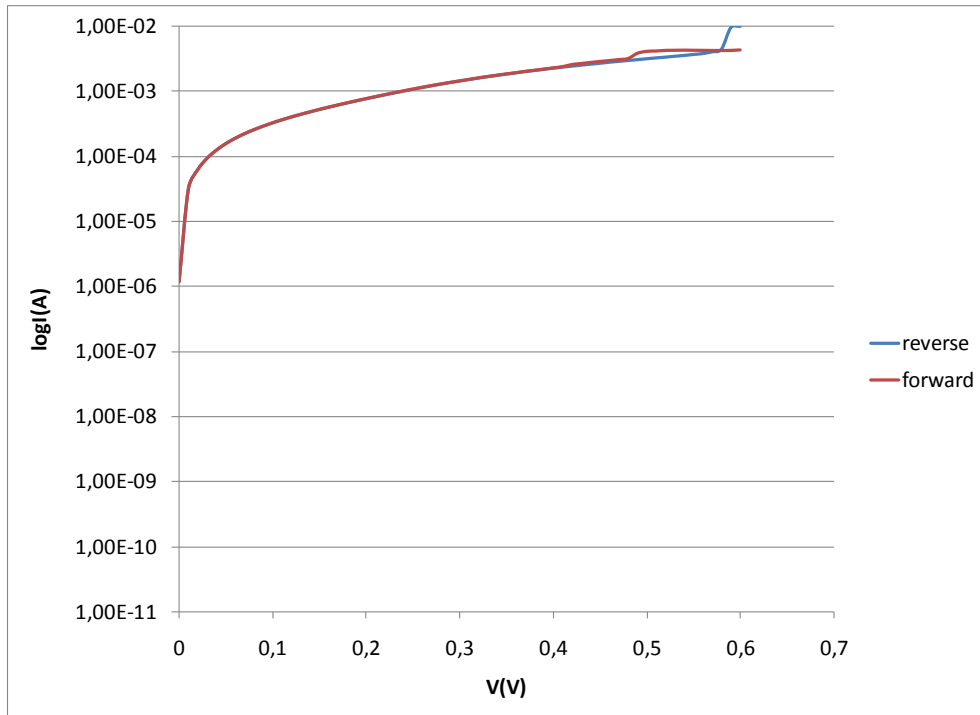
Σχήμα 4.3.5: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 3, 70°C

- Εξαχρωμένες επαφές

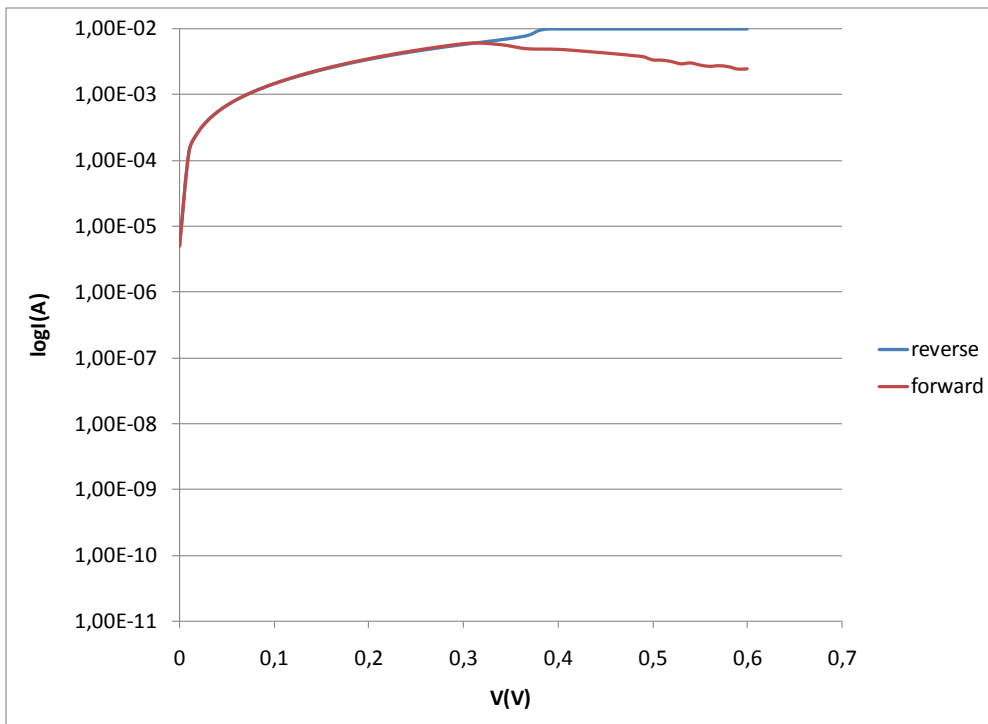
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές στις δεκαέξι εξαχρωμένες επαφές, οι οποίες παρατίθενται παρακάτω.



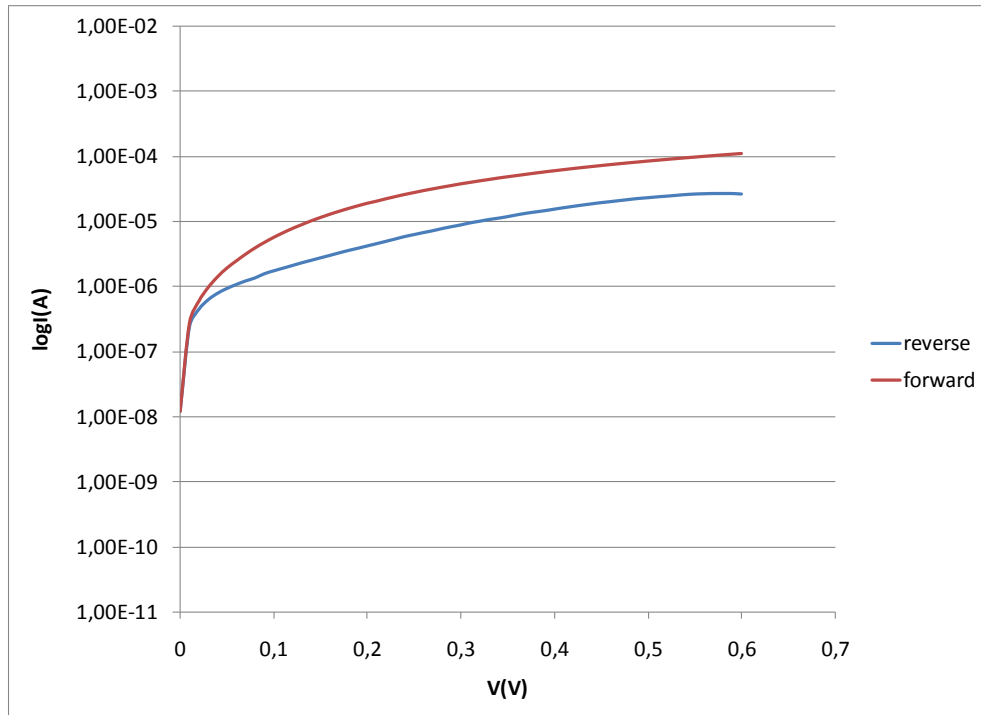
Φωτογραφία 4.3.1 : δοκίμιο 70°C



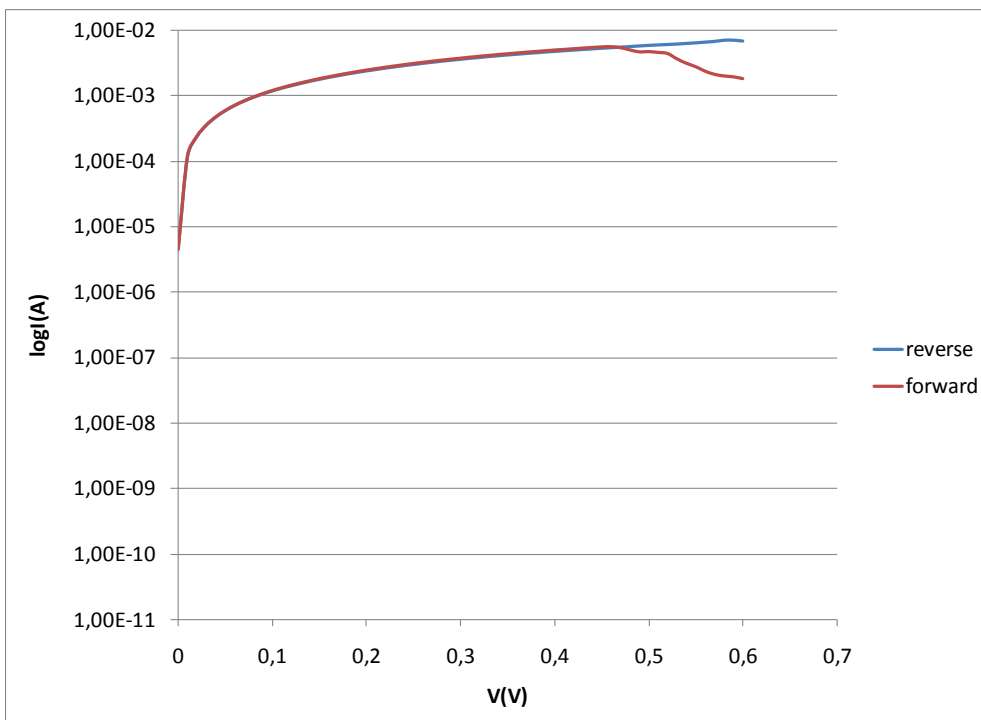
Σχήμα 4.3.9: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 1, 70°C



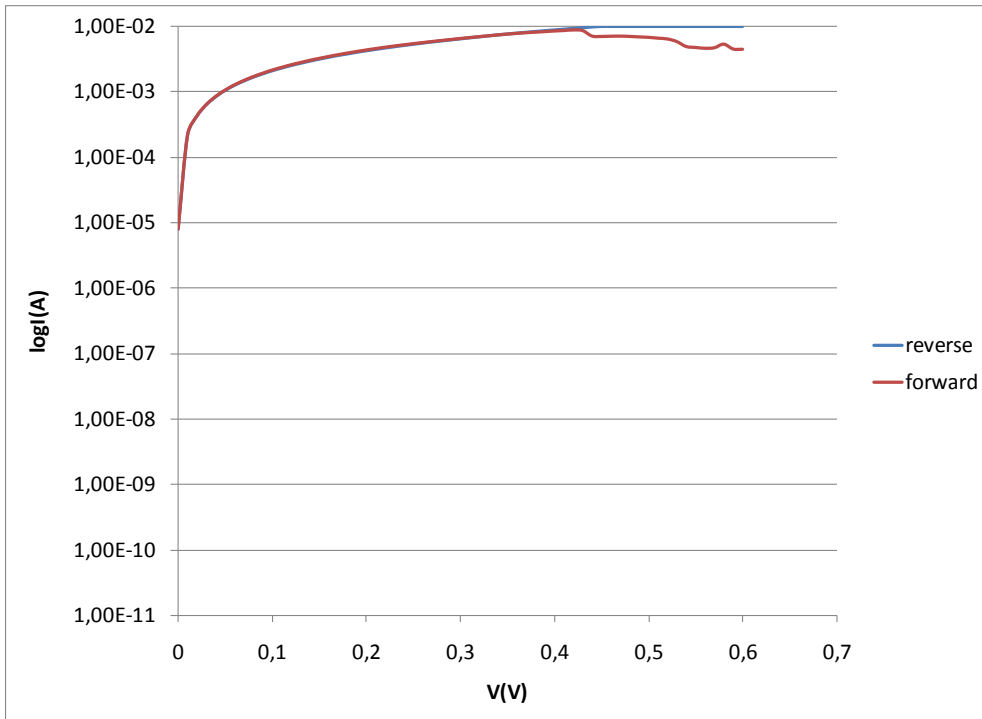
Σχήμα 4.3.10: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 2, 70°C



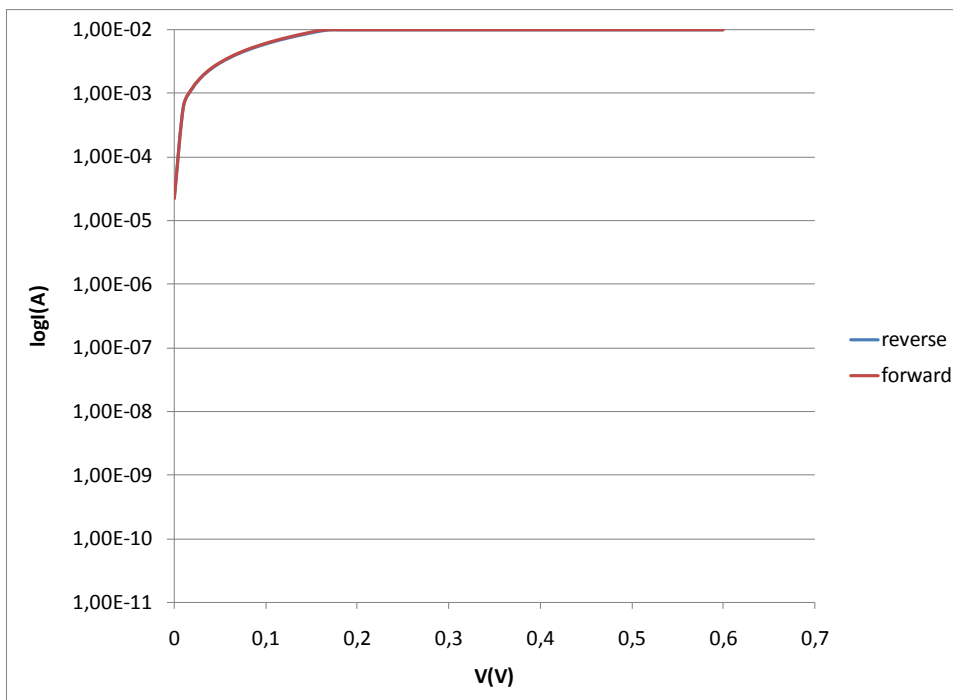
Σχήμα 4.3.11 : I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 3, 70°C



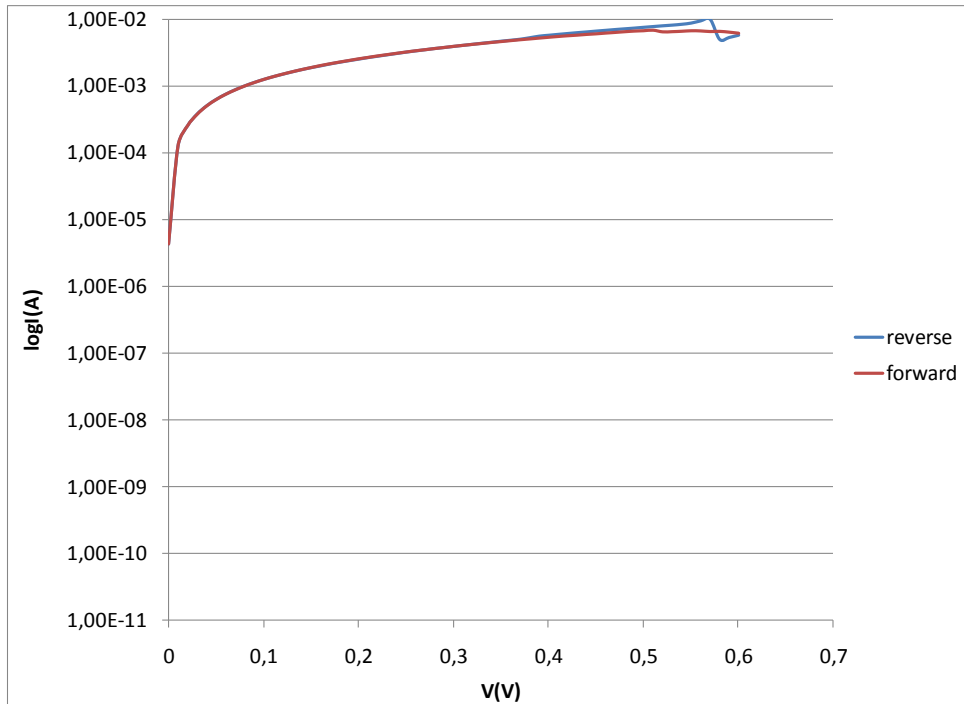
Σχήμα 4.3.12: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 4, 70°C



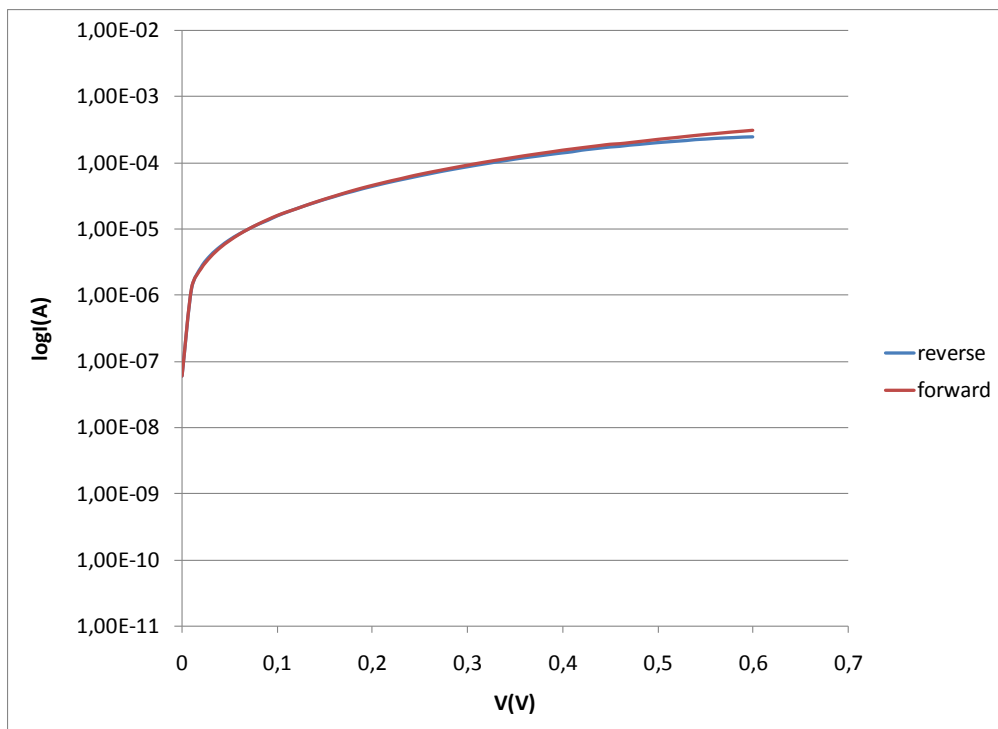
Σχήμα 4.3.13: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 5, 70°C



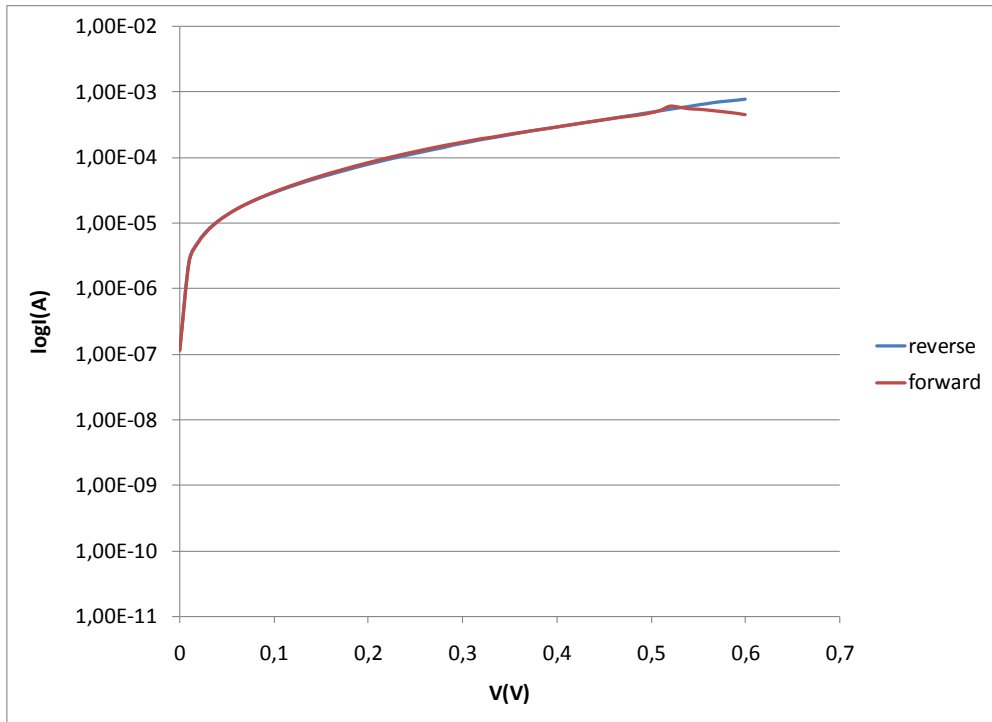
Σχήμα 4.3.14: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 6, 70°C



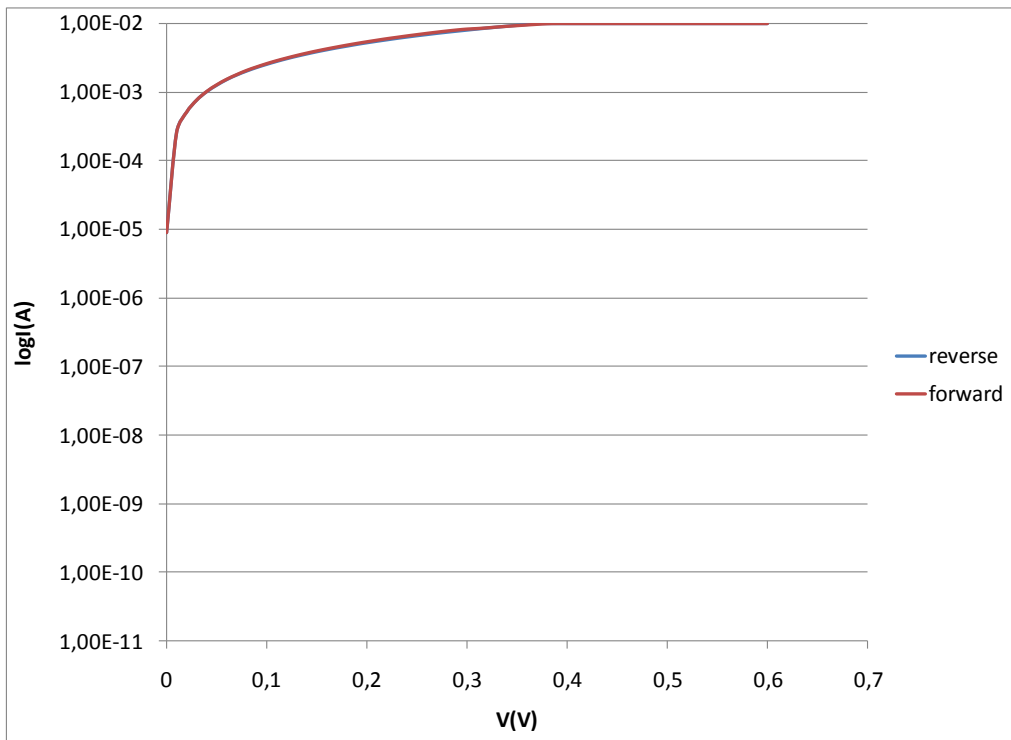
Σχήμα 4.3.15: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 7, 70°C



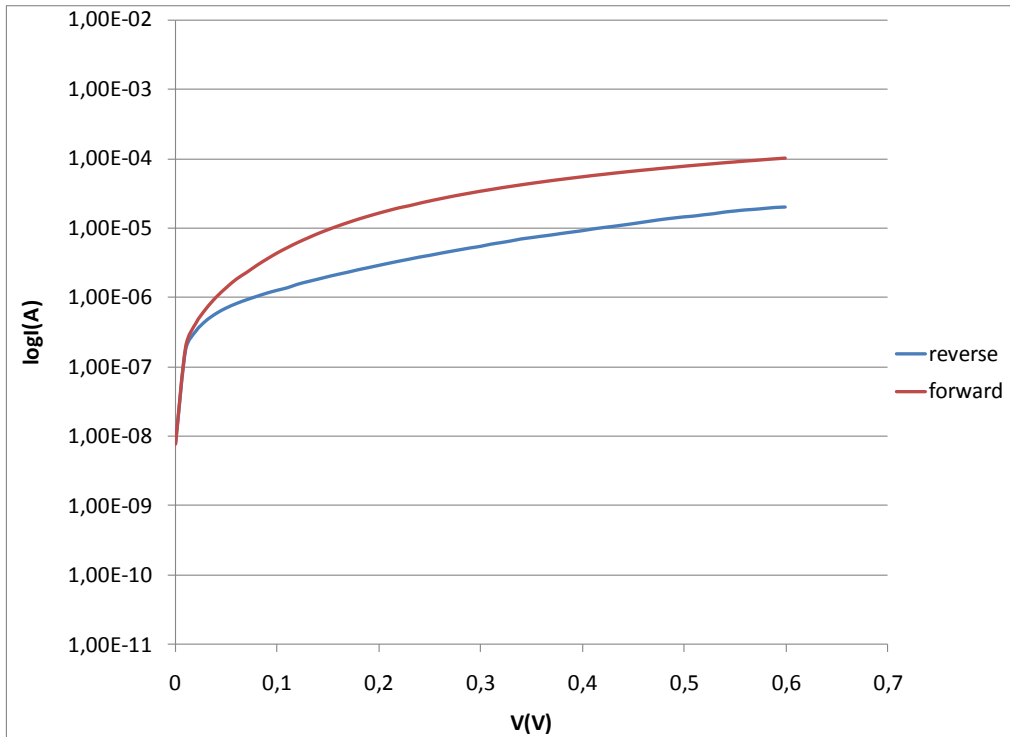
Σχήμα 4.3.16: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 8, 70°C



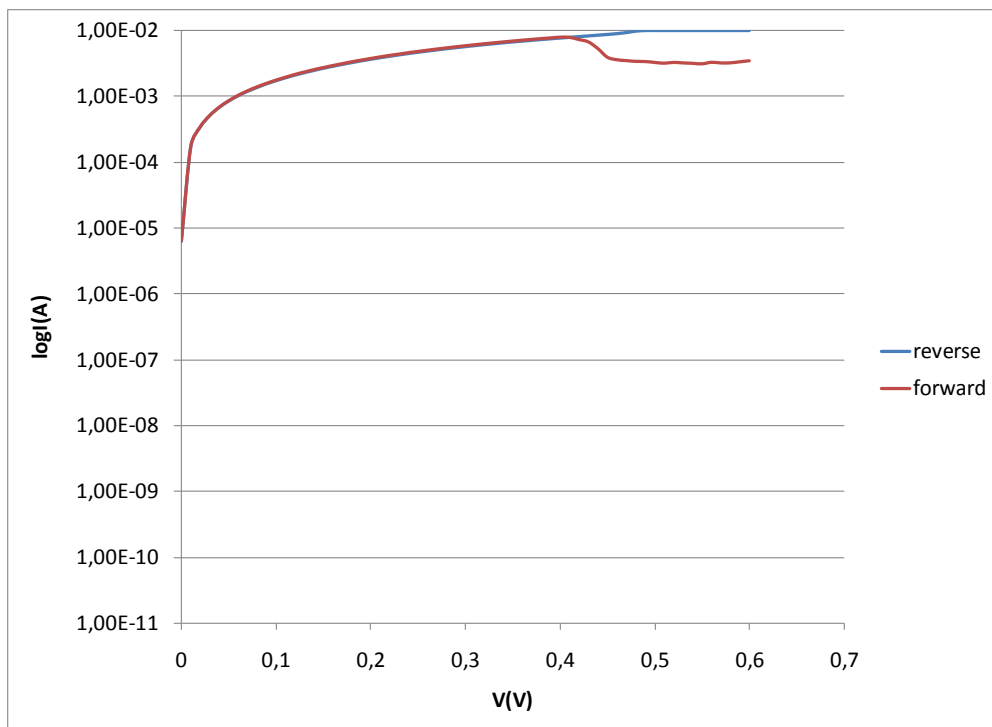
Σχήμα 4.3.17: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 9, 70°C



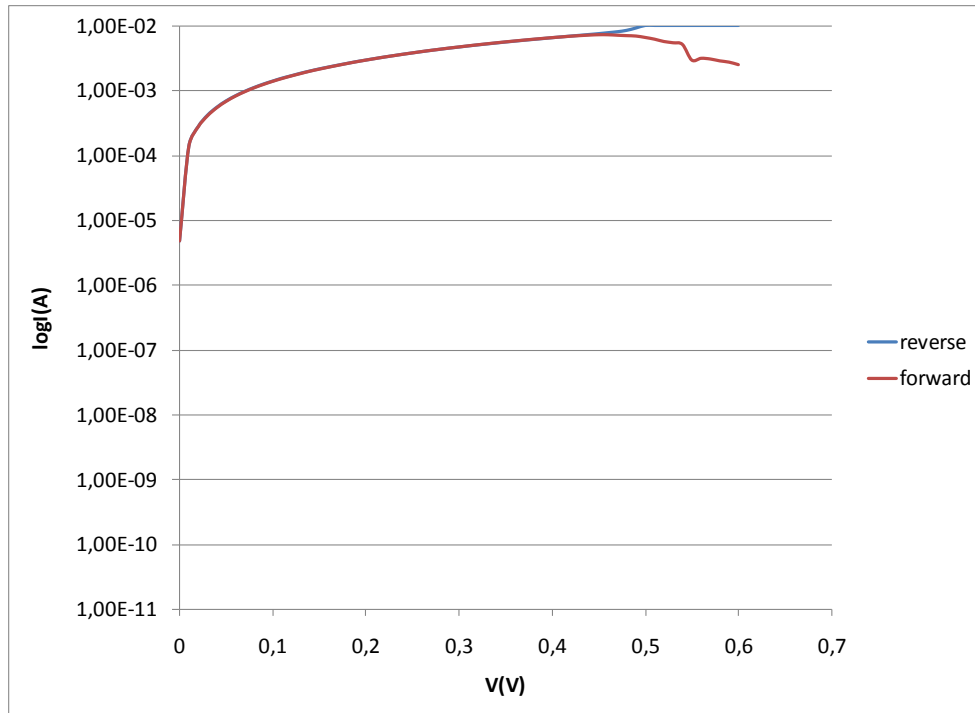
Σχήμα 4.3.18: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 10, 70°C



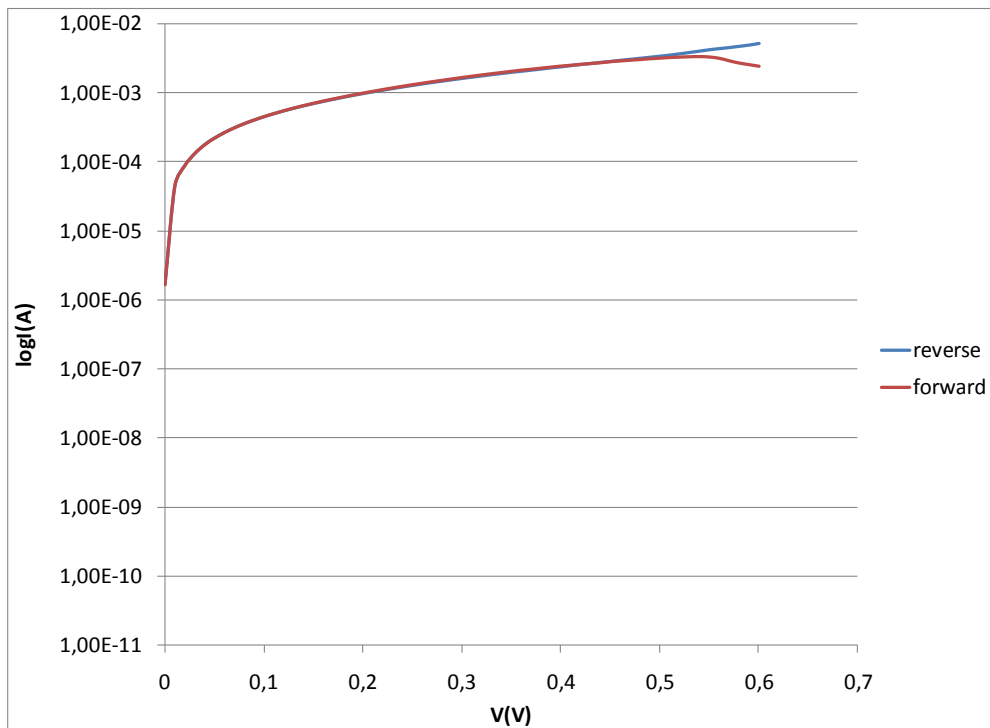
Σχήμα 4.3.19: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 11, 70°C



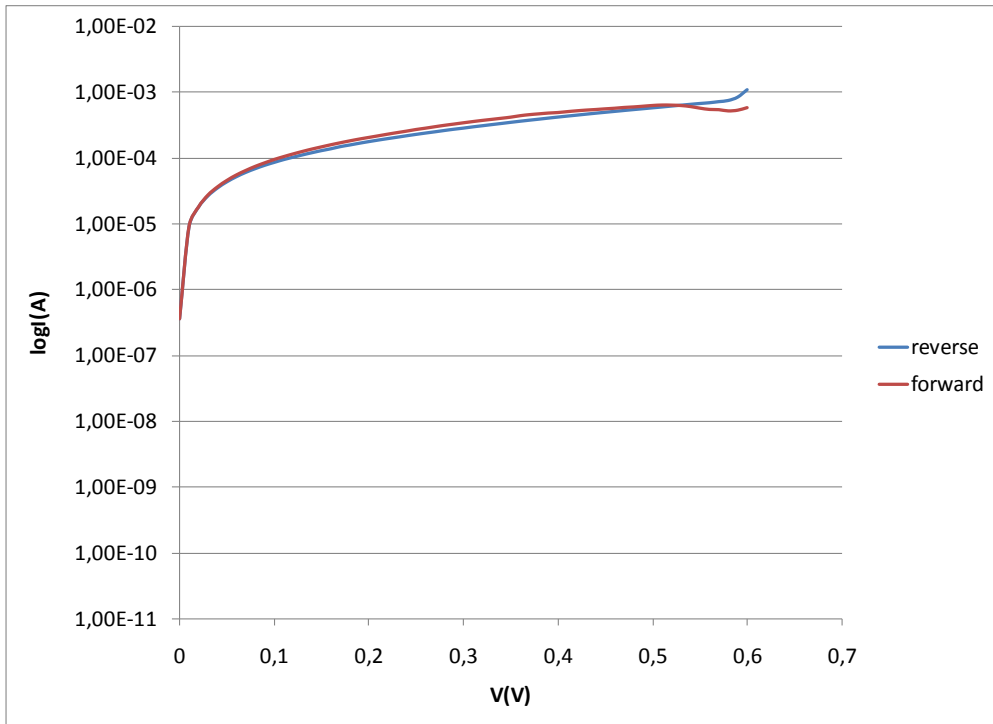
Σχήμα 4.3.20: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 12, 70°C



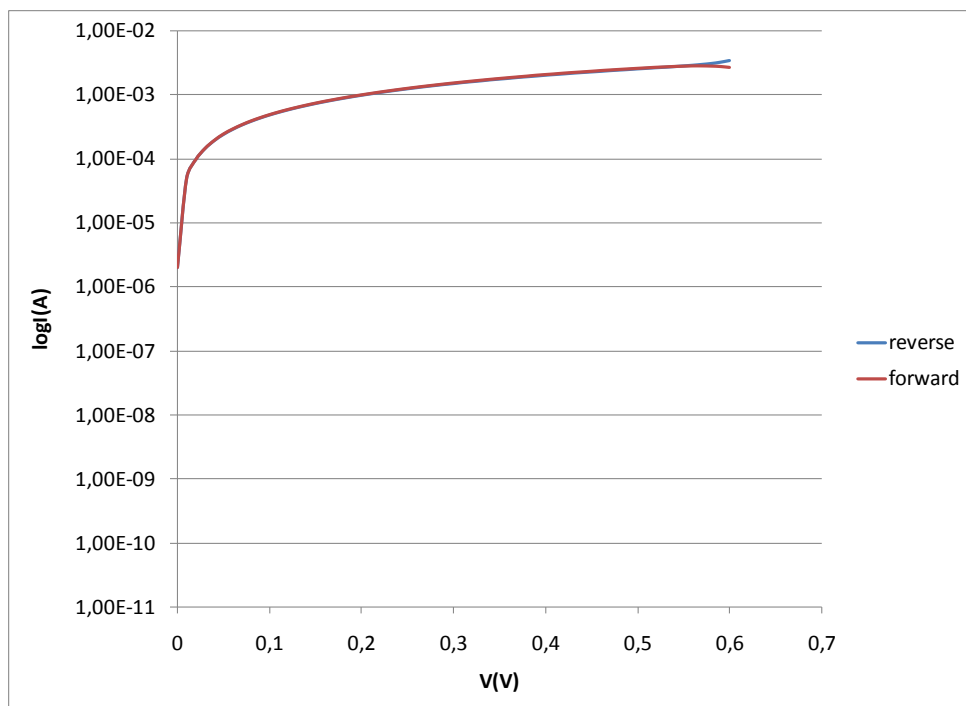
Σχήμα 4.3.21: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 13, 70°C



Σχήμα 4.3.22: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 14, 70°C



Σχήμα 4.3.23: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 15, 70°C



Σχήμα 4.3.24: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 16, 70°C

Παρατηρήσεις για το δοκίμιο 3, 70°C

Το δοκίμιο 3 παρουσίασε σε κάποιες θέσεις ωμική συμπεριφορά και σε κάποιες άλλες καλής ποιότητας ανορθωτική συμπεριφορά αφού η διαφορά ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη ήταν δύο με τρεις τάξεις μεγέθους. Οι εξαχνωμένες επαφές παρουσίασαν σχεδόν παντού ωμική συμπεριφορά .

Στο διάγραμμα XRD του δοκιμίου 3 παρατηρείται η παρουσία CdSe καλής κρυστάλλωσης λόγω του ύψους της κορυφής του κυβικού CdSe, που είναι μεγαλύτερο σε σχέση με την κορυφή του Ti.

