

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

Αξιολόγηση Ημιαγώγιμων Υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου Σε Υπόστρωμα Νικελίου Για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΑΓΓΕΛΙΚΗ Ι.ΚΑΤΣΙΚΑ

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Μάρτιος 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ Σχολή ηλεκτρολογών μηχανικών και μηχανικών υπολογιστών τομέας σύστηματών μεταδόσης πληροφορίας και τεχνολογίας υλικών

Αξιολόγηση Ημιαγώγιμων Υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου Σε Υπόστρωμα Νικελίου Για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΑΓΓΕΛΙΚΗ Ι.ΚΑΤΣΙΚΑ

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος

Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή

Κ. Δέρβος, Π. Βασιλείου Γ.Ματσόπουλος
Καθ. ΕΜΠ Καθ. ΕΜΠ Επικ.Καθ. ΕΜΠ

Αθήνα, Μάρτιος 2011

Αγγελική Ι.Κατσικα

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π

Copyright © Αγγελική Ι.Κατσίκα, 2011 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών του τομέα Συστημάτων Μετάδοσης Πληροφορίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής των Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και στο εργαστήριο Φυσικοχημείας της Σχολής των Χημικών Μηχανικών. Σκοπός της εργασίας είναι η ηλεκτρολυτική απόθεση λεπτών υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου, CdSe σε δοκίμια Νικελίου Νi, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και σε περιβάλλον αζώτου, N₂ και ο χαρακτηρισμός τους με κύριο σκοπό τις φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

Αναλυτικά, για την ηλεκτρολυτική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε θειικό κάδμιο, CdSO₄ και οξείδιο του σεληνίου, SeO₂ με pH=2.2, ενώ οι θερμοκρασίες παρασκευής των υμενίων ήταν 55°C, 60°C και 65°C. Η ηλεκτρολυτική διαδικασία συντελέστηκε υπό συνθήκες συνεχούς τάσης ίσης με -1Volt και συνολικά έγινε απόθεση σε 12 δοκίμια. Σε τέσσερα δοκίμια η ηλεκτρολυτική εναπόθεση έγινε απουσία αζώτου και στα υπόλοιπα οχτώ έγινε με συνεχή παροχή αερίου αζώτου, N₂ στην επιφάνεια εναπόθεσης.

Στη συνέχεια, τα δοκίμια προσαρμόστηκαν σε κατάλληλη διάταξη με σκοπό τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό τους. Καταγράφοντας την ένταση του ρεύματος για επιβαλλόμενη τάση από -3Volt έως 3Volt λάβαμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης I-V. Ακολούθησε η ανάλυση των στοιχείων της επιφάνειας των δοκιμίων με χρήση φασματογράφου ακτινών-X, XRD.

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

Λέξεις Κλειδιά:

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

Abstract

This diploma thesis was carried out in the laboratory of Electrical Materials in the faculty of Electrical and Computer Engineering of the National Technical University of Athens and in the laboratory of Physical Chemistry in the Department of Chemical Engineering. The purpose of this study is the electrolytic deposition of thin film Cadmium selenide, CdSe samples in Nickel, Ni in atmospheric conditions and in nitrogen conditions and their identification as diodes for photovoltaic applications.

The electrolytic liquid contained cadmium sulfate , $CdSO_4$, oxides of selenium, SeO_2 and its pH was regulated at pH=2.2. The semiconductor films were produced on 12 samples under dc voltage (-1 Volt) and at three different temperatures 55°C, 60°C and 65°C. Four of the samples were produced under atmospheric conditions and eight samples were electrodeposed under constant supply of nitrogen N₂.

When the electrolytic procedure was completed we used an X-Ray Diffractometer (XRD) in order to examine the morphology of the surfaces and the quality of the plating. The electrical characterization of the samples was based upon I-V measurements which were taken using a Faraday cage.

The theory of this thesis describes the main principles of the physics of semiconductors and metal-semiconductor contacts. More specifically, the internal structure of intrinsic and doped semiconductors, the operating principles of the Schottky diode, the photovoltaic conversion and the materials used, are some of the subjects analysed in the first five chapters. The experimental part describes the electrodeposition process, emphasising on the instruments and the methods used to characterize the samples.

Keywords:

Semiconductors, energy gap, photovoltaic conversion, Diode Schottky, ohmic contact, contact rectifier, electrolytic deposition of cadmium selenide, nickel, nitrogen, IV curve, XRD.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Κωνσταντίνο Δέρβο, Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς και για την άριστη συνεργασία που είχαμε.

Ευχαριστώ την κυρία Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π για την διάθεση των εργαστηρίων και υλικών χωρίς τα οποία η διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας θα ήταν αδύνατη καθώς και την δρ. Τζέλικα Νοβάκοβιτς για την προσφορά γνώσεων σε θέματα χημείας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω, τον δρ. Αργυρόπουλο Θεόδωρο, τον δρ. Ιωάννη Μέργο και κυρίως την υ.δ Αθανασοπούλου Μαριάννα, για την καθοδήγησή τους σε πρακτικό αλλά και θεωρητικό επίπεδο στην οποία οφείλεται και η επιτυχής διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση και στήριξη σε κάθε μου βήμα.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Βασικές Θεωρητικές Έννοιες	17
1.1 Εισαγωγή	17
1.2 Θεωρία Στερεών Υλικών	17
1.2.1 Χημικοί Δεσμοί	17
1.2.2 Ενεργειακές Ζώνες	
1.2.3 Στάθμη Fermi	21
1.2.4 Αγωγιμότητα	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Ημιαγωγοί	25
2.1 Εισαγωγή	25
2.2 Ενεργειακές Ζώνες στους Ημιαγωγούς	26
2.3 Ηλεκτρόνια και Οπές στους Ημιαγωγούς	
2.4 Αμιγείς Ημιαγωγοί	
2.5 Ημιαγωγοί Προσμίξεων	31
2.5.1 Νόθευση Τύπου-n	32
2.5.2 Νόθευση Τύπου-p	
2.5.3 Ειδική Αγωγιμότητα Ημιαγωγών Προσμίξεων	
2.6 Επανασύνδεση Φορέων-Ενεργειακό Διάκενο	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Διεπιφάνειες- Εφαρμογές Ημιαγωγών	
3.1 Εισαγωγή	37
3.2 Δίοδος P-N (P-N junction)	
3.2.1 Μηδενική Πόλωση	
3.2.2 Ορθή Πόλωση	41
3.2.3 Ανάστροφη Πόλωση	42
3.3 Επαφή Μετάλλου – Ημιαγωγού	43
3.3.1 Ιδανική Δίοδος Schottky	43

3.3.2 Μη Ιδανική Δίοδος Schottky	46
3.3.3 Ωμικές Επαφές	48
3.4 Εφαρμογές Διεπαφών Ημιαγωγών	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Φωτοβολταϊκή Μετατροπή	51
4.1 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο	51
4.2 Απορρόφηση της Ακτινοβολίας στα Φωτοβολταϊκά Στοιχεία	53
4.3 Δημιουργία Φωτορεύματος	56
4.4 Ηλεκτρικά Χαρακτηριστικά Φωτοβολταϊκών Στοιχείων	58
4.4.1 Ισοδύναμο Κύκλωμα	58
4.4.2 Μέγιστη Ισχύς Φωτοβολταϊκού Στοιχείου	60
4.4.3 Συντελεστής Πλήρωσης	61
4.4.4 Απόδοση Φωτοβολταϊκού Στοιχείου	62
4.4.5 Βελτιστοποίηση της Απόδοσης Φωτοβολταϊκού Στοιχείου	64
4.5 Τύποι Ημιαγωγών για Φωτοβολταϊκά Στοιχεία	64
4.5.1 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Πυριτίου	65
4.5.2 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Λεπτών Υμενίων	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Ηλεκτρολυτική Απόθεση Σεληνιούχου Καδμίου σε Υπ Νικελίου	όστρωμα 67
5.1 Εισαγωγή	67
5.2 Ηλεκτρολυτική Απόθεση	68
5.2.1 Ηλεκτρόλυση	68
5.2.2 Πλεονεκτήματα Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης	70
5.2.3 Επιλογή Υποστρώματος	70
5.2.4 Ηλεκτρολυτικό Διάλυμα	71
5.2.5 Τροφοδοσία Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης	71
5.3 Σελήνιο, Κάδμιο, Σεληνιούχο Κάδμιο	71
5.3.1 Σελήνιο Se	71

5.3.2 Κάδμιο Cd	72
5.3.3 Σεληνιούχο Κάδμιο CdSe	72
5.4 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Σεληνιούχου Καδμίου	73
5.5 Υπόστρωμα Νικελίου	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πειραματική Διάταξη- Πειραματική Διαδικασία	77
6.1 Πειραματική Διάταξη	77
6.1.1 Ηλεκτρολυτικό Κελί	78
6.1.2 Ηλεκτρόδια	79
6.1.3 Κυκλοφορηρητής-Θερμαστής	81
6.1.4 Ρότορας και Ρυθμιστής Στροφών	82
6.1.5 Διποτενσιοστάτης	
6.1.6 Κλωβός Faraday (Hewlett Packard 16055A text fixture)- pA MH	ETER/DC
VOLTAGE SOURCE (Hewlett Packard 4140B)	84
6.1.7 Φασματογράφος Περίθλασης Ακτινών-Χ (XRD)	85
6.2 Πειραματική Διαδικασία	
6.2.1 Προετοιμασία Δοκιμίων	
6.2.2 Προετοιμασία Ηλεκτρολυτικού Λουτρού	
6.2.3 Συνδεσμολογία Ηλεκτρολυτικής Διαδικασίας	91
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Μετρήσεις-Πειραματικά Αποτελέσματα-Συμπεράσματα	93
7.1 Εισαγωγή	93
7.2 Μετρήσεις - Αποτελέσματα	94
7.3 Συμπεράσματα	158
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Βιβλιογραφία	160

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Βασικές Θεωρητικές Έννοιες

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εξέλιξη του ανθρώπινου πολιτισμού καθοριζόταν πάντα από τα υλικά και τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούσε. Οι σύγχρονες ανάγκες απαιτούν τη συνεχή εξέλιξη των υλικών που χρησιμοποιούνται σε τεχνολογικούς τομείς, όπως η ηλεκτρονική ή η παραγωγή ενέργειας. Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά σε ημιαγώγιμα υλικά, προτού όμως συνεχίσουμε απαιτείται η γνώση της θεωρίας των στερεών υλικών που σχετίζεται με τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών.

1.2 ΘΕΩΡΙΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

1.2.1 ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

Χημικοί δεσμοί ονομάζονται οι ελκτικές δυνάμεις που συγκρατούν μαζί τα άτομα, μόρια ή ιόντα ενός υλικού ενώ το είδος και η κατανομή τους επιδρούν στις ηλεκτρικές ιδιότητες ενός στερεού. Το ρεύμα οφείλεται στην κίνηση ελεύθερων φορτισμένων φορέων, εξαιτίας επιβολής εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η ποσότητα των φορέων καθορίζεται από το είδος του χημικού δεσμού και έτσι καθορίζονται και οι ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Το κλασικό μοντέλο περιγραφής δεσμών βασίζεται στο γεγονός ότι, υπό φυσιολογικές συνθήκες, μόνο τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας κάθε ατόμου, δηλαδή τα ηλεκτρόνια σθένους, εμπλέκονται στο σχηματισμό δεσμών και με το σχηματισμό των δεσμών κάθε άτομο αποκτά μια σταθερή ηλεκτρονική δομή. Τα τρία βασικά είδη δεσμών είναι ο *ιοντικός δεσμός*, ο οποίος περιλαμβάνει την πλήρη μεταφορά ενός ή περισσοτέρων ηλεκτρονίων από το ηλεκτροθετικό στο ηλεκτραρνητικό άτομο

ο ομοιοπολικός δεσμός, ο οποίος σχηματίζεται πάντα μεταξύ ηλεκτραρνητικών στοιχείων με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων και δημιουργία κοινών ηλεκτρονικών ζευγών.