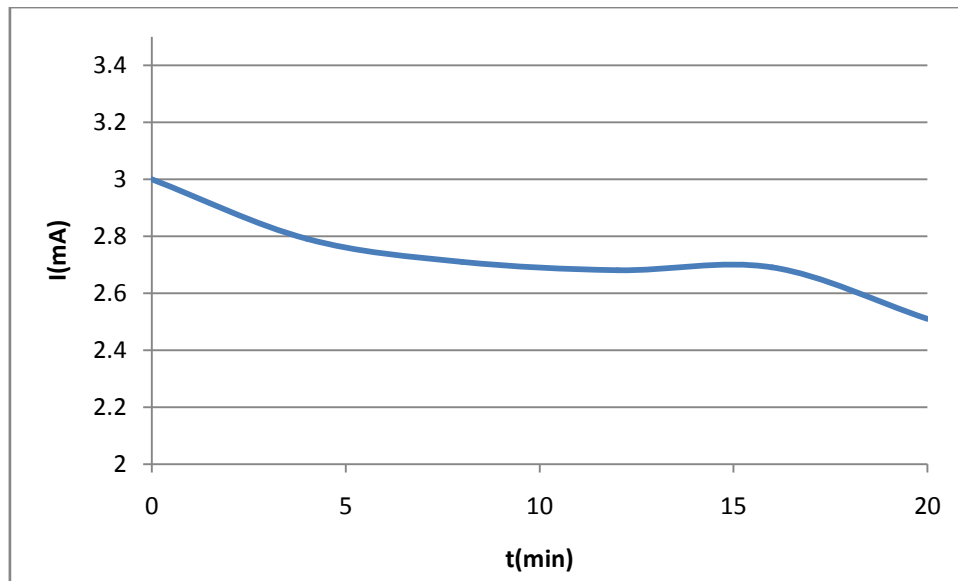
4^ο Δοκίμιο: 75°C

- Η θερμοκρασία εξόδου του λαδιού του κυκλοφορητή ήταν 80°C, ώστε η θερμοκρασία στο ηλεκτρολυτικό κελί να είναι 75°C
- Η τάση που εφαρμόστηκε στο δοκίμιο από το διποτενσιοστάτη ήταν $K_2 = -1V$ σταθερά, η οποία εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Τι).
- Το δοκίμιο παρέμεινε στο διάλυμα για 20 λεπτά.
- Το διάλυμα χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά.
- Ο ρότοτας ρυθμίστηκε ώστε να στρέφεται στις 500-501RPM.
- Οι τιμές του ρεύματος που διέρευσε το δοκίμιο διαβάζονταν κάθε τέσσερα λεπτά από το panel του διποτενσιοστάτη και λήφθηκαν οι τιμές που καταχωρήθηκαν στον πίνακα που ακολουθεί.
- Το φορτίο υπολογίζεται από το μέσο ρεύμα με τον κάτωθι τρόπο:

$$Q = I_{2,average} \cdot t = 2.73 \cdot 10^{-3} \cdot 1200 = 3.276 C$$

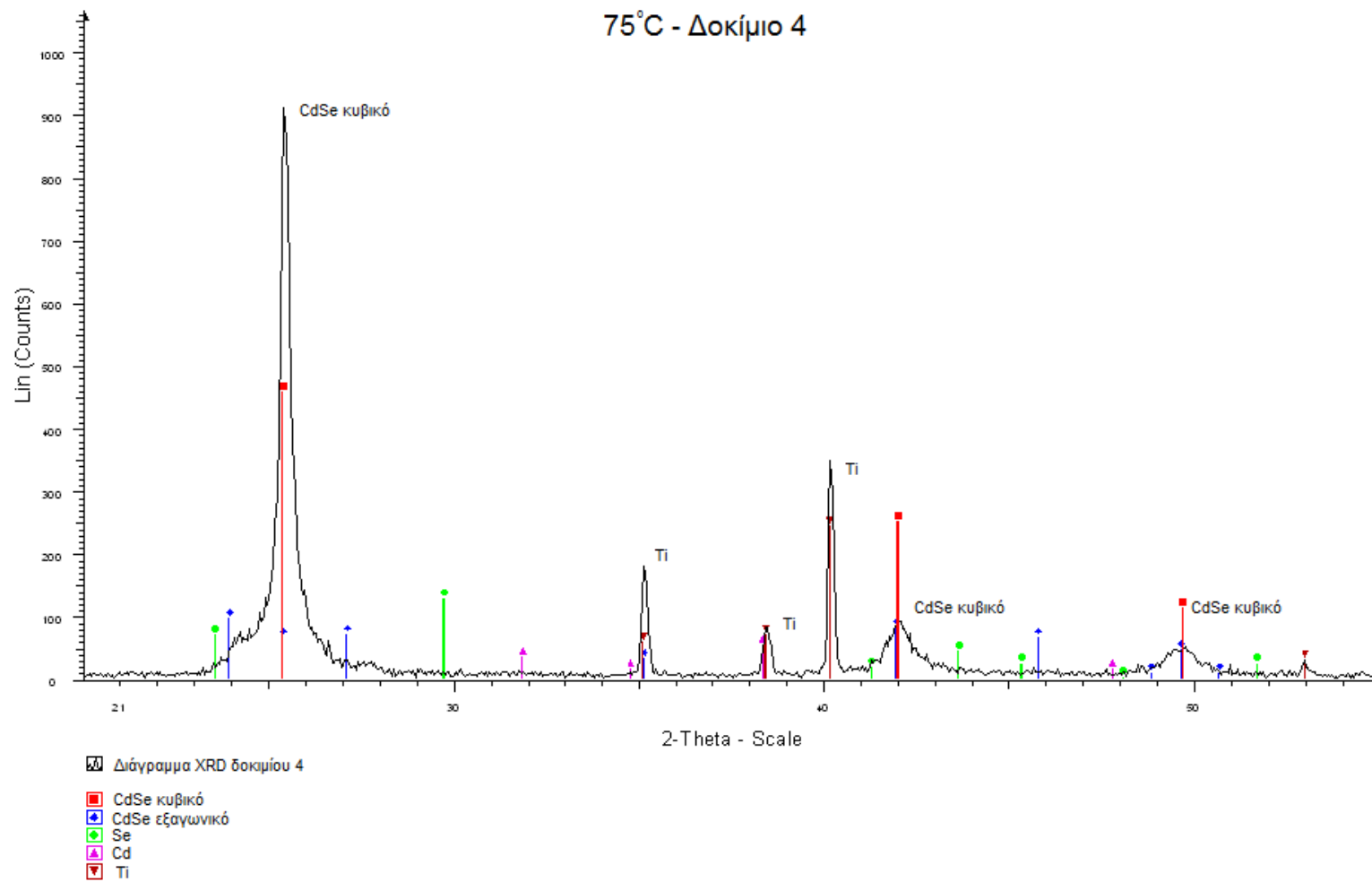
Time (min)	I_2 (mA)	$I_{2,average}$ (mA)	Q (C)
0	-3.00	-2.73	3.276
4	-2.79		
8	-2.71		
12	-2.68		
16	-2.69		
20	-2.51		

Πίνακας 4.4.1 : Δοκίμιο 4, 75°C



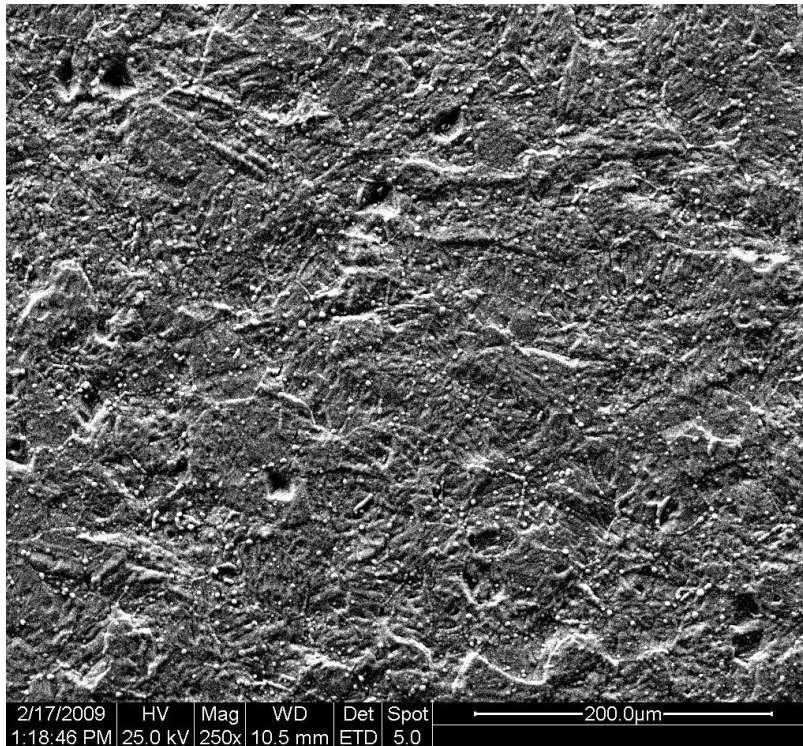
Σχήμα 4.4.1: Γράφημα I-t δοκιμίου 4, 75°C

Ακολούθως παρατίθεται το διάγραμμα XRD του δοκιμίου 4.

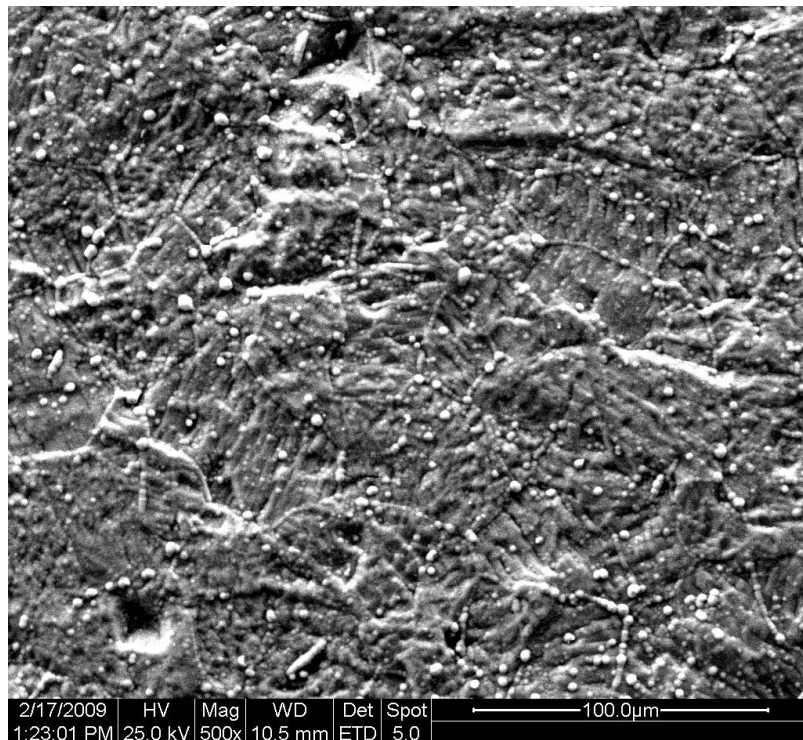


Σχήμα 4.4.2: Διάγραμμα XRD δοκιμίου 4, 75°C

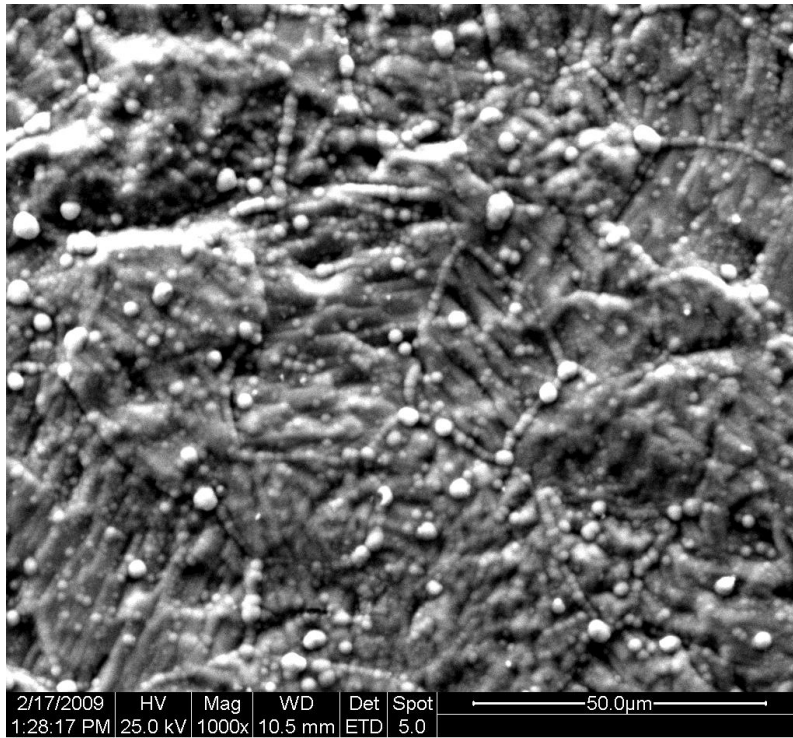
Ακολούθως παρατίθενται οι φωτογραφίες του SEM του δοκιμίου 4.



Φωτογραφία 4.4.1 :SEM (ETD,200μm), δοκίμιο 4, 75°C

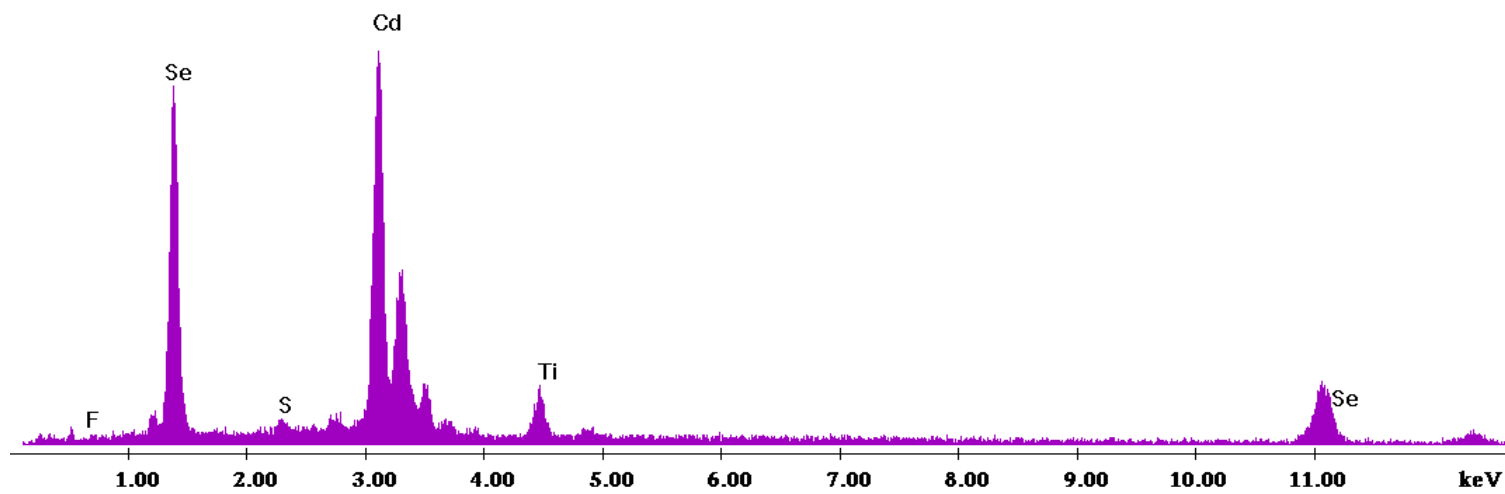


Φωτογραφία 4.4.2 :SEM (ETD,100μm), δοκίμιο 4, 75°C



Φωτογραφία 4.4.3 :SEM (ETD,50μm), δοκίμιο 4, 75°C

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

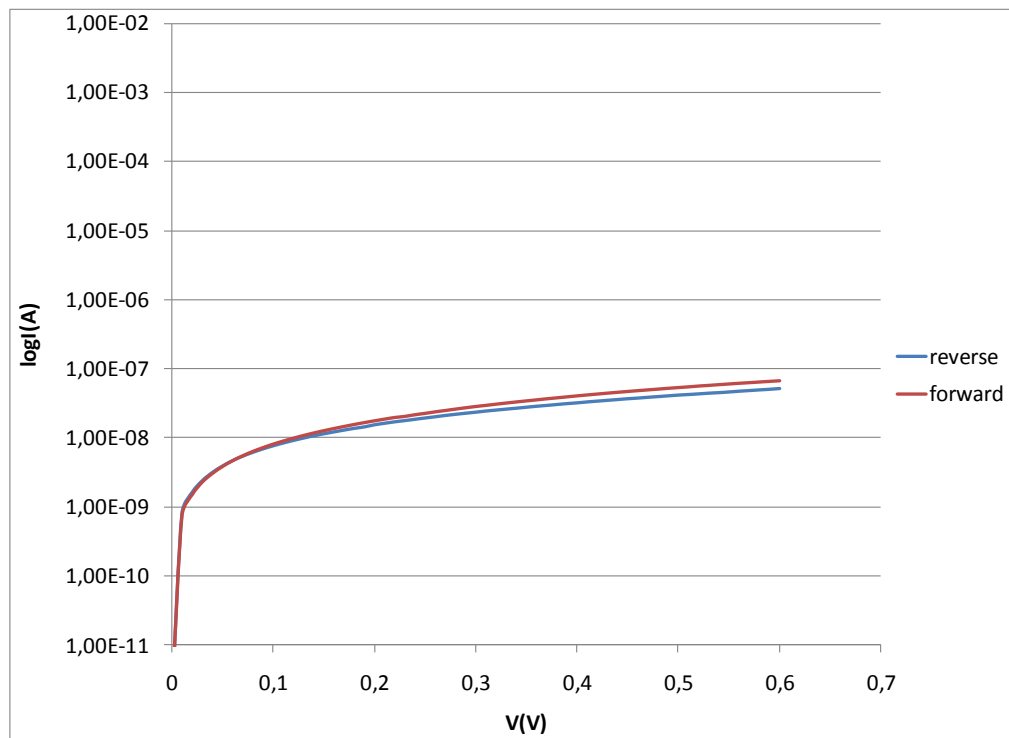
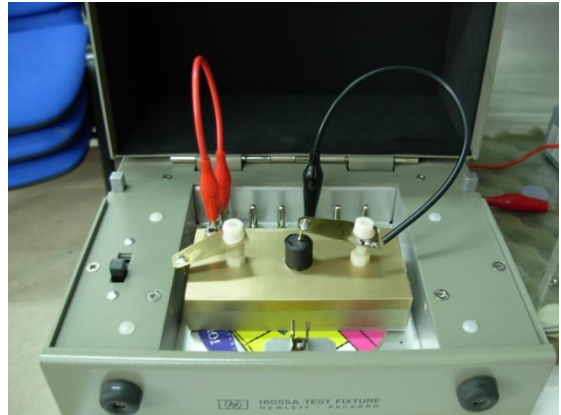


Σχήμα 4.4.3 : Στοιχειομετρική Ανάλυση δοκιμίου 4, 75°C

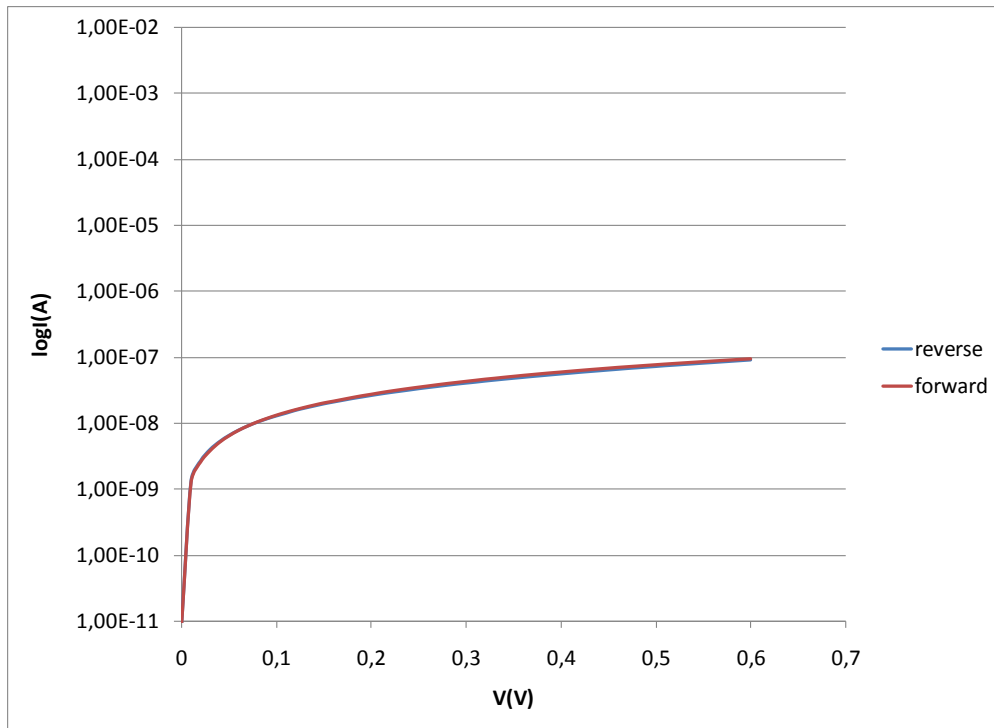
Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίου 4, 75°C

- Σημειακές επαφές

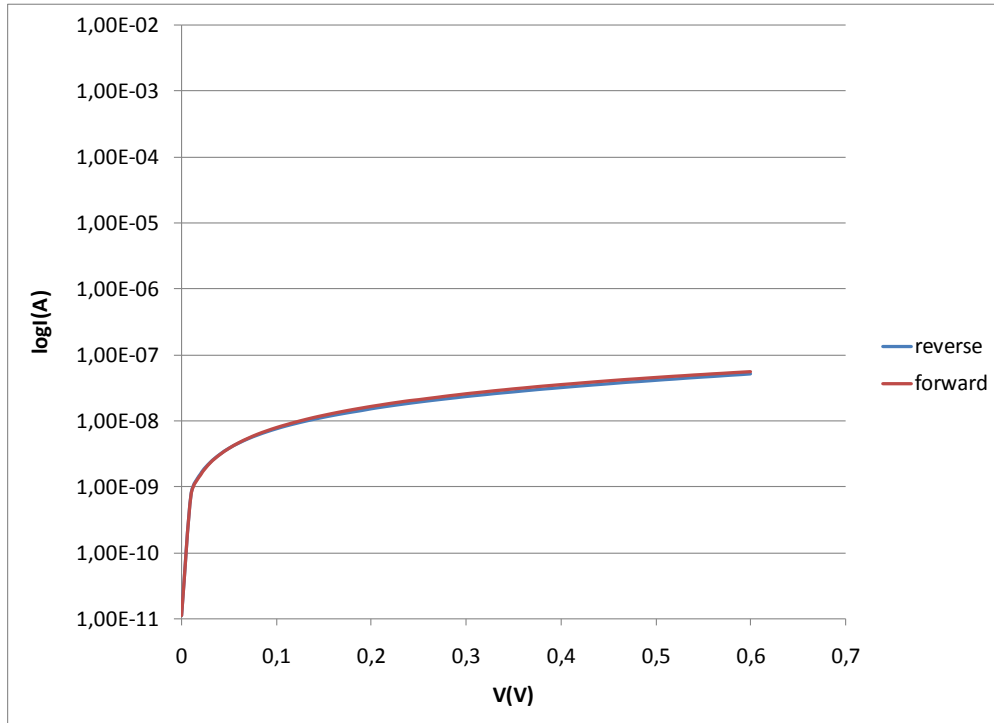
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές I-V σε έξι διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά μήκος μιας διαμέτρου.



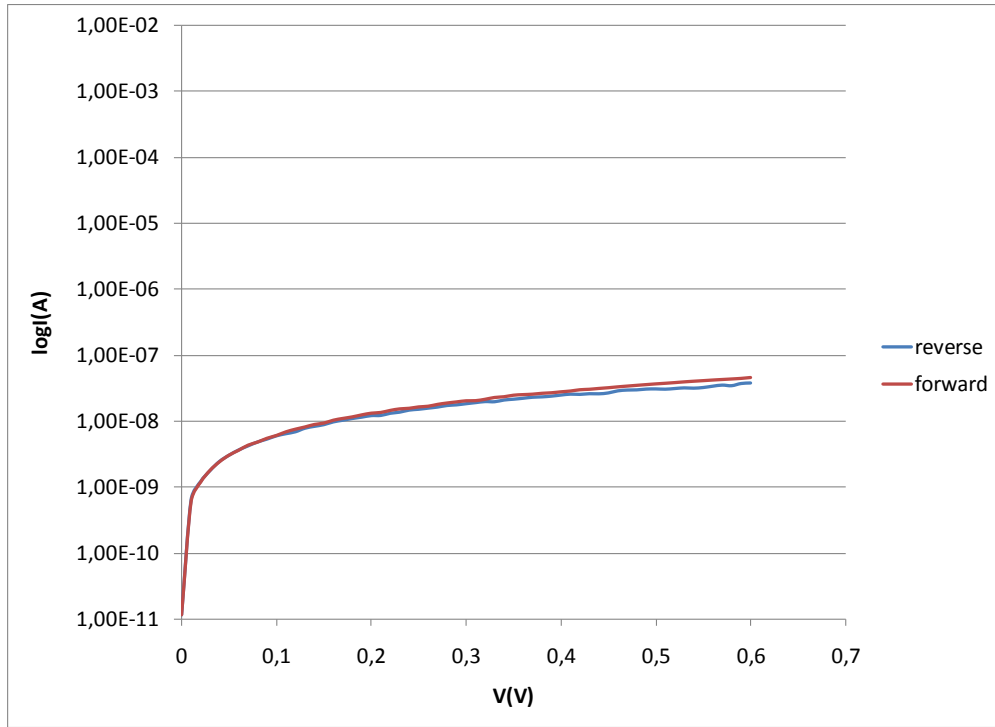
Σχήμα 4.4.4: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 4, 75°C



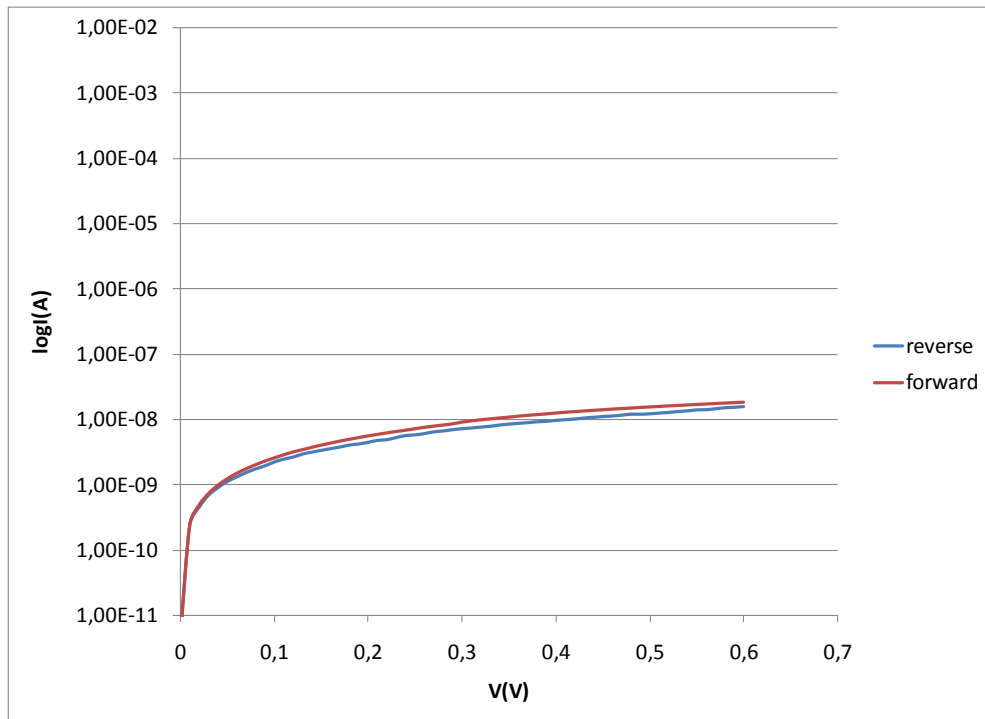
Σχήμα 4.4.5: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 4, 75°C



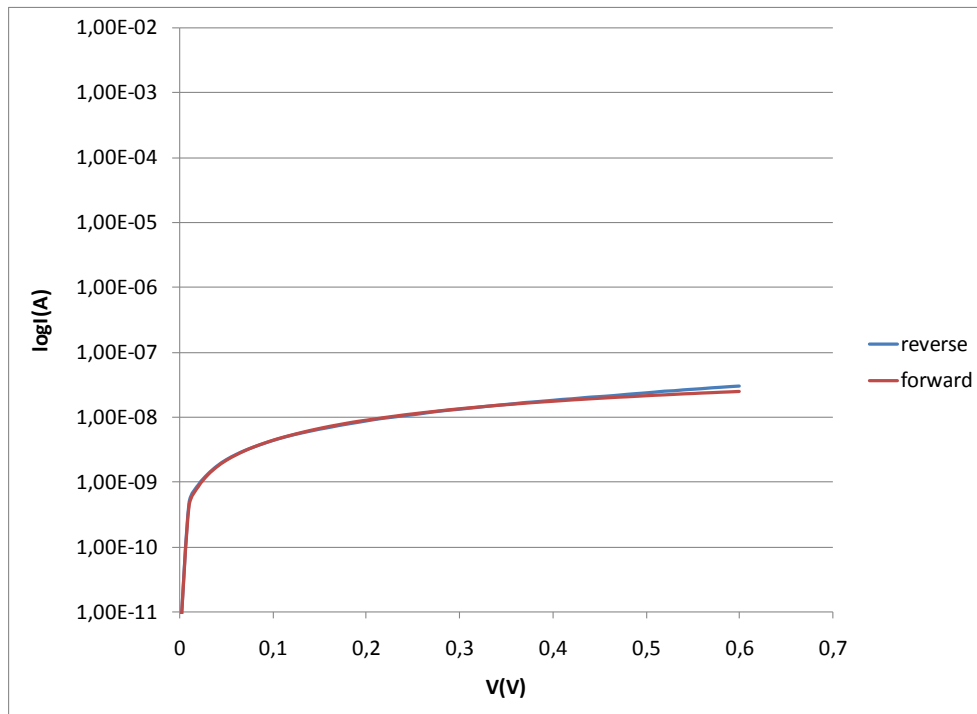
Σχήμα 4.4.6: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 4, 75°C



Σχήμα 4.4.7: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 4, 75°C



Σχήμα 4.4.8: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 4, 75°C



Σχήμα 4.4.9: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 4, 75°C

Παρατηρήσεις

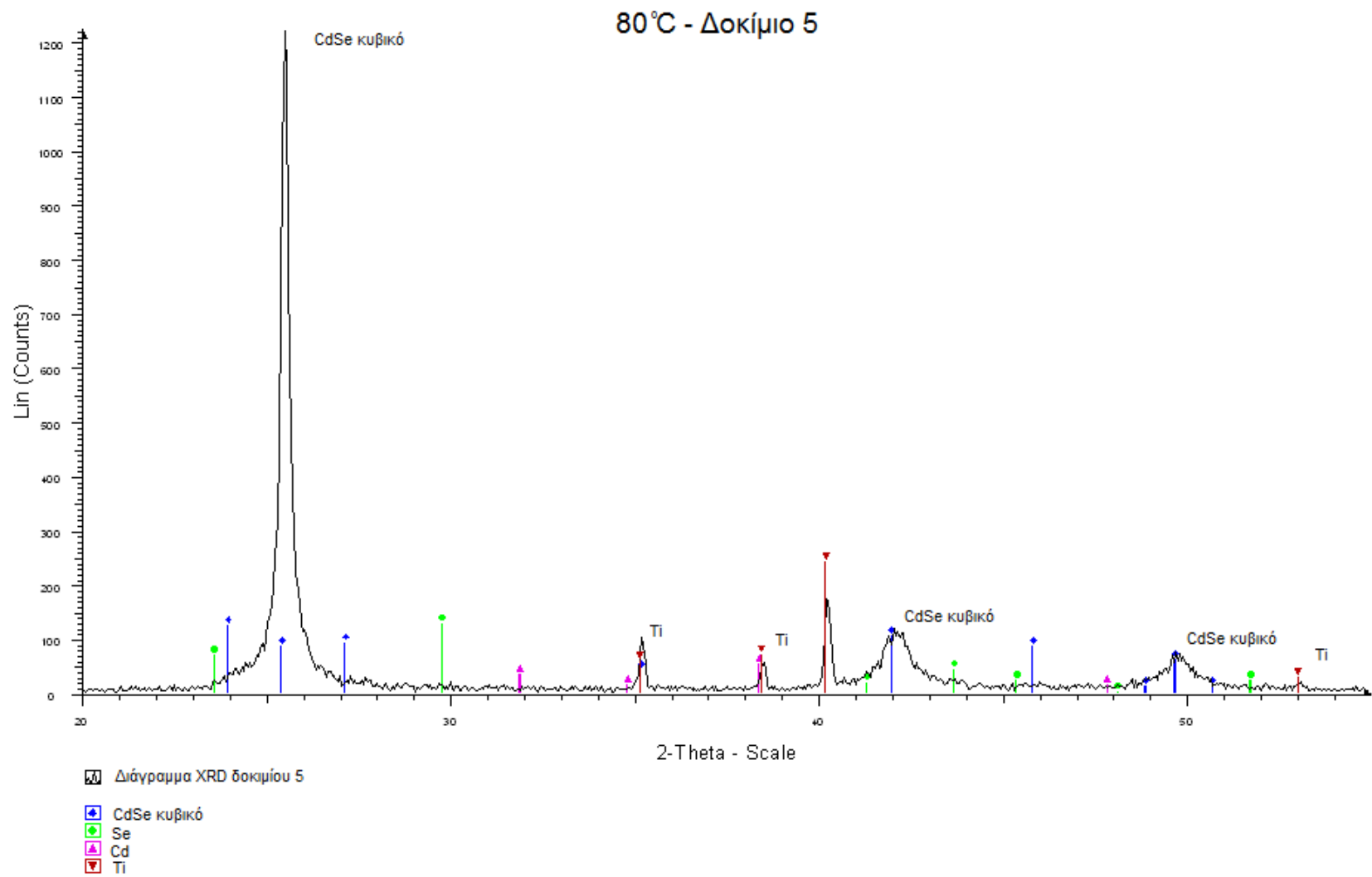
Το δοκίμιο 4 παρουσίασε παντού ωμική συμπεριφορά γεγονός που συνδέεται με το πολύ μικρό φορτίο, το οποίο ήταν μόλις 3.276C, αν και πάλι στο διάγραμμα XRD του δοκιμίου 4 παρατηρείται η παρουσία CdSe καλής κρυστάλλωσης λόγω του ύψους της κορυφής του κυβικού CdSe, που είναι μεγαλύτερο σε σχέση με την κορυφή του Ti.

Από το SEM παρατηρείται ότι και πάλι το CdSe κρυσταλλώνεται ακολουθώντας την γεωμετρική μορφή του υποστρώματος. Επίσης παρατηρούνται τοπικά ανομοιομορφίες στην εναπόθεση στην επιφάνεια, οι οποίες οφείλονται σε επιλεκτική κρυστάλλωση σε συγκεκριμένες θέσεις του δοκιμίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία σφαιρικών σχηματισμών.

5° Δοκίμιο: 80°C

- Η θερμοκρασία στην οθόνη του κυκλοφορητή ήταν 85°C, αλλά εξαιτίας των απωλειών η θερμοκρασία στο ηλεκτρολυτικό κελί ήταν 80°C.
- Η τάση που εφαρμόστηκε στο δοκίμιο από το διποτενσιοστάτη ήταν $K_2 = -1V$ σταθερά, η οποία εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ti) και μετρήθηκε επίσης με βολτόμετρο ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς.
- Οι τιμές του ρεύματος που διέρευσε το δοκίμιο δεν καταγράφηκαν, κυμάνθηκαν όμως από -0.03 mA έως -0.04 mA στην κλίμακα των 100 mA.
- Το δοκίμιο παρέμεινε στο διάλυμα για 20 λεπτά.
- Ο ρότορας ρυθμίστηκε να στρέφεται στις 500-501RPM.
- Το φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο υπολογίζεται να ήταν περίπου 4 C.
- Το δοκίμιο εμφάνισε κάποιους ιριδισμούς στην επιφάνεια του μετά την παραμονή του σε πλαστική θήκη, εξαιτίας της υγρασίας που πιθανόν είχε παραμείνει ανάμεσα στο δοκίμιο και τη μόνωσή του, η οποία προκάλεσε κάποια διάβρωση .

Ακολουθεί το διάγραμμα XRD του δοκιμίου 5.

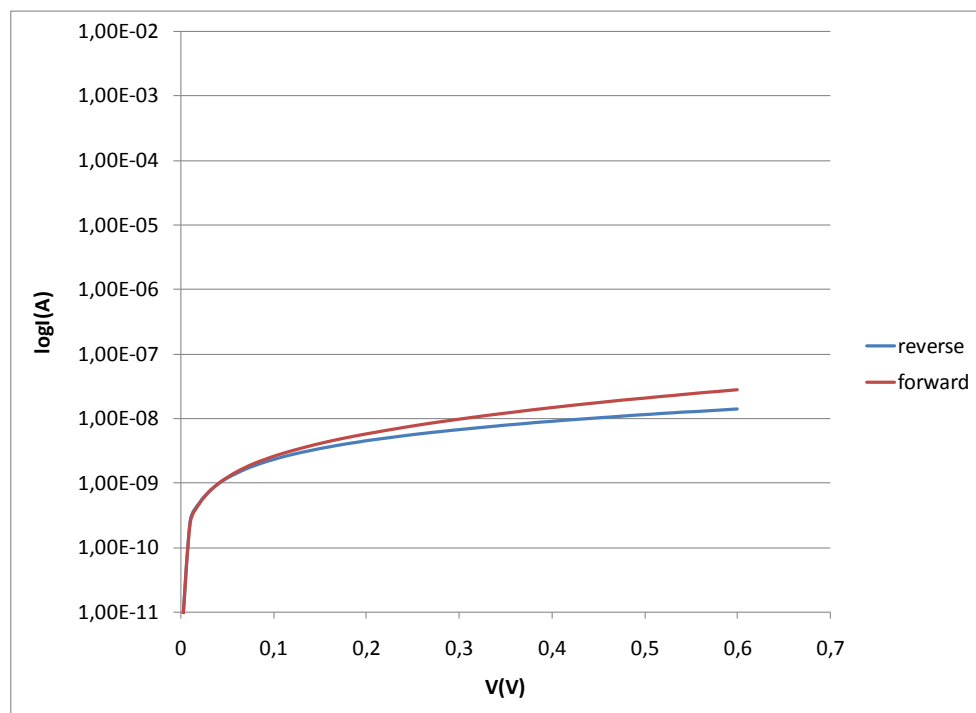
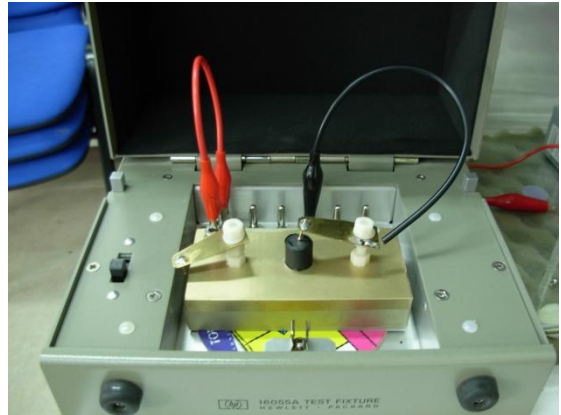


Σχήμα 4.5.1 :Διάγραμμα XRD δοκιμίου 5, 80°C

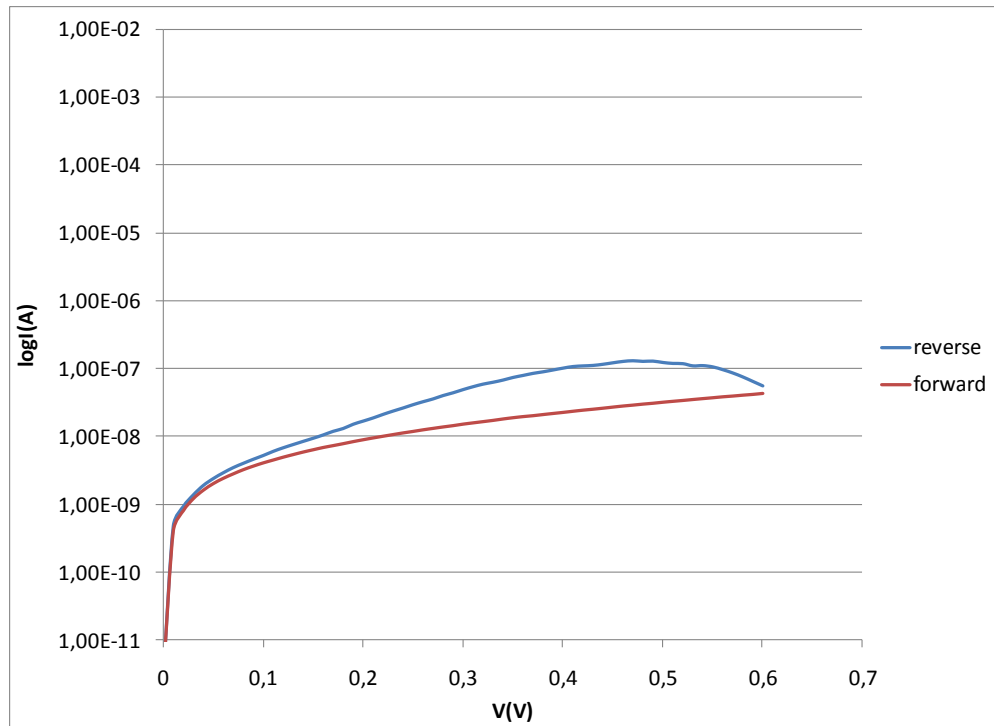
Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίου 5, 80°C

- Σημειακές επαφές

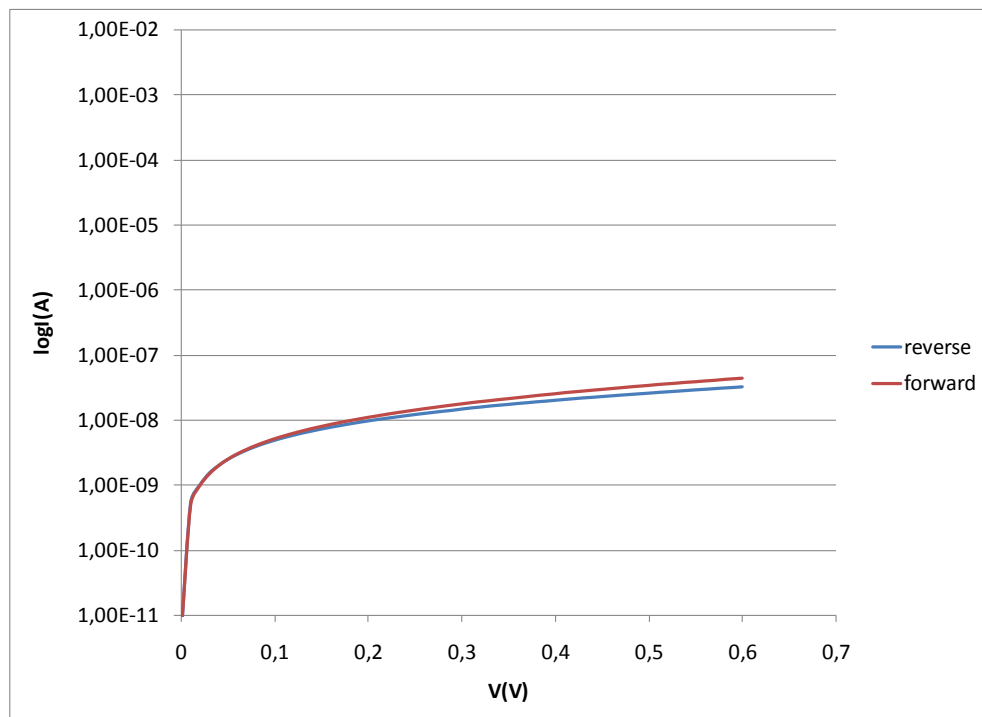
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές I-V σε έξι διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά μήκος μιας διαμέτρου.



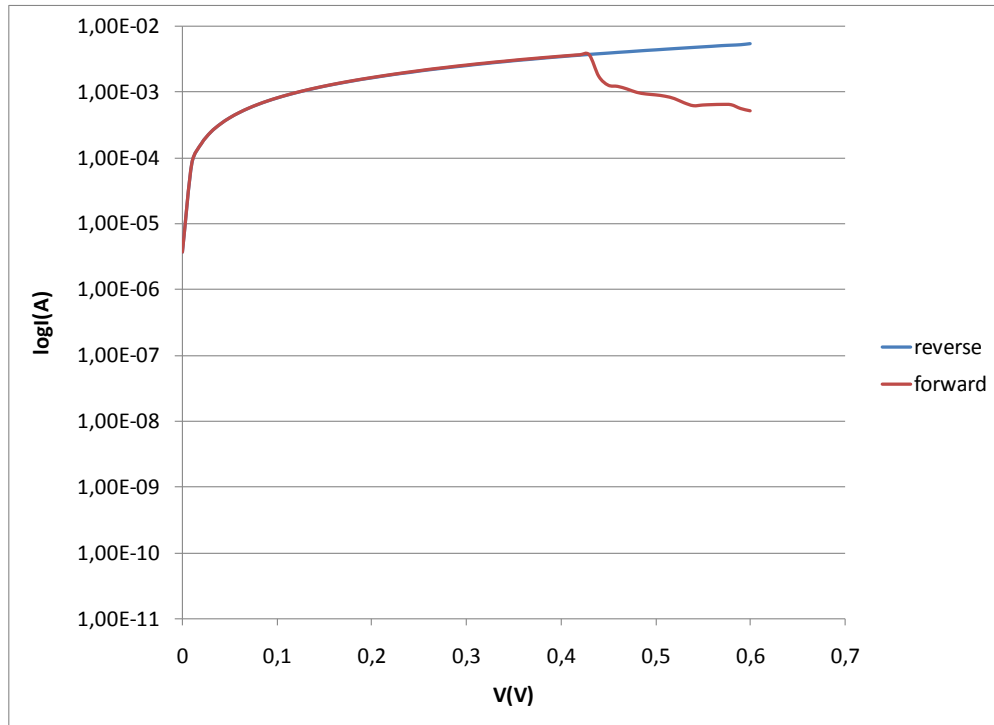
Σχήμα 4.5.2: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 5, 80°C



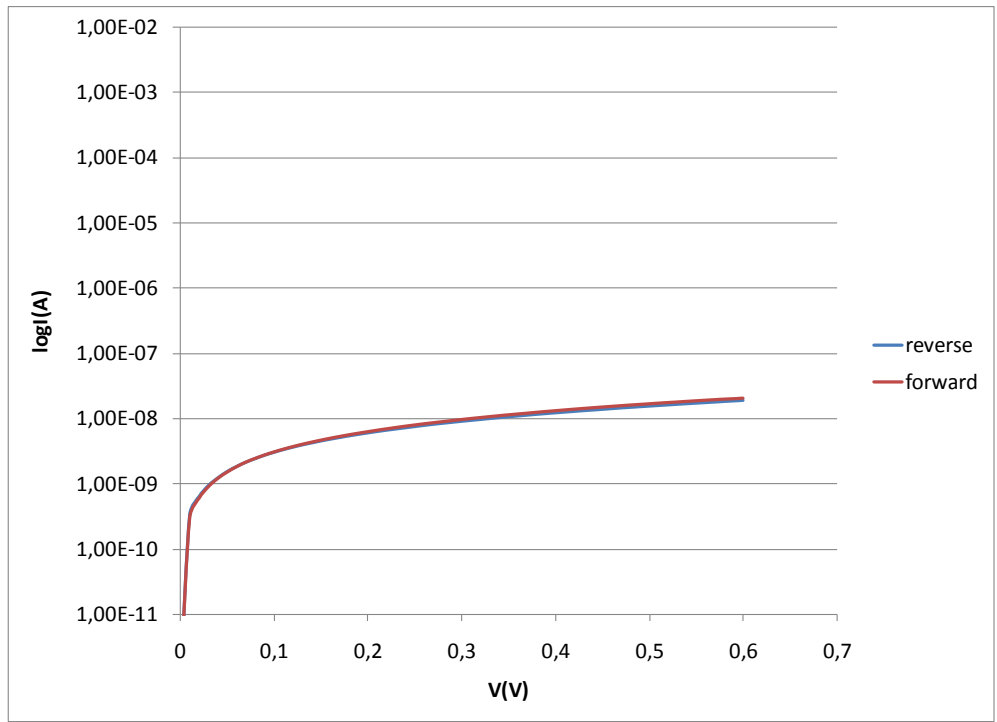
Σχήμα 4.5.3: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 5, 80°C



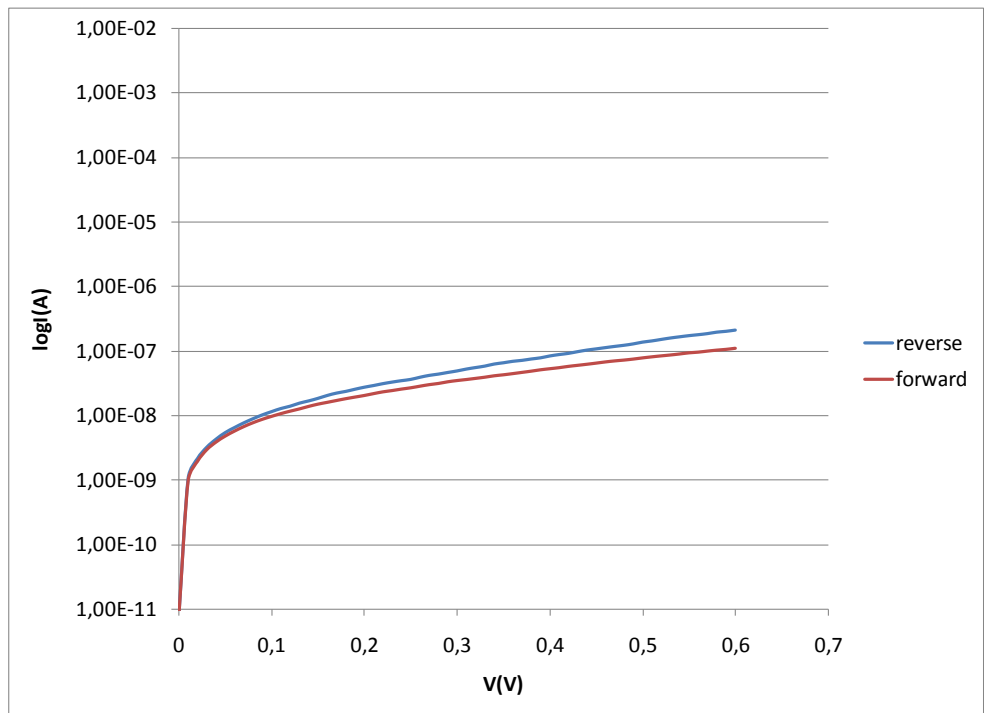
Σχήμα 4.5.4: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 5, 80°C



Σχήμα 4.5.5: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 5, 80°C



Σχήμα 4.5.6: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 5, 80°C



Σχήμα 4.5.7: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 5, 80°C

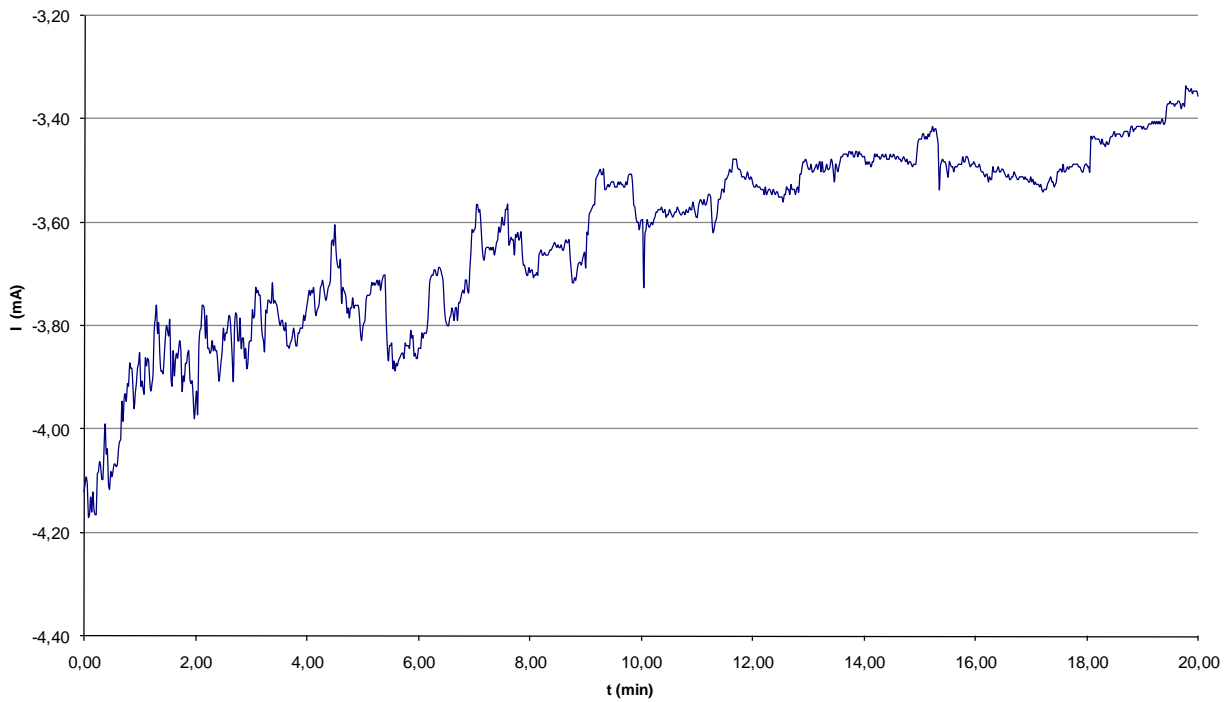
Παρατηρήσεις δοκιμίου 5, 80°C

Το δοκίμιο 5 παρουσίασε παντού ωμική συμπεριφορά αν και στο διάγραμμα XRD του δοκιμίου 5 παρατηρείται η παρουσία CdSe πολύ καλής κρυστάλλωσης λόγω του ύψους της κορυφής του κυβικού CdSe, που είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με την κορυφή του Ti.

6° Δοκίμιο: 85°C

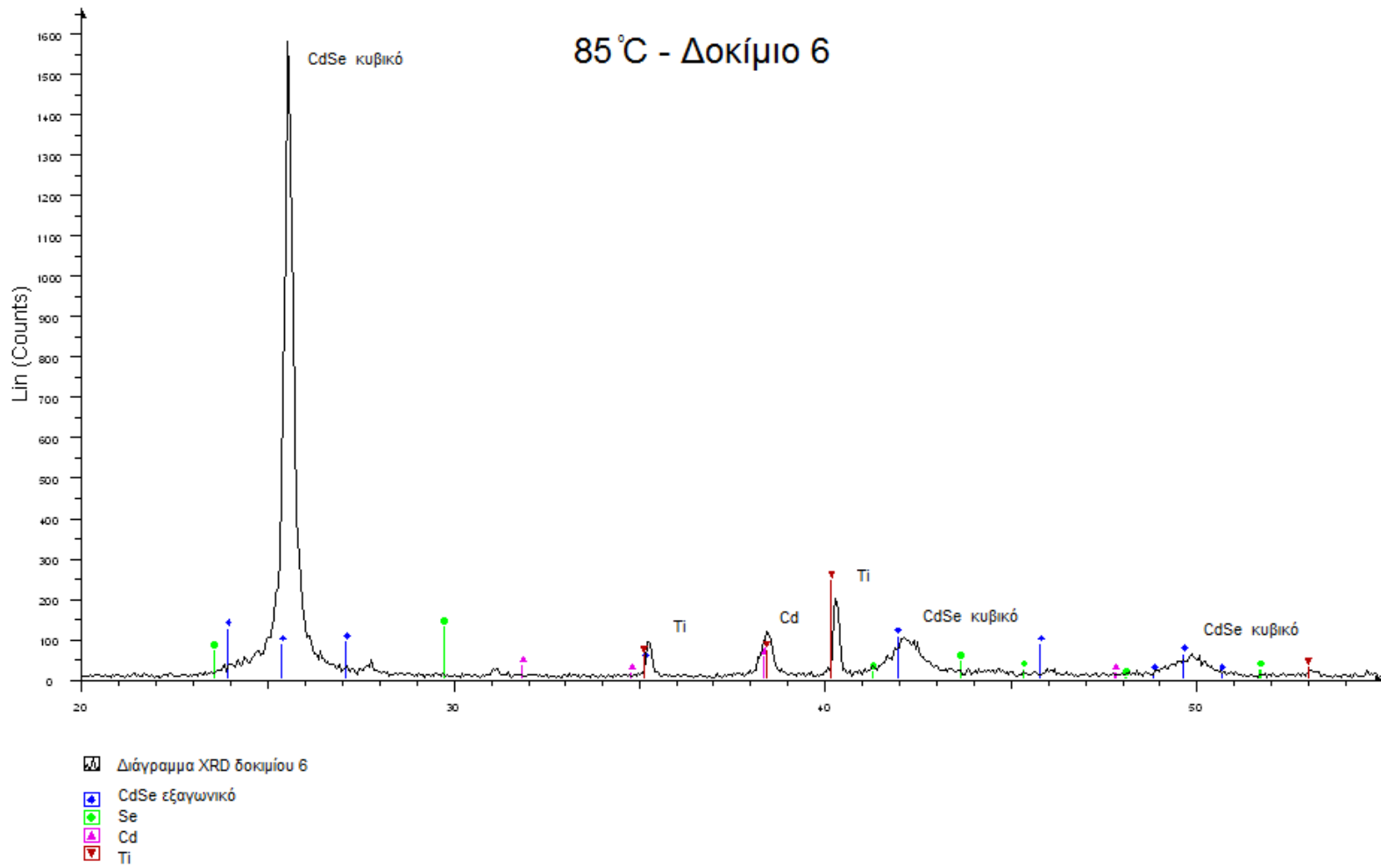
- Η θερμοκρασία εξόδου του λαδιού του κυκλοφορητή ήταν 90°C, αλλά εξαιτίας των απωλειών η θερμοκρασία στο ηλεκτρολυτικό κελί ήταν 85°C.
- Η τάση που εφαρμόστηκε στο δοκίμιο από το διποτενσιοστάτη ήταν $K_2 = -1V$ σταθερά, η οποία εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ti) και μετρήθηκε με βολτόμετρο ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς.
- Το δοκίμιο παρέμεινε στο διάλυμα για 20 λεπτά.
- Το διάλυμα χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά.
- Ο ρότορας ρυθμίστηκε να στρέφεται στις 500-501RPM.
- Το φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο ήταν 4,343 C, όπως καταγράφηκε από τον συνδεδεμένο στο διποτενσιοστάτη υπολογιστή.
- Οι τιμές του ρεύματος που πέρασε από το δοκίμιο καταγράφηκαν από το συνδεδεμένο στο διποτενσιοστάτη υπολογιστή. Ελήφθησαν συνολικά 1000 μετρήσεις, οι οποίες παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.

Στο κάτωθι διάγραμμα παρουσιάζεται το ρεύμα που πέρασε από το δοκίμιο 6 συναρτήσει του χρόνου.



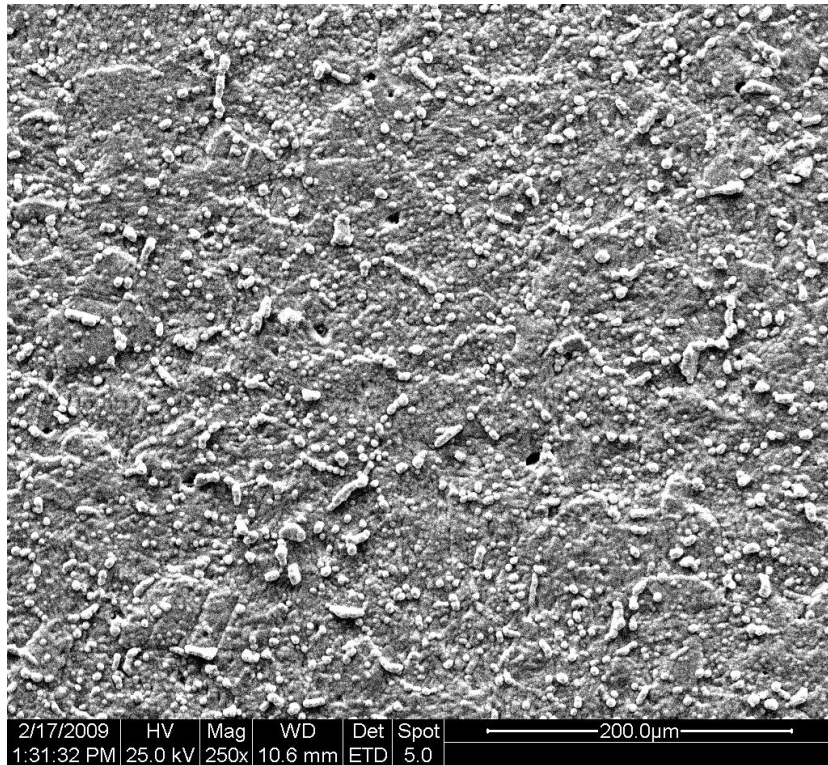
Σχήμα 4.6.1: Γράφημα I-t δοκιμίου 6, 85°C όπως καταγράφεται από το σύστημα τροφοδοσίας προκειμένου να προσδιοριστεί το φορτίο κατά εναπόθεση.

Ακολουθεί το διάγραμμα XRD του δοκιμίου 6.

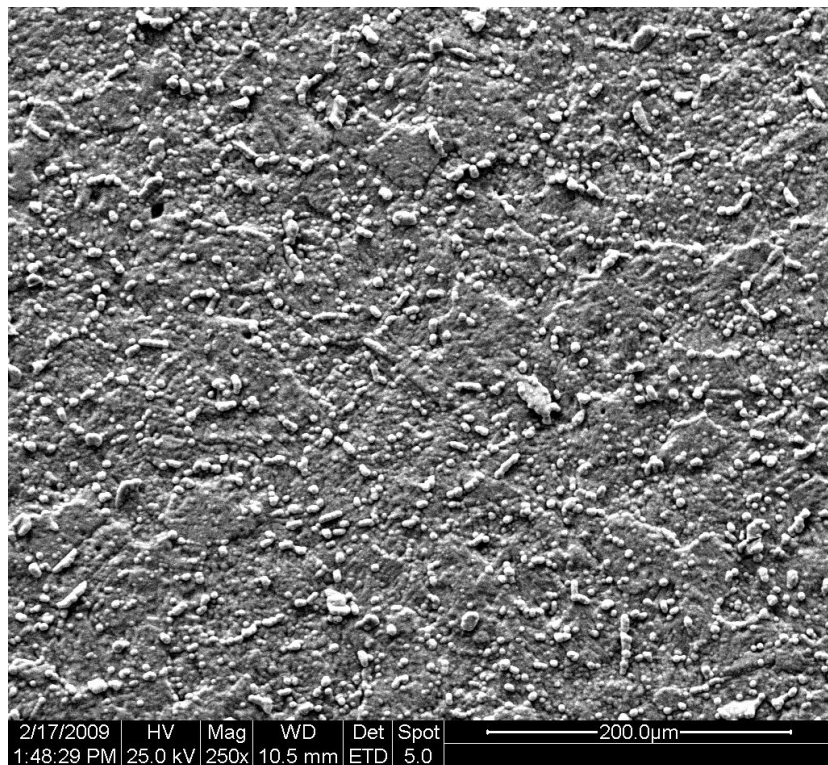


Σχήμα 4.6.2: Διάγραμμα XRD δοκιμίου 6, 85°C

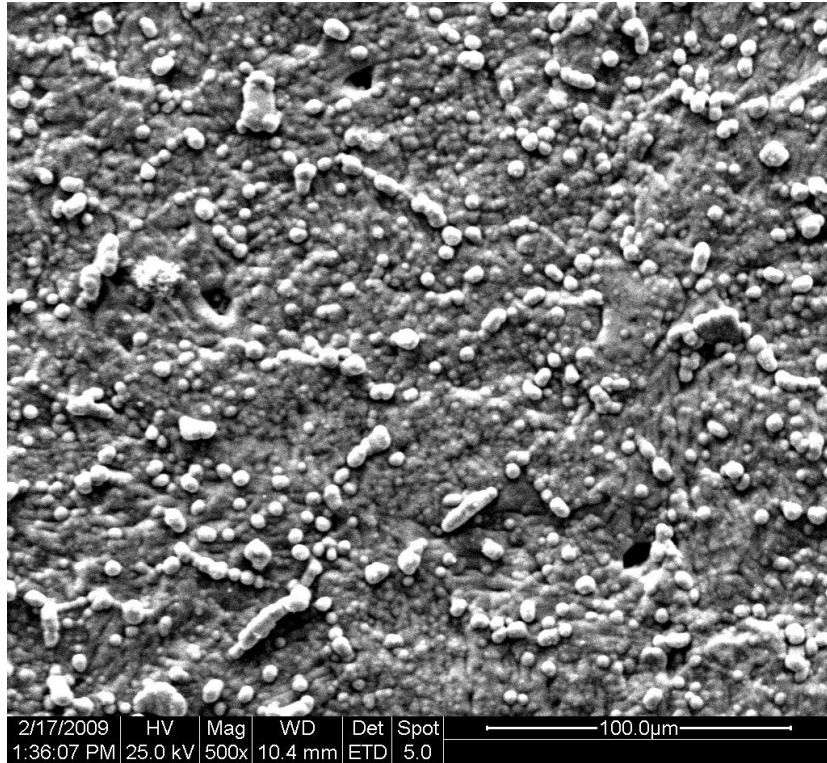
Ακολουθούν οι φωτογραφίες του SEM του δοκιμίου 6.



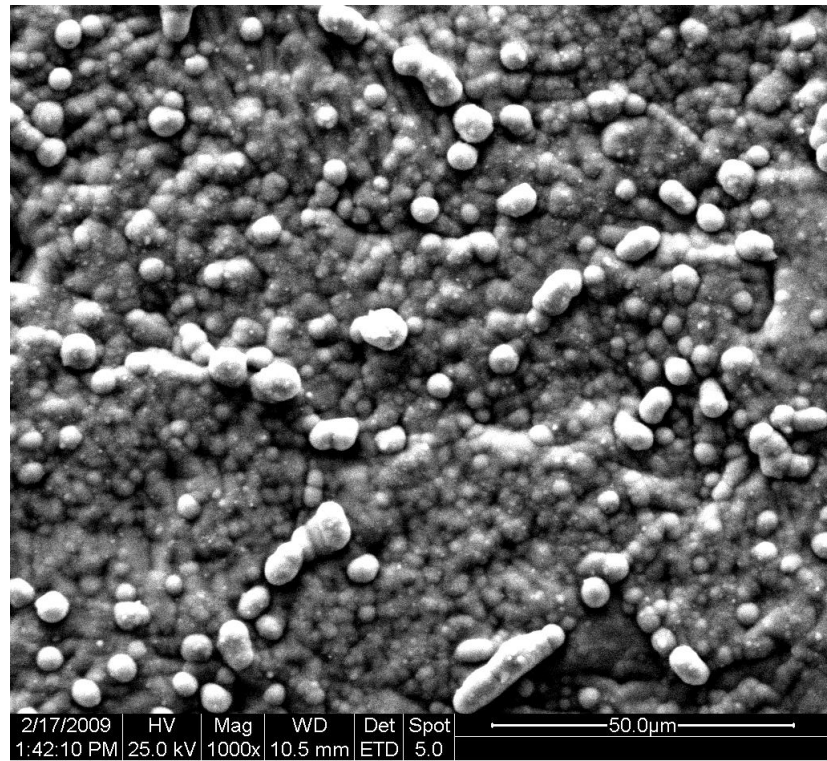
Φωτογραφία 4.6.1 :SEM (ETD,200μm), δοκίμιο 6, 85°C



Φωτογραφία 4.6.2 :SEM (ETD,200μm), δοκίμιο 6, 85°C

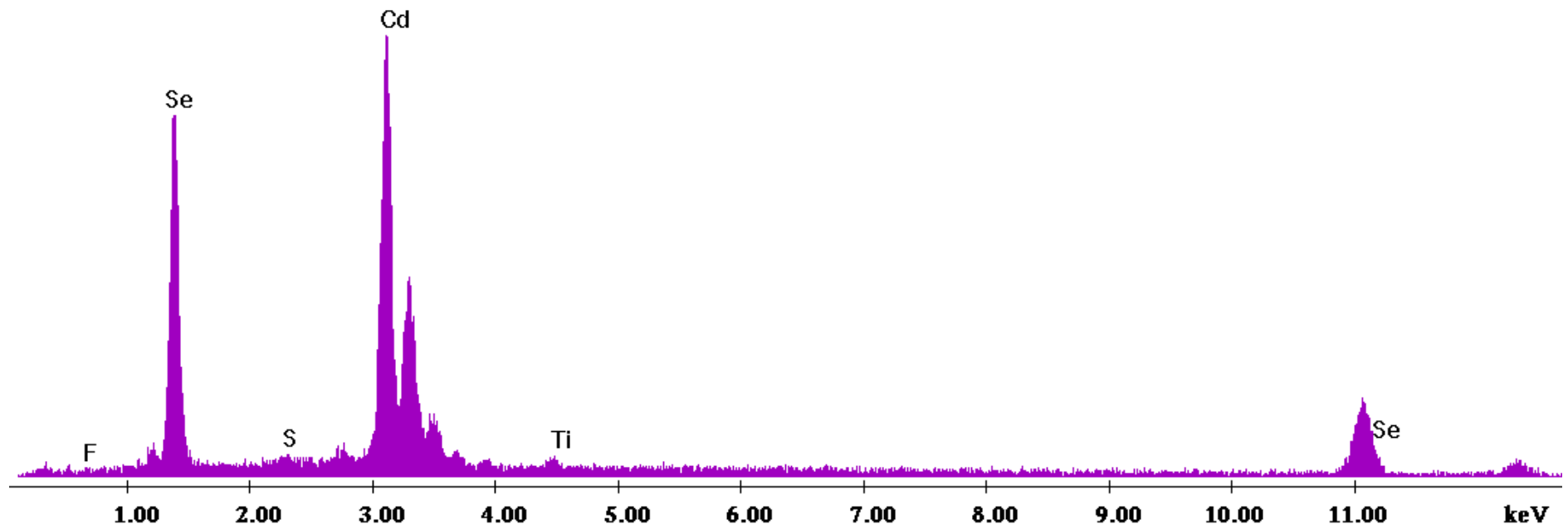


Φωτογραφία 4.6.3 :SEM (ETD, 100μm), δοκίμιο 6, 85°C



Φωτογραφία 4.6.4 :SEM (ETD, 50μm), δοκίμιο 6, 85°C

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

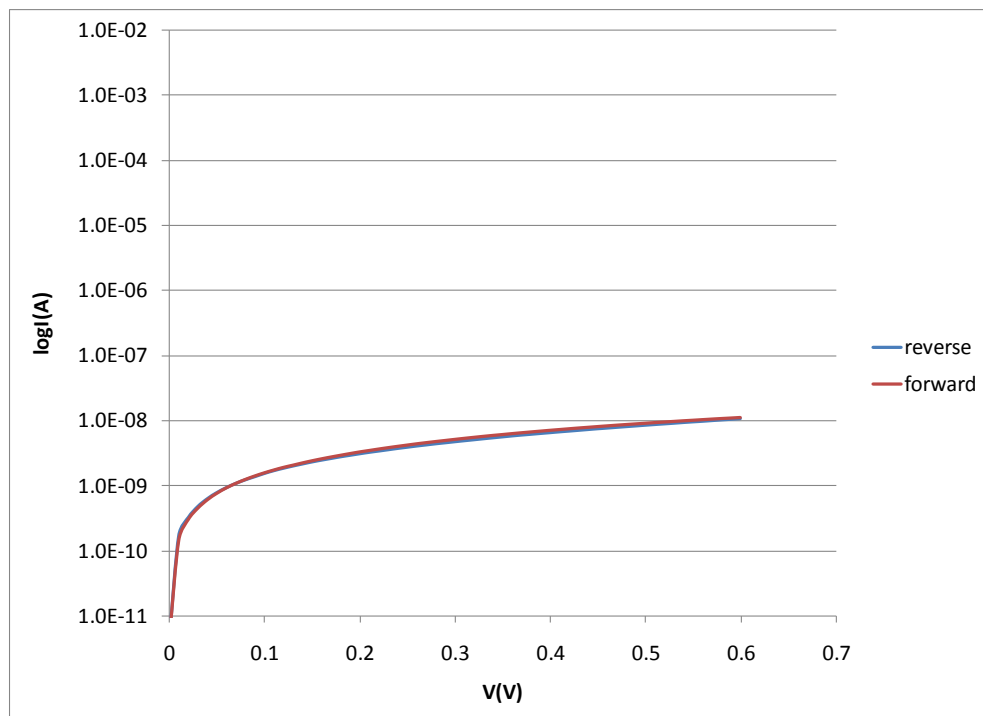
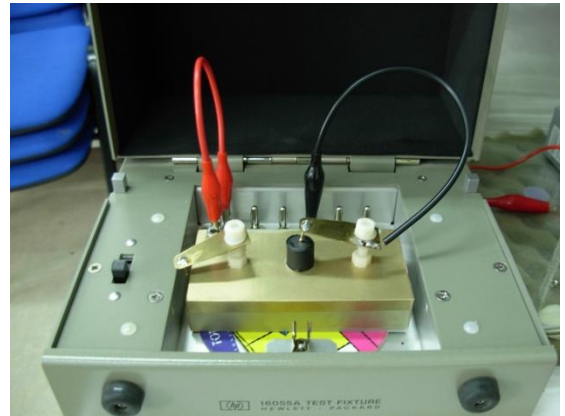


Σχήμα 4.6.3 : Στοιχειομετρική Ανάλυση δοκιμίου 6, 85°C

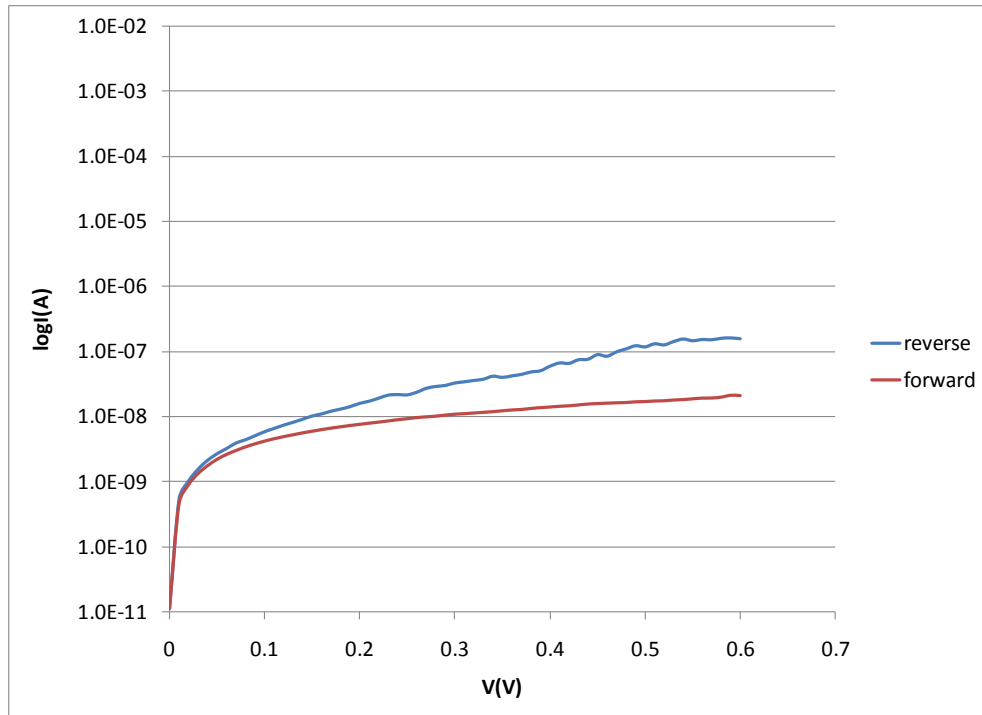
Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίου 6, 85°C

- Σημειακές επαφές

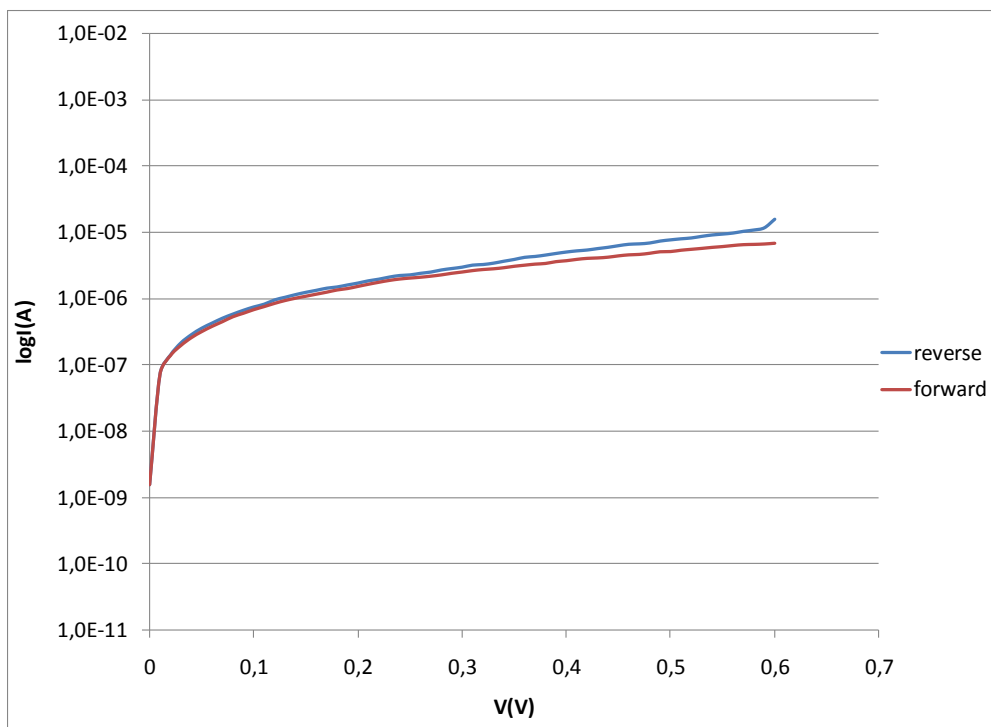
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές I-V σε έξι διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά μήκος μιας διαμέτρου.