ο μεταλλικός δεσμός, ο οποίος σχηματίζεται πάντα μεταξύ ηλεκτροθετικών στοιχείων και στον οποίο τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται ελεύθερα στο χώρο ανάμεσα στα θετικά ιόντα των στοιχείων.

Από τα παραπάνω προκύπτει ο βασικός διαχωρισμός των υλικών, για θερμοκρασίες που προσεγγίζουν το απόλυτο μηδέν, σε ηλεκτρικά αγώγιμα ή μέταλλα, στα οποία εκδηλώνεται προσανατολισμένη ροή φορτίων και σε μη-μέταλλα ή μονωτές στα οποία δεν εμφανίζεται ηλεκτρικό ρεύμα. Υπάρχουν ακόμα οι κατηγορίες των ημιαγωγών ,οι οποίοι για θερμοκρασίες μεγαλύτερες του μηδενός, εμφανίζουν αγώγιμη συμπεριφορά υπό συνθήκες και οι υπεραγωγοί, μία νέα κατηγορία υλικών.

1.2.2 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΖΩΝΕΣ

Η σύνδεση δύο και περισσοτέρων ατόμων για τη δημιουργία μιας σταθερής ενιαίας δομής γίνεται όπως αναφέραμε με την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων σθένους, τα οποία μπορούν να υπάρξουν μόνο σε σαφώς καθορισμένες θέσεις και ,χωρίς εξωτερική επίδραση, τείνουν πάντα να μεταβούν σε χαμηλότερη και πιο σταθερή ενεργειακή κατάσταση. Σε κρυσταλλικές δομές οι οποίες χαρακτηρίζονται από ισχυρές δυνάμεις συνοχής, η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα άτομα οδηγεί εκτός από το συνδυασμό των ηλεκτρονίων σθένους ανάμεσα στα άτομα και στη διεύρυνση των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες. Η θέση των ηλεκτρονίων ακολουθεί τη θεωρία των τρογιακών αλλά υπακούει και στην απαγορευτική αρχή του Pauli, η οποία ορίζει ότι κάθε ενεργειακή κατάσταση, στην οποία μπορεί να περιέλθει ένα ηλεκτρόνιο, μπορεί να καταληφθεί από δύο μόνο ηλεκτρόνια αντιπαράλληλου spin. Άμεση συνέπεια αυτής της αρχής είναι η δημιουργία μιας ολόκληρης ενεργειακής ζώνης, καθώς οι ενέργειες των τροχιακών λαμβάνουν πολύ κοντινές τιμές, διαφορετικές για κάθε άτομο και ίσες με τον αριθμό των ατόμων του πλέγματος, η οποία φαντάζει συνεχής αλλά αποτελείται από ένα τεράστιο πλήθος διακριτών ενεργειακών καταστάσεων. Η διαφορά ανάμεσα στη μεγαλύτερη και τη μικρότερη δυνατή ενέργειας που επιτρέπεται να έχουν τα ηλεκτρόνια ορίζει το εύρος της ενεργειακής

18

ζώνης και εξαρτάται από το είδος του χημικού δεσμού, ο οποίος καθορίζει την απόσταση των ατόμων του πλέγματος.

Ο σχηματισμός των μετάλλων οδηγεί στη δημιουργία ενεργειακών ζωνών, καθώς οι ενδοατομικές αποστάσεις γίνονται πολύ μικρές και έτσι τα ηλεκτρόνια σθένους μπορούν να μετακινούνται μεταξύ των τροχιακών διαφορετικών ατόμων. Αυτό οδηγεί στη βασική ιδιότητα των μετάλλων που ορίζει ότι τα ηλεκτρόνια ανήκουν σε όλα τα άτομα που απαρτίζουν το υλικό. Άλλο χαρακτηριστικό των μετάλλων είναι η ύπαρξη κενών ενεργειακών σταθμών, στις οποίες μπορούν να περιέλθουν τα ηλεκτρόνια όταν διεγερθούν από εξωτερική επίδραση. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες των μετάλλων της πρώτης και δεύτερης ομάδας του περιοδικού πίνακα, δηλαδή των αλκαλικών μετάλλων και των αλκαλικών γαιών αντίστοιχα.



Σχήμα 1.1: Οι ενεργειακές ζώνες των ηλεκτρονίων στα μέταλλα (α) της 1^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα (β) της 2^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα και (γ) αλληλοκαλυπτόμενες ενεργειακές ηλεκτρονιακές καταστάσεις-s και –ρ στα μέταλλα μετάπτωσης.

1. BASIKES Θ EQPHTIKES ENNOIES

Η θεωρία των ζωνών εφαρμόζεται και στα ομοιοπολικά υλικά, τα οποία για να αποκτήσουν αγώγιμη συμπεριφορά, πρέπει να αποδεσμευτούν ορισμένα ηλεκτρόνια από τους ομοιοπολικούς δεσμούς του πλέγματος. Τα αποδεσμευμένα ηλεκτρόνια θα είναι ελεύθερα να διεγερθούν, να βρεθούν σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση και να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού. Στη θέση από την οποία αποσπάστηκαν τα ηλεκτρόνια δημιουργείται μία κατάσταση κενή ηλεκτρονιακά ,η οποία φέρει θετικό ηλεκτρικό φορτίο και ονομάζεται οπή. Το σύνολο των ενεργειακών καταστάσεων στις οποίες βρίσκονται τα διεγερμένα ελεύθερα ηλεκτρόνια αποτελούν την ενεργειακή ζώνη αγωγιμότητας, ενώ αυτά που συνεισφέρουν στους ομοιοπολικούς δεσμούς ανήκουν στην ενεργειακή ζώνη σθένους.



Σχήμα 1.2 : (a) αναπαράσταση ομοιοπολικών δεσμών πυριτίου (β) δημιουργία θετικών οπών και ελεύθερων ηλεκτρονίων μετά από διάσπαση ομοιοπολικού δεσμού (γ) αναπαράσταση σπασμένου ομοιοπολικού δεσμού και οι θέσεις εισαγωγής των φορέων.

$1.BA\Sigma IKE\Sigma \ \Theta E \Omega PHTIKE\Sigma \ ENNOIE\Sigma$

Η διαφορά της χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας από την υψηλότερη ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους, ονομάζεται ενεργειακό διάκενο E_g και εκφράζει την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται ώστε το δεσμευμένο ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους να απελευθερωθεί και να βρεθεί στη ζώνη αγωγιμότητας. Το μέγεθος του ενεργειακού διακένου εξαρτάται από το είδος του χημικού δεσμού καθώς εκφράζει την ενέργεια που απαιτείται για τη θραύση του.



Σχήμα 1.3:Οι τιμές των ενεργειακών διακένων στα στοιχεία της 14^{ης}ομάδας του περιοδικού πίνακα.

1.2.3 ΣΤΑΘΜΗ FERMI

Σε ένα αγώγιμο στερεό υπό συνθήκες που τείνουν στο απόλυτο μηδέν τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τις χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις. Η υψηλότερη κατειλημμένη από ηλεκτρόνιο στάθμη ονομάζεται στάθμη Fermi. Εφαρμόζοντας ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην στάθμη αυτή ή κοντά της, διεγείρονται και μεταβαίνουν σε ανώτερες-κενές στάθμες. Αυτοί οι ελεύθεροι ηλεκτρικοί φορείς οδηγούν στη δημιουργία ρεύματος όταν η κίνησή τους είναι προσανατολισμένη επομένως το στερεό χαρακτηρίζεται ως ηλεκτρικά αγώγιμο.

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

$$F(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1}$$
(1.1)

όπου k: η σταθερά του Boltzmann

Ισχύουν οι ιδιότητες:

•
$$\gamma \iota \alpha \ E = E_F \Longrightarrow F(E) = \frac{1}{2}$$
 (1.2)

Η στάθμη Fermi αντιπροσωπεύει την ενεργειακή στάθμη, της οποίας η πιθανότητα να καταληφθεί από ηλεκτρόνιο είναι ¹/₂ για δεδομένη θερμοκρασία Τ.

• gia T=0 K, F(E) = 1 gia E<E $_F$ (1.3) F(E) = 0 gia E>E $_F$

Η πιθανότητα κατάληψης της στάθμης Fermi γίνεται μοναδιαία για ενεργειακές τιμές χαμηλότερες από αυτήν και μηδενική για ενεργειακές τιμές υψηλότερες της.



Σχήμα 1.4: Η γραφική παράσταση της συνάρτησης κατανομής Fermi-Dirac. Όπου μ το χημικό δυναμικό το οποίο χρησιμοποιείται ως προσέγγιση για την ενέργεια Fermi στις χαμηλές θερμοκρασίες.

1.2.4 ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει η προσανατολισμένη κίνηση των ελεύθερων φορτισμένων φορέων οδηγεί στην αγώγιμη συμπεριφορά των υλικών. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα λοιπόν είναι μία ιδιότητα των υλικών που εκφράζει τη δυνατότητα δημιουργίας ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα υλικό όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο. Ωστόσο ακόμα και κατά την απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου οι ελεύθεροι αυτοί φορείς του υλικού βρίσκονται σε ''αέναον'' θερμική κίνηση μέσα στο υλικό αλλά η κίνηση τους δεν χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη κατεύθυνση και φορά. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορούμε πιο απλά, να πούμε ότι εκφράζει την ευκολία με την οποία διέρχεται το ρεύμα από το υλικό και είναι το αντίστροφο μέγεθος της ηλεκτρικής αντίστασης. Εξαρτάται από τη ειδική αγωγιμότητα και τη γεωμετρία του υλικού.

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα σ, ορίζεται ως το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης ρ και μετράται στο SI σε Ω^{-1} m⁻¹ ή mho/m.

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται σε ένα είδος ηλεκτρικών φορέων ισούται με:

$$\sigma = \mu \cdot q \cdot N \tag{1.4}$$

όπου μ: η ειδική κινητικότητα των ηλεκτρικών φορέων (cm²/V·s)

 $q \cdot N$: η πυκνότητα φορτίου, η οποία εξαρτάται από το φορτίο του φορέα και το πλήθος του.

Η επιστήμη των υλικών κατατάσσει τα υλικά σε τέσσερις βασικές κατηγορίες με κριτήριο την τιμή της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Αυτές είναι:

Μονωτές: είναι υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται από τιμή ειδικής αγωγιμότητας της τάξης του 10^{-10} με $10^{-20} \Omega^{-1} m^{-1}$, όπως τα πολυμερή και τα κεραμικά

Ημιαγωγοί: είναι υλικά με ενδιάμεση τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 10^{-7} και $10^5 \Omega^{-1}$ m⁻¹,όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge)

Aγωγοί: είναι τα υλικά με τιμή ειδικής αγωγιμότητας 10^5 και $10^8 \Omega^{-1} m^{-1}$, σε αυτά ανήκουν τα μέταλλα και τα κράματα

Υπεραγωγοί: είναι τα υλικά για τα οποία η ηλεκτρική αγωγιμότητα πρακτικά απειρίζεται παίρνοντας εξαιρετικά υψηλές τιμές μεγαλύτερες από $10^{28} \ \Omega^{-1} m^{-1}$, κάτω

από μια κρίσιμη θερμοκρασία, ένταση μαγνητικού πεδίου και πυκνότητα ρεύματος, με αποτέλεσμα να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα με μηδενικές απώλειες ισχύος.