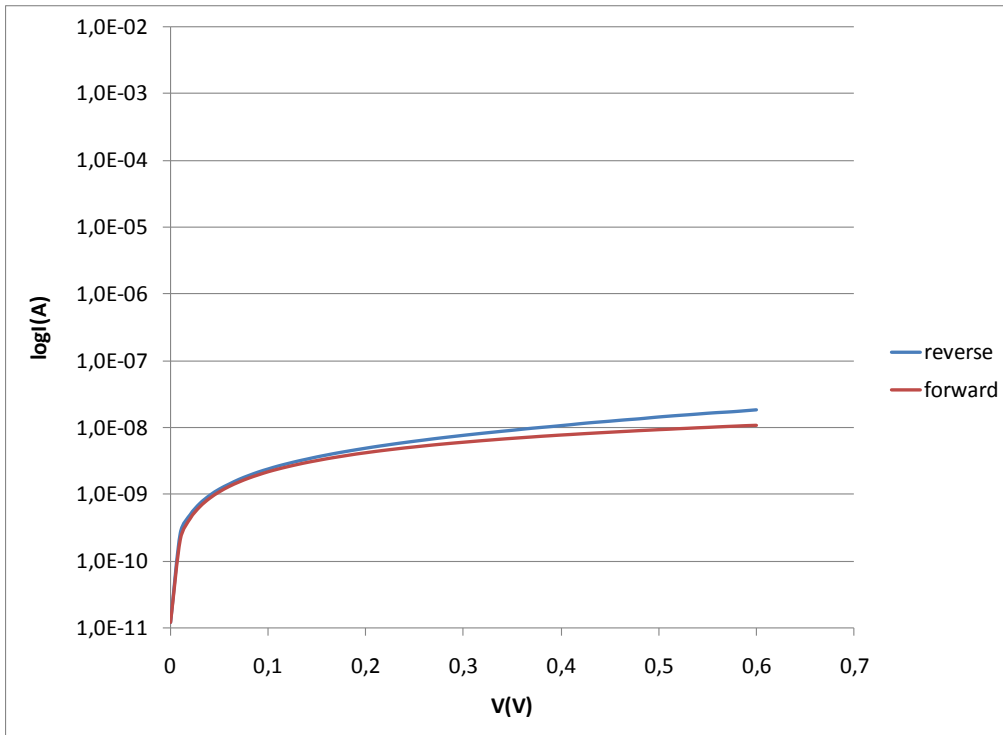
Σχήμα 4.6.4: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 6, 85°C



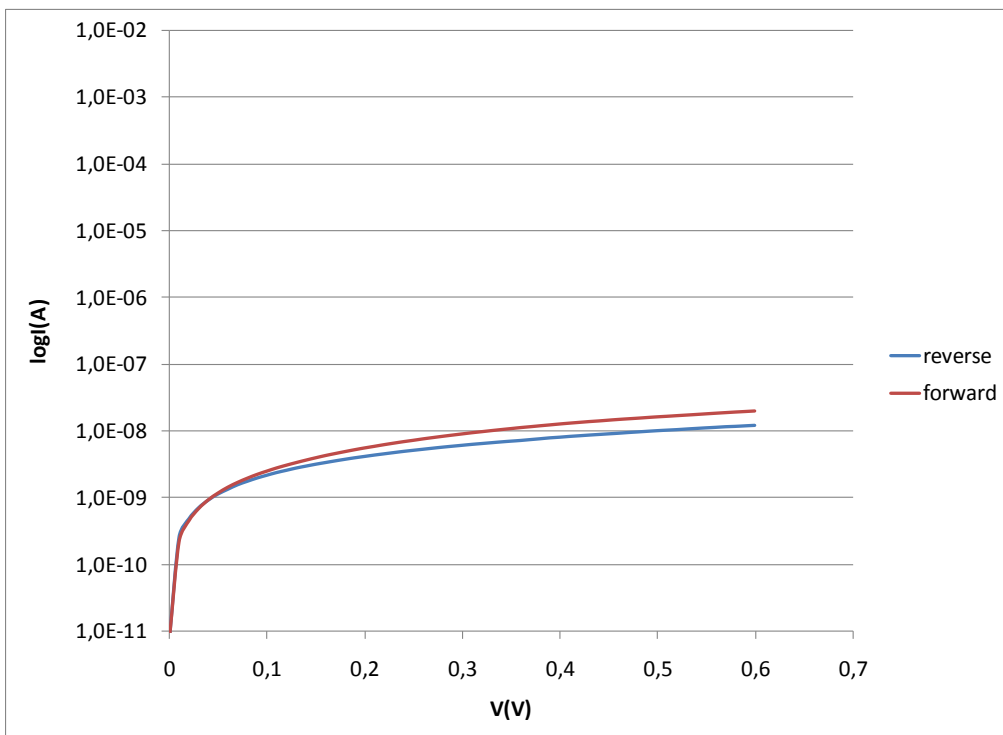
Σχήμα 4.6.5: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 6, 85°C



Σχήμα 4.6.6: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 6, 85°C



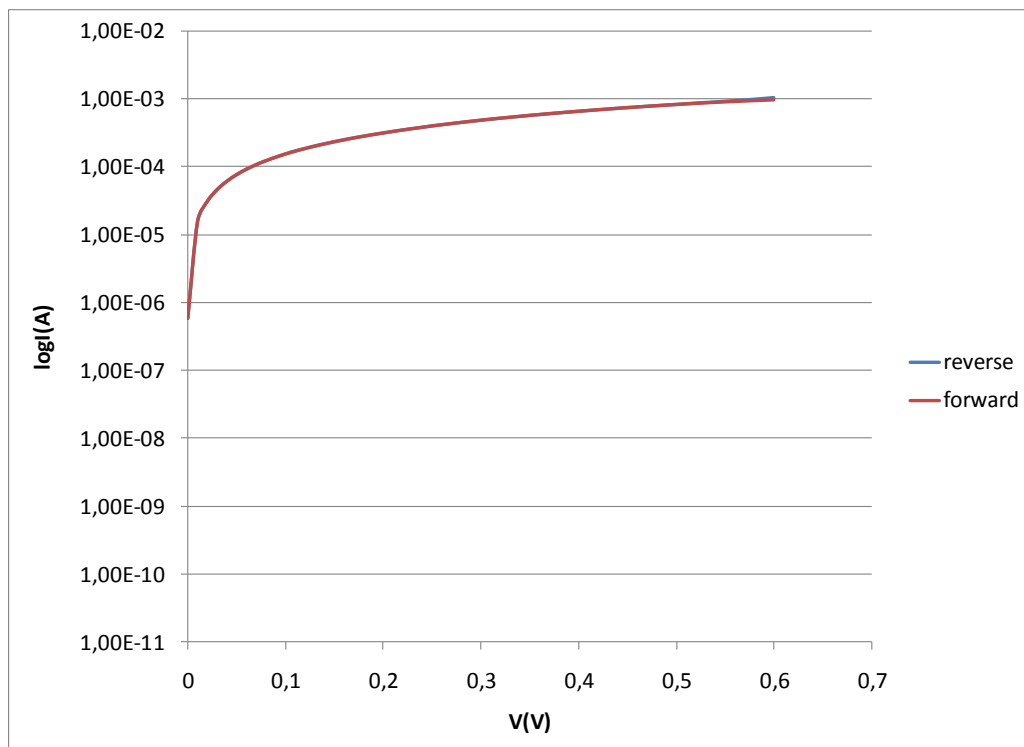
Σχήμα 4.6.7: Χααρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 6, 85°C



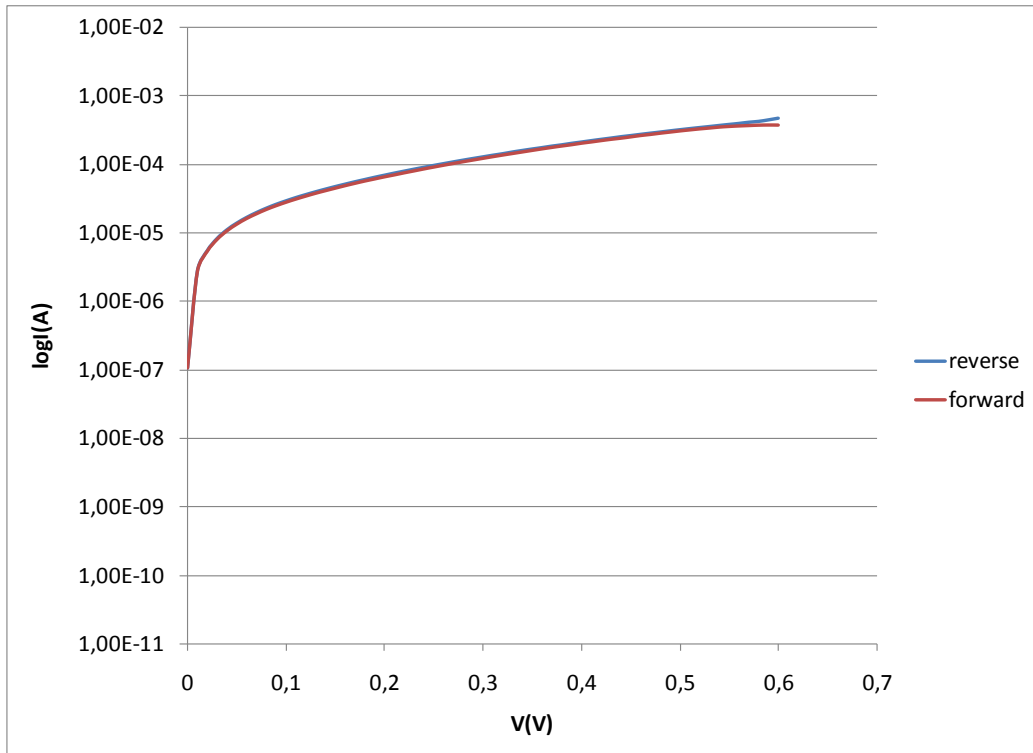
Σχήμα 4.6.8: Χααρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 6, 85°C

- Εξαχνωμένες επαφές

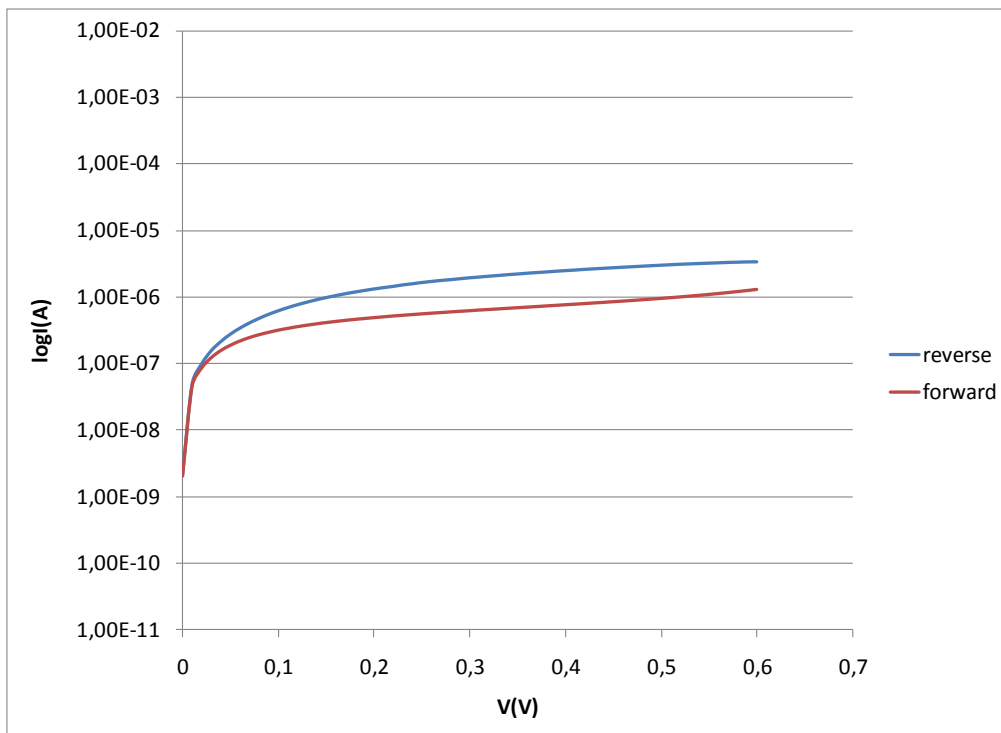
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές στις δεκαέξι εξαχνωμένες επαφές, οι οποίες παρατίθενται παρακάτω.



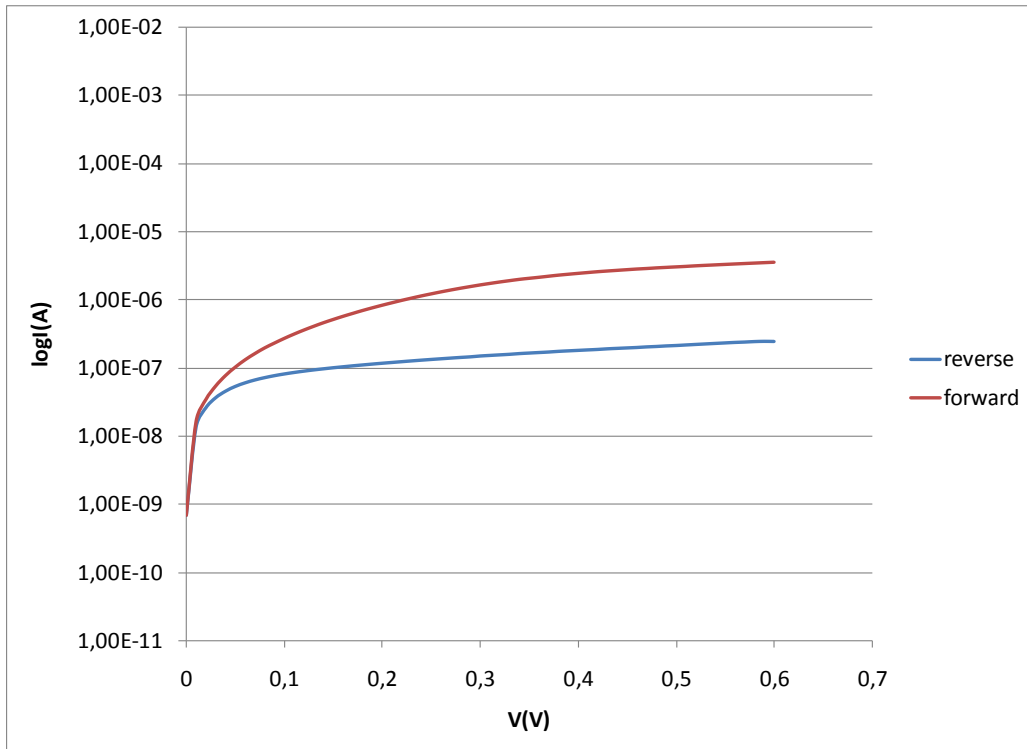
Σχήμα 4.6.9: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 1, 85°C



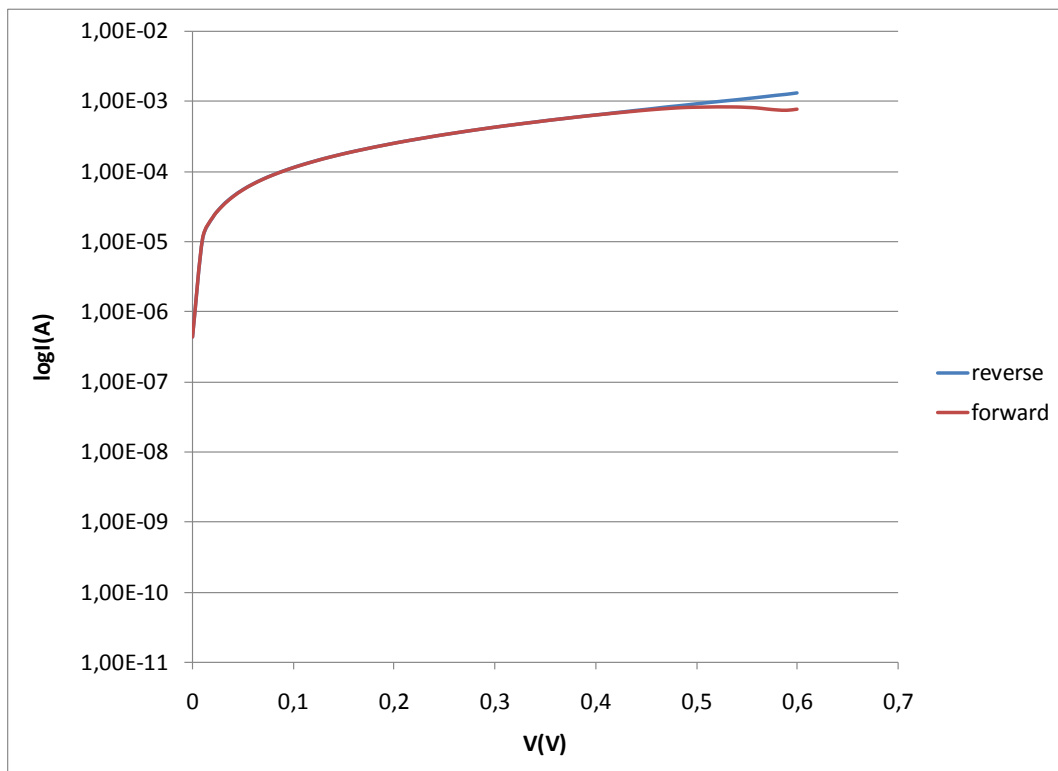
Σχήμα 4.6.10: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 2, 85°C



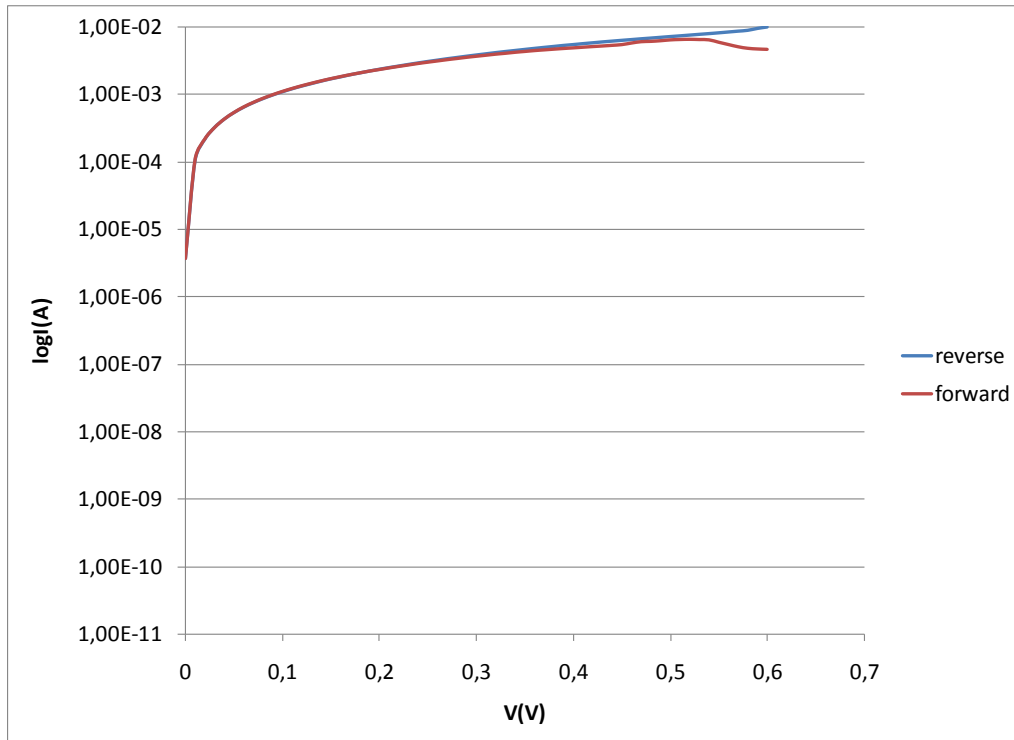
Σχήμα 4.6.11: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 3, 85°C



Σχήμα 4.6.12: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 4, 85°C



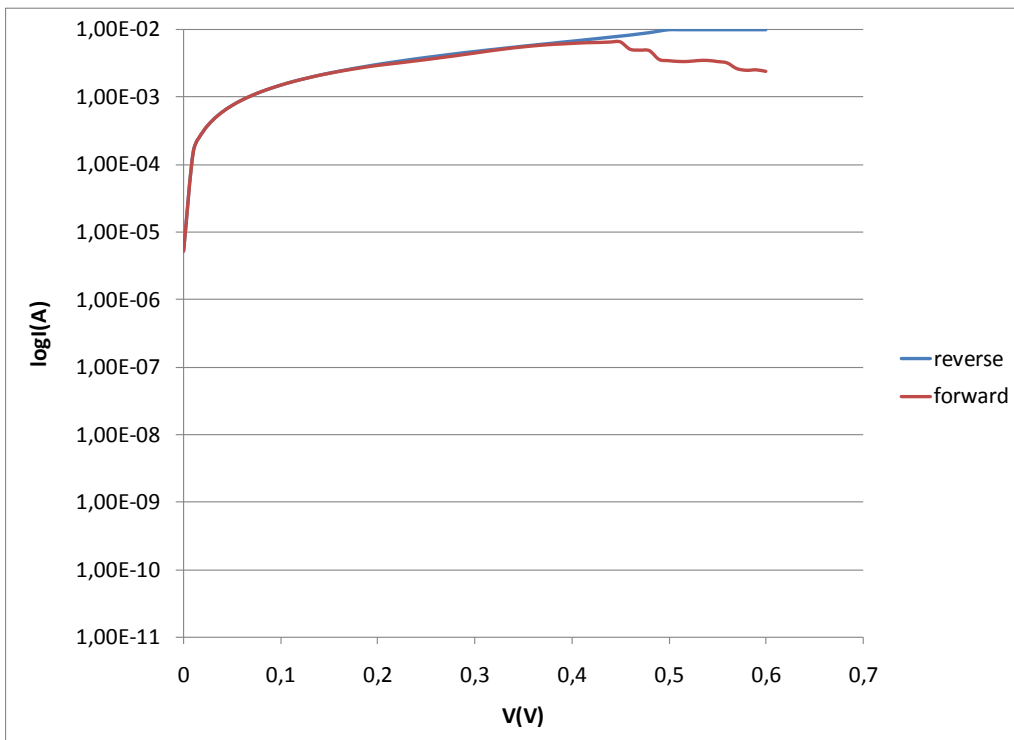
Σχήμα 4.6.13: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 5, 85°C



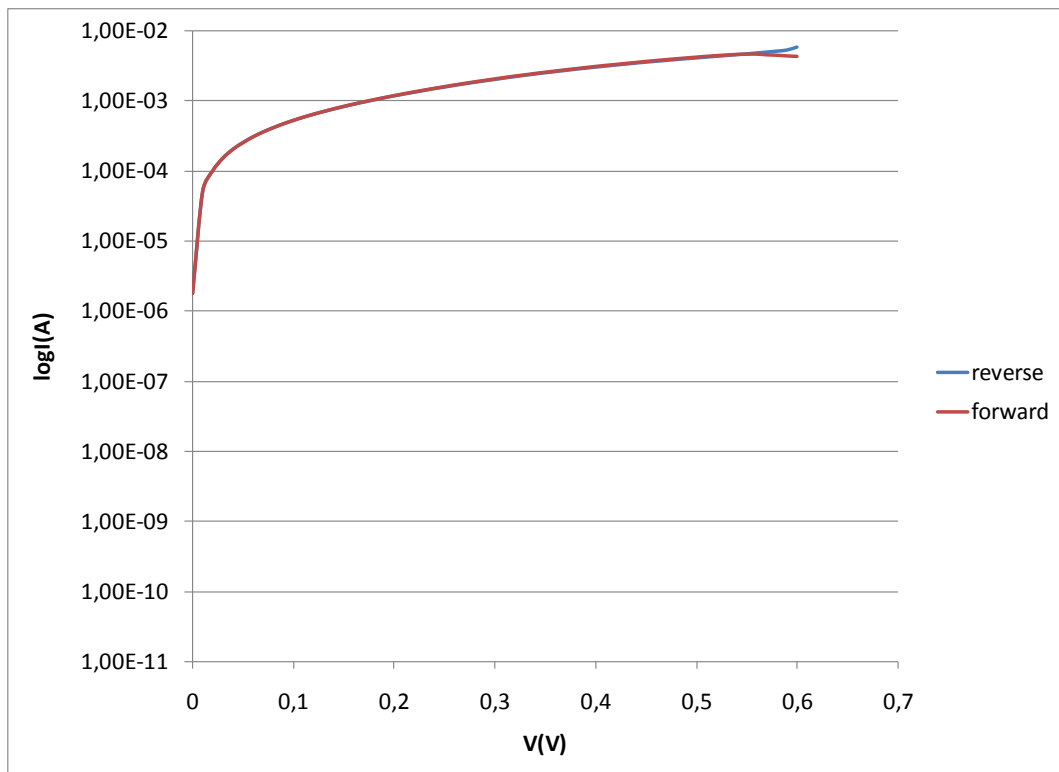
Σχήμα 4.6.14: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 6, 85°C

Για να ελεγχθεί κατά πόσο επηρεάζει η πάροδος του χρόνου την ηλεκτρική συμπεριφορά των δοκιμίων σε κάποια σημεία η μέτρηση έγινε δύο φορές. Ακριβώς μετά την εναπόθεση, αλλά και τις επομενες ημέρες.

Ενώ ακριβώς μετά την επίστρωση, η χαρακτηριστική I-V στη θέση 6:

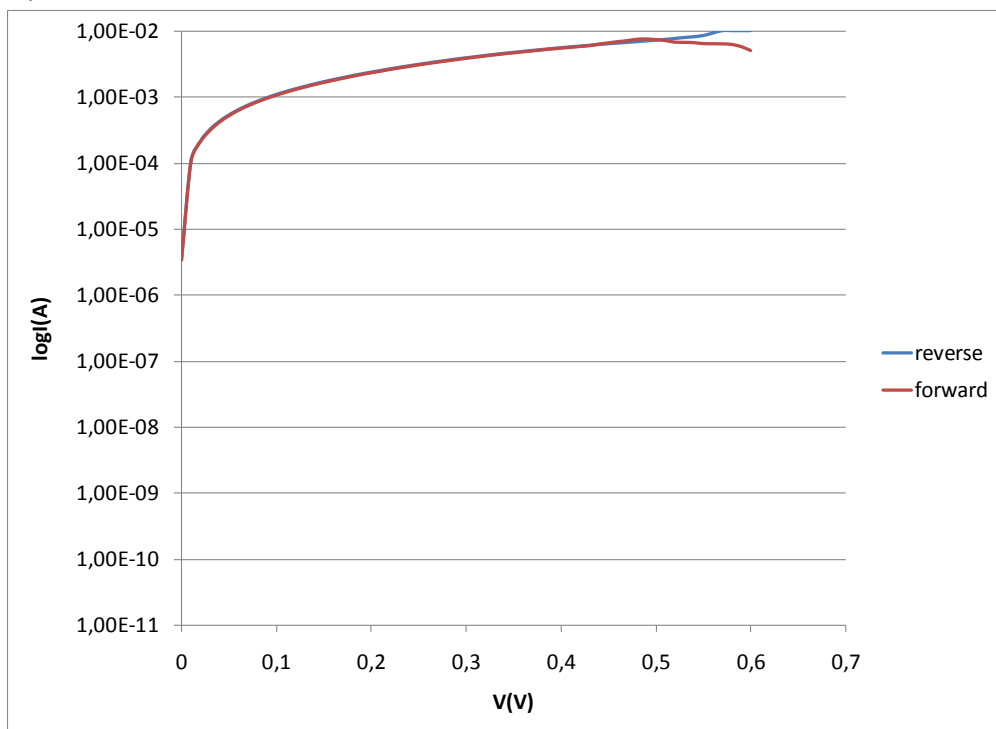


Σχήμα 4.6.15: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 6, 85°C

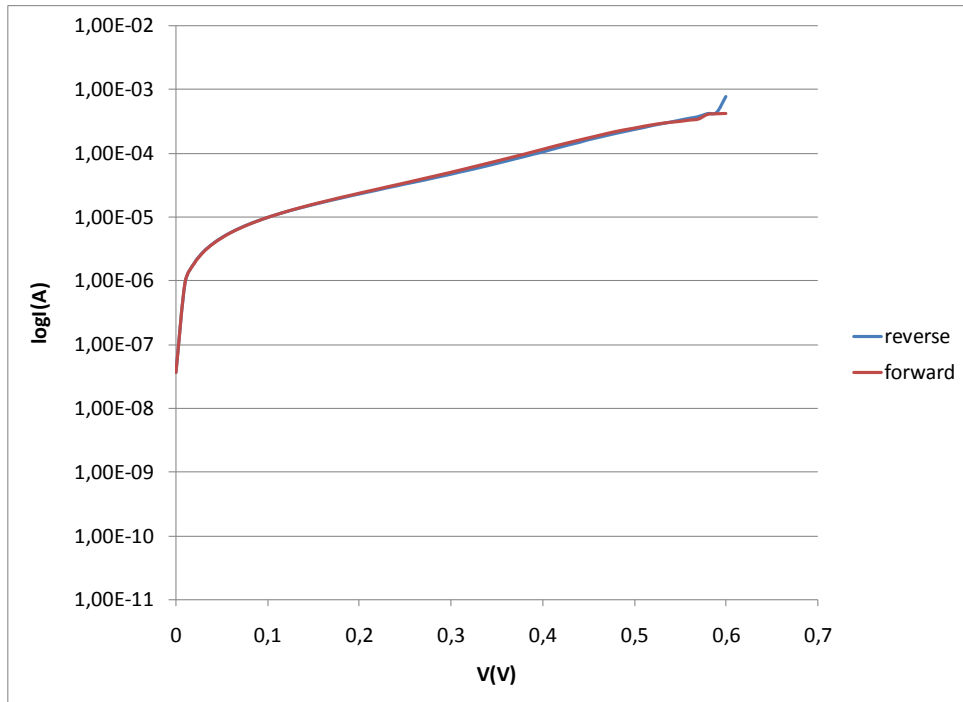


Σχήμα 4.6.16: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 7, 85°C

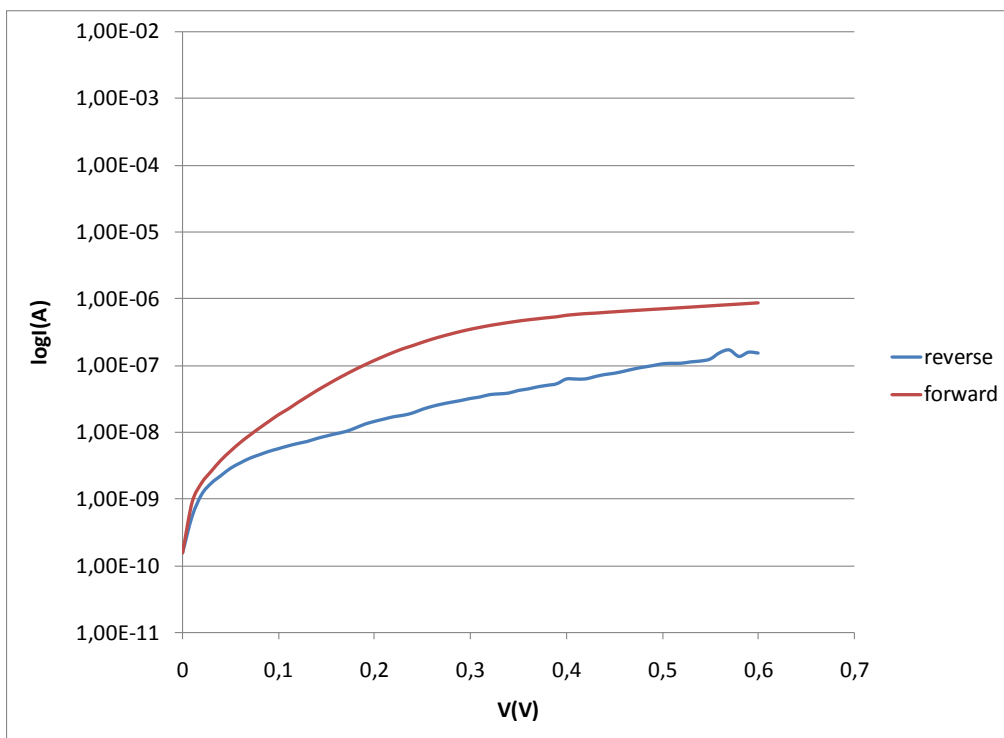
Στη θέση 7 του δοκιμίου ακριβώς μετά την εναπόθεση η χαρακτηριστική I-V είναι η ακόλουθη:



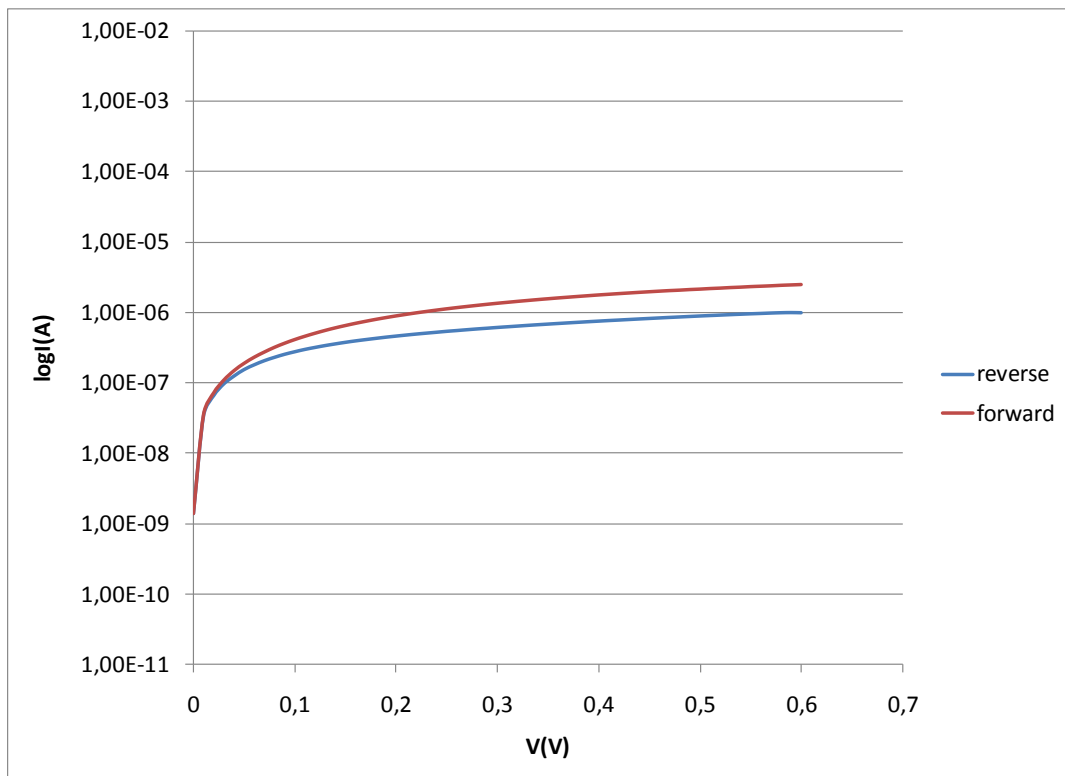
Σχήμα 4.6.17: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 7, 85°C



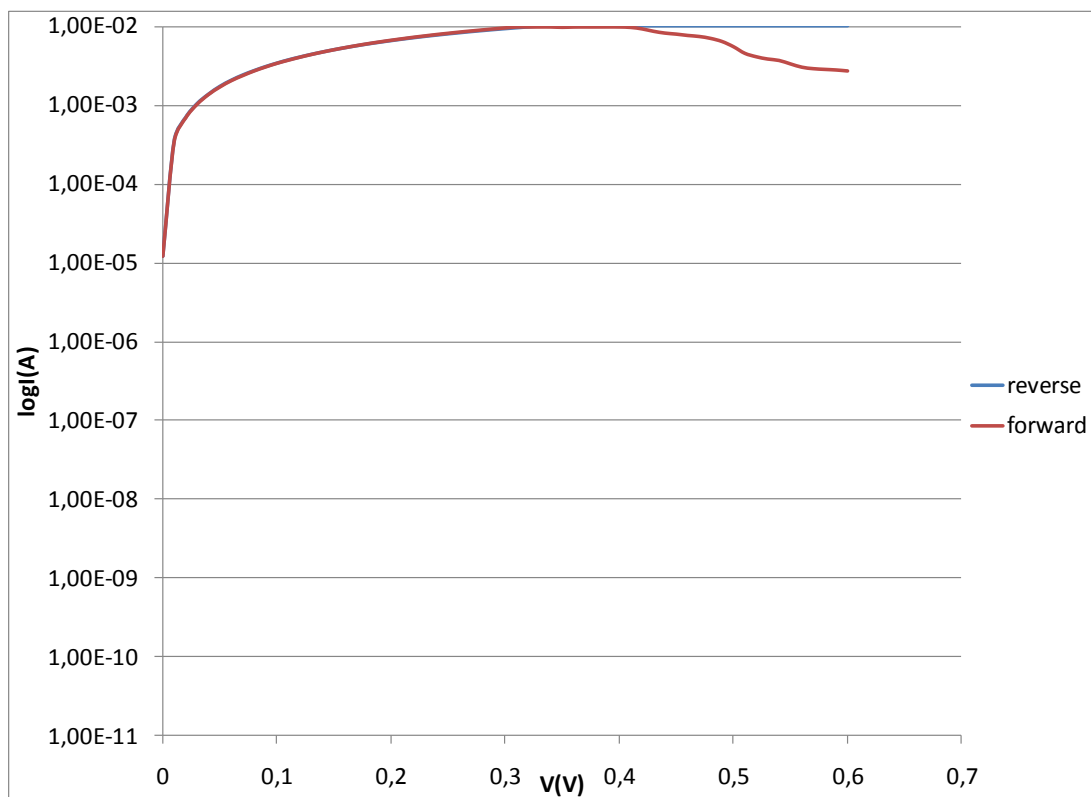
Σχήμα 4.6.18: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 8, 85°C



Σχήμα 4.6.19: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 9, 85°C

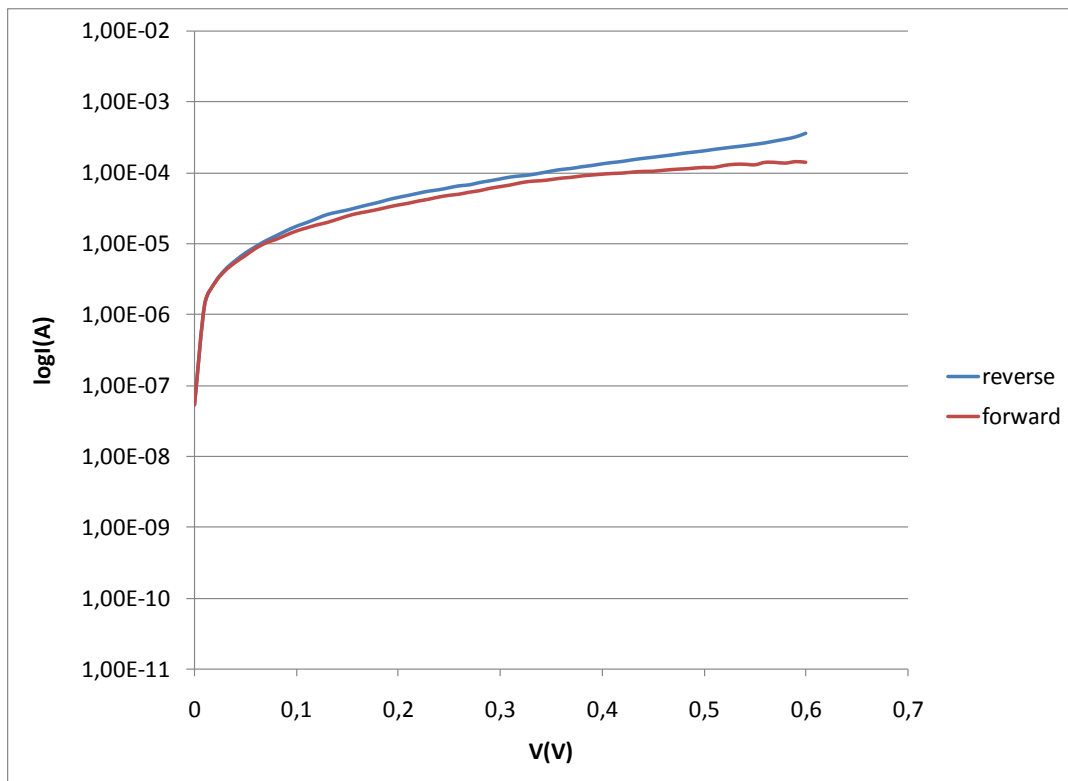


Σχήμα 4.6.20: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 10, 85°C

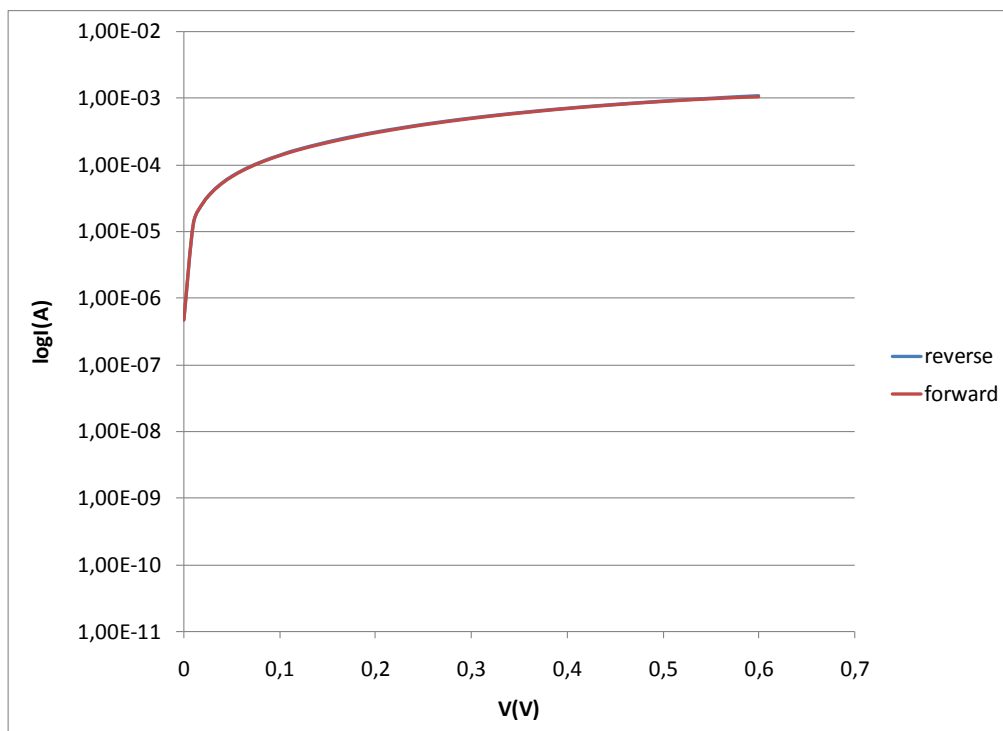


Σχήμα 4.6.21: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 11, 85°C

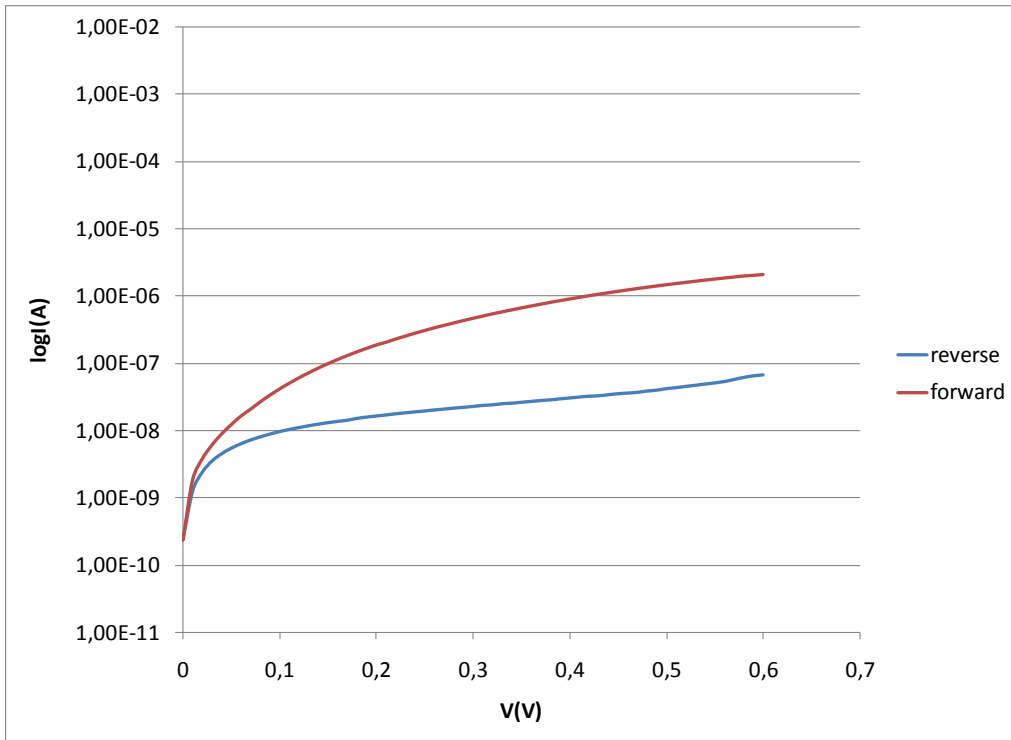
Ακριβώς μετά την εναπόθεση η χαρακτηριστική I-V είναι:



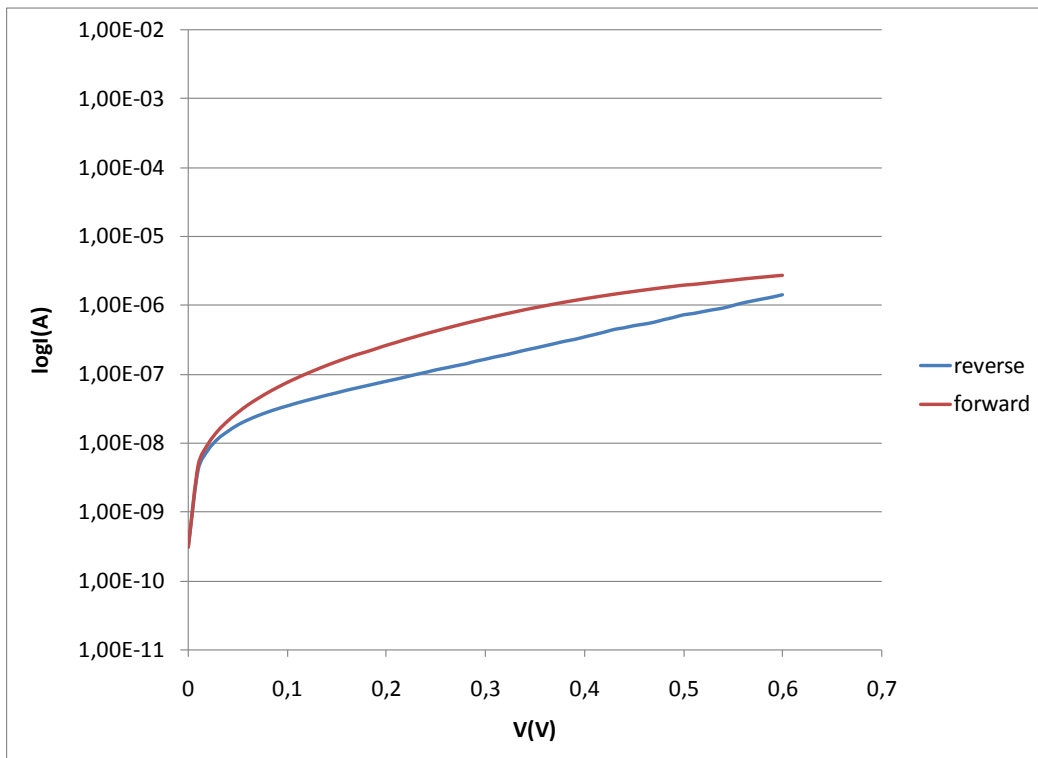
Σχήμα 4.6.22: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 11, 85°C



Σχήμα 4.6.23: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 12, 85°C



Σχήμα 4.6.24: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 14, 85°C



Σχήμα 4.6.25: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 15, 85°C

Παρατηρήσεις για το δοκίμιο 6, 85°C

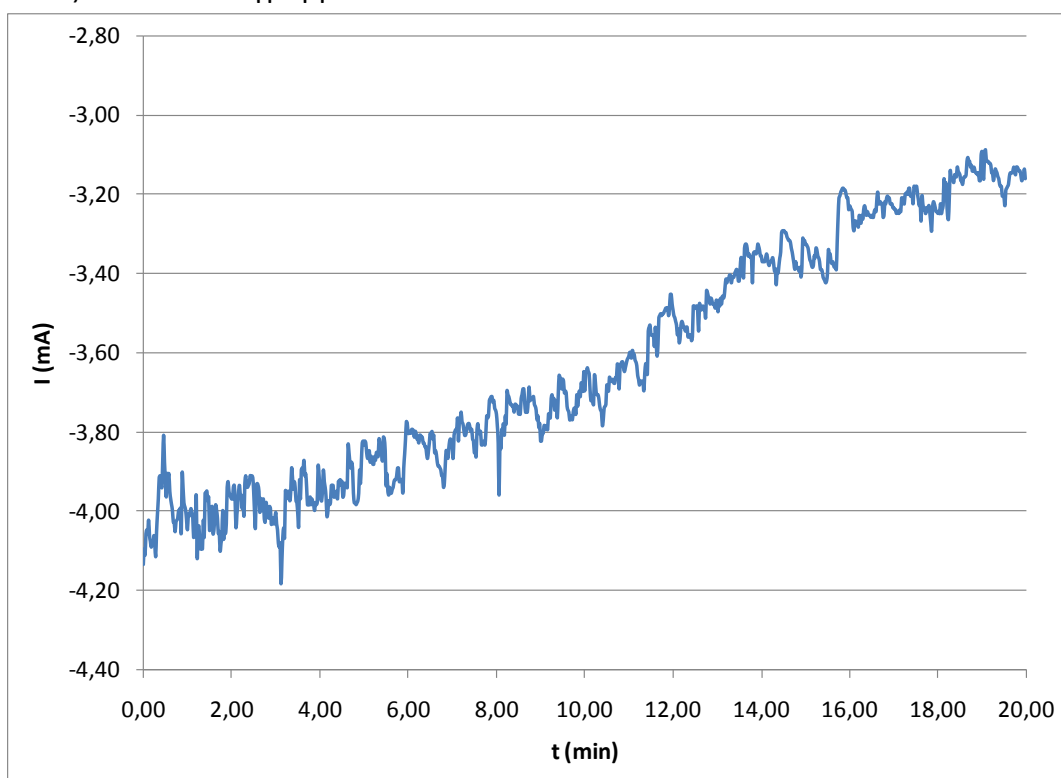
Το δοκίμιο και πριν και μετά την εξάχνωση χρυσού παρουσίασε σε κάποιες θέσεις ελαφρώς ανορθωτική, αλλά στις περισσότερες ωμική συμπεριφορά. Στο διάγραμμα XRD του δοκιμίου παρατηρείται η παρουσία κυβικού CdSe καλής κρυστάλλωσης.

Από το SEM παρατηρείται ότι το CdSe κρυσταλλώνεται ομοιόμορφα. Επίσης παρατηρούνται τοπικές ανομοιομορφίες στην επιφάνεια, οι οποίες οφείλονται σε επιλεκτική κρυστάλλωση σε συγκεκριμένες θέσεις του δοκιμίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία σφαιρικών σχηματισμών.

7° Δοκίμιο: 90°C

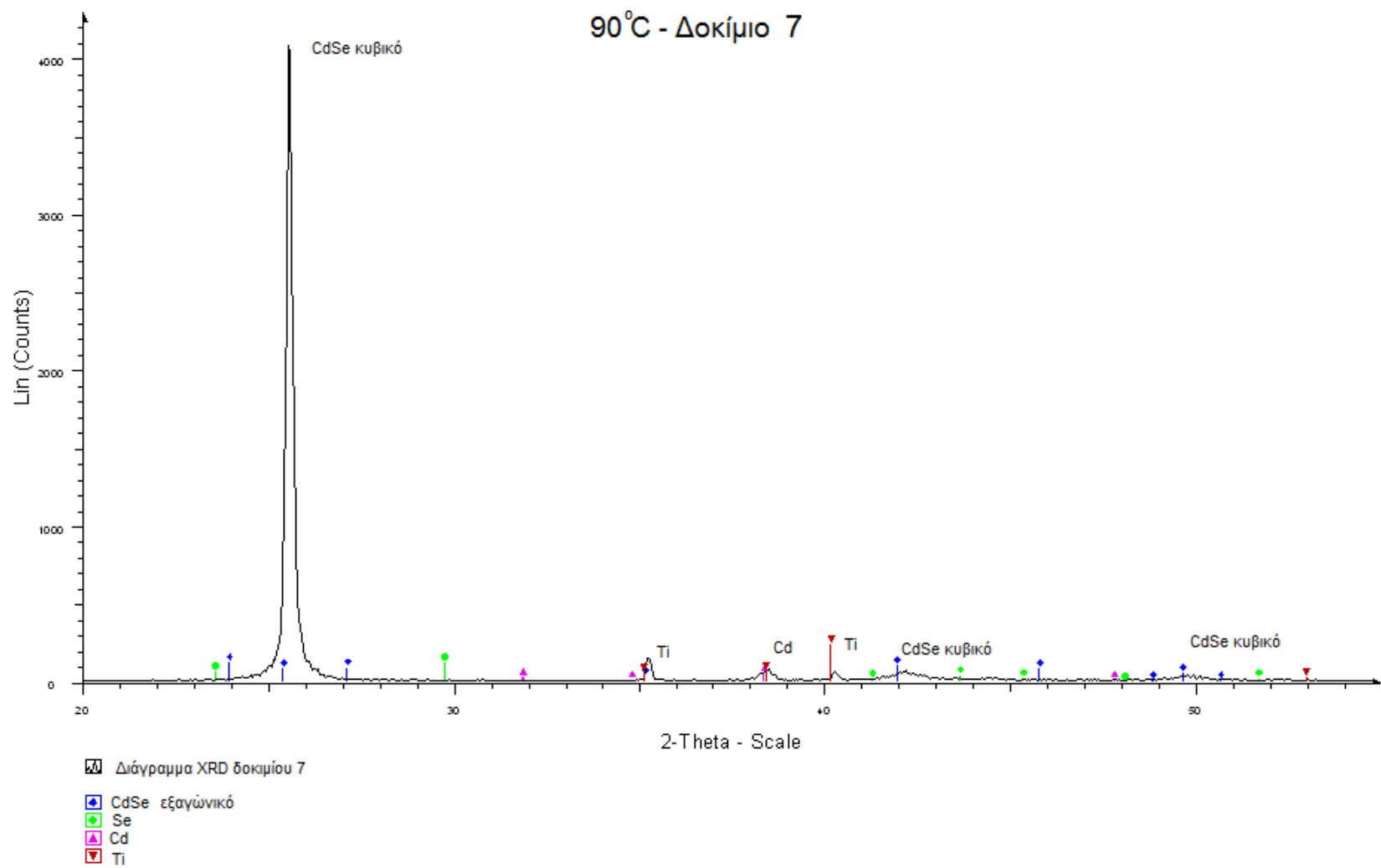
- Η θερμοκρασία στην οθόνη του κυκλοφορητή ήταν 95°C, αλλά εξαιτίας των απωλειών η θερμοκρασία στο ηλεκτρολυτικό κελί ήταν 90°C.
- Η τάση που εφαρμόστηκε στο δοκίμιο από το διποτενσιοστάτη ήταν $K_2 = -1V$ σταθερά, η οποία εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Τι).
- Το δοκίμιο παρέμεινε στο διάλυμα για 20 λεπτά.
- Ο ρότορας ρυθμίστηκε να στρέφεται στις 500-501RPM.
- Το φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο ήταν 4,350 C, όπως καταγράφηκε από τον συνδεδεμένο στο διποτενσιοστάτη υπολογιστή.

Οι τιμές του ρεύματος που πέρασε από το δοκίμιο καταγράφηκαν από το συνδεδεμένο στο διποτενσιοστάτη υπολογιστή. Ελήφθησαν συνολικά 1000 μετρήσεις, οι οποίες παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Σχήμα 4.7.1 : Γράφημα I-t δοκιμίου 7, 90°C , όπως καταγράφεται από το σύστημα τροφοδοσίας προκειμένου να προσδιοριστεί το φορτίο κατά εναπόθεση.

Ακολουθεί το διάγραμμα XRD του δοκιμίου 7.

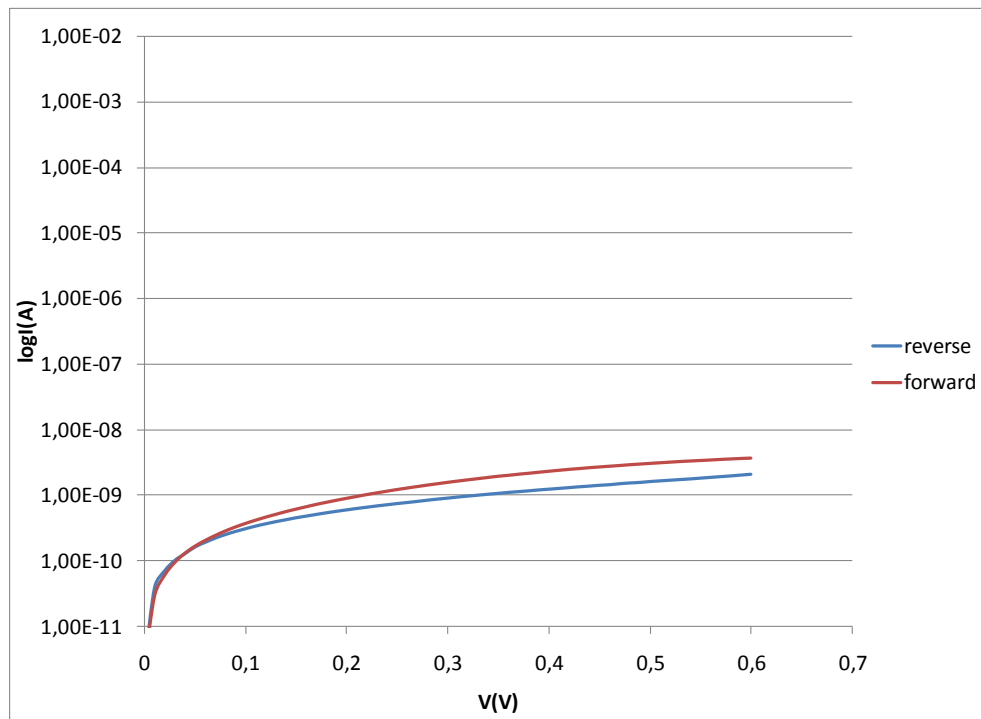
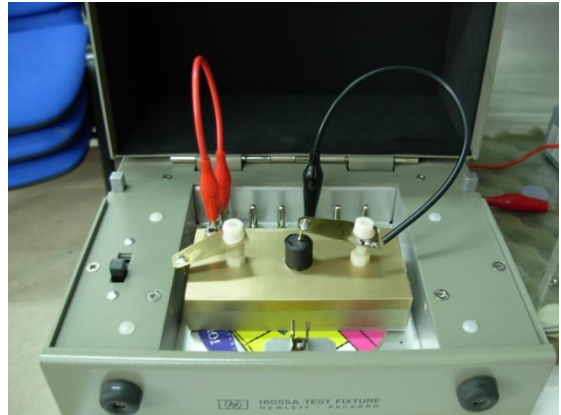


Σχήμα 4.7.2 :Διάγραμμα XRD δοκίμιου 7, 90°C

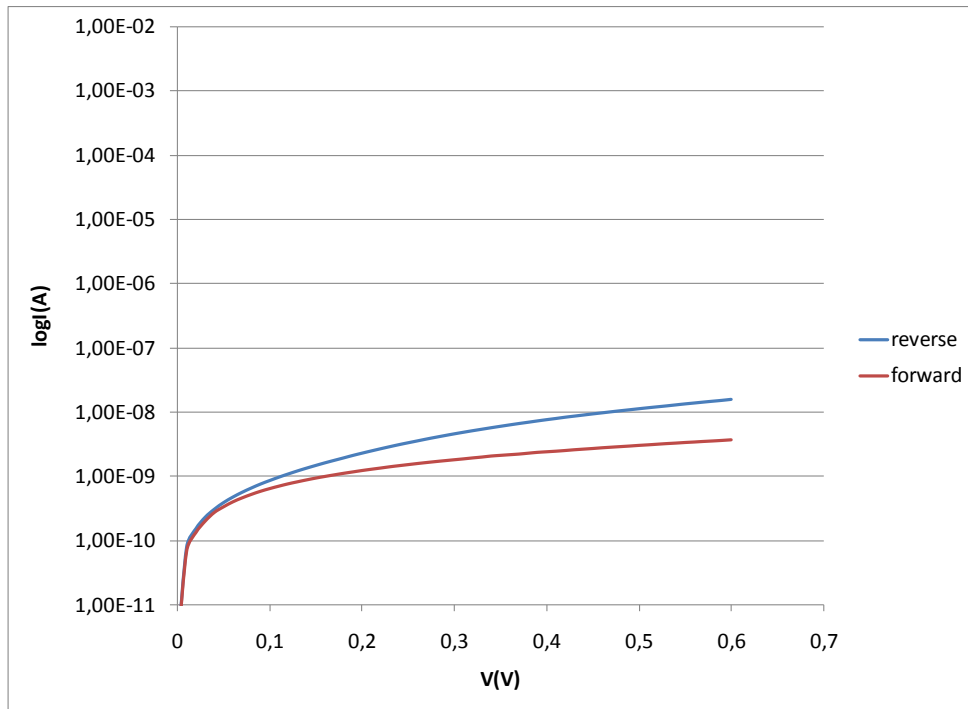
Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίου 7, 90°C

- Σημειακές επαφές

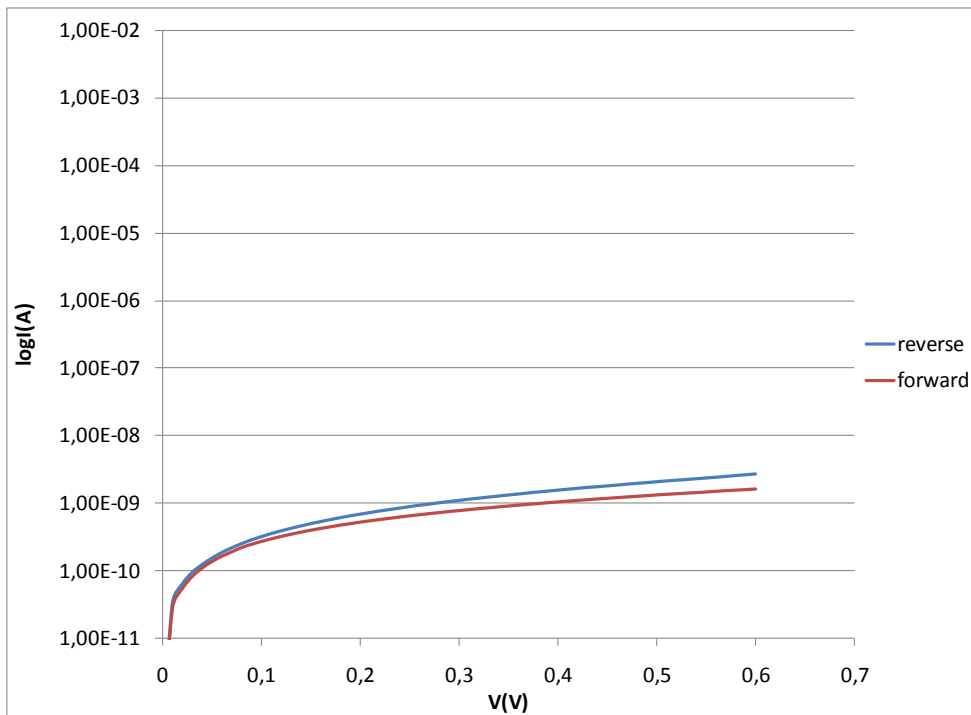
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές I-V σε έξι διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά μήκος μιας διαμέτρου.



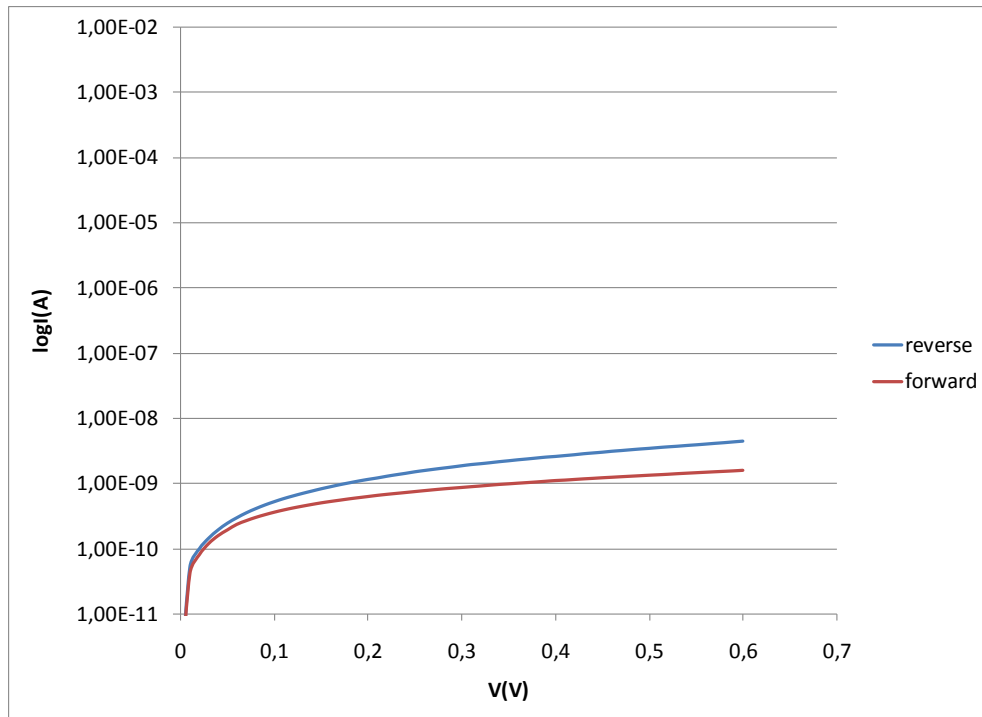
Σχήμα 4.7.3: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 7, 90°C



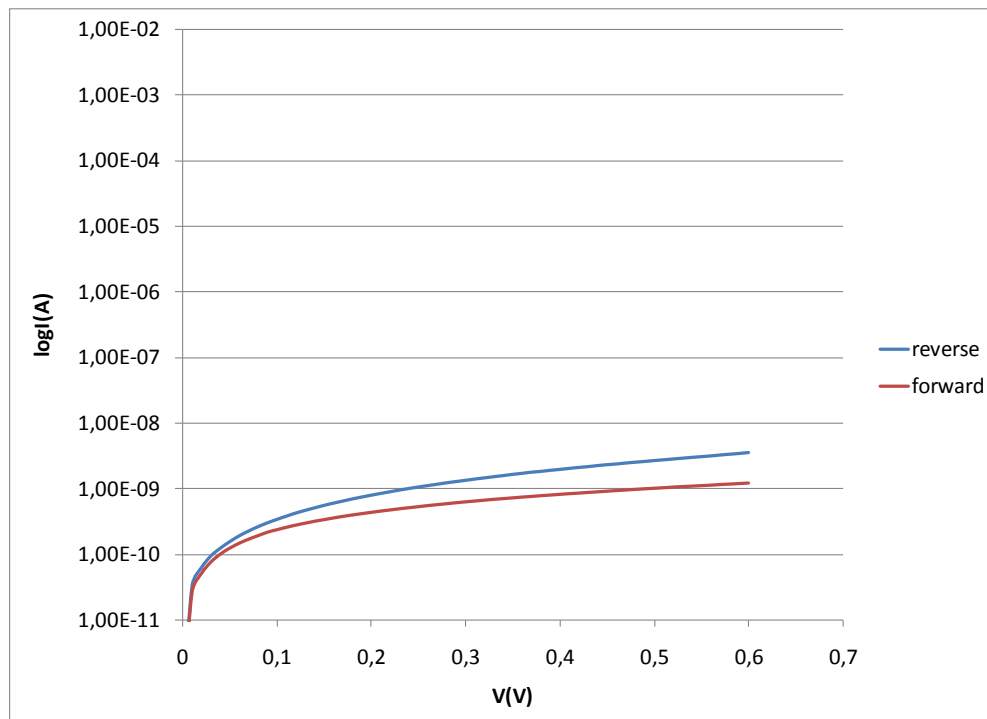
Σχήμα 4.7.4: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 7, 90°C



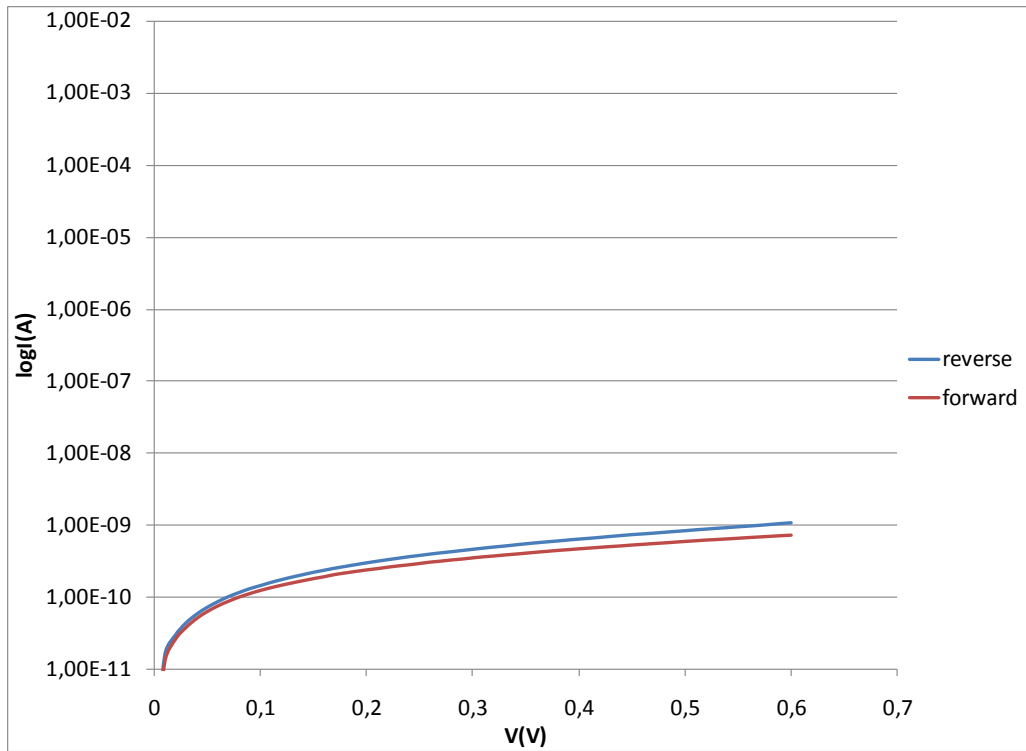
Σχήμα 4.7.5: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 7, 90°C



Σχήμα 4.7.6: Χαακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 7, 90°C



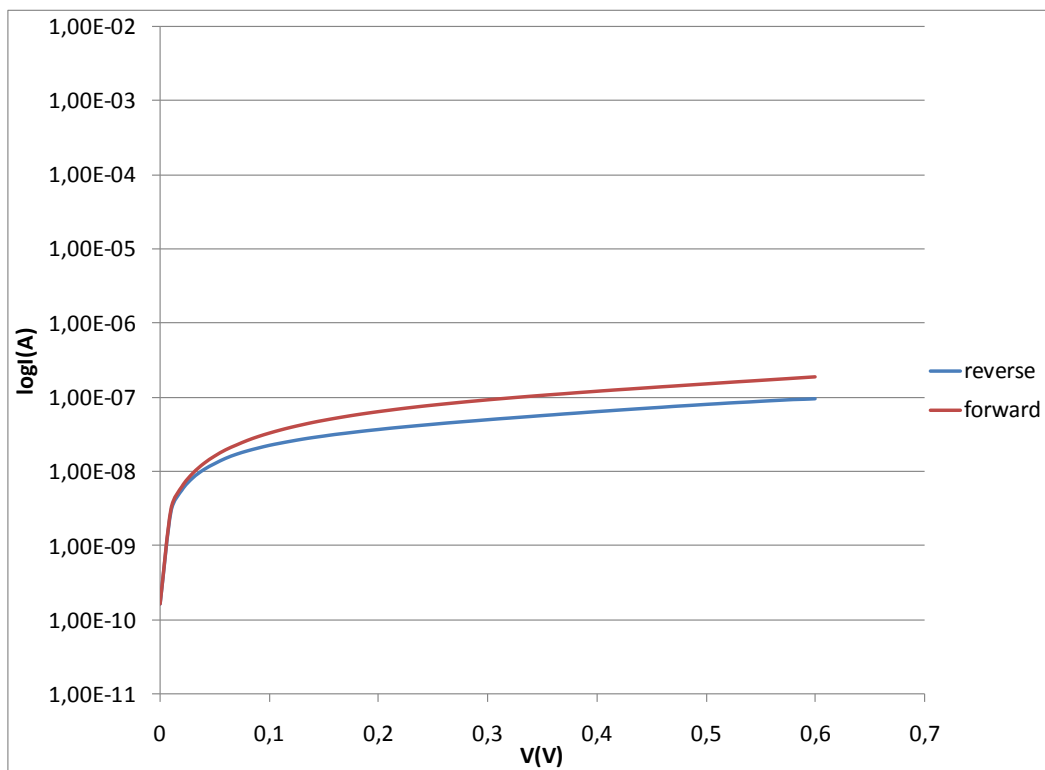
Σχήμα 4.7.7: Χαακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 7, 90°C



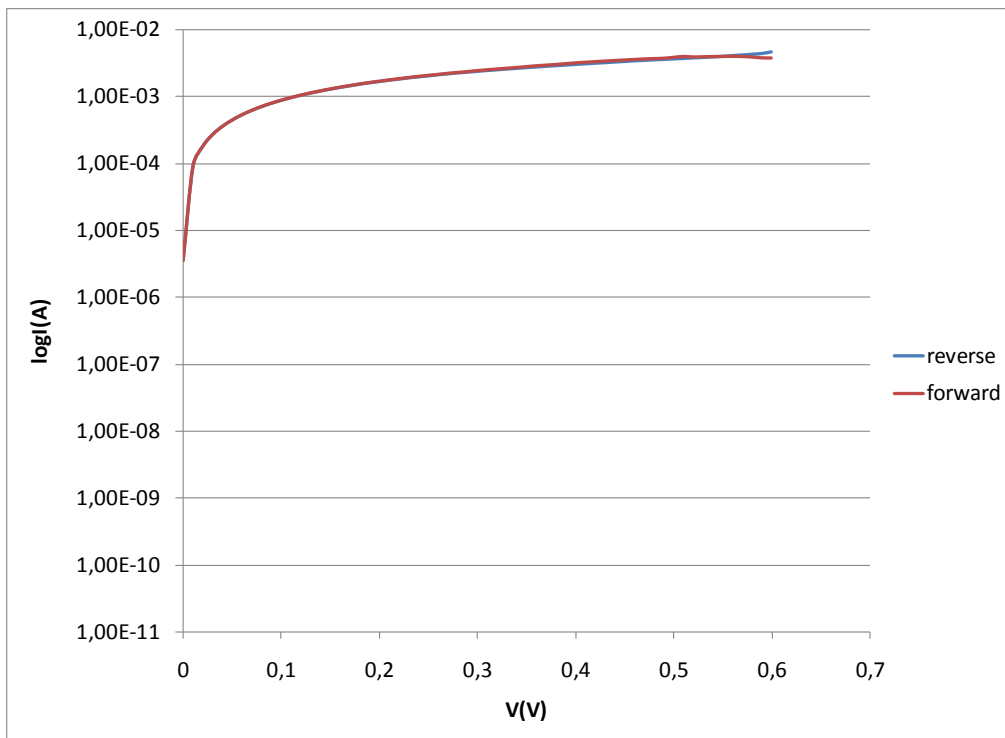
Σχήμα 4.7.8: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 7, 90°C

- Εξαχνωμένες επαφές

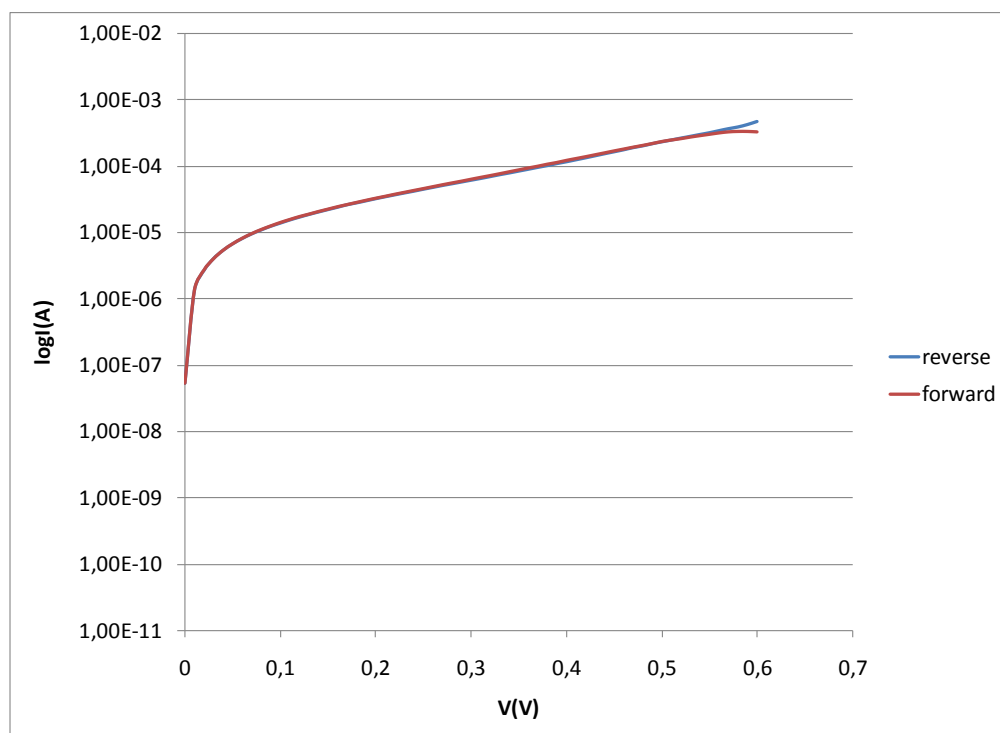
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές στις δεκαέξι εξαχνωμένες επαφές, οι οποίες παρατίθενται παρακάτω.



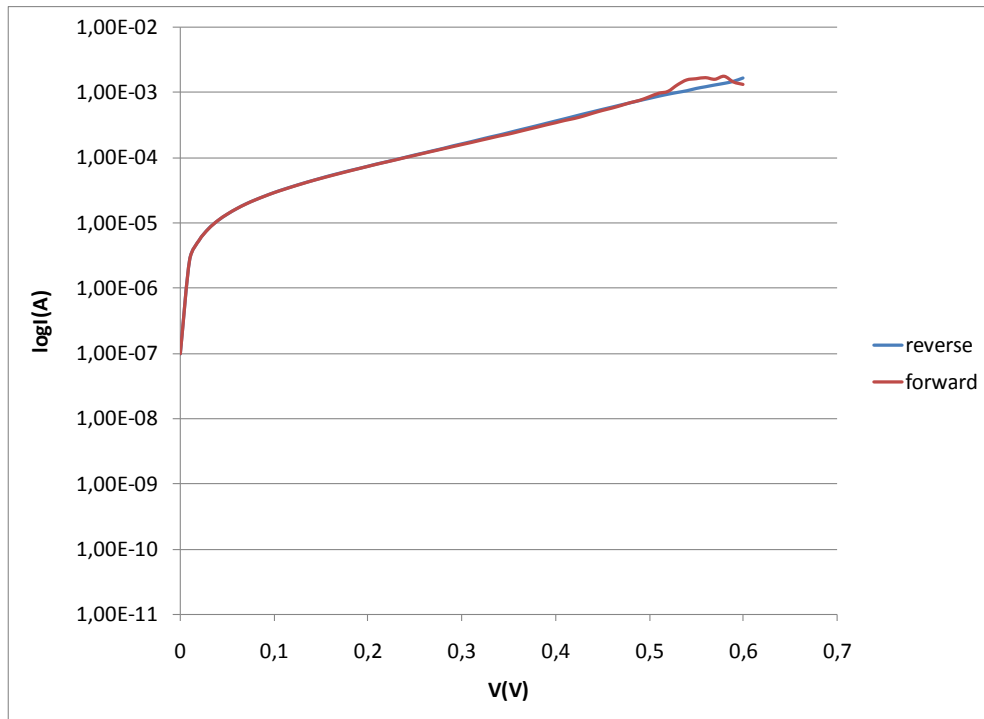
Σχήμα 4.7.9: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 1, 90°C



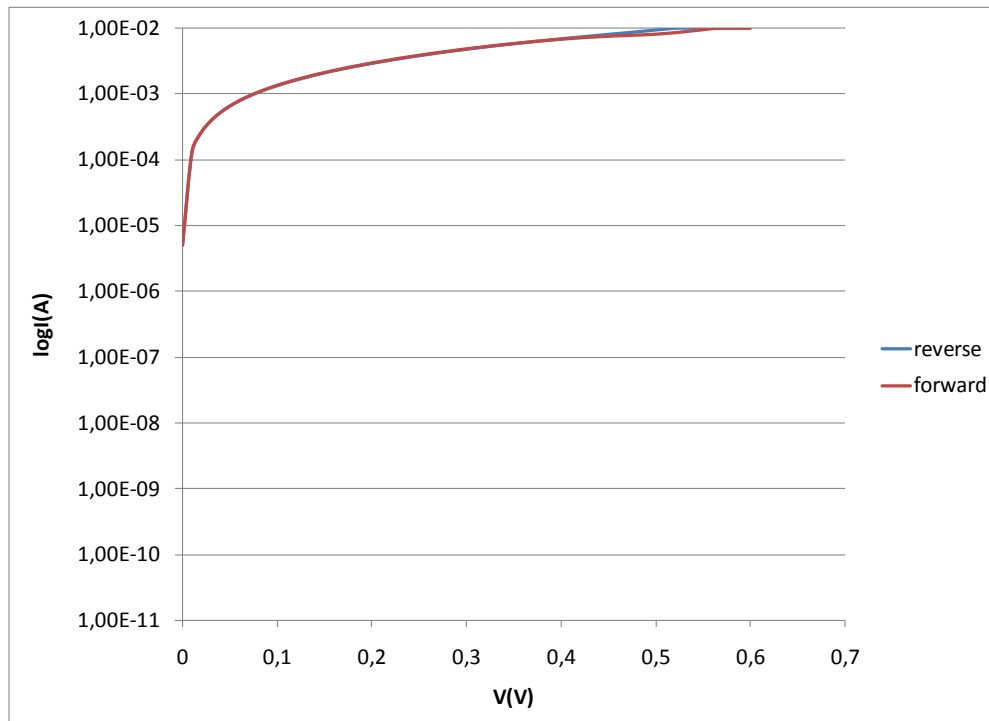
Σχήμα 4.7.10: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 2, 90°C



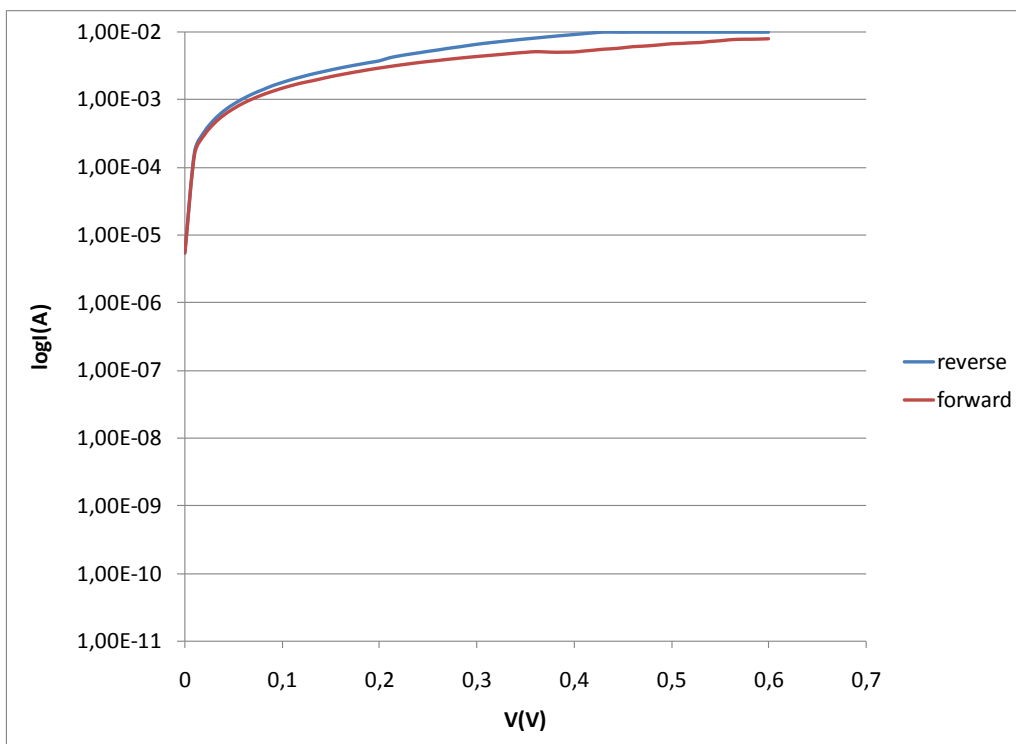
Σχήμα 4.7.11: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 3, 90°C