Τα όρια της τιμής της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας ανάμεσα σε αυτές τις κατηγορίες δεν είναι απόλυτα καθορισμένα και απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα



Σχήμα 1.5: Χαρακτηρισμός υλικών σύμφωνα με την αγωγιμότητά τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ημιαγωγοί

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ημιαγωγοί, λόγω των μοναδικών ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων τους, συναντώνται σε πλήθος εφαρμογών στη σύγχρονη τεχνολογία και αυτό τους καθιστά εξαιρετικά σημαντικούς και αντικείμενο συνεχούς μελέτης. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλύσουμε τα είδη και τις ιδιότητες των ημιαγωγών. Ημιαγωγός ορίζεται το στερεό υλικό, κυρίως ομοιοπολικής δομής, το οποίο εμφανίζει ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από τους μονωτές αλλά μικρότερη από αυτή των μετάλλων. Το εξαιρετικό χαρακτηριστικό των ημιαγωγών είναι η δυνατότητα να άγουν υπό προϋποθέσεις, όπως η αύξηση της θερμοκρασίας ή η πρόσπτωση ακτινοβολίας και για αυτό είναι τόσο χρήσιμοι στη μικροηλεκτρονική και στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία. Οι ημιαγωγοί υπάγονται σε δύο βασικές κατηγορίες τους ενδογενείς ή αμιγείς ημιαγωγούς και τους ημιαγωγούς προσμίζεων. Οι ενδογενείς ή αμιγείς ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται από καθαρή κρυσταλλική δομή χωρίς ατέλειες και προσμίζεις δοτών ή αποδεκτών. Σε αντίθεση, οι ημιαγωγοί προσμίζεων εμπεριέχουν ελεγχόμενα ποσά και είδη νοθεύσεων. Οι ημιαγωγοί προσμίξεων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τους τύπου n και τύπου p με κριτήριο το είδος των προσμίξεων. Οι αμιγείς ημιαγωγοί είναι σπάνιοι και έτσι στις κατασκευαστικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται κυρίως ημιαγωγοί προσμίξεων.

1	1	Αμέταλλα												2						
\vdash	H 3														9	10				
2	LI	Be		M	ETC	ιννα	Ημιαγωγιμα στοιχεία ——							B	Č	N	Ō	F	Ne	
	11	12													13	14	15	16	17	18
3	Na	Mg			1											Si	Ρ	S	CI	Ar
	19	20	21		22	23	24	2	5 26	5 27	28	3 2	9	30	31	32	33	34	35	36
4	К	Ca	Sc	2	Ti	V	C	M	n Fe	e Co	N	i	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
-	37	38	39	1	10	41	42	2 4	3 44	4 45	5 46	3 4	7	48	49	50	51	52	53	54
2	Rb	Sr	Y		Zr	Nb	M	T	c R	u RI	P	A k	g	Cd	In	Sn	Sb	Te	1	Xe
6	55	56	57		12	73	74	1 7	5 76	5 77	78	3 7	9	80	81	82	83	84	85	86
Ŭ	Cs	Ba		0 3	Hf	Та	N	R	e O	s Ir	P	t A	NU	Hq	TI	Ph	Bi	Po	At	Ro
7	87	88	89	1	04	105	5 10	6 10	7 10	8 10	9 11	0 1	11	112						
1	Fr	Ra		1	Rf	Db	S	R	b H	s M	t D:	s U	uu	Uub	1					
															-					
				57		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	6	9	70	71
Λανθανιδες			S	La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	T	m	Yb	Lu
89 90 91					92	93	94	95	96	97	98	99	100	1	01	102	103			
	AKT	101020	ŝ	Ac		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Rk	Cf	Es	Fm	N	Id	No	Ir

Εικόνα 2.1:Ο Περιοδικός Πίνακας, όπου τονίζεται η περιοχή των στοιχείων με ημιαγώγιμη συμπεριφορά.

2.2 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΖΩΝΕΣ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ

Στους ημιαγωγούς ισχύει η θεωρία των ενεργειακών ζωνών που αναλύσαμε στο πρώτο κεφάλαιο για τα στερεά υλικά. Στην ανάλυση που ακολουθεί θα αναπτύξουμε πιο συγκεκριμένα τη συμπεριφορά του πυριτίου, του πιο διαδεδομένου ημιαγωγού, η οποία μπορεί να γενικευτεί και για άλλους απλούς ή σύνθετους ημιαγωγούς ,όπως το γερμάνιο και τα GaAs, InP, κ.ά.

Αρχικά κάθε άτομο πυριτίου έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους στην εξωτερική στοιβάδα, δύο στη I=0 (s) τροχιά και δύο στη I=1 τροχιά. Όταν όμως τα άτομα αρχίζουν να έρχονται σε κοντινές αποστάσεις ώστε να σχηματισθεί ο κρύσταλλος του υλικού, οι μέχρι τότε διακριτές ενεργειακές στάθμες διευρύνονται. Σε μία κρίσιμη απόσταση εκδηλώνεται ο υβριδισμός των σταθμών, όπου για Ν άτομα πυριτίου, από τις 8N ενεργειακές στάθμες οι 4N καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια. . Όσο η απόσταση ανάμεσα στα άτομα μειώνεται (μικρότερη από 0,4nm), εμφανίζονται πλέον η ανώτερη ζώνη, δηλαδή η ζώνη αγωγιμότητας και η κατώτερη ζώνη, δηλαδή η ζώνη σθένους.



Σχήμα 2.1:Εφαρμογή της θεωρίας των ζωνών και διαμόρφωση των υβριδικών δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών στο κρυσταλλικό πυρίτιο.

Η αγωγιμότητα σχετίζεται με τη δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων σε κενές ζώνες υπό εξωτερική επίδραση. Όταν όλα τα τροχιακά μιας ζώνης είναι κατειλημμένα, η ζώνη σθένους είναι πλήρης και η μεταπήδηση ηλεκτρονίων καθίσταται αδύνατη. Για να άγει δηλαδή ένα υλικό, πρέπει να μεταβούν ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας ή να αφαιρεθούν ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους, δημιουργώντας έτσι φορείς θετικού φορτίου, τις οπές.

Ανάμεσα στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους υπάρχει ένα ενεργειακό διάκενο, το οποίο αποτελεί απαγορευμένη ζώνη για τα τους φορείς. Για τους ημιαγωγούς το ενεργειακό διάκενο λαμβάνει τιμές μεταξύ των 0,2 eV και 2,5 eV στους 0 K.

Στον πίνακα αναγράφονται χημικά στοιχεία που στην συνηθισμένη στερεή τους κατάσταση είναι ημιαγωγοί και δίνεται το ενεργειακό τους διάκενο στην θερμοκρασία των 300K.

Βόριο	Πυρίτιο	Γερμάνιο	Φωσφόρος	Αρσενικό	Θείο	Σελήνιο	Τελλούριο	Ιώδιο
В	Si	Ge	Р	As	S	Se	Те	Ι
1,1	1,12	0,67	1,5	1,2	2,5	1,7	0,36	1,25

Πίνακας 2.1: Ημιαγώγιμα στοιχεία και τα ενεργειακά τους διάκενα σε eV στους 300K.

2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ ΚΑΙ ΟΠΕΣ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ

Στο πυρίτιο οι μόνες κενές ενεργειακές καταστάσεις βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ η ζώνη σθένους είναι πλήρης από ηλεκτρόνια. Για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο και να μεταβεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτείται η υπερπήδηση του ενεργειακού κενού E_g . Η ενέργεια που απαιτείται μπορεί να δοθεί από ένα φωτόνιο με ενέργεια hv > E_g . Η διαδικασία αυτή απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα, όπου το ηλεκτρόνιο μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας ένα κενό στο πλέγμα, έτσι δημιουργείται μία οπή. Μία άλλη διαδικασία δημιουργίας ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής, που συντελείται απουσία ακτινοβολίας είναι η θερμική διέγερση. Τα άτομα του πλέγματος , λόγω θερμικής ενέργειας, βρίσκονται σε συνεχή ταλάντωση, έτσι σε σημεία έντονης παραμόρφωσης του πλέγματος κάποιος δεσμός μπορεί να σπάσει και να δημιουργηθεί ένα ηλεκτρόνιο και μία οπή, όπως φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 2.2 : (α)Η διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας από φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη από E_g (β)Η δημιουργία ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου και μίας οπής, όταν ένα φωτόνιο σπάει ένα δεσμό Si-Si.

Τα ηλεκτρόνια συμβάλλουν στην αγωγιμότητα του υλικού αφού είναι ελεύθερα να κινηθούν στη ζώνη αγωγιμότητας και με την επιβολή ηλεκτρικού πεδίου να δημιουργήσουν ρεύμα. Οι οπές της ζώνης σθένους δρουν ως θετικά φορτισμένα "σωματίδια" που αντιδρούν αντίστοιχα στο επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο, δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα και συμβάλλοντας στην αγωγιμότητα. Η μετατόπιση της οπής, οφείλεται στην κατάληψη της κενής της ενεργειακής και στη δημιουργία μιας νέας οπής στη θέση από την οποία προήλθε. Έτσι η διαδικασία αυτή ισοδυναμεί με την μετακίνηση της οπής προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρονίου.



Σχήμα 2.3: Αναπαράσταση μίας οπής μέσα στη ζώνη σθένους. Η οπή περιφέρεται μέσα στον κρύσταλλο εξαιτίας της διέλευσης των γειτονικών ηλεκτρονίων μέσω φαινομένου σήραγγας.

2.4 ΑΜΙΓΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Όπως ήδη αναφέραμε ένας αμιγής ημιαγωγός είναι ένας καθαρός κρύσταλλος, χωρίς δομικές ατέλειες ή προσμίζεις ξένων στοιχείων. Οι πιο διαδεδομένοι αμιγείς ημιαγωγοί είναι το πυρίτιο και το γερμάνιο. Τα βασικά χαρακτηριστικά των καθαρών ημιαγωγών είναι :

- Η στάθμη Fermi $E_{\rm Fi}$ βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού τους διάκενου $E_{\rm g}$, δηλαδή ισχύει:

$$E_{Fi} = 1/2 \cdot E_g \tag{2.1}$$

 Τσος αριθμός ελεύθερων ηλεκτρονίων e⁻ και οπών h⁺, αφού η δημιουργία τους οφείλεται κυρίως στη θερμική διέγερση

$$n_i = p_i \tag{2.2}$$

όπου n,p οι συγκεντρώσεις των e⁻ και των h⁺ αντίστοιχα.

Για τις συγκεντρώσεις των φορέων στους ενδογενείς ημιαγωγούς ισχύει:

$$n_i = N \cdot \exp(-E_g/2kT) = p_t \qquad (2.3)$$

 Τέλος, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα οφείλεται σε δύο είδη φορέων, τα ηλεκτρόνια και τις οπές και είναι ίση με το άθροισμα των επιμέρους αγωγιμοτήτων:

$$\sigma = \sigma_{ie} + \sigma_{ih} = n_i \cdot |e| \cdot \mu_e + p_i \cdot |e| \cdot \mu_h \qquad (2.4)$$

όπου $n_i \cdot |e|$: η πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων

 $p_i \cdot |e|$: η πυκνότητα φορτίου των οπών

 μ_e : η κινητικότητα των ηλεκτρονίων

 μ_h : η κινητικότητα των οπών

2.ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

2.5 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

Τα περισσότερα ημιαγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται στις σύγχρονες εφαρμογές στηρίζονται στην εισαγωγή πρόσθετων ενεργειακών σταθμών μέσα στην απαγορευμένη ζώνη με στόχο την αύξηση της αγωγιμότητας, έτσι κατασκευάζονται οι εξωγενείς ημιαγωγοί. Οι πιο σημαντικοί από τους εξωγενείς ημιαγωγούς είναι οι ημιαγωγοί προσμίξεων (doped semiconductors), όπου γίνεται ελεγχόμενη τοποθέτηση ξένων ατόμων με διαφορά σθένους σε σχέση με τους αμιγείς ημιαγωγούς, δηλαδή πεντασθενών ατόμων (δότες-D) ή τρισθενών ατόμων (αποδέκτες-A) σε τετρασθενή ημιαγώγιμα στοιχεία, με αποτέλεσμα να καταργείται η ισότητα των συγκεντρώσεων των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και των οπών. Τα συνήθη υλικά προσθήκης προέρχονται είτε από στοιχεία της $15^{η_5}$ ομάδας, είτε από στοιχεία της $13^{η_5}$ ομάδας του περιοδικού συστήματος. Το είδος της πρόσμιξης καθορίζει τον φορέα που θα συμβάλλει περισσότερο στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού και κατατάσσει τα υλικά σε τύπου n και τύπου p.