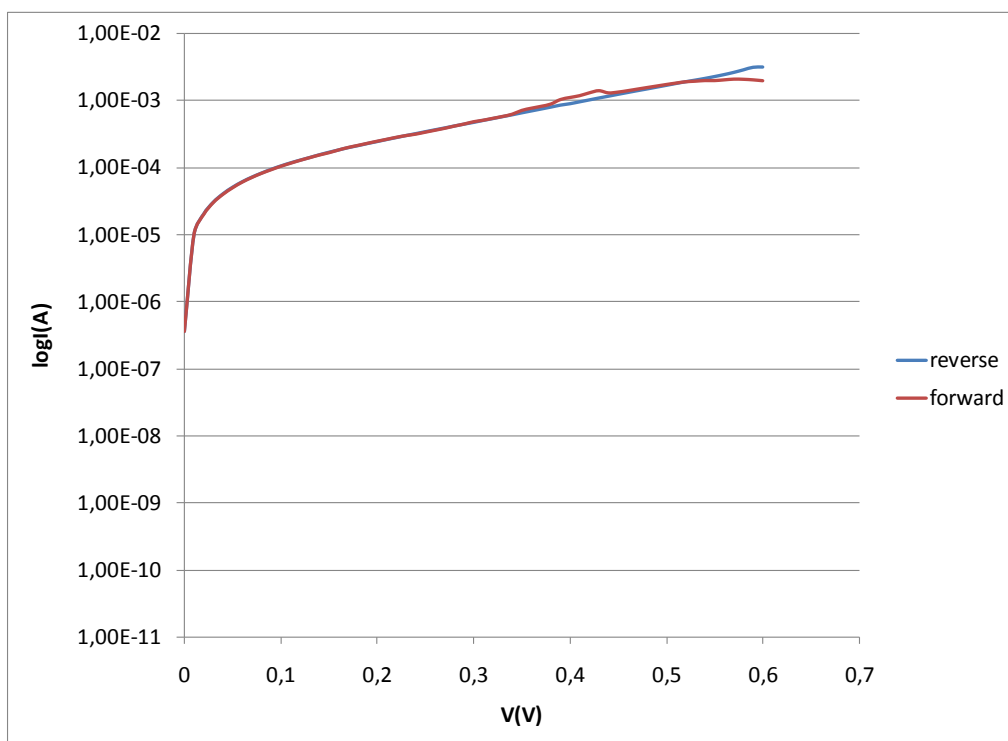
Σχήμα 4.7.12: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 4, 90°C



Σχήμα 4.7.13: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 5, 90°C

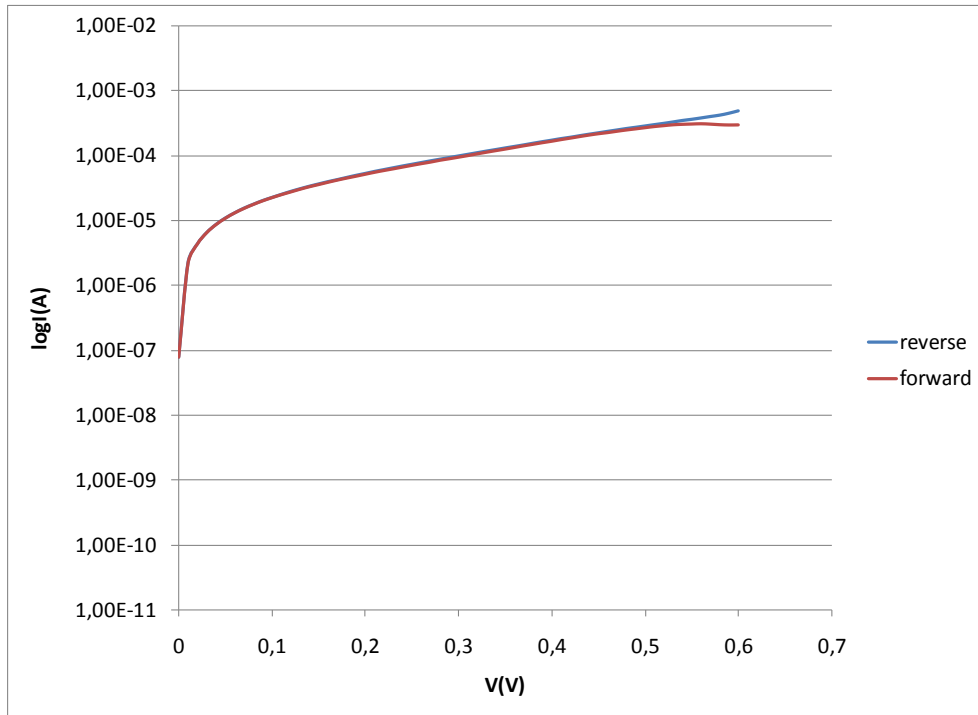


Σχήμα 4.7.14: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 6, 90°C

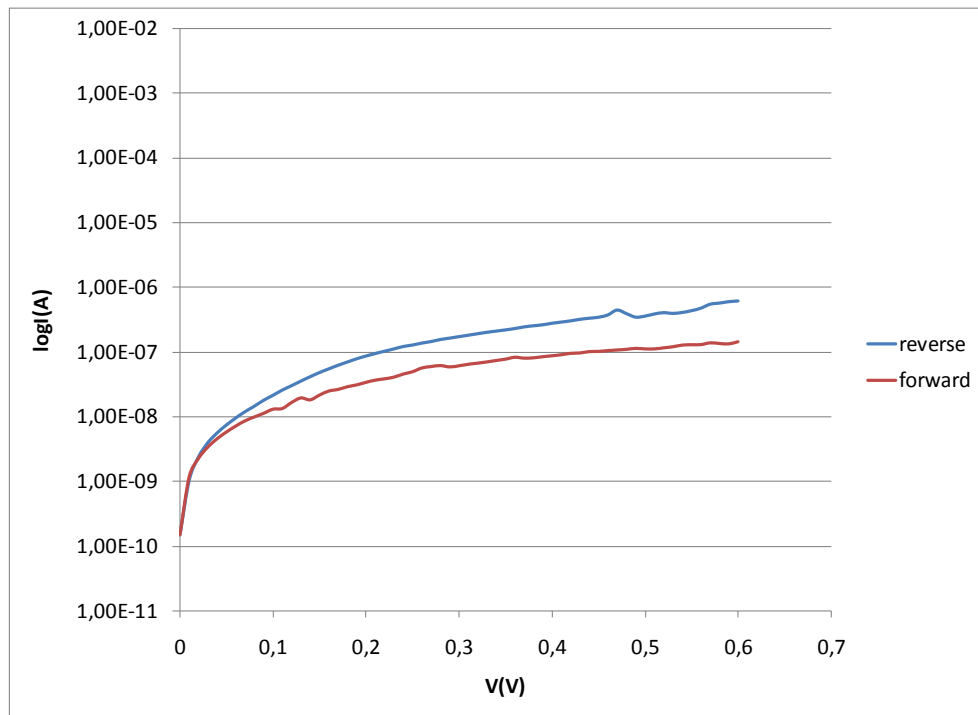


Σχήμα 4.7.15: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 7, 90°C

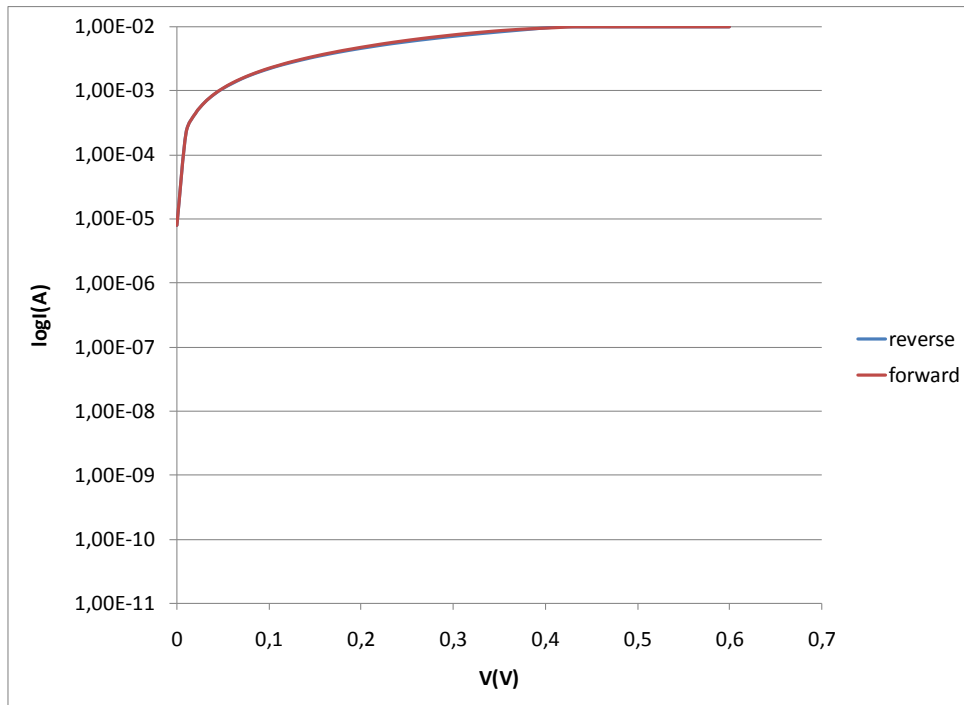
Αμέσως μετά την εναπόθεση και την εξάχνωση χρυσού στην ίδια θέση η χαρακτηριστική I-V που ελήφθη παρατίθεται ακολούθως:



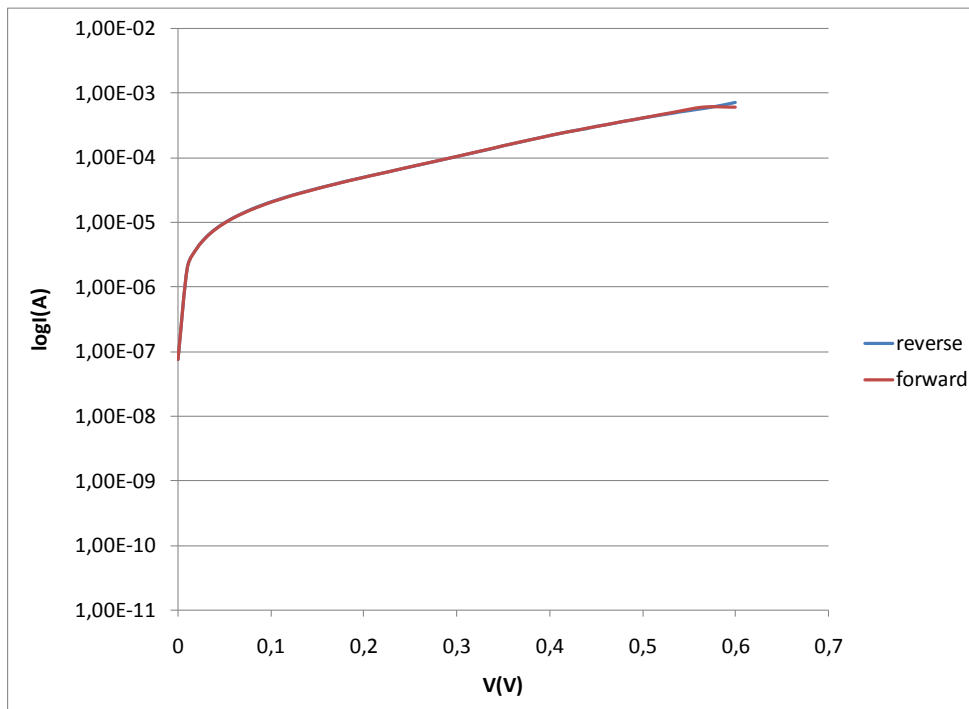
Σχήμα 4.7.15: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 7, 90°C



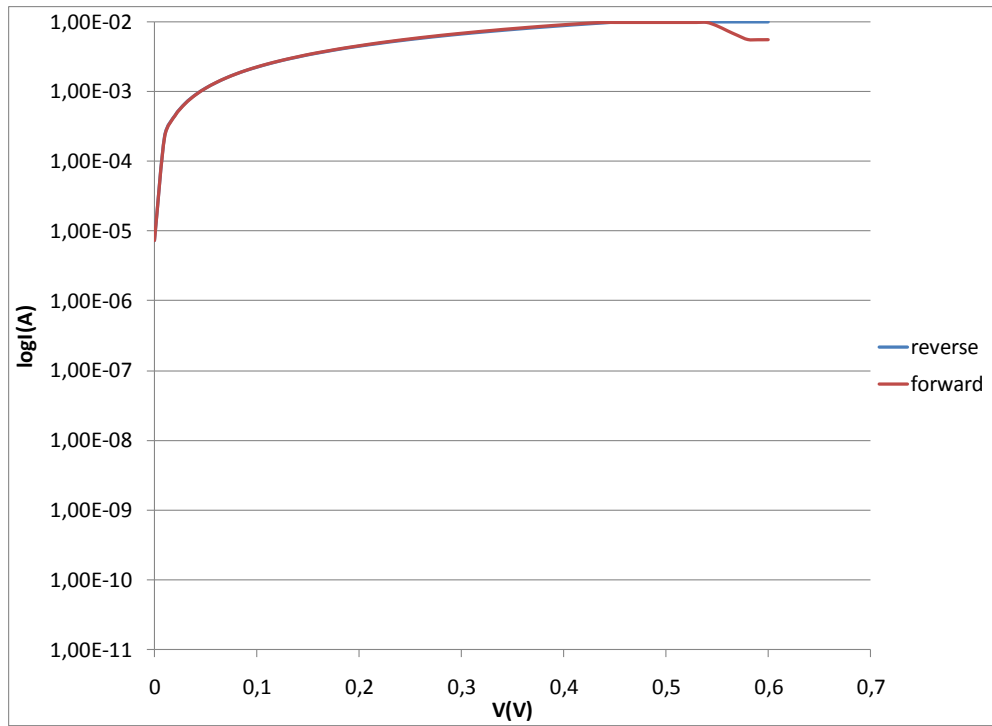
Σχήμα 4.7.16: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 8, 90°C



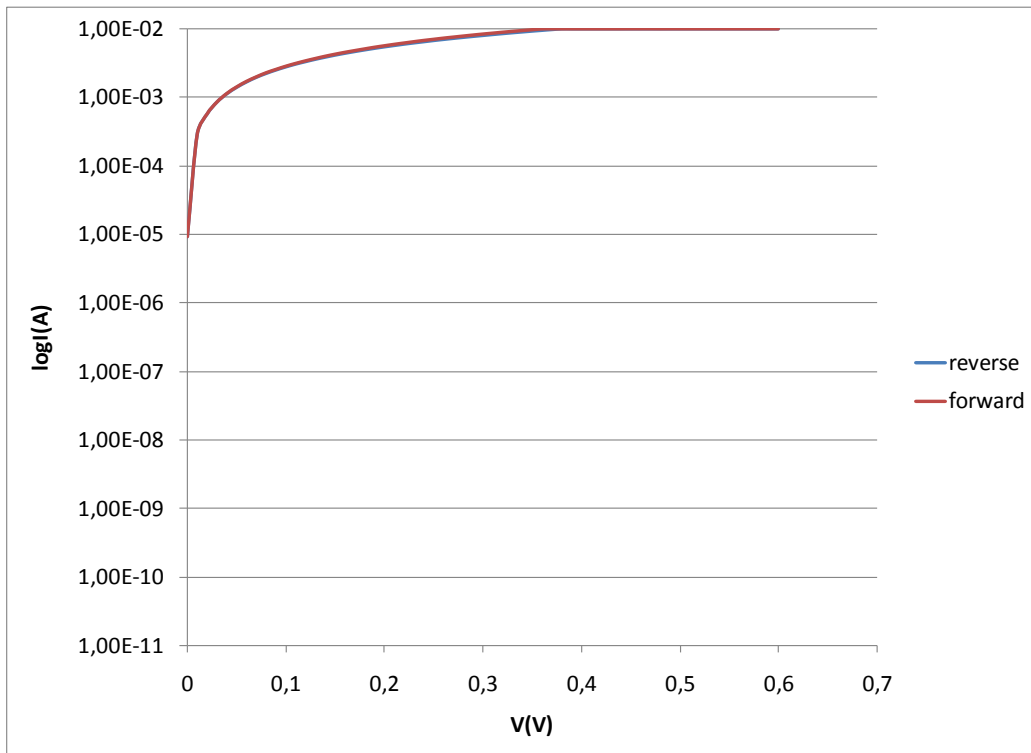
Σχήμα 4.7.17: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 9, 90°C



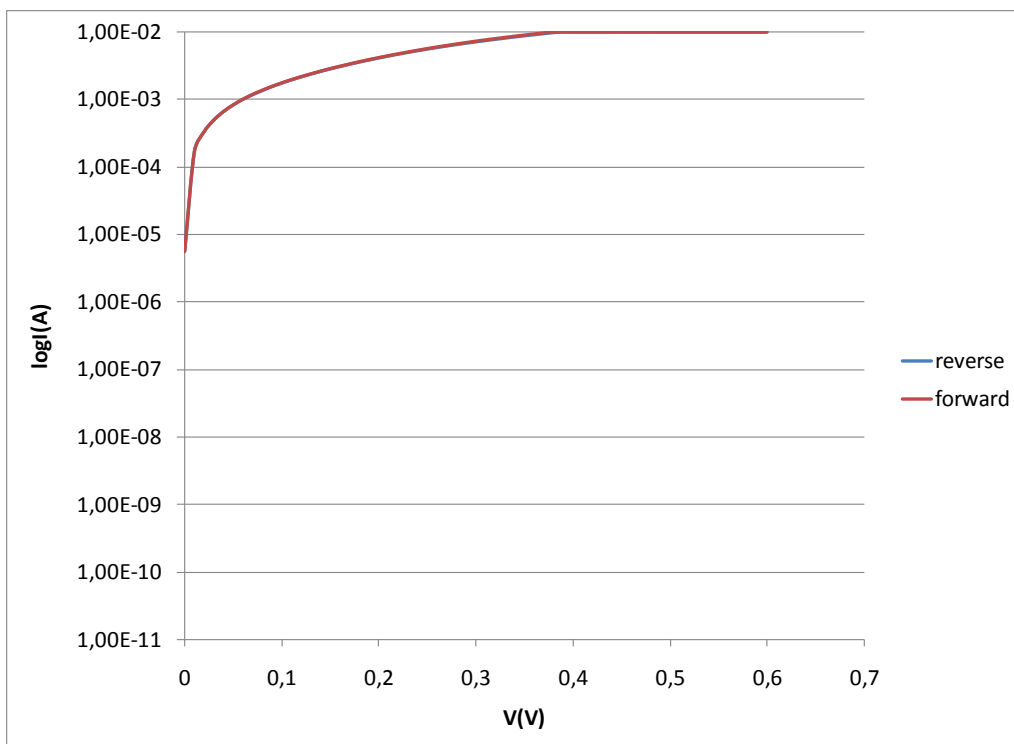
Σχήμα 4.7.18: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 10, 90°C



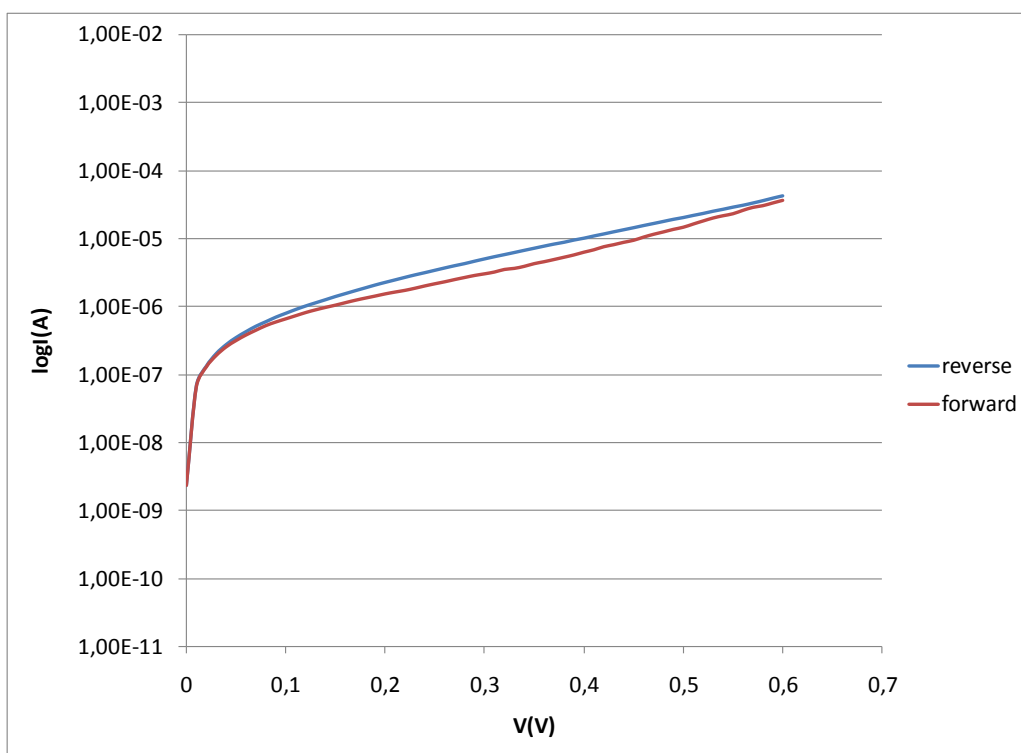
Σχήμα 4.7.19: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 11, 90°C



Σχήμα 4.7.20: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 12, 90°C



Σχήμα 4.7.21: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 14, 90°C



Σχήμα 4.7.22 : I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 15, 90°C

Παρατηρήσεις για το δοκίμιο 7, 90°C

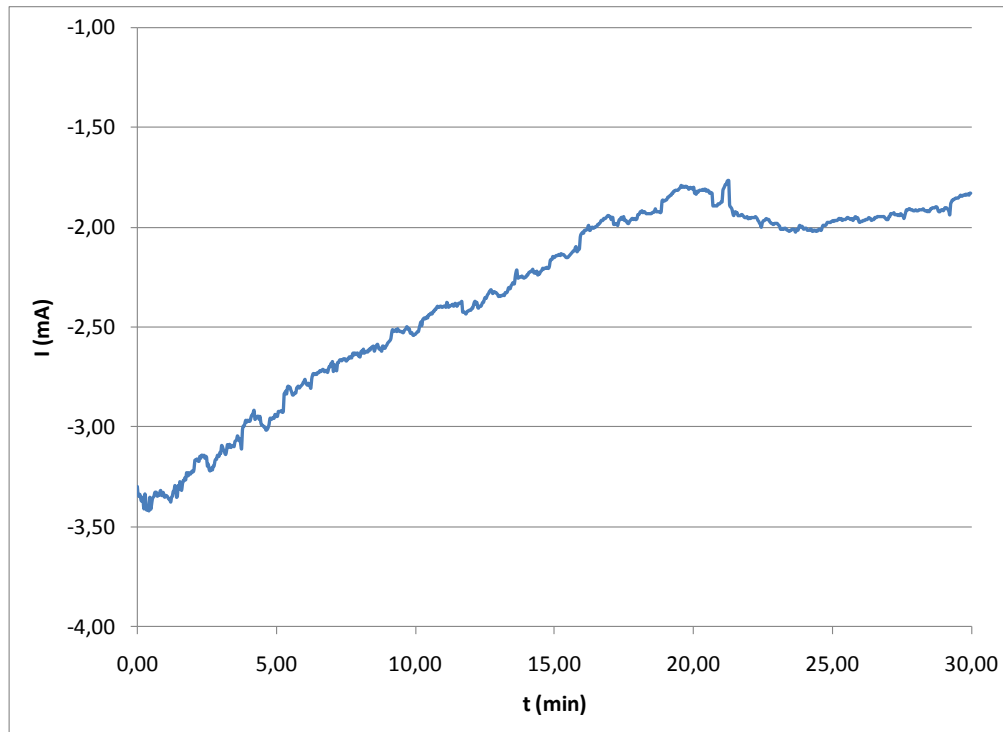
Το δοκίμιο 7 παρουσίασε σχεδόν παντού ωμική συμπεριφορά. Στο διάγραμμα XRD του δοκιμίου 7 παρατηρείται η παρουσία CdSe πολύ καλής κρυστάλλωσης λόγω του ύψους της κορυφής του κυβικού CdSe, που είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με την κορυφή του Ti.

Για να διαπιστωθεί ποια είναι η επίδραση του φορτίου στις ηλεκτρικές ιδιότητες των παραγόμενων δοκιμίων, επαναλήφθηκε η ηλεκτρολυτική εναπόθεση στους 70°C. Έτσι, προέκυψε το δοκίμιο 8 (δεύτερη σειρά μετρήσεων) και το δοκίμιο 9 (τρίτη σειρά μετρήσεων).

8^ο Δοκίμιο: 70°C - Δεύτερη σειρά μετρήσεων

- Η τάση που εφαρμόστηκε στο δοκίμιο από το διποτενσιοστάτη ήταν $K_2 = -1V$ σταθερά, η οποία εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ti).
- Ο ρότορας ρυθμίστηκε να στρέφεται στις 500-501RPM.
- Το διάλυμα χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά.
- Το δοκίμιο παρέμεινε στο διάλυμα για 30 λεπτά επειδή στα εικοσι λεπτά το φορτίο που πέρασε ήταν πολύ λίγο.
- Το φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο ήταν 4,208 C, όπως καταγράφηκε από τον συνδεδεμένο στο διποτενσιόμετρο υπολογιστή.

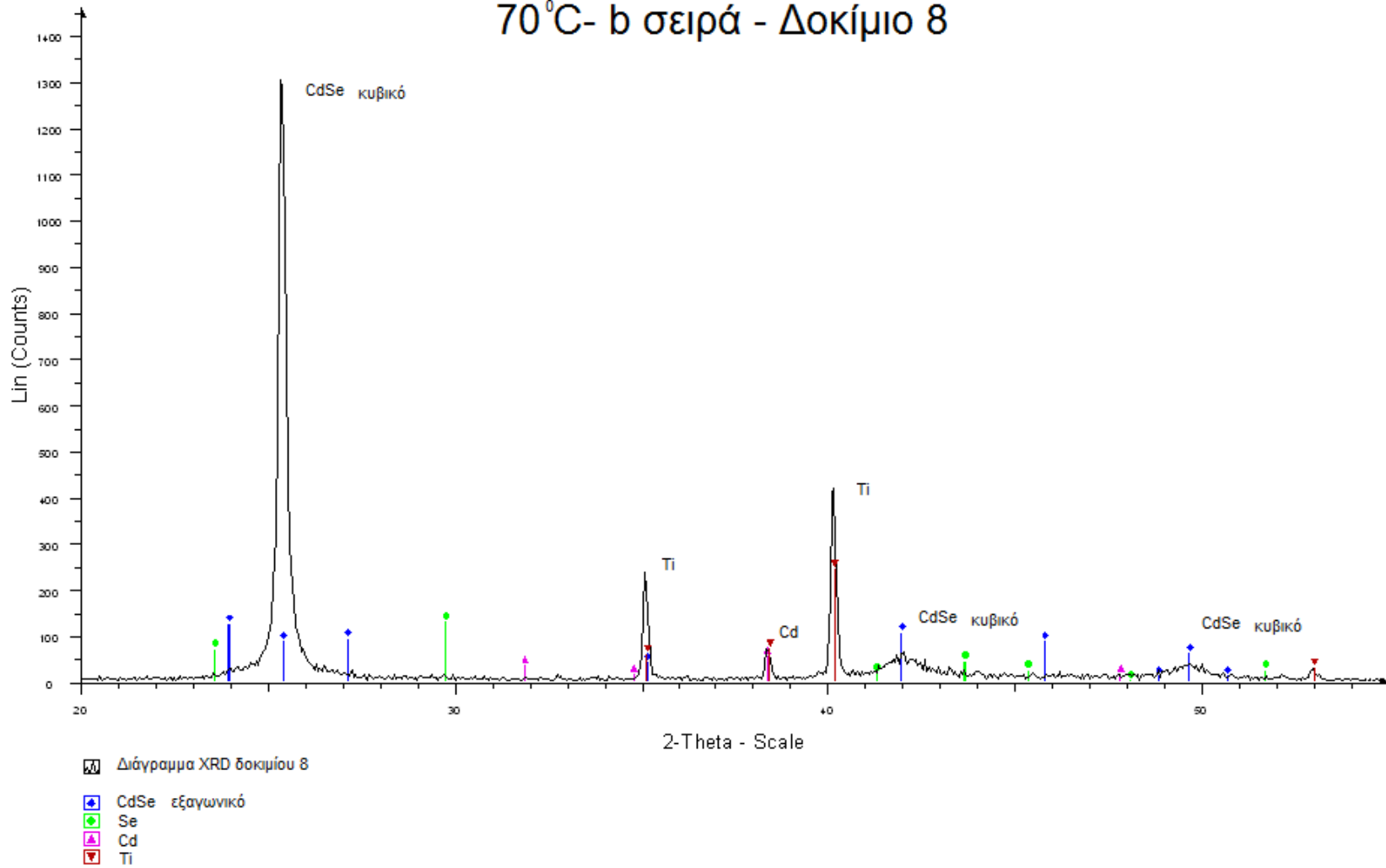
Οι τιμές του ρεύματος που πέρασε από το δοκίμιο καταγράφηκαν από το συνδεδεμένο στο διποτενσιοστάτη υπολογιστή. Ελήφθησαν συνολικά 1000 μετρήσεις, οι οποίες παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Σχήμα 4.8.1 : Γράφημα I-t δοκιμίου 8, 70°C - b σειρά όπως καταγράφεται από το σύστημα τροφοδοσίας προκειμένου να προσδιοριστεί το φορτίο κατά εναπόθεση.

Ακολουθεί το διάγραμμα XRD του δοκιμίου 8.

70°C- b σειρά - Δοκίμιο 8

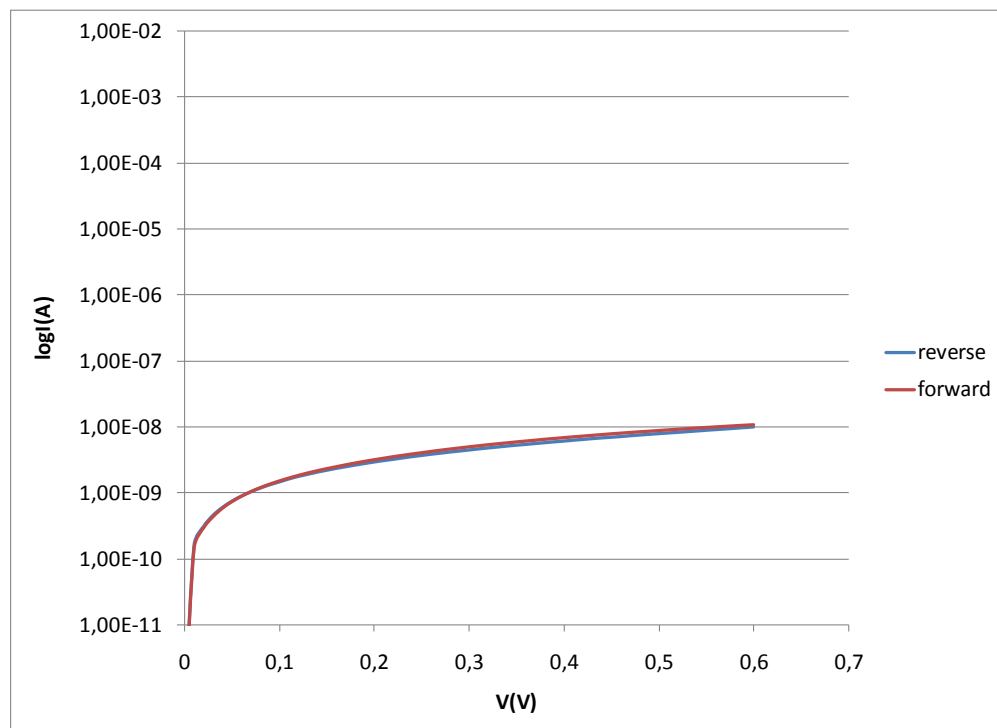
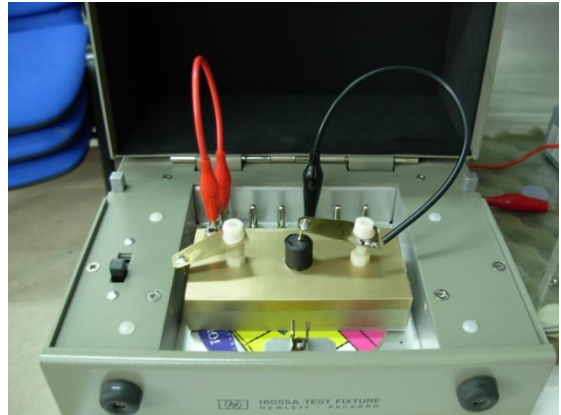


Σχήμα 4.8.2 : Διάγραμμα XRD δοκίμιου 8, 70°C - b σειρά

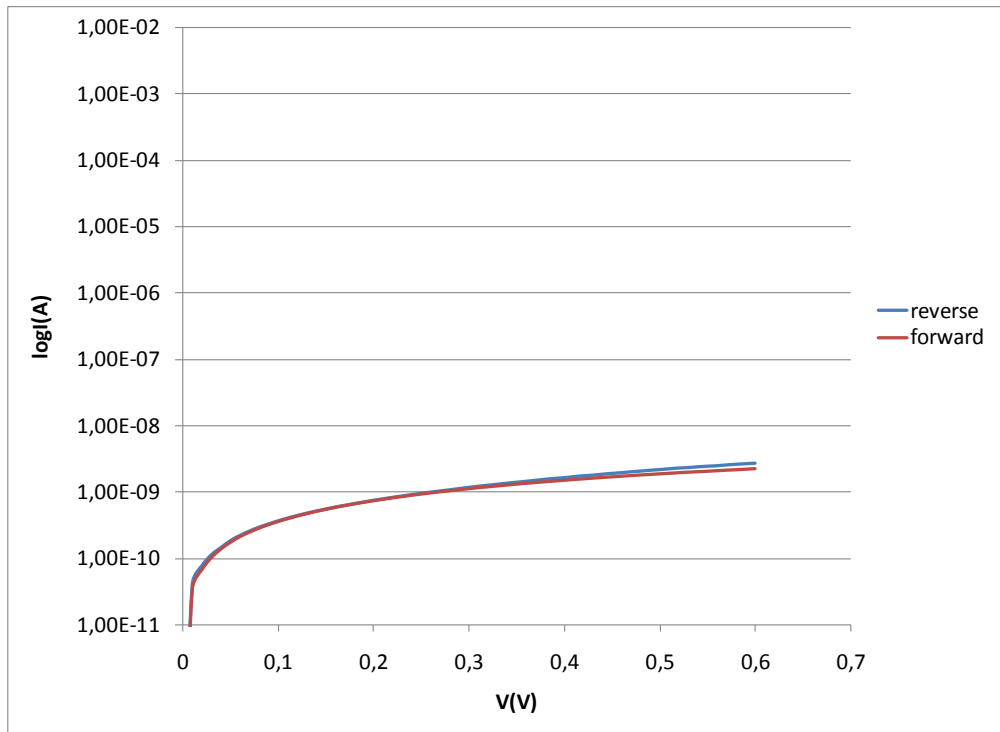
Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίου 8, 70°C - b σειρά

- Σημειακές επαφές

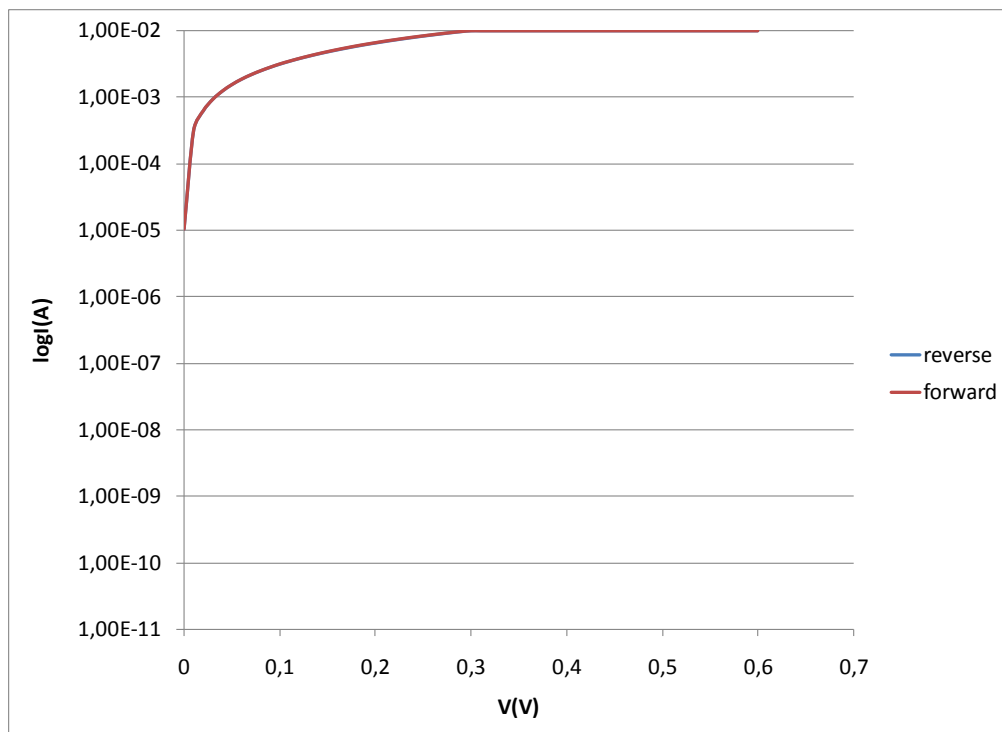
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές I-V σε έξι διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά μήκος μιας διαμέτρου.