Σχήμα 2.2: Απεικόνιση πρόσμιζης ατόμου Βορίου, δημιουργία ημιαγωγού τύπου-p και πρόσμιζης ατόμου φωσφόρου, δημιουργία ημιαγωγού τύπου-n.

2.ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

2.5.1 ΝΟΘΕΥΣΗ ΤΥΠΟΥ-η

Η δημιουργία ημιαγωγών τύπου n οφείλεται στην εισαγωγή, στο καθαρό κρυσταλλικό πλέγμα ενός ημιαγωγού, πεντασθενών προσμίξεων από την 15^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, με πιο συνηθισμένη την χρήση των στοιχείων P: φώσφορος, As: αρσενικό, Sb: αντιμώνιο και Bi: βισμούθιο. Όταν ένα άτομο φωσφόρου αντικαταστήσει ένα άτομο πυριτίου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, τα τέσσερα από τα πέντε ηλεκτρόνια σθένους θα συμμετέχουν στον ομοιοπολικό δεσμό. Το πέμπτο, που αρχικά θα είναι συνδεδεμένο στο άτομο του φωσφόρου, χρειάζεται μικρό ποσό ενέργειας προκειμένου να διεγερθεί προς τις κενές καταστάσεις της ζώνης αγωγιμότητας γιατί η δυναμική του ενέργεια είναι πολύ κοντά στην κατώτερη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας σε σχέση με το ενεργειακό διάκενο του πυριτίου. Έτσι, εισάγεται από το άτομο του φωσφόρου ένα ευκίνητο αρνητικό φορτίο που θα συμβάλλει στην αγωγιμότητα του υλικού, για αυτό τα στοιχεία που εισάγουν ηλεκτρόνια ονομάζονται δότες.

2.5.2 ΝΟΘΕΥΣΗ ΤΥΠΟΥ-ρ

Αντίστοιχα για τη δημιουργία ημιαγωγών τύπου p εισάγονται, στο καθαρό κρυσταλλικό πλέγμα ενός ημιαγωγού, τρισθενείς προσμίξεις από την 13^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, με πιο συνηθισμένη την χρήση των στοιχείων Β: βόριο, Al:αλουμίνιο, Ga: γάλλιο και In: ίνδιο. Σε αυτή την νόθευση τα άτομα του πυριτίου αντικαθίστανται από τρισθενή άτομα και έτσι στο πλέγμα δημιουργούνται κενές ηλεκτρονιακές καταστάσεις στη ζώνη σθένους, δηλαδή οπές. Έτσι δημιουργούνται θετικά ηλεκτρικά φορτία, τα οποία θα συμβάλουν στην αγωγιμότητα και κενές θέσεις για να καταληφθούν από γειτονικά ηλεκτρόνια. Τα άτομα που δημιουργούν τις οπές λειτουργούν ως δέκτες των γειτονικών ηλεκτρονίων και για αυτό ονομάζονται αποδέκτες.

Η απεικόνιση των προσμίξεων στο ενεργειακό διάγραμμα των υλικών γίνεται με την εισαγωγή της ενεργειακής στάθμης τους ως προς τη ζώνη αγωγιμότητας ή τη ζώνη σθένους αντίστοιχα, μέσα στο απαγορευμένο ενεργειακό διάκενο. Η διαφορά της ενεργειακής στάθμης των δοτών E_D από τη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας E_C εκφράζει την ενέργεια ιοντισμού του δότη που απαιτείται για την αποδέσμευση του φορέα. Αντίστοιχα η διαφορά της ενεργειακής στάθμης των αποδεκτών E_A από τη

32

στάθμη της ζώνης σθένους E_v εκφράζει την ενέργεια ιοντισμού του αποδέκτη που θα αποκτήσει επιπλέον ηλεκτρόνιο. Η θερμοκρασία περιβάλλοντος επαρκεί συνήθως για να αποκτήσουν οι ημιαγωγοί την ελάχιστη ενέργεια που χρειάζονται για να διεγερθούν, οπότε θεωρούμε ότι πρακτικά σε έναν ημιαγωγό, όλοι οι δότες-αποδέκτες έχουν ιονιστεί.



Σχήμα 2.3: Μετακίνηση της στάθμης Fermi E_f μέσα στο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού για υλικό τύπου-p και τύπου-n.

2.5.3 ΕΙΔΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

Η συνολική ειδική αγωγιμότητα των ημιαγωγών προσμίξεων οφείλεται στην ενδογενή αγωγιμότητα του υλικού και στην αγωγιμότητα που προσδίδεται από τις προσμίξεις του.

Ισχύει
$$\sigma_{\rm T} = \sigma_i + \sigma_N$$
 (2.5)

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ενδογενής αγωγιμότητα αμελείται γιατί τα άτομα του πλέγματος δεν έχουν αρκετή ενέργεια για να ιοντιστούν ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες η ενδογενής αγωγιμότητα είναι τόσο σημαντική που σχεδόν καταργείται ο χαρακτήρας n ή p του ημιαγωγού, αφού στην ουσία έχουμε απ' ευθείας μεταφορά φορέων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Επίσης, στους ημιαγωγούς προσμίξεων η συγκέντρωση των φορέων πλειονότητας επικρατεί σημαντικά, με αποτέλεσμα η συμβολή των φορέων μειονότητας στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού να θεωρείται αμελητέα.

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

$$\sigma_{N_D} = N_D^+ \cdot |e| \cdot \mu_e \tag{2.6}$$

όπου N_D^+ : η συγκέντρωση των ιονισμένων δοτών ανά μονάδα όγκου

 μ_{e} : η κινητικότητα των ελευθέρων ηλεκτρονίων

για κάθε θερμοκρασία Τ, ισχύει ο τύπος:

$$N_D^+ = N_D \cdot \exp(-\frac{E_g - E_D}{kT}) \tag{2.7}$$

όπου Ε_D: η ενεργειακή στάθμη των δοτών

Στους ημιαγωγούς τύπου-p, η ειδική αγωγιμότητα των ημιαγωγών αντίστοιχα
 είναι:

$$\sigma_{\mathbf{N}_{A}} = \mathbf{N}_{A}^{-} \cdot |e| \cdot \mu_{h} \tag{2.8}$$

όπου N_A^- : η συγκέντρωση των ιονισμένων αποδεκτών

 μ_h : η κινητικότητα των οπών

$$N_A^- = N_A \cdot \exp(-\frac{E_a - E_g}{kT})$$
(2.9)

όπου ΕΑ: η ενεργειακή στάθμη των αποδεκτών

Σε θερμοκρασίες άνω των 100 K, οι εκθετικοί όροι των εξισώσεων τείνουν προς την μονάδα και οι συγκεντρώσεις παίρνουν την μέγιστη δυνατή τιμή τους που είναι οι N_D , N_A με αποτέλεσμα οι δότες είναι πλήρως ιονισμένοι. Τότε το υλικό παρουσιάζει την ειδική αγωγιμότητα κόρου.

2.6 ΕΠΑΝΑΣΥΝΔΕΣΗ ΦΟΡΕΩΝ-ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΙΑΚΕΝΟ

Όταν ένα ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας, που κινείται σε έναν ημιαγωγό, συναντήσει μία οπή, που κυκλοφορεί στο πλέγμα, γίνεται ταυτόχρονη εξουδετέρωση ηλεκτρονίου-οπής, προς σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται επανασύνδεση φορέων και αποδίδει ενέργεια ίση με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού.

Ο απλούστερος μηχανισμός που οδηγεί σε επανασύνδεση είναι η κατάρρευση ενός ηλεκτρονίου μέσω του ενεργειακού διάκενου σε μία οπή. Μέχρι τώρα τα ενεργειακά διαγράμματα απεικονίζονταν απλουστευμένα, χωρίς να συμπεριλαμβάνουν την επίδραση της σχετικής ορμής, δηλαδή του κυματαριθμού, των ηλεκτρονίων. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ενεργειακών διακένων και εξαρτώνται από το κυματοδιάνυσμα που περιγράφει την κίνηση των ηλεκτρονίων. Όταν η υψηλότερη ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους χαρακτηρίζεται από το ίδιο κυματοδιάνυσμα, συνήθως μηδενικό, με την χαμηλότερη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας, τότε παρατηρούμε άμεσο ενεργειακό διάκενο. Σε αντίθετη περίπτωση, παρατηρούμε έμμεσο ενεργειακό διάκενο.



Σχήμα 2.4: Τα διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών α)έμμεσο ενεργειακό διάκενο στο πυρίτιο S_i β)άμεσο ενεργειακό διάκενο στο αρσενικούχο γάλλιο GaAs

2.ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Για την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής σε ημιαγωγούς με άμεσο ενεργειακό διάκενο, όπως είναι οι GaAs, InP, απαιτείται η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας ενός ηλεκτρονίου αγωγιμότητας. Καθώς το ηλεκτρόνιο θα μεταπίπτει στη ζώνη σθένους, η διαφορά στη δυναμική του ενέργεια θα αποδοθεί από το υλικό στο περιβάλλον με τη μορφή φωτονίου. Τα φωτόνια χαρακτηρίζονται από μηδενική ορμή και αποτελούν τον αποκλειστικό φορέα απόδοσης της ενέργειας κατά την επανασύνδεση μέσα από άμεσο ενεργειακό διάκενο.

Σε ημιαγωγούς με έμμεσο ενεργειακό διάκενο, όπως είναι το πυρίτιο Si και το γερμάνιο Ge, απαιτείται η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας ενός ηλεκτρονίου αγωγιμότητας αλλά και της ορμής του για την επίτευξη επανασύνδεσης. Σε αυτά τα υλικά η εκπομπή φωτονίων συνυπάρχει με έντονες ταλαντώσεις πλέγματος, οι οποίες ονομάζονται φωνόνια και αποτελούν το κβάντο της ενέργειας που σχετίζεται με τις κρυσταλλικές ταλαντώσεις. Τα φωνόνια αποτελούν το κρυσταλλικό ανάλογο των φωτονίων.

Η επανασύνδεση στους ημιαγωγούς με έμμεσο ενεργειακό διάκενο, γίνεται κυρίως με τη βοήθεια των ενεργειακών σταθμών που βρίσκονται στο μέσο του ενεργειακού διακένου. Οι στάθμες αυτές ονομάζονται βαθιές ενεργειακές στάθμες (deep levels) και οφείλονται σε ατέλειες και άτομα που καταλαμβάνουν παραπλεγματικές θέσεις.

Το μοντέλο της επανασύνδεσης, με τη βοήθεια των ενεργειακών σταθμών του ενεργειακού διακένου, συνοψίζεται σε τρία στάδια. Πρώτο στάδιο είναι η κατάρρευση ενός ηλεκτρονίου από μία βαθιά ενεργειακή στάθμη στη ζώνη σθένους, όπου επανασυνδέεται με μία οπή. Έτσι στο δεύτερο στάδιο έχουμε τη δημιουργία κενής βαθιάς ενεργειακής στάθμης και αποδιδόμενη ενέργεια περίπου $E_g/2$. Στο τρίτο στάδιο έχουμε ανακατάληψη της κενής βαθιάς ενεργειακής στάθμης από ένα ηλεκτρόνιο που καταρρέει από τη ζώνη αγωγιμότητας και έτσι θα ακολουθήσει ξανά το πρώτο στάδιο.

Τέλος, η επανασύνδεση των φορέων είναι ένα φαινόμενο που επηρεάζει πολύ την απόδοση ενός ημιαγωγού καθώς μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση των φορέων αγωγιμότητας και άρα σε απώλεια της αγώγιμης ιδιότητας.

36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Διεπιφάνειες- Εφαρμογές Ημιαγωγών

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε τις βασικές διατάξεις ημιαγωγών, οι οποίες έχουν εξαιρετική σημασία σε ηλεκτρονικές, οπτικές και φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Αποτελούν διατάξεις στερεάς κατάστασης και εξαρτώνται από την ύπαρξη εσωτερικών φραγμάτων δυναμικού και από την παρεχόμενη δυνατότητα μεταβολής τους από εξωτερικά επιβαλλόμενη τάση. Η δημιουργία των ενεργειακών αυτών φραγμάτων στηρίζεται στο θεμελιώδη θερμοδυναμικό περιορισμό που οδηγεί σε θερμοδυναμική ισορροπία κατά την οποία το σύστημα των ηλεκτρονίων πρέπει να χαρακτηρίζεται από μία σταθερή στάθμη Fermi. Η ανάλυση που ακολουθεί λοιπόν στηρίζεται στην κρυσταλλογραφία στερεών υλικών, στη θεωρία ενεργειακών ζωνών και την ηλεκτροχημεία. Οι πιο χαρακτηριστικές και ευρέως χρησιμοποιούμενες ημιαγώγιμες διατάξεις είναι οι *ομοεπαφές* p-n, δηλαδή η ένωση δύο ημιαγωγών από το ίδιο υλικό, με το ίδιο ενεργειακό διάκενο αλλά με διαφορετικές προσμίζεις, οι *ετεροεπαφές*, δηλαδή ένωση δύο ημιαγωγών με διαφορετικό διάκενο, ανεξαρτήτως προσμίζεων, οι ενώσεις μετάλλου-ημιαγωγού, από τις οποίες προκύπτουν είτε δίοδοι Schottky είτε ωμικές επαφές και οι ενώσεις μετάλλου-μονωτή- ημιαγωγού (MIS).

3.2 ΔΙΟΔΟΣ Ρ-Ν (P-N JUNCTION)

3.2.1 ΜΗΔΕΝΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ

Η ομοεπαφή p-n σχηματίζεται θεωρητικά όταν ενωθεί ένα τεμάχιο ημιαγωγού τύπου p με ένα τεμάχιο ίδιου ημιαγωγού τύπου n. Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες των ημιαγωγών πριν και μετά την ένωσή τους. Αρχικά, στο υλικό τύπου p, το επίπεδο Fermi E_{Fp} βρίσκεται Φ_p κάτω από το επίπεδο κενού και είναι κοντά στη ζώνη σθένους E_V , αντίστοιχα το επίπεδο Fermi E_{Fn} του ημιαγωγού τύπου n βρίσκεται Φ_n κάτω από το επίπεδο κενού και είναι κοντά στη ζώνη σθένους E_C - E_{Fn} καθορίζει τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στο υλικό τύπου n και η διαφορά E_V - E_{Fp} καθορίζει τη συγκέντρωση των οπών στο υλικό τύπου p υπό συνθήκες ισορροπίας.



Σχήμα3.1: (α)Δύο απομονωμένοι αγωγοί ταμ τύπου-n και τύπου-p (β) Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών της ένωσης p-n όταν οι δύο ημιαγωγοί βρίσκονται σε μεταλλουργική ένωση. Στην κατάσταση ισορροπίας, το επίπεδο Fermi πρέπει να είναι ομοιόμορφο.

Όταν τα υλικά έρθουν σε επαφή ανάμεσά τους υφίσταται μία απότομη μετάβαση στο ενεργειακό διάγραμμα και ενεργοποιούνται διαδικασίες για την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας και τη δημιουργία ενιαίας στάθμης Fermi. Οι διαδικασίες αυτές περιλαμβάνουν τη διάχυση ενός μέρους των οπών από τον ημιαγωγό τύπου p προς το τεμάχιο τύπου n, όπου η συγκέντρωση οπών είναι μικρότερη, και τη διάχυση ένα μέρος των ελευθέρων ηλεκτρονίων από το κομμάτι ημιαγωγού τύπου n στο τεμάχιο τύπου p, όπου υπάρχουν λιγότεροι τέτοιοι φορείς και οδηγούν σε διαδοχικές επανασυνδέσεις φορέων ώστε οι συγκεντρώσεις να ικανοποιούν τον νόμο δράσης των μαζών.

Η διάχυση των ηλεκτρονίων δημιουργεί μια απογυμνωμένη περιοχή από αρνητικούς φορείς στην περιοχή τύπου n και η διάχυση των οπών μία περιοχή απογυμνωμένη από θετικούς φορείς στην περιοχή τύπου p με αποτέλεσμα το υλικό να χάνει τοπικά την ηλεκτρική του ουδετερότητα και να φορτίζεται, αποκτώντας ένα ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο E_o, με διαφορά δυναμικού μικρής σχετικά τιμής από 0,3 έως 0,8 V, ανάλογα με την συγκέντρωση των προσμίζεων. Το ηλεκτροστατικό αυτό πεδίο δρα ως φράγμα στην παραπέρα διάχυση των φορέων πλειονότητας προς το απέναντι τμήμα της ένωσης και παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή ηλεκτροστατικής ενέργειας στην μεριά του τεμαχίου n. Η περιοχή αυτή, η οποία στερείται πλήρως φορείς είτε ελεύθερα ηλεκτρόνια είτε οπές, ονομάζεται περιοχή απώθησης φορέων ή περιοχή απογύμνωσης (w) και το πλάτος της εξαρτάται από την νόθευση των τμημάτων n, p. Ισχύει η εξίσωση:

$$w^{2} = \frac{2e_{o}e_{s}}{q} \frac{N_{D}^{+} + N_{A}^{-}}{N_{D}^{+}N_{A}^{-}} V_{B}$$
(3.1)

όπου V_B: το δυναμικό διάχυσης της διόδου, χαρακτηριστική ποσότητα της επαφής και εκφράζει την μεταβολή του δυναμικού κατά μήκος της μη πολωμένης επαφής.



Σχήμα 3.2: Ιδιότητες μίας ένωσης p-n (a)Η ένωση p-nαμέσως μετά την επαφή των ημιαγωγών (β)Η δημιουργία της περιοχής απογύμνωσης (γ)Η κατανομή συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων κι των οπών κατά μήκος του αγωγού (δ)Η συνολική πυκνότητα του φορτίου κατά μήκος του αγωγού (ε) Η μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου εντός της περιοχής της ένωσης p-n. (στ)Το ηλεκτρικό δυναμικό στην περιοχή της ένωσης.

Το συνολικό ρεύμα σε μία ένωση p-n υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος είναι μηδέν διότι το ρεύμα διάχυσης των ηλεκτρονίων από την περιοχή n στην περιοχή p εξισορροπείται από το ρεύμα ολίσθησης των ηλεκτρονίων από την περιοχή p στην περιοχή n, το οποίο οφείλεται στο εσωτερικό πεδίο E_o. Το ίδιο ισχύει για τα ρεύματα των οπών. Επομένως σε συνθήκες μηδενικής πόλωσης ισχύει:

$$J_{\text{συνολικό}}(0) = J_{\delta \iota \acute{\alpha} \chi \upsilon \sigma \eta \varsigma}(0) + J_{o \lambda \acute{\iota} \sigma \theta \eta \sigma \eta \varsigma}(0) \qquad (3.2)$$

3.2.2 ΟΡΘΗ ΠΟΛΩΣΗ

Όταν σε μία ένωση p-n εφαρμόσουμε ορθή πόλωση V, τότε η πτώση τάσης λαμβάνει χώρα κυρίως στην περιοχή απογύμνωσης και έτσι η επιβαλλόμενη τάση, η οποία αντιτίθεται στο εσωτερικό δυναμικό V_o ,μειώνει το φράγμα ΔΕ από e V_o σε e (V_o-V). Τα ηλεκτρόνια της περιοχής n μπορούν πλέον εύκολα να υπερπηδήσουν το φράγμα και να διαχυθούν στην p περιοχή. Αντίστοιχα, θα διαχυθούν και οι οπές. Άμεσο αποτέλεσμα είναι η εκδήλωση ροής ρεύματος μέσω της ένωσης. Το συνολικό ρεύμα στην ένωση p-n υπό συνθήκες ορθής πόλωσης είναι:

$$J_{\text{συνολικό}}(V) = J_{\delta \iota \dot{\alpha} \chi \upsilon \sigma \eta \varsigma}(V) + J_{o \lambda \dot{\iota} \sigma \theta \eta \sigma \eta \varsigma}(V)$$



$$I_{\sigma \nu \nu o \lambda \iota \kappa \acute{o}}(V) = I_{o} [\exp(eV/kT) - 1]$$
(3.3)

Σχήμα 3.3:Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών μίας ένωσης p-n υπό συνθήκες ορθής πόλωσης.

3.2.3 ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΠΟΛΩΣΗ

Υπό συνθήκες ανάστροφης πόλωσης, η πτώση τάσης επιδρά και πάλι στην περιοχή απογύμνωσης κυρίως αλλά το φράγμα δυναμικού αυξάνεται κατά V, δηλαδή γίνεται $e(V_0+V)$. Τα ρεύματα διάχυσης των φορέων πλειονότητας κάθε υλικού σχεδόν μηδενίζονται αφού οι περιοχές απογύμνωσης είναι κενές φορέων αλλά δημιουργείται ένα μικρό ανάστροφο ρεύμα η ύπαρξη του οποίου οφείλεται στα ρεύματα διάχυσης των φορέων μειονότητας των ημιαγωγών, δηλαδή στις λίγες οπές που βρίσκονται κοντά στην περιοχή η και στα λίγα ηλεκτρόνια που υπάρχουν κοντά στην περιοχή p. Η ένταση του ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί σε μία τιμή I_{so} που ονομάζεται ανάστροφο ρεύμα κόρου, σε αντίθεση με την ορθή πόλωση όπου η ένταση του ρεύματος αυξάνει ταχύτατα. Η θερμική διέγερση ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στη ζώνη απογύμνωσης οδηγεί στον άμεσο διαγωρισμό του ζεύγους εξαιτίας του πεδίου και στην μετακίνηση του ηλεκτρονίου στην περιοχή η ενώ αντίστοιχα η οπή οδηγείται στην περιοχή p. Η διαδικασία αυτή συνεισφέρει στο ανάστροφο ρεύμα που δημιουργείται κατά την ανάστροφη πόλωση και αποτελεί κβαντομηχανικό μηχανισμό μεταφοράς σε αντίθεση με τη διάχυση που συνιστά κλασσικό μηχανισμό μεταφοράς... Είναι λοιπόν λογικό το ανάστροφο ρεύμα κόρου να εξαρτάται από την θερμοκρασία και επίσης από τη συγκέντρωση και την κινητικότητα των φορέων αλλά όχι από την επιβαλλόμενη τάση. Η γνώση του ανάστροφου ρεύματος κόρου μιας διάταξης είναι πολύ χρήσιμη, ιδιαίτερα στα φωτοβολταϊκά στοιχεία διότι από αυτήν εξαρτώνται οι τιμές των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών.