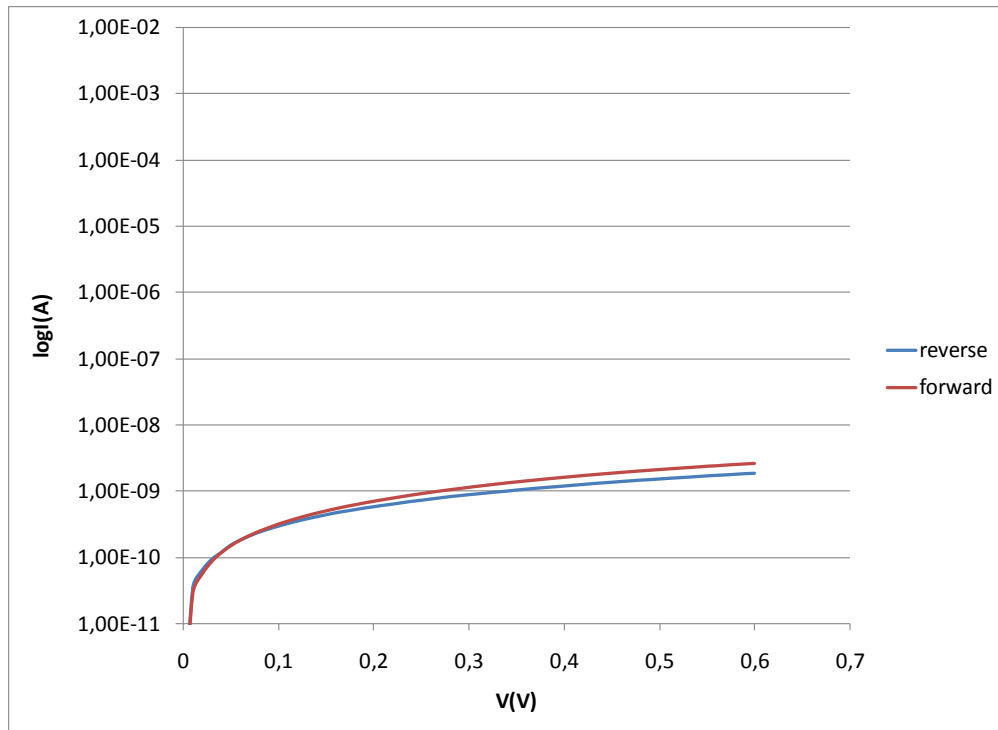
Σχήμα 4.8.3: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 8, 70°C - b σειρά



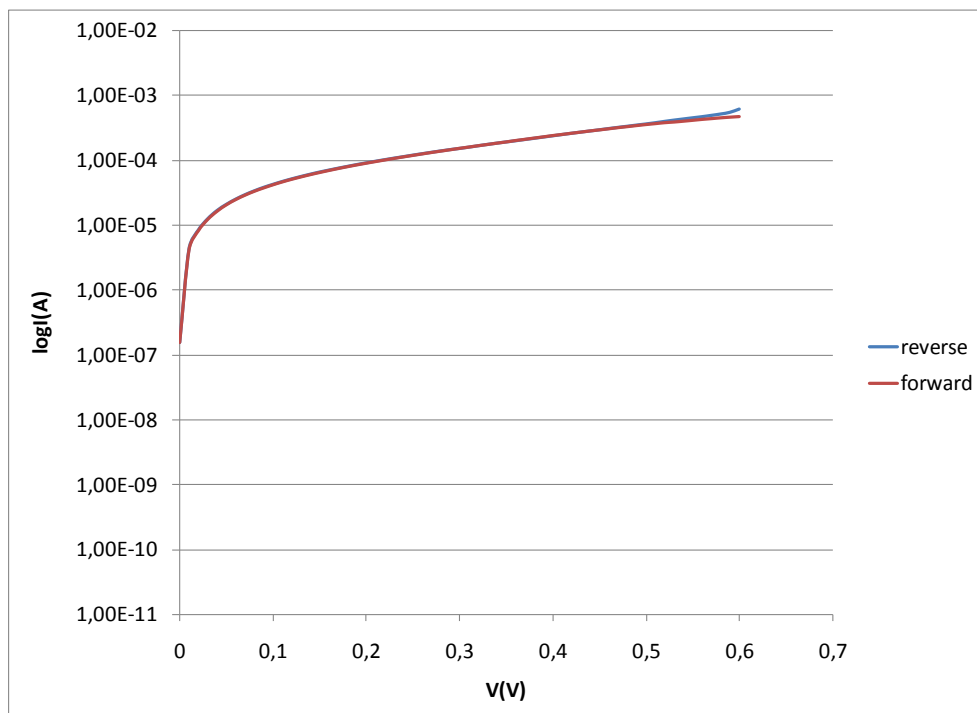
Σχήμα 4.8.4: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 8, 70°C - b σειρά



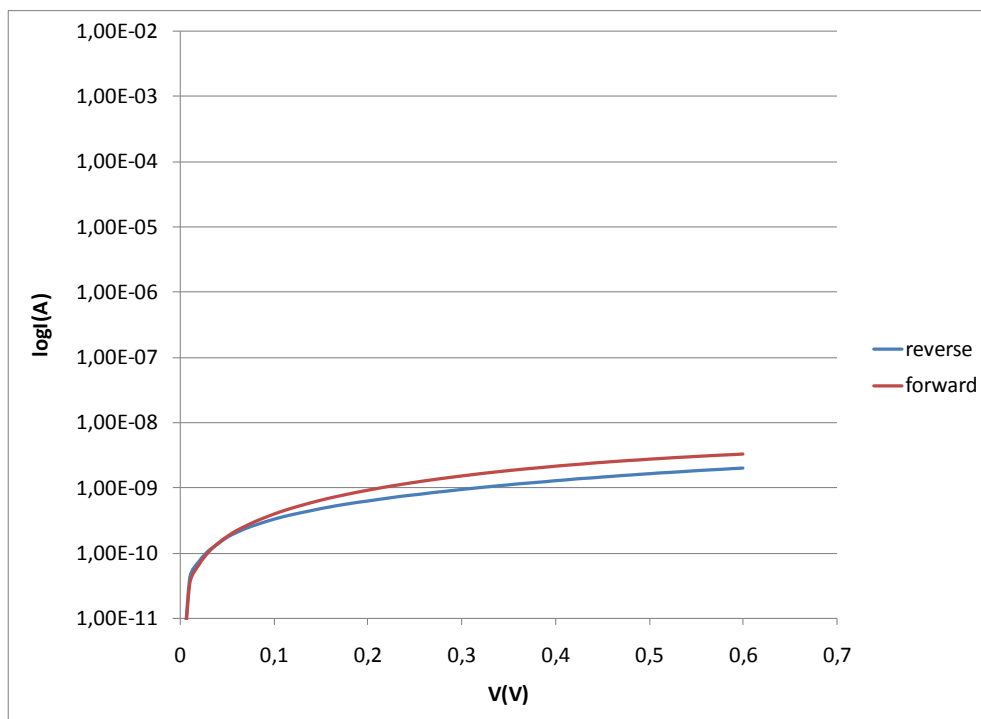
Σχήμα 4.8.5: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 8, 70°C - b σειρά



Σχήμα 4.8.6: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 8, 70°C - b σειρά



Σχήμα 4.8.7: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 8, 70°C - b σειρά



Σχήμα 4.8.8: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 8, 70°C - b σειρά

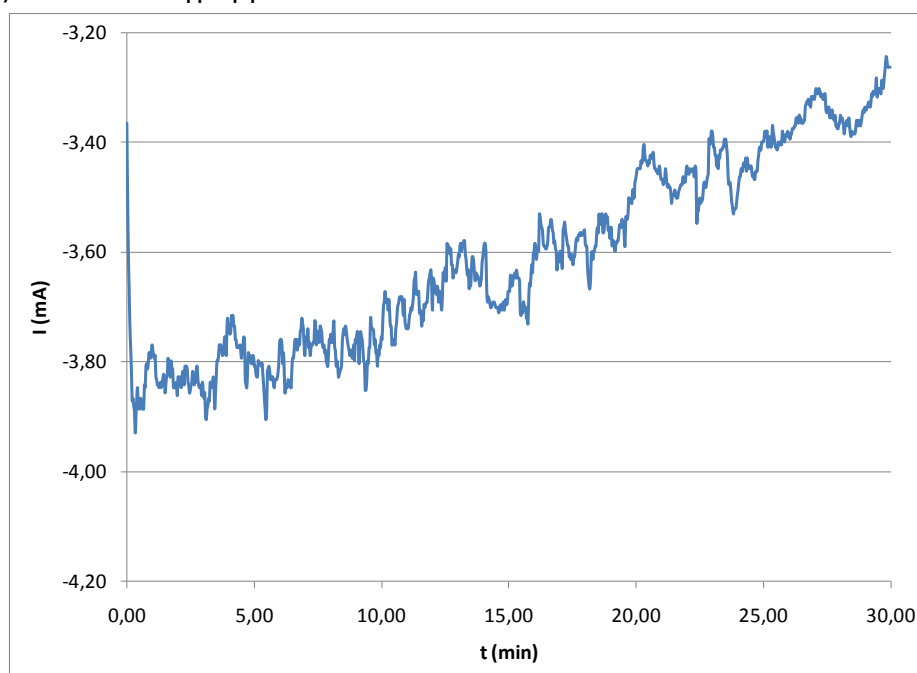
Παρατηρήσεις για το δοκίμιο 8, 70°C - b σειρά

Το δοκίμιο 8 παρουσίασε παντού ωμική συμπεριφορά. Στο διάγραμμα XRD του δοκιμίου 8 παρατηρείται η παρουσία CdSe πολύ καλής κρυστάλλωσης λόγω του ύψους της κορυφής του κυβικού CdSe, που είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με την κορυφή του Ti.

9° Δοκίμιο: 70°C - Τρίτη σειρά μετρήσεων

- Η τάση που εφαρμόστηκε στο δοκίμιο από το διποτενσιοστάτη ήταν $K_2 = -1V$ σταθερά, η οποία εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ti).
- Ο ρότορας ρυθμίστηκε να στρέφεται στις 500-501RPM.
- Το δοκίμιο παρέμεινε στο διάλυμα για 20 λεπτά.
- Το διάλυμα χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά.
- Το φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο ήταν 6,497 C, όπως καταγράφηκε από τον συνδεδεμένο στο διποτενσιόμετρο υπολογιστή.

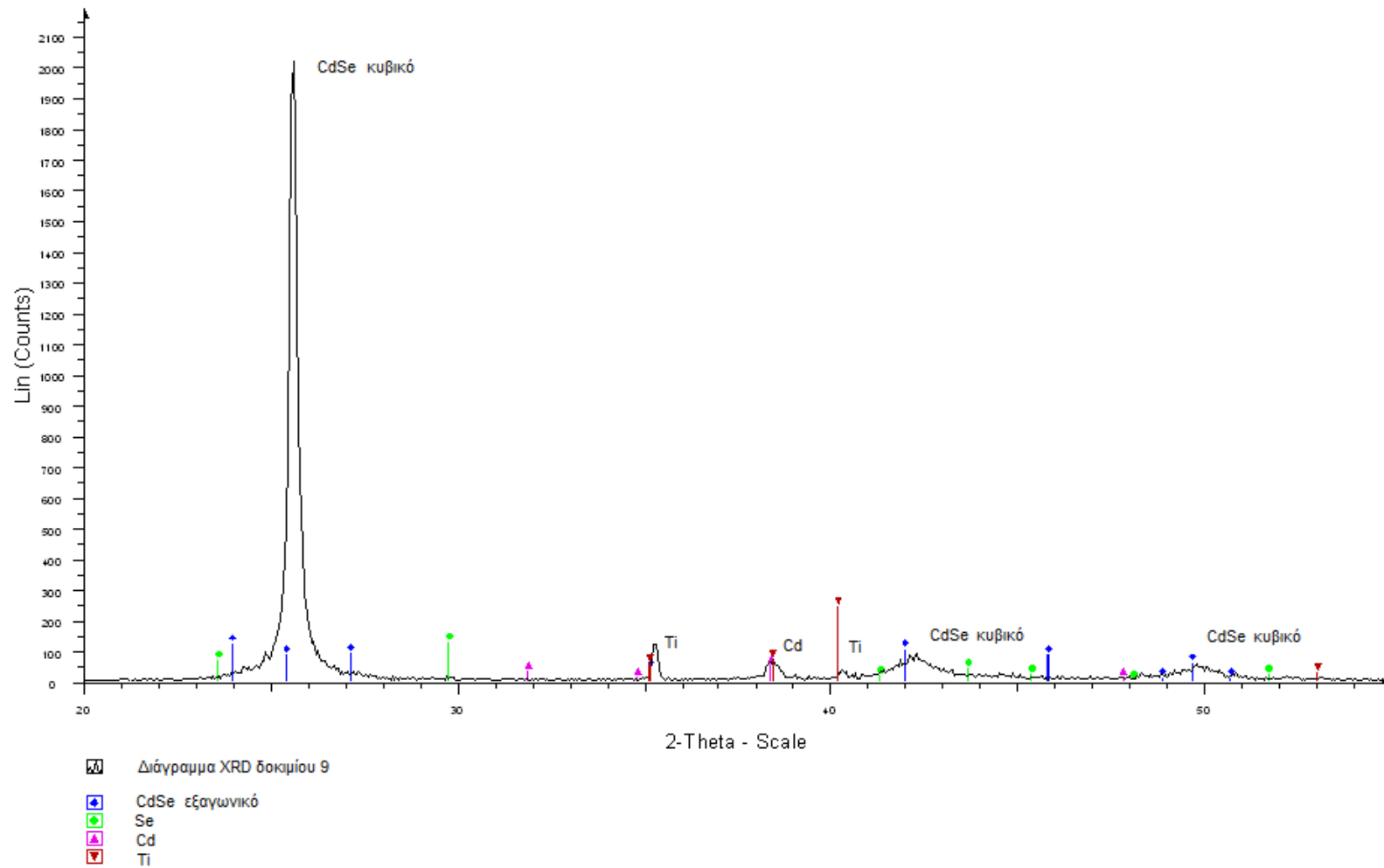
Οι τιμές του ρεύματος που πέρασε από το δοκίμιο καταγράφηκαν από το συνδεδεμένο στο διποτενσιοστάτη υπολογιστή. Ελήφθησαν συνολικά 1000 μετρήσεις, οι οποίες παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Σχήμα 4.9.1: Γράφημα I-t δοκιμίου 9, 70°C - c σειρά όπως καταγράφεται από το σύστημα τροφοδοσίας προκειμένου να προσδιοριστεί το φορτίο κατά εναπόθεση.

Ακολουθεί το διάγραμμα XRD του δοκιμίου 9.

70 C - c σειρά - Δοκίμιο 9

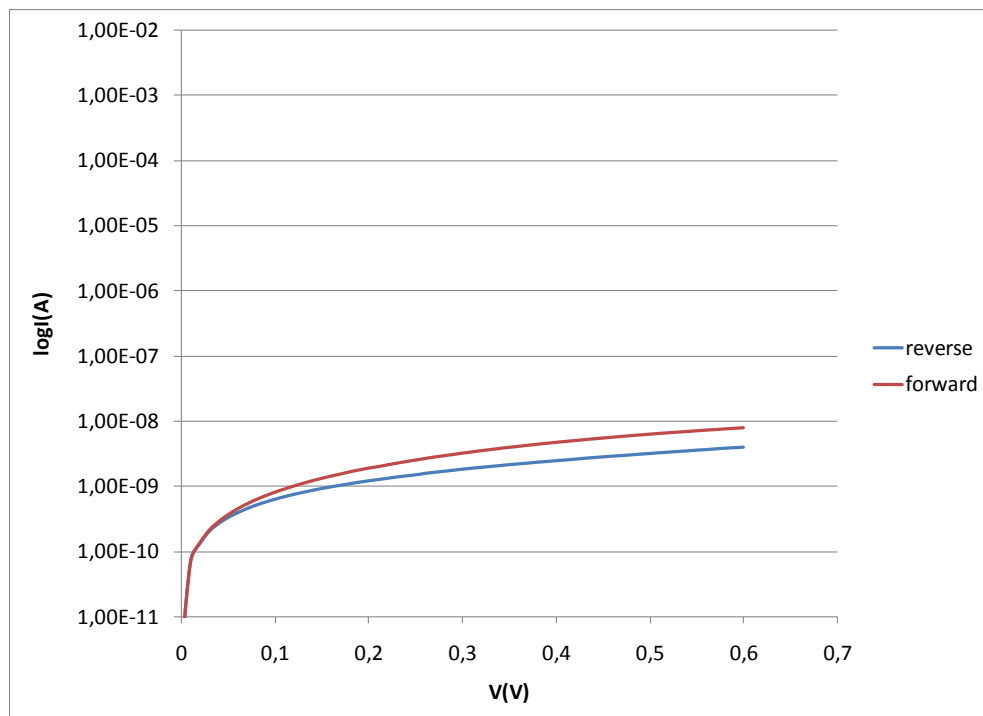
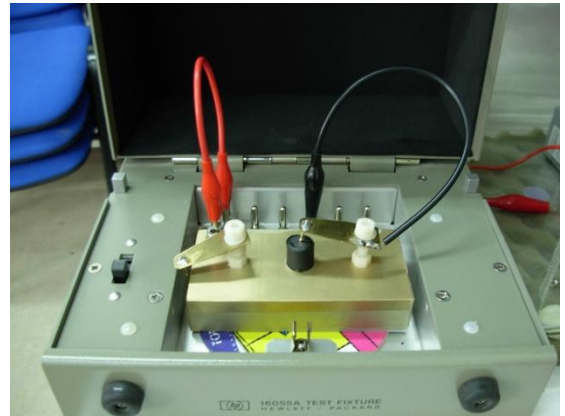


Σχήμα 4.9.2: Διάγραμμα XRD δοκιμίου 9, 70°C - c σειρά

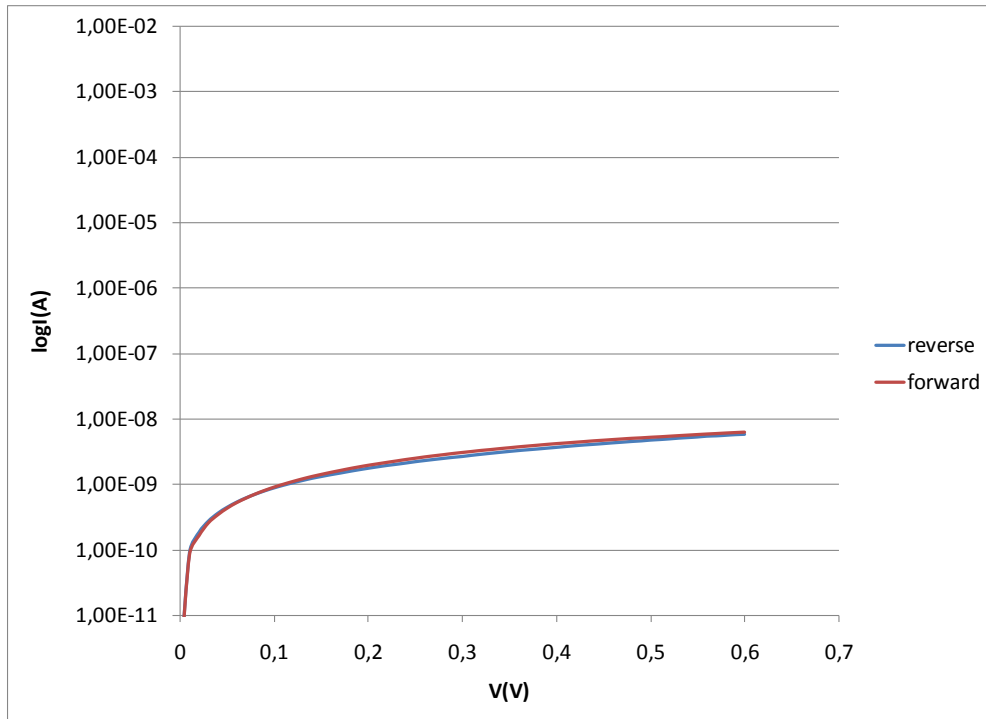
Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίου 9, 70°C - c σειρά

- Σημειακές επαφές

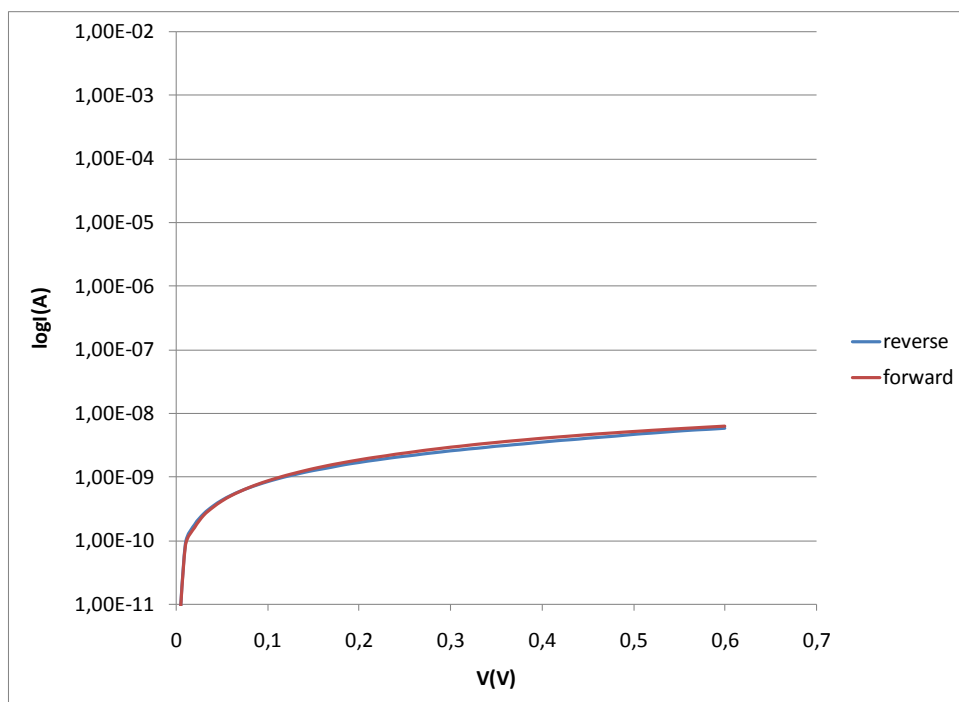
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές I-V σε έξι διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά μήκος μιας διαμέτρου.



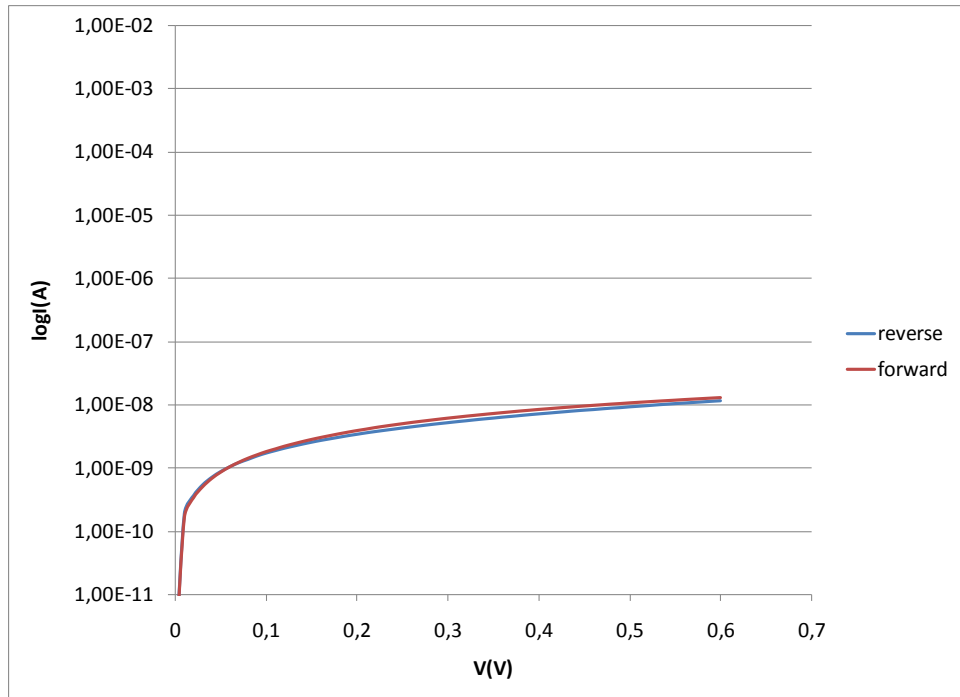
Σχήμα 4.9.3: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 9, 70°C - c σειρά



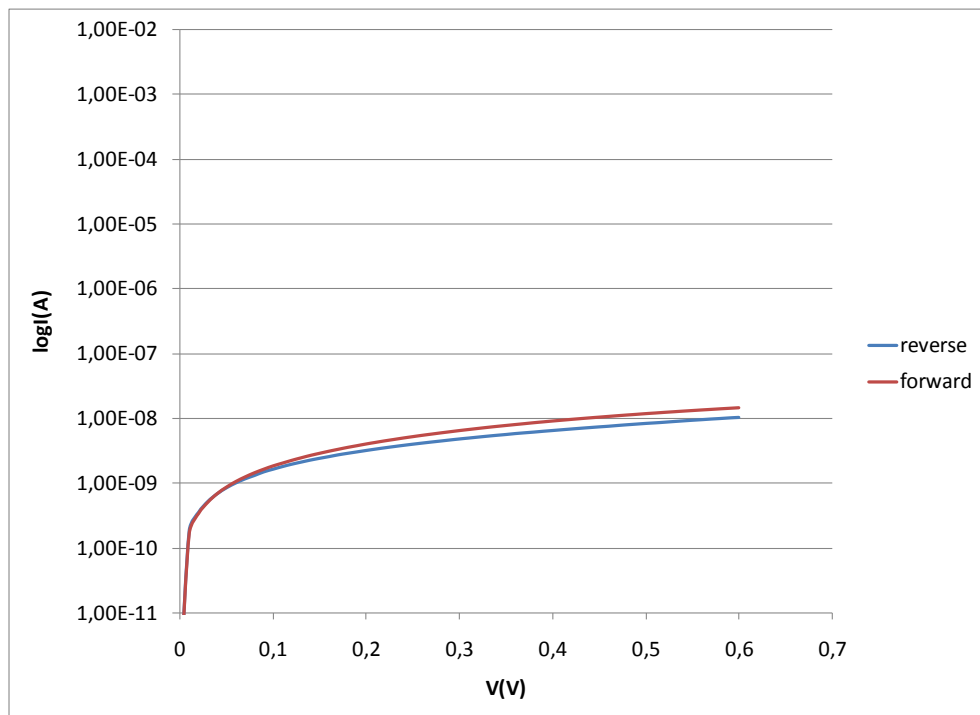
Σχήμα 4.9.4: Χαακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 9, 70°C - c σειρά



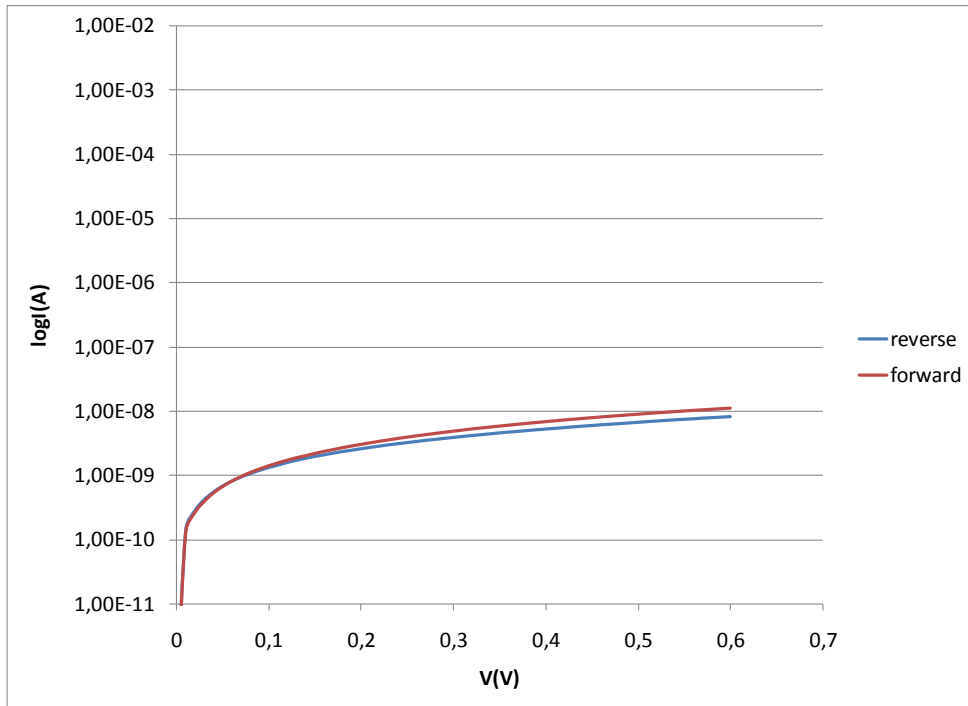
Σχήμα 4.9.5: Χαακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 9, 70°C - c σειρά



Σχήμα 4.9.6: Χαακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 9, 70°C - c σειρά



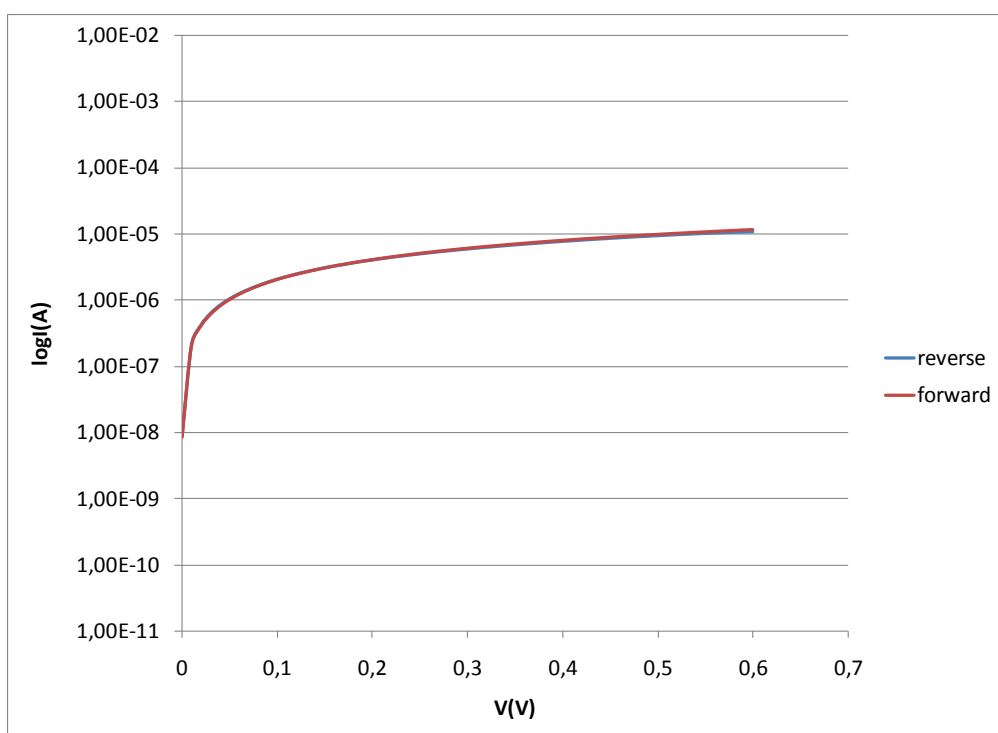
Σχήμα 4.9.7: Χαακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 9, 70°C - c σειρά



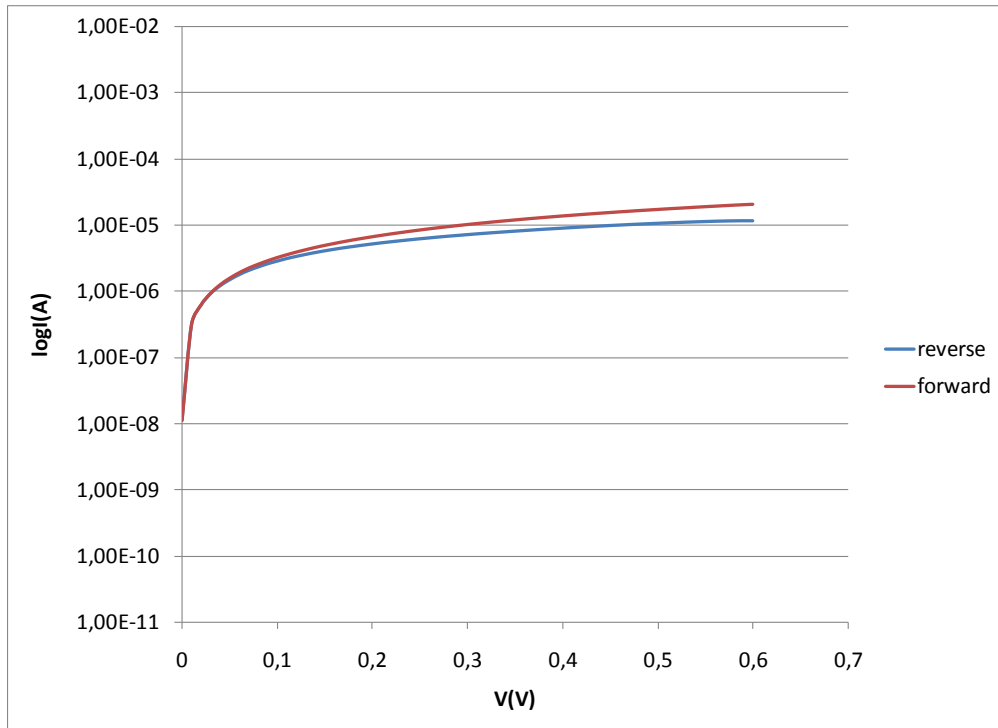
Σχήμα 4.9.8: Χαρακτηριστική I-V σε σημειακή επαφή δοκιμίου 9, 70°C - c σειρά

- Εξαχνωμένες επαφές

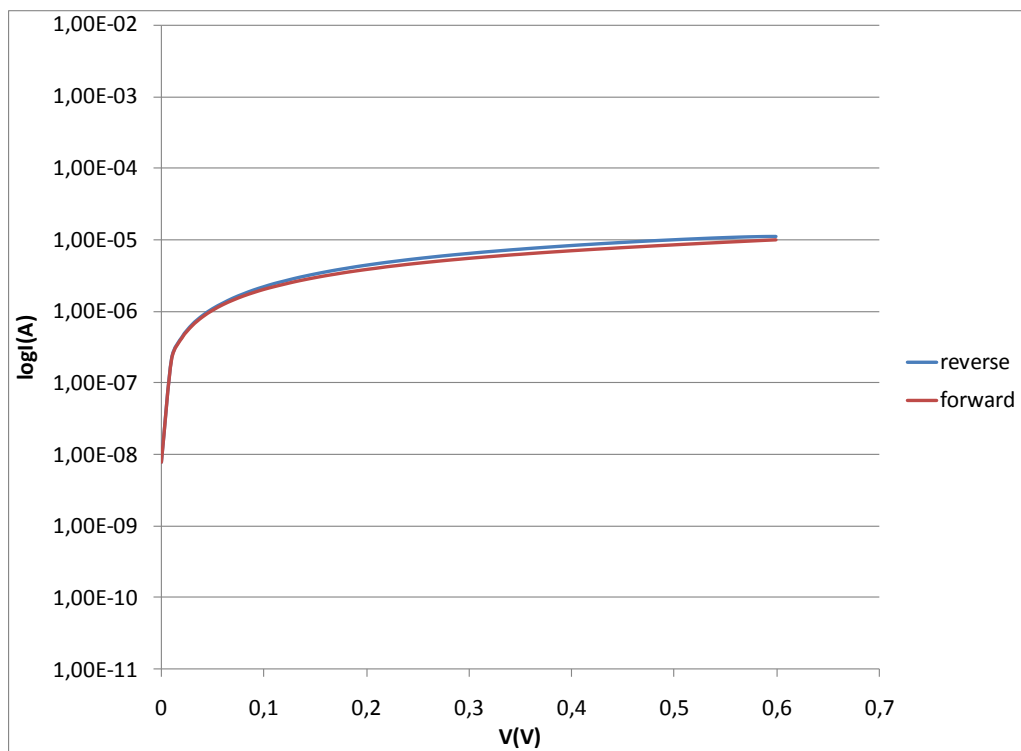
Διερευνήθηκαν οι χαρακτηριστικές στις δεκαέξι εξαχνωμένες επαφές, οι οποίες παρατίθενται παρακάτω.