42

3.3 ΕΠΑΦΗ ΜΕΤΑΛΟΥ – ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ

3.3.1 ΙΔΑΝΙΚΗ ΔΙΟΔΟΣ Schottky

Η δίοδος Schottky αποτελεί εφαρμογή της ένωσης ενός μετάλλου με έναν ημιαγωγό. Στην πράξη αυτό επιτυγχάνεται μέσω εξάχνωσης του μετάλλου και της μεταφοράς του στην επιφάνεια του ημιαγώγιμου κρυστάλλου υπό συνθήκες κενού. Στη δίοδο Schottky η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος οφείλεται στους ίδιους μηχανισμούς με αυτούς στους οποίους υπακούουν οι ομοεπαφές, αλλά απορρέουν κυρίως από την παρουσία της θερμιονικής εκπομπής, δηλαδή την υπερπήδηση του φράγματος δυναμικού από τους φορείς.

Συγκεκριμένα, όταν το μέταλλο έρθει σε επαφή με τον ημιαγωγό, έστω τύπου n, σε αντιστοιχία με τις ενώσεις p-n, θα δημιουργηθεί ένα φράγμα δυναμικού αφού η στάθμη Fermi του μετάλλου θα είναι πιο ψηλά από την ζώνη σθένους E_v του ημιαγωγού αλλά πιο χαμηλά από τη ζώνη αγωγιμότητας E_c . Θεωρώντας ότι το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από το έργο εξόδου του ημιαγωγού, τα ενεργειακά διαγράμματα της διάταξης φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 3.5: Η δημιουργία μίας ένωσης Schottky ανάμεσα σε ένα μέταλλο και σε έναν ημιαγωγό τύπου – *n*, όπου Φ_m>Φ_n.

Τα ενεργά ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, έχοντας την τάση να βρεθούν σε μικρότερες ενεργειακές καταστάσεις, μπορούν εύκολα να μεταβούν στο μέταλλο μέσω του φαινομένου της σήραγγας και έτσι να δημιουργηθεί μία περιοχή απογύμνωσης από ηλεκτρόνια στη μεριά του ημιαγωγού. Η ύπαρξη θετικού συνολικού φορτίου στη μεριά του αγωγού, δημιουργεί μια διαφορά τάσης ανάμεσα στο μέταλλο και τον ημιαγωγό, η οποία ονομάζεται εσωτερικό δυναμικό V₀.

Εφαρμόζοντας θετική τάση στο μέταλλο, η δίοδος υπόκειται ορθή πόλωση και προκύπτει μεταβολή στην περιοχή απογύμνωσης, η οποία διευρύνεται από τη μεριά του ημιαγωγού. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν τώρα πιο εύκολα να μεταβούν στο μέταλλο καθώς το φράγμα δυναμικού για τη θερμική εκπομπή έχει μειωθεί σε e(V₀-V).



Σχήμα 3.6: Η ορθή πόλωση της ένωσης Schottky, όπου τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού μπορούν εύκολα να περάσουν το φράγμα ΔΕ και να εισέλθουν στο μέταλλο.

Στην ανάστροφη πόλωση, η θετική τάση εφαρμόζεται στον ακροδέκτη του ημιαγωγού με αποτέλεσμα την αύξηση του εσωτερικού δυναμικού σε $V_0+V_{ava\sigma}$. Αντίστοιχα αυξάνεται το φράγμα δυναμικού σε $e(V_0+V_{ava\sigma})$ και το ρεύμα οφείλεται κυρίως στη θερμική εκπομπή υπεράνω του φράγματος των ηλεκτρονίων που μεταβαίνουν από το μέταλλο στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Τα παραπάνω ισχύουν και για ημιαγωγό τύπου p με τις κατάλληλες αλλαγές.

3.ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ-ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ



Σχήμα 3.7: Η ανάστροφη πόλωση της ένωσης Schottky, όπου τα ηλεκτρόνια του μετάλλου δεν μπορούν τι ίδιο εύκολα να περάσουν το φράγμα ΔΕ και να μεταβούν στον ημιαγωγό.

Η δίοδος Schottky είναι μία διάταξη μεταφοράς φορέων πλειονότητας και έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τις ενώσεις p-n σε ότι αφορά τον χρόνο αποκατάστασης. Ο χρόνος αποκατάστασης εκφράζει το χρόνο μετάβασης από την ορθή στην ανάστροφη πόλωση και αντιστρόφως. Στις διόδους Schottky ο χρόνος αποκατάστασης είναι μηδενικός ενώ στις ενώσεις p-n είναι της τάξης των εκατοντάδων nanoseconds ή μικρότερος από 100 ns για γρήγορες διόδους, χαρακτηριστικό που επιφέρει σημαντικό θόρυβο στις ηλεκτρονικές εφαρμογές.



Σχήμα 3.8: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης, Ι-V, για μία ιδανική δίοδο Schottky.

3.3.2 MH ΙΔΑΝΙΚΗ ΔΙΟΔΟΣ Schottky

Οι πραγματικές δίοδοι Schottky είναι μη-ιδανικές. Το χαρακτηριστικό που τις διαφοροποιεί από τις ιδανικές διόδους είναι η ύπαρξη πρόσθετων ενεργειακών σταθμών στο εσωτερικό του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού, οι οποίες ονομάζονται *ενεργειακές στάθμες επιφάνειας*. Οι στάθμες αυτές δημιουργούνται εξαιτίας του τερματισμού του κρυστάλλου, ακαθαρσιών, επιφανειακών οξειδίων αλλά και από τη μηχανική καταπόνηση του τεμαχίου του ημιαγωγού. Άμεσο αποτέλεσμα είναι η ελάττωση του εσωτερικού δυναμικού και συνακόλουθα η επανασύνδεση φορέων στην επιφάνεια. Μειώνοντας την ιδανική συμπεριφορά του φράγματος δυναμικού.



Σχήμα 3.9: Οι ενεργειακές στάθμες επιφανείας και η ουδέτερη στάθμη, Φ_o, σε ημιαγωγό τύπου-n, όπου χ το βάθος από την επιφάνεια.

Κατά την επιβολή τάσης V_{APP} ένα ποσοστό αυτής θα διατεθεί στις ενδιάμεσες ενεργειακές στάθμες μειώνοντας την τάση που θα εφαρμοστεί στην περιοχή απογύμνωσης η οποία καθορίζει το ρεύμα της διόδου. Έτσι στην περιοχή απογύμνωσης θα εφαρμοστεί V_{APP}/n , όπου n ο συντελεστής ποιότητας της διόδου με τιμές ίσες ή μεγαλύτερης της μονάδας. Για να ισχύει η θερμική εκπομπή απαιτείται ο συντελεστής ποιότητας της διόδου να είναι μικρότερος από 1,06.

Μία πραγματική δίοδος χαρακτηρίζεται και από μία αντίσταση σειράς, η οποία εισάγεται από την αντίσταση όγκου του υλικού, την αντίσταση της ωμικής επαφής στο πίσω μέρος του ημιαγωγού για τη σύνδεση με τους εξωτερικούς ακροδέκτες και την αντίσταση της συγκόλλησης με τους ακροδέκτες.

Η χαρακτηριστική I-V μιας μη-ιδανικής διόδου Schottky φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα όπου παρατηρούμε μεταβολή στην κλίση του ευθύγραμμου τμήματος της ορθής πόλωσης ανάλογα με το συντελεστής ποιότητας της διόδου. Στην ανάστροφη πόλωση το ρεύμα κόρου δεν παραμένει σταθερό λόγω των επιφανειακών ενεργειακών σταθμών, καθώς τα ηλεκτρόνια δεν χρειάζεται να υπερπηδήσουν το φράγμα αλλά περνούν απευθείας μέσα από αυτό.



Σχήμα 3.10: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης, Ι-V, για μία μη- ιδανική δίοδο Schottky.

3.3.3 ΩΜΙΚΕΣ ΕΠΑΦΕΣ

Οι ωμικές επαφές είναι μία ένωση μετάλλου-ημιαγωγού η οποία δεν περιορίζει τη ροή του ρεύματος. Η κατασκευή των ωμικών επαφών είναι συνδεδεμένη με τη θεωρία των διόδων Schottky και συντελείται με δύο τρόπους.

Όταν κριτήριο είναι η επιλογή του μετάλλου πρέπει να εξετάζεται το έργο εξόδου του μετάλλου ώστε να μη δημιουργηθεί ανορθωτική επαφή. Προτού συνεχίσουμε την ανάλυση θα παραθέσουμε δύο ορισμούς :

Έργο εξόδου είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται προκειμένου να αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο από το εσωτερικό ενός μετάλλου υπό συνθήκες κενού.

Ηλεκτροσυγγένεια είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης Fermi ενός ημιαγωγού και της ζώνης αγωγιμότητας αυτού. Συνήθως η ηλεκτροσυγγένεια παριστάνει τη διαφορά της ζώνης αγωγιμότητας από το κενό γιατί σε έναν αγωγό τύπου n η στάθμη Fermi είναι πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας.

Όταν γίνεται χρήση ημιαγωγού τύπου n τότε το έργο εξόδου του μετάλλου Φ_m πρέπει να είναι μικρότερο από την ηλεκτροσυγγένεια του ημιαγωγού X_s , δηλαδή $\Phi_m < X_s$. Για ημιαγωγό τύπου p πρέπει το έργο εξόδου Φ_m να είναι μεγαλύτερο από την ηλεκτροσυγγένεια του ημιαγωγού X_s , δηλαδή $\Phi_m > X_s$.



Σχήμα 3.11:Η επαφή ενός μετάλλου με ημιαγωγό τύπου-η, όπου το μέταλλο έχει μεγαλύτερο έργο εζόδου, οδηγεί σε μία ωμική επαφή, η οποία δεν περιορίζει τη ροή ρεύματος.

Όταν κριτήριο κατασκευής της ωμικής επαφής είναι η λειτουργία της με βάση το φαινόμενο σήραγγας τότε η κατασκευή γίνεται όμοια με μία ανορθωτική επαφή αλλά με εξαιρετικά λεπτή περιοχή απώθησης φορέων με σκοπό την απευθείας διέλευση των φορέων μέσα από το φράγμα δυναμικού.



Σχήμα 3.12: Οι διάφοροι συνδυασμοί επαφών μετάλλου-ημιαγωγού, για υλικά τύπου-n και –p (a) $\Phi_m > \Phi_n \to A$ νορθωτική επαφή, (b) $\Phi_m < \Phi_n \to \Omega$ μική επαφή, (c) $\Phi_m > \Phi_p \to \Omega$ μική επαφή, (d) $\Phi_m < \Phi_p \to A$ νορθωτική επαφήs

3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΔΙΕΠΑΦΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Οι διεπαφές ημιαγωγών είναι διατάξεις που βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών στη μικροηλεκτρονική, τις τηλεπικοινωνίες και τη φωτοβολταϊκή παραγωγή ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα οι διεπαφές ημιαγωγών αποτελούν τη βάση για τη δημιουργία των τρανζίστορ, η ανακάλυψη των οποίων έφερε ρηξικέλευθη αλλαγή στην τεχνολογία των τελευταίων πενήντα χρόνων. Χρήση διεπαφών ημιαγωγών γίνεται σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, όπως στη διαμόρφωση και αποδιαμόρφωση ραδιοκυμάτων, στους μετατροπείς ισχύος, στην προστασία από υψηλά ρεύματα, στις λογικές πύλες, σε φωτοανιχνευτές και στα φωτοβολταϊκά

Η κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων στηρίζεται στις κρυσταλλοδιόδους ημιαγωγών σε μορφή δίσκου, οι οποίες εκδηλώνουν μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις τους όταν ακτινοβολούνται, και παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα, που μεταφέρεται μέσω κατάλληλων ηλεκτρικών συνδέσεων σε εξωτερικό κύκλωμα. Κυριότερος εκπρόσωπος των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι η μονοκρυσταλλική δίοδος πυριτίου n-p.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Φωτοβολταϊκή Μετατροπή

4.1 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Τα ηλιακά κύτταρα αποτελούν τη δομική μονάδα κάθε φωτοβολταϊκού συστήματος και κατασκευάζονται από μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά ή άμορφα ημιαγώγιμα υλικά σε δισκοειδή μορφή. Ανεξάρτητα όμως από την κρυσταλλική τους δομή, η λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων βασίζεται στην δημιουργία ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού, το οποίο εκτείνεται σε όλο το πλάτος του στοιχείου που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία. Όλα τα ηλιακά κύτταρα λοιπόν αποτελούν μία δίοδο ημιαγωγού, η οποία συνήθως παρέχεται από την επαφή ενός στρώματος τύπου-n, με ένα στρώμα τύπου-p (δίοδος επαφής p-n) ή από την επαφή μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός κατάλληλα επιλεγμένου μετάλλου (δίοδος Schottky).