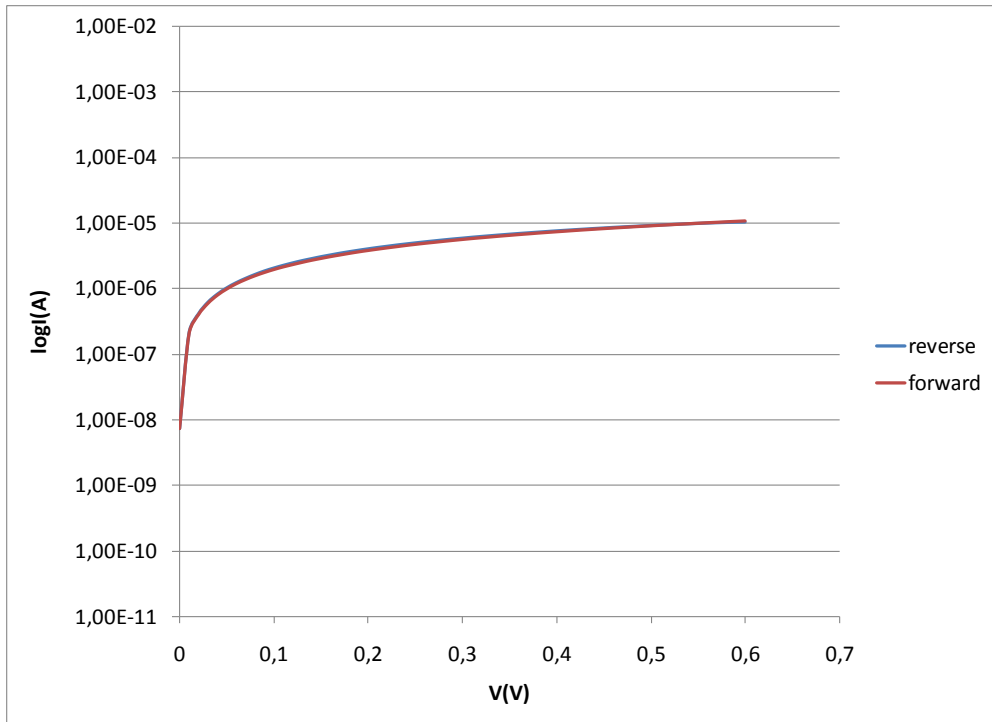
Σχήμα 4.9.9: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 1, 70°C – c σειρά



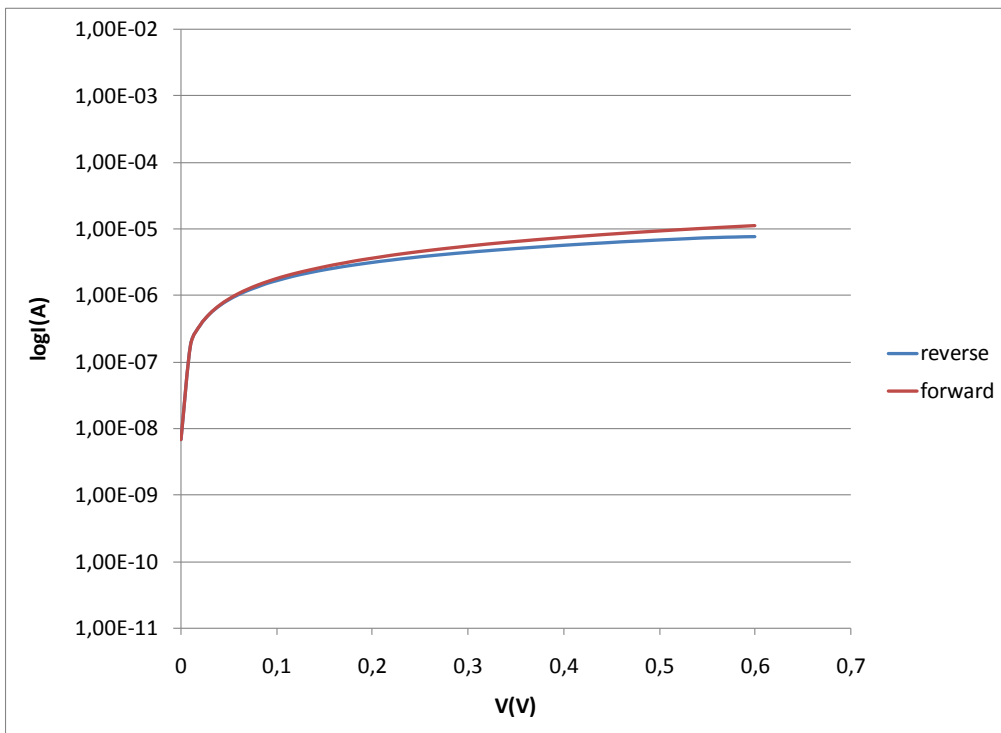
Σχήμα 4.9.10: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 2, 70°C – c σειρά



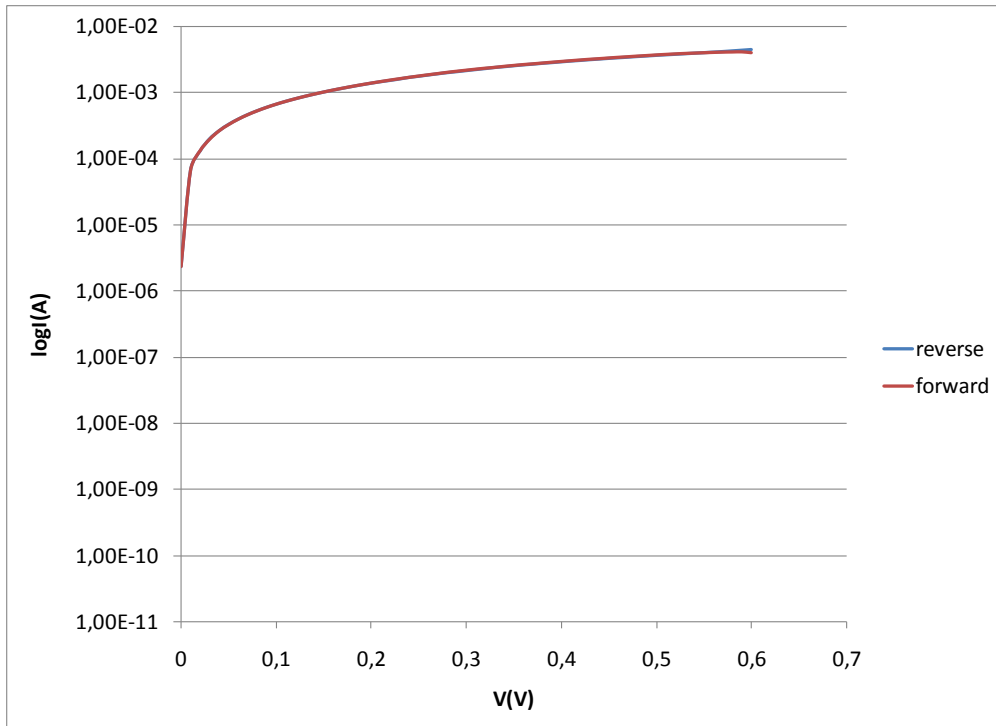
Σχήμα 4.9.11: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 3, 70°C – c σειρά



Σχήμα 4.9.12: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 4, 70°C – c σειρά

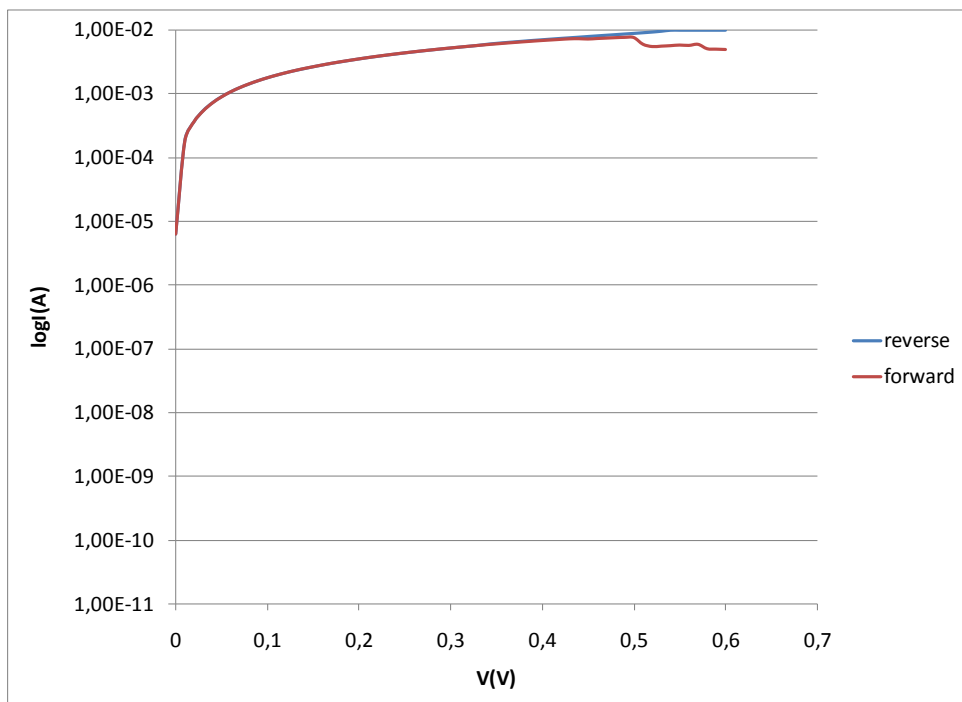


Σχήμα 4.9.13: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 5, 70°C – c σειρά

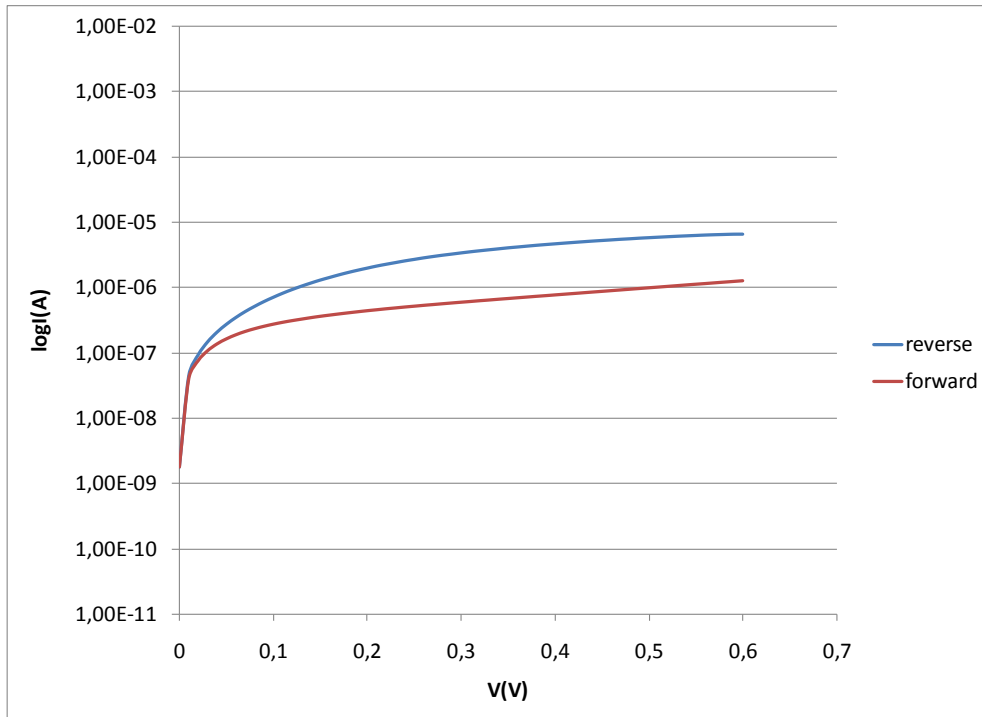


Σχήμα 4.9.14: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 6, 70°C – c σειρά

Ενώ ακριβώς μετά την επίστρωση, η χαρακτηριστική I-V στη θέση 6 είναι:

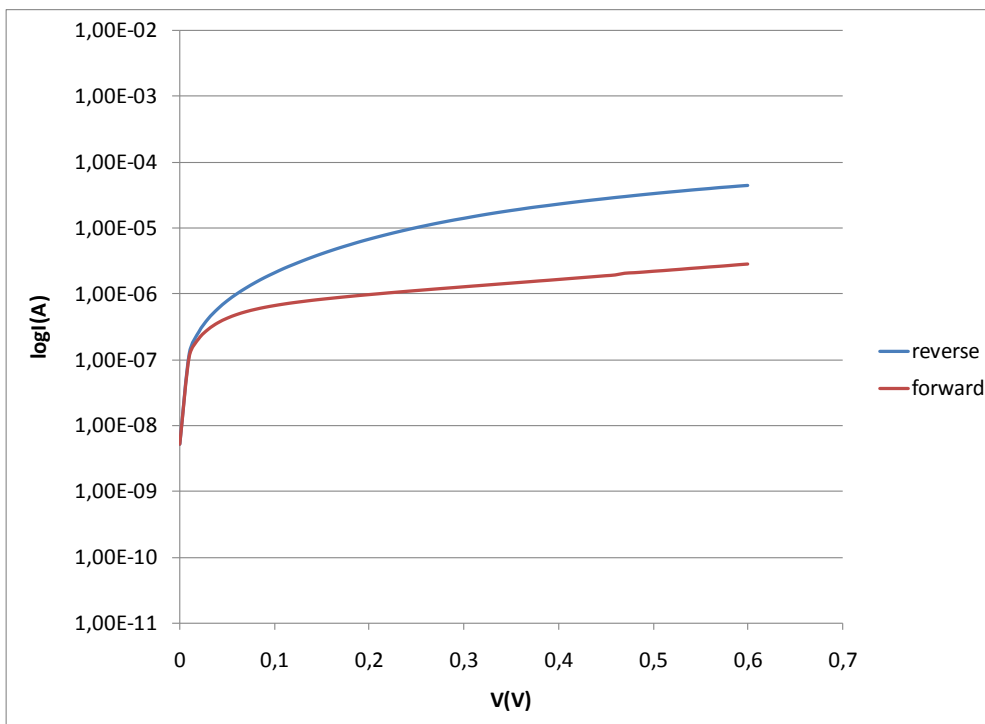


Σχήμα 4.9.15: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 6, 70°C – c σειρά

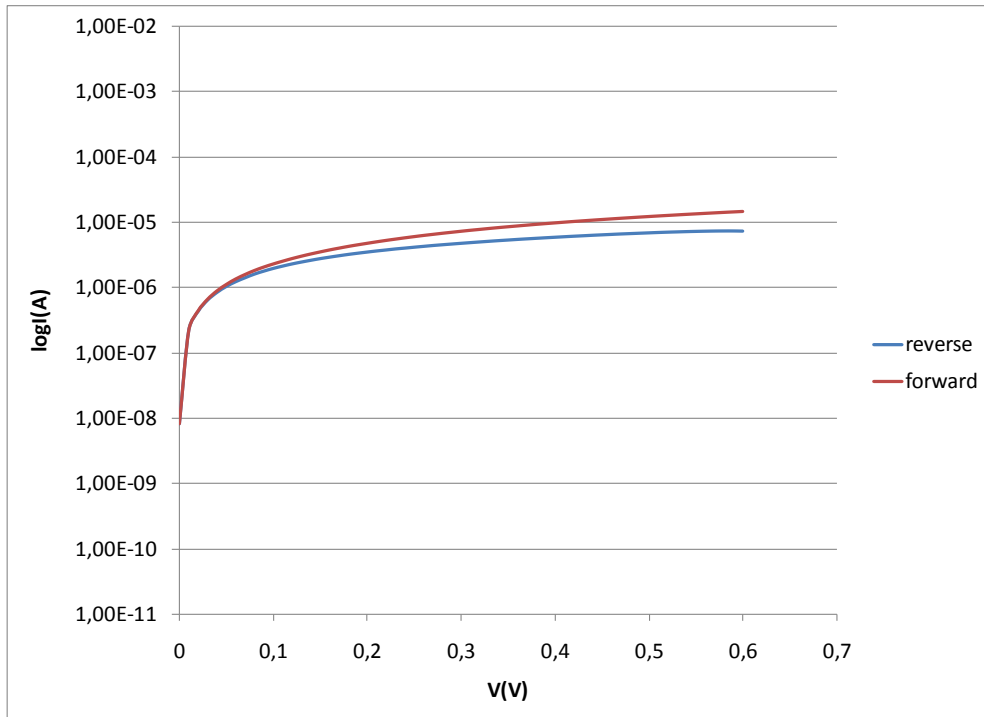


Σχήμα 4.9.16: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 7, 70°C – c σειρά

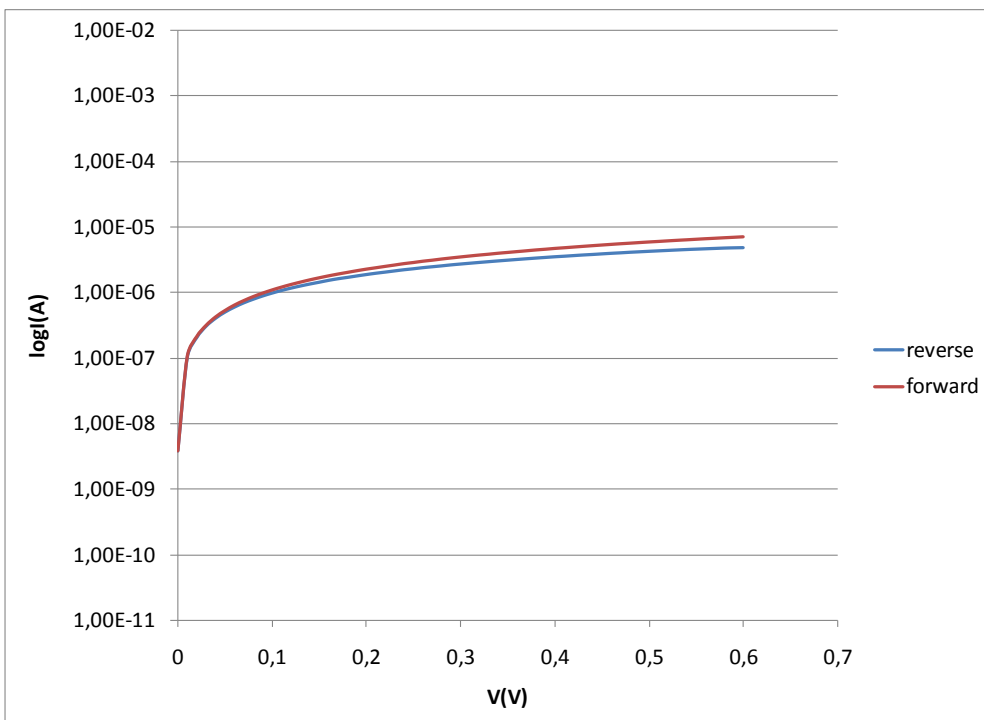
Ενώ ακριβώς μετά την επίστρωση, μετρήθηκε στη θέση 7:



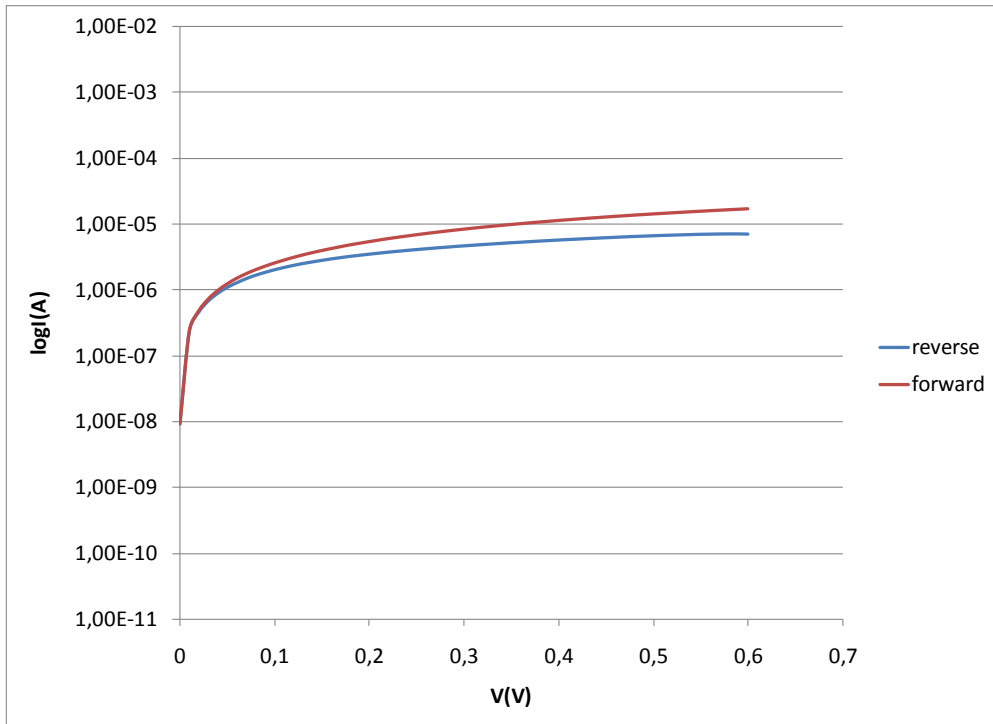
Σχήμα 4.9.17: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 7, 70°C – c σειρά



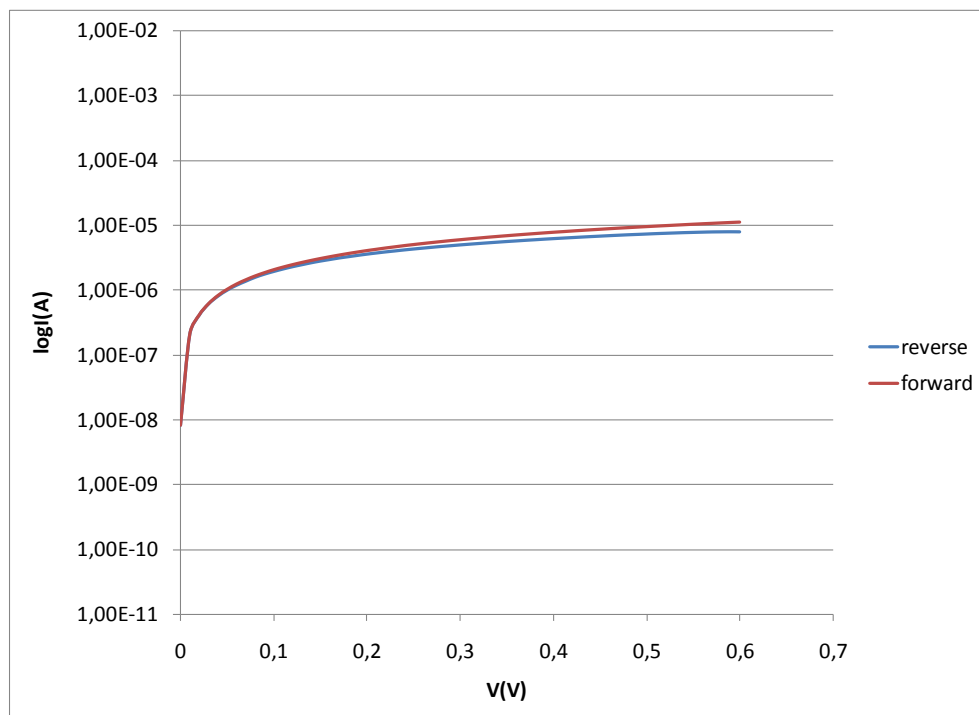
Σχήμα 4.9.18: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 8, 70°C – c σειρά



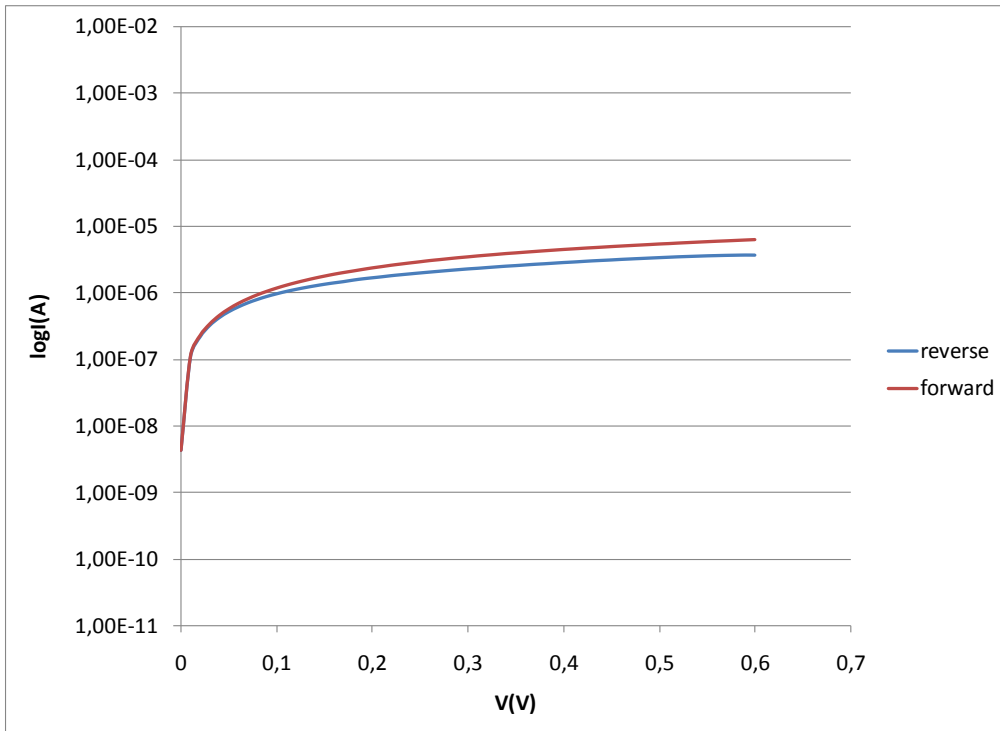
Σχήμα 4.9.19: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 9, 70°C – c σειρά



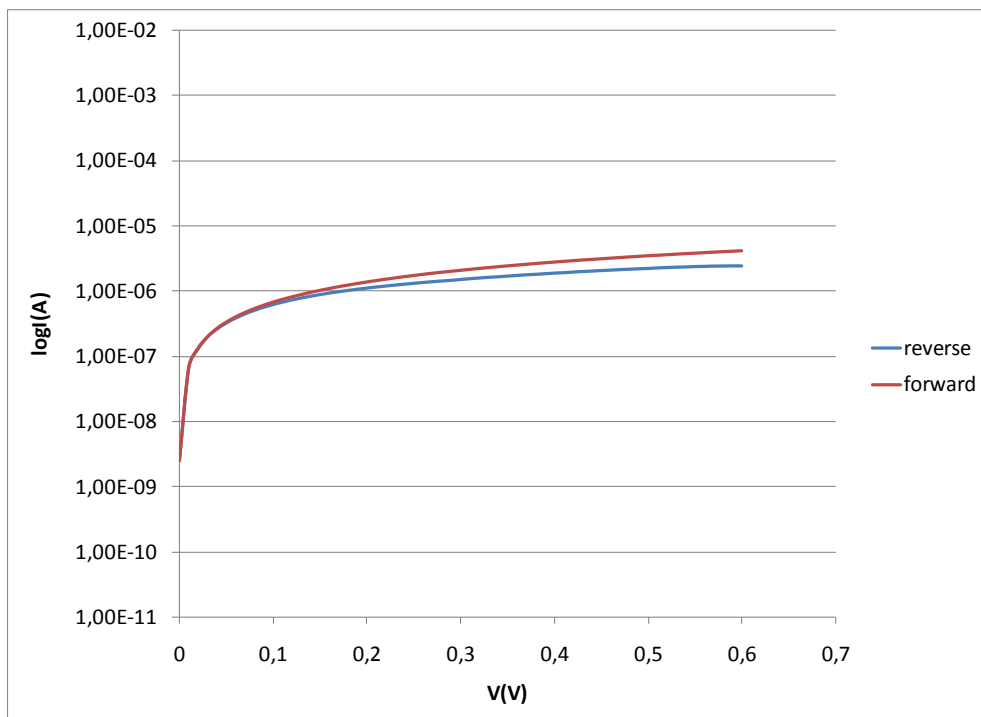
Σχήμα 4.9.20: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 10, 70°C – c σειρά



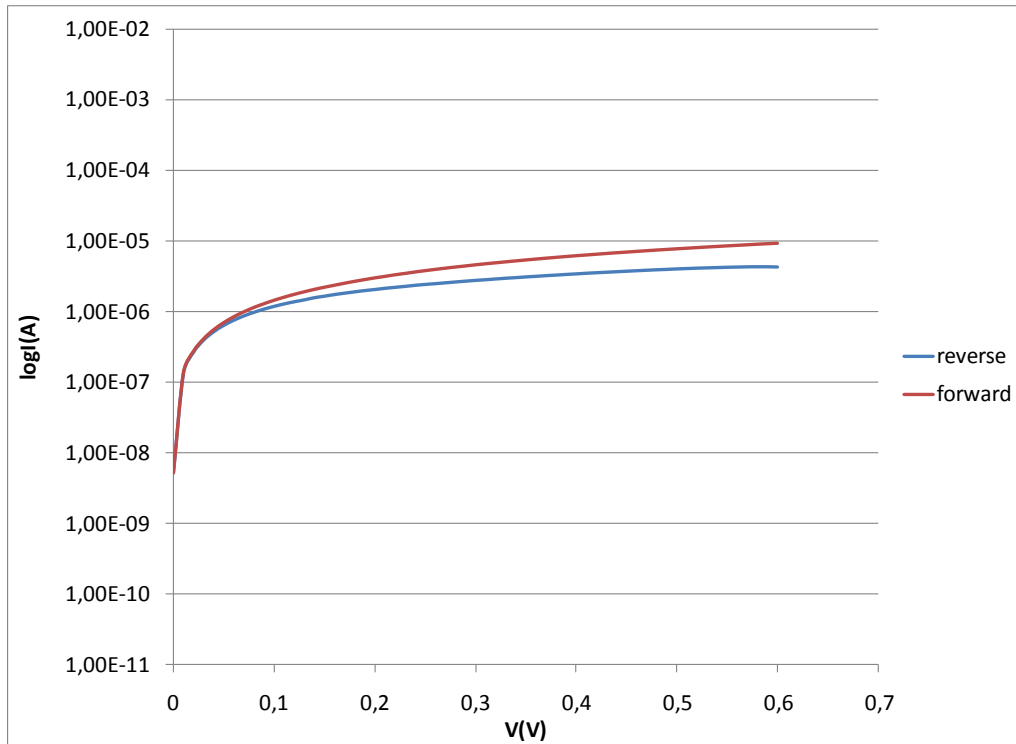
Σχήμα 4.9.21: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 11, 70°C – c σειρά



Σχήμα 4.9.22: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 12, 70°C – c σειρά



Σχήμα 4.9.23: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 14, 70°C – c σειρά



Σχήμα 4.9.24: I-V χαρακτηριστική σε εξαχνωμένη επαφή, θέση 15, 70°C – c σειρά

Παρατηρήσεις για το δοκίμιο 9, 70°C – c σειρά

Το δοκίμιο και πριν και μετά την εξαχνωση χρυσού παρουσίασε σε κάποια σημεία ελαφρώς ανορθωτική, αλλά στα περισσότερα ωμική συμπεριφορά. Στο διάγραμμα XRD του δοκιμίου παρατηρείται η παρουσία κυβικού CdSe πολύ καλής κρυστάλλωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, παρατηρήθηκε ότι την καλύτερη ανορθωτική συμπεριφορά παρουσίασαν τα δοκίμια των 60°C έως και των 70°C σε αντίθεση με τα δοκίμια μεγαλύτερων θερμοκρασιών που παρουσίασαν κυρίως ωμική συμπεριφορά. Καθίσταται, λοιπόν, σαφές ότι στις υψηλές θερμοκρασίες δε δημιουργείται ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού Φ_B . Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει διαφορά στο έργο εξόδου του μετάλλου Φ_m και την ηλεκτροσυγγένεια του ημιαγωγού X_s , εφόσον για τη δίοδο Schottky ισχύει: $\Phi_B = \Phi_m - X_s$.

Έτσι, δεν επιτυγχάνεται ανόρθωση.

Το συμπέρασμα αυτό διαφέρει από αυτά προηγούμενων ετών. Ο λόγος είναι ότι είναι η πρώτη φορά που χρησιμοποιήθηκε κυκλοφορητής, ο οποίος διατηρεί το διάλυμα στο ηλεκτρολυτικό κελί σε σταθερή θερμοκρασία, καθώς επίσης και ρότορας, ο οποίος αναδεύει ταυτόχρονα το διάλυμα και επιτρέπει την ομοιόμορφη εναπόθεση. Τα προηγούμενα πειράματα είχαν πραγματοποιηθεί με θερμαντική πλάκα και αναδευτήρα. Ως εκ τούτου δε μπορούσε να υπάρχει απόλυτη ομοιομορφία στη θερμοκρασία που υπήρχε στον πυθμένα όπου βρισκόταν το θερμόμετρο και την επιφάνεια όπου βρισκόταν το δοκίμιο.

Από το συνολικό διάγραμμα XRD των δοκιμών 1 – 7 για θερμοκρασίες 60°C - 90°C παρατηρεί κανείς ότι όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία κατά την εναπόθεση, τόσο υψηλότερη είναι η κορυφή του κυβικού CdSe σε σχέση με αυτή του Ti, γεγονός που σημαίνει ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο ρυθμός της εναπόθεσης είναι μεγαλύτερος και το στρώμα του σεληνιούχου καδμίου παχύτερο και γιαυτό στο XRD δε φαίνονται οι κορυφές του τιτανίου.

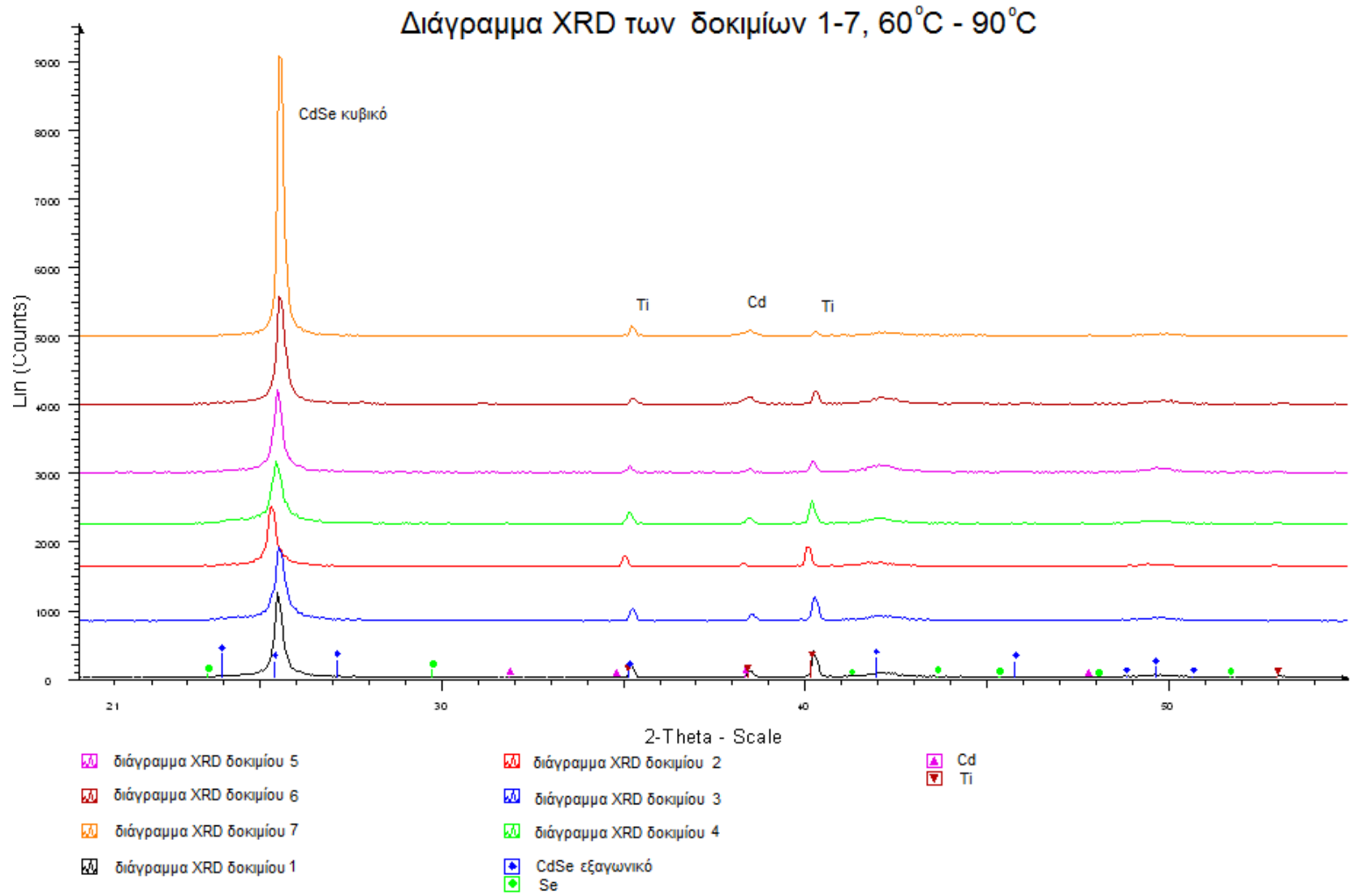
Όσον αφορά στην ηλεκτρική συμπεριφορά των δοκιμών σε συνάρτηση με το φορτίο κατά την εναπόθεση και το ρεύμα που διέρρευσε τα 7 πρώτα δοκίμια παρατηρήθηκαν τα εξής: Σε όλα τα δείγματα το φορτίο κυμάνθηκε ανάμεσα στα τέσσερα με πέντε C ενώ το ρεύμα κυμάνθηκε από τρία έως τέσσερα mA παρουσιάζοντας κατά απόλυτο τιμή πτωτική τάση με την πάροδο του πειράματος, εκτός από το δοκίμιο 4, στο οποίο το φορτίο ήταν 3.276C και το ρεύμα μικρότερο από 3mA και είχε καθαρά ωμική συμπεριφορά. Συγκρίνοντας δύο δοκίμια που παρήχθησαν με παραπλήσιες τιμές ρεύματος και φορτίου όπως το δοκίμιο 1, το οποίο παρουσίασε καλή ανορθωτική συμπεριφορά, και το δοκίμιο 6, το οποίο παρουσίασε κυρίως ωμική συμπεριφορά καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα ότι έχει μεγάλη σημασία η τιμή της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η εναπόθεση.

Για να δειχθεί η εξάρτηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς από το φορτίο πραγματοποιήθηκαν στους 70°C τρεις σειρές μετρήσεων. Στην πρώτη το φορτίο ήταν 3.996C, στη δεύτερη 4,208 C και στην τρίτη 6,497 C. Από το συνολικό διάγραμμα XRD φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο, τόσο υψηλότερη είναι η κορυφή του κυβικού

CdSe σε σχέση με αυτή του Ti. Όμως, κανένα από τα τρία δοκίμια δεν παρουσίασε ιδιαίτερα καλή ανορθωτική συμπεριφορά.

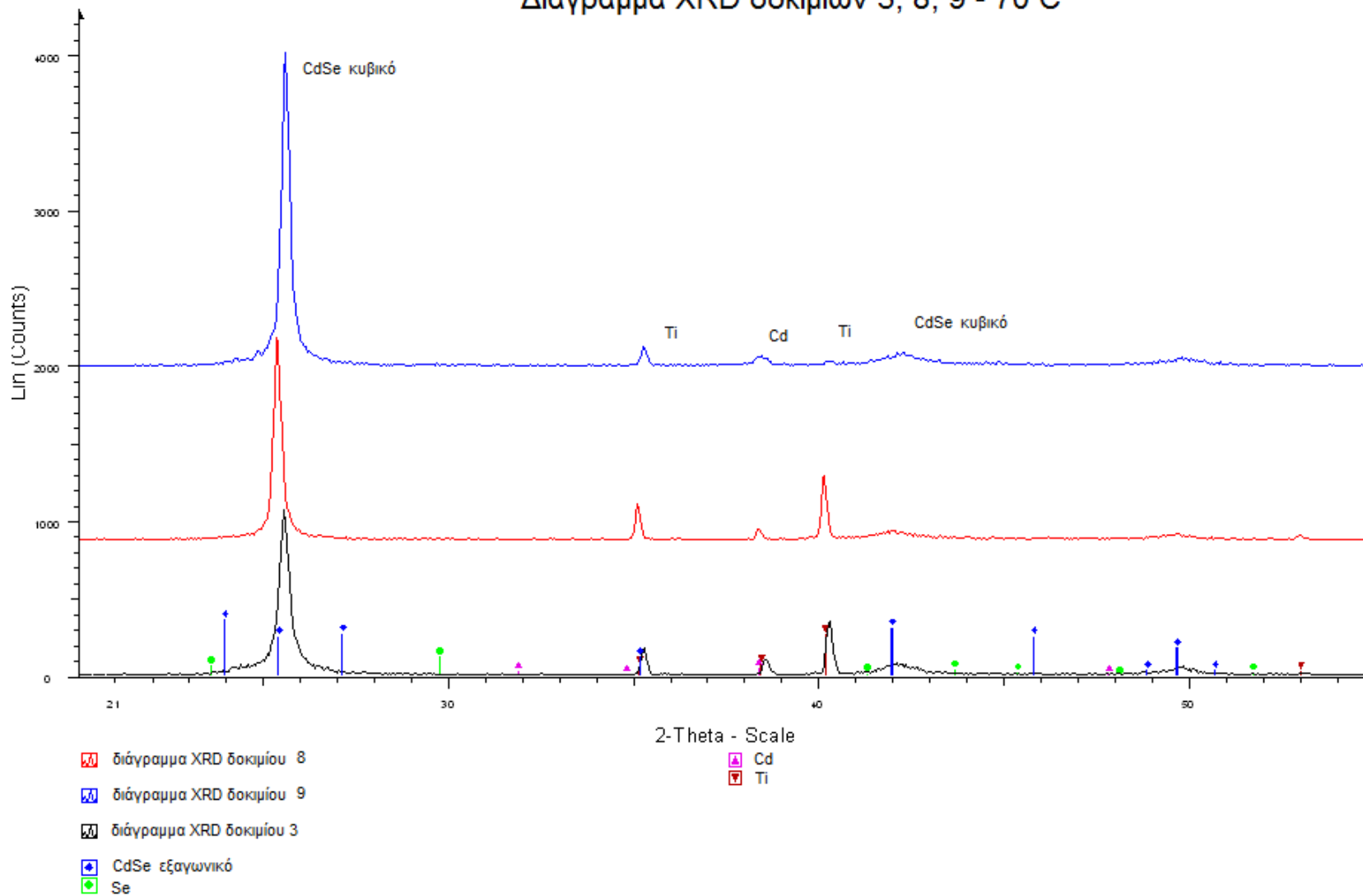
Από τη στοιχειομετρική ανάλυση παρατηρήθηκε ότι στα δοκίμια μετά την απόθεση παράμενε ελάχιστο φθόριο από τον καθαρισμό τους. Αυτό σημαίνει είτε ότι κατά τον καθαρισμό σχηματίστηκε ένα λεπτό στρώμα κάποιου οξειδίου, είτε να μπορεί να οφείλεται στο ότι παρά το σχολαστικό ξέπλυμα με απιονισμένο νερό, παρέμεινε υδροφθόριο ανάμεσα στις σπείρες του δοκιμίου και το θερμοσυστελλόμενο.

Τέλος έγινε προσπάθεια να μετρηθούν κάποια δοκίμια αμέσως μετά την απόθεση, αλλά και μετά από κάποιες ημέρες στα ίδια σημεία και να προσδιοριστούν τυχόν αλλαγές στην ηλεκτρική τους συμπεριφορά. Παρατηρήθηκε ότι οι διαφορές είναι τόσο μικρές που εξηγούνται από το ότι η ακίδα ερχόταν σε επαφή με διαφορετικούς κρυστάλλους κάθε φορά. Το συμπέρασμα είναι ότι η πάροδος μικρού χρονικού διαστήματος δεν επηρεάζει την ηλεκτρική συμπεριφορά των δοκιμίων.



Σχήμα 3.4.6.1: Διάγραμμα XRD δοκιμών 1 - 7

Διάγραμμα XRD δοκιμών 3, 8, 9 - 70°C



Σχήμα 3.4.6.2: Διάγραμμα XRD δοκιμών 3, 8, 9

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Corrosion and Surface Chemistry of Metal, Dieter Landolt, EPFL Press
- Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων, S.O Kasar, Παπασωτηρίου
- Εισαγωγή στα Υλικά, Κ. Δέρβος, Π. Βασιλείου, Αθήνα 2004
- Ημιαγωγοί, Κ. Καγκαράκης Αθήνα 1985
- Εισαγωγή στα Ημιαγωγά Υλικά και Φωτοβολταϊκές Διατάξεις, Κ. Δέρβος Αθήνα 2007
- Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία, Κ.Καγκαράκης
- Solar Voltaic Cells, W.D Johnston Jr, Marcel Dekker, INC, New York
- Τοξικά από το Α ως το Ω, John Harte, Cheryl Holdren, Richard Schneider, Christine Shirley, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π
- Solar Energy, The State of the Art, ISES Position Papers, Jeffrey Gordon, Cromwell press
- The Physics of Semiconductors, K.Brennan, Cambridge University Press
- Electrodeposition, the Materials Science of Coatings and Substrates, J.Dini, Noues Publications
- G Hodes, 'Electrodeposition of Semiconductors' , in 'Physical Electrochemistry-Principles, Methods and Applications', edited by I. Rubinstein, Marcel Dekken Inc, New York (1995).
- Lokhande, S H Pawar, Phys. Stat. Sol 111 (1989)
- Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση Σεληνιούχου Καδμίου σε Υπόστρωμα Τιτανίου για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές, Διπλωματική Εργασία Σ. Μπακογιάννη, Α. Ξενάκη
- E Yeager, A J Salkind, 'Techniques of Electrochemistry'.
- Metal-Semiconductor Contacts, E.H.Rhoderick, Oxford Science Publications.
- <http://el.wikipedia.org>
- <http://cnx.org>
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium>
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Selenium>
- <http://www.photovoltic-energy.gr>
- <http://ape.chania.teicrete.gr>
- <http://en.wikipedia.org/wiki/CdSe>
- <http://www.cadmium.org>
- http://dabdoub-labs.com.br/applications_for_selenium.htm
- <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-e01-electroplat.htm>