Αυτό το ηλεκτροστατικό φράγμα βρίσκεται σε μικρό βάθος από την επιφάνεια και τοποθετείται από την πλευρά που προσπίπτει το φως. Κάθε φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί από ένα χημικό δεσμό του στοιχείου και να ελευθερώσει ένα ζεύγος ελευθέρων φορέων, ένα ηλεκτρόνιο στην ζώνη αγωγιμότητας και μία οπή στην ζώνη σθένους. Κατά τη διάρκεια ακτινοβόλησης του στοιχείου, δημιουργείται περίσσεια από ζεύγη φορέων, που υπερβαίνει τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συνθήκες ισορροπίας. Οι ελεύθεροι αυτοί φορείς αν δεν επανασυνδεθούν θα βρεθούν στο ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο της διόδου και θα διαχωριστούν με σκοπό την μείωση της δυναμικής τους ενέργειας. Έτσι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου-η και οι οπές εκτρέπονται στο τμήμα τύπου-p, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας διαφοράς ανάμεσα στους ακροδέκτες της διόδου. Η διάταξη λοιπόν λειτουργεί ως ορθά πολωμένη δίοδος και ως πηγή ηλεκτρικού ρεύματος για όσο διάστημα διαρκεί η ακτινοβόληση.



Σχήμα 4.1:Το διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων σε συνάρτηση με το βάθος από την επιφάνεια του ηλιακού στοιχείου.

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

4.2 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η παραγωγή ρεύματος σε ένα ηλιακό κύτταρο κατά την ακτινοβόλησή του εξαρτάται από την προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία και είναι ανάλογη με τον αριθμό των απορροφούμενων φωτονίων. Ωστόσο, τα φωτοβολταϊκά στοιγεία μετατρέπουν σε ηλεκτρική ενέργεια μόνο ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας που δέχονται στην επιφάνειά τους. Ένα μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του ηλιακού κυττάρου και διαχέεται στο περιβάλλον χωρίς να συνεισφέρει στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο ενώ από την ακτινοβολία που διεισδύει στον ημιαγωγό, μόνο ορισμένα μήκη κύματος απορροφούνται. Τα φωτόνια που έχουν ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, διαπερνούν το ημιαγώγιμο υλικό του στοιχείου, σαν να είναι διαφανές σώμα φτάνουν στην πίσω όψη του και απορροφούνται από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που την καλύπτει, με αποτέλεσμα να το θερμαίνουν. Τα φωτόνια που έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, απορροφούνται αποδίδοντας την περίσσεια ενέργεια στο ηλεκτρόνιο που ελευθερώθηκε από τον δεσμό, ως αύξηση της κινητικής του ενέργειας και με άμεσο αποτέλεσμα τη θέρμανση του κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι λοιπόν μόνο το μέρος της ενέργειας που ισούται με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού συμβάλλει επιθυμητά στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, αφού η εμφάνιση θερμότητας πρακτικά μειώνει την απόδοση των ηλιακών στοιχείων.

Η ενέργεια ενός φωτονίου ισούται με:

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \tag{4.1}$$

- όπου h: η σταθερά δράσης του Planck
 - f: η συχνότητα ακτινοβολίας
 - c: η ταχύτητα του φωτός
 - λ: το μήκος κύματος

Από την παραπάνω σχέση αντικαθιστώντας την σταθερά του Planck, $h = 6,3 \cdot 10^{-34}$ Js την ταχύτητα του φωτός, $c = 3 \cdot 10^8 m$ /sec και θέτοντας ως ελάχιστη ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, προκύπτει το μέγιστο χρησιμοποιήσιμο μήκος κύματος ακτινοβολίας ως εξής:

$$\lambda_{\max_g} = \frac{1,238}{E_g} \tag{4.2}$$

Για την κατασκευή ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, ένα κριτήριο επιλογής του ημιαγωγού είναι η ευκολία με την οποία πραγματοποιείται η απορρόφηση των φωτονίων και συνδέεται με την ροή φωτονίων, Φ. *Ροή φωτονίων* ορίζεται το πλήθος των φωτονίων ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου σε συνάρτηση με την διανυόμενη απόσταση της ακτινοβολίας μέσα στον ημιαγωγό. Ο ρυθμός μεταβολής της ροής φωτονίων μιας ακτινοβολίας σε ένα βάθος, έστω x μέσα στον ημιαγωγό, λαμβάνει αρνητική τιμή, αφού η ροή μειώνεται με την αύξηση της απόστασης και είναι ανάλογος με την τιμή της ροής στο βάθος αυτό, όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

$$-\frac{d\Phi}{dx} = \alpha \cdot \Phi_x \tag{4.3}$$

όπου α ο συντελεστής απορρόφησης της ακτινοβολίας.

Έστω, ότι στην επιφάνεια του ημιαγωγού για x=0, έχουμε αρχική τιμή ροής φωτονίων ίση με $\Phi(0) = \Phi_0$, η λύση της παραπάνω διαφορικής εξίσωσης δίνει την εξίσωση του Beer:

$$\Phi_x = \Phi_o \exp(-\alpha x) \tag{4.4}$$

Άρα η σχέση (4.3) γίνεται:

$$-\frac{d\Phi}{dx} = \alpha \cdot \Phi_o \exp(-\alpha x) \tag{4.5}$$

Έτσι προκύπτει ότι ο ρυθμός απορρόφησης των φωτονίων και επομένως της δημιουργίας φορέων λόγω οπτικής διέγερσης, είναι μέγιστος κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού και μειώνεται εκθετικά με την απόσταση. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, ο συντελεστής απορρόφησης α , μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και παρουσιάζει μηδενική τιμή, όταν αυτό υπερβαίνει το μέγιστο χρησιμοποιήσιμο μήκος κύματος $\lambda_{\max g}$, αφού τότε δεν πραγματοποιείται απορρόφηση. Η μέγιστη τιμή του προκύπτει για το ελάχιστο μήκος κύματος, που πρακτικά σημαίνει ότι η απορρόφηση γίνεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού.



Σχήμα 4.2:Η μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ή την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας για τους κυριότερους ημιαγωγούς των φωτοβολταικών διατάζεων.

4.3 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΦΩΤΟΡΕΥΜΑΤΟΣ

Όπως ήδη αναφέραμε ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο που ακτινοβολείται κατάλληλα λειτουργεί ως ορθά πολωμένη δίοδος και παράγει ρεύμα ανάλογο με το ποσοστό των απορροφούμενων φωτονίων. Το ρεύμα αυτό ονομάζεται φωτόρευμα Ι_φ και για την πυκνότητά του ισχύει η σχέση:

$$I_{\varphi} = e \cdot g(L_n + L_p) \tag{4.6}$$

Όπου e: το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο

g: ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας,

L_n: το μέσο μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων

L_{p:} το μέσο μήκος διάχυσης των οπών

Η σχέση ανάμεσα στο πλήθος των συλλεγόμενων από τα ηλεκτρόδια του φωτοβολταϊκού στοιχείου φορέων και στο πλήθος των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται το στοιχείο ανά μονάδα επιφανείας και χρόνου, εκφράζει την σχέση του φωτορεύματος I_{φ} με τη ροή φωτονίων Φ και ονομάζεται φασματική απόκριση S.

Για ακτινοβολία μήκους κύματος λ, η φασματική απόκριση S(λ) θα είναι:

$$S(\lambda) = \frac{I_{\Phi}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)}$$
(4.7)

Η παραπάνω σχέση εφαρμόστηκε για μήκος κύματος από λ μέχρι και λ+dλ, και επομένως το συνολικό φωτόρρευμα του στοιχείου που προκύπτει για πολυχρωματική ακτινοβολία, θα είναι:

$$I_{\Phi} = e \int_{0}^{\lambda_{g}} S(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda$$
(4.8)

4.ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ

Ο συντελεστής απορρόφησης, το πάχος του ημιαγωγού και το πλήθος των επανασυνδέσεων των φορέων αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν την φασματική απόκριση και το φωτόρευμα του στοιχείου. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η μεταβολή της φασματικής απόκρισης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου του εμπορίου, σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.



Σχήμα 4.3: Η μεταβολή της φασματικής απόκρισης S(v) σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας, στις τρεις περιοχές ενός φωτοβολταϊκού ηλιακού στοιχείου πυριτίου: εμπρός όψη τύπου n, ζώνη εξάντλησης, και πίσω όψη τύπου p.

Όταν σημαντικό ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου, η παραπάνω σχέση μετασχηματίζεται ως εξής:

$$I_{\Phi} = e \int_{0}^{\lambda_{g}} S(\lambda) [1 - R(\lambda)] \Phi(\lambda) d\lambda$$
(4.9)

όπου R(λ) είναι ο δείκτης ανάκλασης για ακτινοβολία μήκους κύματος λ.

4.4 ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

4.4.1 ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΚΥΚΛΩΜΑ

Για την απεικόνιση της λειτουργίας και την ανάλυση των ηλεκτρικών μεγεθών των φωτοβολταϊκών στοιχείων γίνεται χρήση του ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος, όπως αυτό φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Το κύκλωμα του ιδανικού στοιχείου αποτελείται από μία ιδανική πηγή ρεύματος, η οποία ελέγχεται από μία δίοδο και απεικονίζει την λειτουργία του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Στα μη ιδανικά φωτοβολταϊκά το *ισοδύναμο κύκλωμα* περιλαμβάνει μία παρασιτική αντίσταση σε σειρά Rs (series resistance), η οποία εκφράζει τις αντιστάσεις που παρεμβάλλονται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό αλλά και στις επαφές με τα ηλεκτρόδια και μία παράλληλη αντίσταση Rsh (Shunt resistance- Shunt conductance), η οποία εκφράζει τις διαρροές ρεύματος διαμέσου της διόδου, λόγω κατασκευαστικών ατελειών.



Σχήμα 4.4 : Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός πραγματικού φωτοβολταϊκού στοιχείου

4.ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ

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

$$I_{L} = I_{\phi} - I_{D} - I_{sh}$$

$$I_{L} = I_{\phi} - I_{o} \left[\exp(\frac{e(V_{L} + I_{L}R_{s})}{\gamma kT}) - 1 \right] - \frac{V_{L} + R_{s}I_{L}}{R_{sh}}$$
(4.10)

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η εξάρτηση της χαρακτηριστικής Ι-V από τις αντιστάσεις σειράς Rs και από τις παράλληλες αντιστάσεις Rsh.



Σχήμα 4.5: Χαρακτηριστικές Ι-V που δείχνουν την επίδραση της αγωγιμότητας G_s και της αντίστασης R_s, που προκαλούν μείωση του συντελεστή απόδοσης σε σχέση με το ιδανικό στοιχείο.

Θεωρώντας ιδανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το απλοποιημένο ισοδύναμο κύκλωμα αμελώντας τις αντιστάσεις Rs ,Rsh και να μελετήσουμε τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του στις τρεις παρακάτω περιπτώσεις :

• Ανοιχτοκύκλωση: το φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι ανοιχτοκυκλωμένο, δηλαδή στα άκρα του δεν συνδέεται φορτίο. Μεταξύ των δύο όψεων του ηλιακού κυττάρου αναπτύσσεται ένα αντίθετο ρεύμα, που αντισταθμίζει το φωτόρευμα και στα άκρα του εμφανίζεται η τάση ανοιχτοκύκλωσης. Έτσι από το απλοποιημένο ισοδύναμο κύκλωμα, για ρεύμα φορτίου $I_L = 0$ και θεωρώντας ότι η τιμή του φωτορεύματος είναι αρκετά μεγαλύτερη από το ανάστροφο ρεύμα κόρου, προκύπτει η σχέση:

$$V_{oc} = \frac{\gamma kT}{e} \ln \frac{I_{\varphi}}{I_o}$$
(4.11)

Βραχυκύκλωση: τα άκρα του φορτίου βραχυκυκλώνονται, ισχύει δηλαδή
 V_L = 0 και εμφανίζεται το ρεύμα βραχυκύκλωσης για το οποίο ισχύει:

$$I_{sc} = I_{\phi} \tag{4.12}$$

 Συνδεδεμένο φορτίο: όταν στο ιδανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο συνδεθεί φορτίο, τότε το ρεύμα που θα το διαρρέει προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$I_{L} = I_{\phi} - I_{D}$$

$$I_{L} = I_{\phi} - I_{o} \left[\exp(\frac{eV_{L}}{\gamma kT}) - 1 \right]$$
(4.13)

4.4.2 ΜΕΓΙΣΤΗ ΙΣΧΥΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

Από την παραπάνω σχέση για το ρεύμα του ιδανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου, συμπεραίνουμε ότι υπάρχει κάποια τιμή της αντίστασης φορτίου R_L , η οποία μεγιστοποιεί το ρεύμα του στοιχείου I_m άρα και την παραγόμενη ισχύ του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Για την τιμή αυτή της αντίστασης, η μέγιστη ισχύς P_m , δίνεται από την σχέση:

$$P_m = I_m \times V_m \tag{4.14}$$

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

$$P_L = I_L V_L \le P_m \tag{4.15}$$

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



Σχήμα 4.6 :Η χαρακτηριστική καμπύλη Ι-V ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου πυριτίου σε συνθήκες σταθερής ακτινοβόλησης και θερμοκρασίας και η μεταβολή της ηλεκτρικής ισχύος που παράγει το φωτοβολταϊκό στοιχείο.

4.4.3 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ

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

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{I_m V_m}{I_{sc}V_{oc}}$$
(4.16)

Στο διάγραμμα του σχήματος 4.7, ο συντελεστής πλήρωσης δίνεται από το εμβαδόν του μέγιστου ορθογωνίου που μπορεί να εγγραφεί στην χαρακτηριστική καμπύλη V-I του φωτοβολταϊκού στοιχείου, σε συνθήκες ακτινοβόλησης, προς το εμβαδόν που ορίζεται από τις τιμές V_{ac} και I_{sc} .

4.ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ



Σχήμα 4.7 : Χαρακτηριστική καμπύλη V-I ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου σε συνθήκες ακτινοβόλησης και μη λειτουργίας. Ο λόγος των εμβαδών των δύο ορθογωνίων καθορίζει την τιμή του συντελεστή πλήρωσης(FF).

4.4.4 ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

Ο συντελεστής απόδοσης n, ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου ισούται με τον λόγο της μέγιστης αποδιδόμενης ισχύος του φωτοβολταϊκού στοιχείου, προς την προσπίπτουσα φωτεινή ισχύ, ανά μονάδα επιφανείας και υπολογίζεται από την σχέση:

$$n = \frac{P_m}{H \cdot A} = \frac{I_m \times V_m}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{H \cdot A}$$
(4.17)

Όπου Η: η ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται η επιφάνεια του ηλιακού στοιχείου

Α: το εμβαδόν της επιφάνειας του ηλιακού στοιχείου

 I_{sc} : το ρεύμα βραχυκυκλώσεως

 V_{oc} : η τάση ανοιχτοκυκλώσεως

FF: ο συντελεστής πλήρωσης του στοιχείου

4.ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου εμφανίζουν συντελεστή απόδοσης έως 0,25 όμως η τιμή του συντελεστή απόδοσης δεν είναι σταθερή αλλά επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Ένας από αυτούς είναι το είδος της ακτινοβολίας καθώς δύο δέσμες ακτινοβολίας, ίδιας ισχύος αλλά διαφορετικού μήκους κύματος, προκαλούν διέγερση και παραγωγή ρεύματος αλλά διαμορφώνουν διαφορετικό συντελεστή απόδοσης. Αυτή η διαφορά οφείλεται στην καταλληλότητα των φωτονίων σε σχέση με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού του ηλιακού στοιχείου.

Ένας άλλος παράγοντας είναι η θερμοκρασία σε σχέση με την οποία ο συντελεστής απόδοσης μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αντίστοιχη αύξηση της ενδογενούς συγκέντρωσης των φορέων του ημιαγωγού και έτσι πραγματοποιούνται περισσότερες επανασυνδέσεις φορέων. Η τάσης ανοιχτοκύκλωσης V_{oc} μειώνεται όπως αντίστοιχα και η απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται διαγραμματικά η εξάρτηση της απόδοσης από τη θερμοκρασία.



Σχήμα 4.8: Η μεταβολή της απόδοσης των φωτοβολταικών στοιχείων πυριτίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία τους. Ο κατακόρυφος άζονας δίνει το ποσοστό της απόδοσης του στοιχείου σε σχέση με την απόδοσή του στη θερμοκρασία των 20°C. Η θερμοκρασία δίνεται σε λογαριθμική κλίμακα.

4.4.5 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι με μείωση της θερμοκρασίας και χρήση κατάλληλης ακτινοβολίας επιφέρουμε βελτίωση στην απόδοση ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου. Γενικότερα για την αύξηση του συντελεστή απόδοσης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου στοχεύουμε σε:

- βέλτιστο ενεργειακό διάκενο
- πλήρη απορρόφηση φωτονίων με ενέργειες μεγαλύτερες του E_g
- τέλειο διαχωρισμό των φορέων στην περιοχή επαφής
- υψηλό ενσωματωμένο δυναμικό διάχυσης της διόδου
- ελαχιστοποίηση επανασυνδέσεων
- μηδενικές ηλεκτρικές απώλειες

Στα πραγματικά φωτοβολταϊκά στοιχεία ωστόσο, η βελτιστοποίηση μιας παραμέτρου οδηγεί σε μη αποδοτικά χαρακτηριστικά, όπως για παράδειγμα η ισχυρή οπτική απορρόφηση επιφέρει υψηλά επίπεδα επανασύνδεσης.

4.5 ΤΥΠΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΓΙΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων, βασικά κριτήρια στην επιλογή του κατάλληλου ημιαγωγού αποτελεί το μέγεθος του ενεργειακού διάκενου αλλά και το είδος του, δηλαδή αν είναι άμεσο ή έμμεσο. Από το παρακάτω διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι η μέγιστη απόδοση στη φωτοβολταϊκή μετατροπή παρατηρείται για ενεργειακό διάκενο περίπου 1,4 eV. Άλλα 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, κυρίως της υγρασίας και της θερμότητας, η τοξικότητα των διαφόρων συστατικών και το ειδικό τους βάρος.



Σχήμα 4.9:Η μεταβολή της απόδοσης των φωτοβολταικών στοιχείων σε σχέση με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού που τα απαρτίζει.

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε ως προς τα παραπάνω χαρακτηριστικά, τα κυριότερα ημιαγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται στα σύγχρονα φωτοβολταϊκά συστήματα.

4.5.1 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Το πυρίτιο είναι το επικρατέστερο υλικό για την κατασκευή ηλιακών κυττάρων και κατηγοριοποιείται ανάλογα με τη διαύγειά του, την κρυσταλλική δομή και το σχήμα που λαμβάνει ράβδος, κορδέλα ή πλάκα.

Μονοκρυσταλλικό πυρίτιο: κατασκευάζεται κυρίως σύμφωνα με τη διαδικασία
 Czochralski και η απόδοση του στα φωτοβολταϊκά στοιχεία κυμαίνεται από 15% έως
 18%.

Πολυκρυσταλλικό πυρίτιο: κατασκευάζεται από χυτές ράβδους πυριτίου, οι οποίες έχουν λιώσει και κρυώσει προσεκτικά. Είναι πιο φθηνό στην παραγωγή αλλά λιγότερο αποδοτικό με ποσοστά απόδοσης από 13% έως 15%.

Η χρήση του πυριτίου οφείλεται στην αφθονία του στοιχείου στην φύση, στη δυνατότητα βιομηχανικής επεξεργασίας καθώς είναι εύτηκτο και μορφοποιήσιμο ενώ επίσης αντέχει σε δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες. Εντούτοις το πυρίτιο δεν είναι ο ιδανικότερος ημιαγωγός για φωτοβολταϊκά στοιχεία γιατί έχει έμμεσο ενεργειακό διάκενο ίσο με 1,1 eV.

4.5.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

Η ανάγκη υψηλής καθαρότητας των μονοκρυστάλλων και το αυξημένο κόστος παραγωγής τους, οδήγησαν στην ανάπτυξη των σύνθετων ημιαγωγών, που προέρχονται από ένωση στοιχείων της 13^{ης} και 15^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα, και είναι γνωστοί ως ημιαγωγοί ΙΙΙ-V ή στοιχείων της 12^{ης} και 16^{ης} ομάδας, γνωστοί ως ημιαγωγοί ΙΙ-VI. Οι διμερείς ημιαγωγοί αποτελούν κράματα από τρισθενή και πεντασθενή στοιχεία, σε ίσο αριθμό και το σημαντικότερο πλεονέκτημά τους είναι ότι έχουν άμεσο ενεργειακό διάκενο. Βασικοί αντιπρόσωποι αυτών των υλικών είναι το αρσενικούχο γάλλιο GaAs με διάκενο ίσο με 1,43 eV, το φωσφορούχο ίνδιο InP, το τελεριούχο κάδμιο CdTe, CdSe, InSb, PbTe, HgTe, ZnSe, κ.ά. Κατασκευάζονται επίσης τριμερείς ημιαγωγοί όπως AlGaAs, CuInSe₂, AgInSe₂, HgCdTe.

Τα παραπάνω ημιαγώγιμα υλικά χρησιμοποιούνται για την κατασκευή φωτοβολταϊκών με την τεχνική των λεπτών υμενίων κατά την οποία μια ηλιακή κυψέλη προκύπτει με απόθεση μίας ή περισσοτέρων λεπτών στρώσεων πάνω σε ένα υπόστρωμα. Το πάχος ενός τέτοιου στρώματος κυμαίνεται από λίγα νανόμετρα σε δεκάδες μικρόμετρα. Η εφαρμογή των λεπτών υμενίων έχει γίνει δημοφιλής λόγω του μικρότερου κόστους, της ευελιξίας, του μικρότερου βάρους και της εύκολης ενσωμάτωσης, σε σύγκριση με τις κυψέλες πυριτίου. Τα πιο συνηθισμένα ημιαγώγιμα υλικά στην τεχνολογία λεπτών υμενίων είναι το άμορφο πυρίτιο, το τελεριούχο κάδμιο CdTe, το αρσενικούχο γάλλιο GaAs και ο σεληνοϊνδιούχος χαλκός με προσθήκη γαλλίου CIS/CIGS.

Η διαρκής έρευνα για αποδοτικότερα ημιαγώγιμα υλικά με εφαρμογή στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων φωτοβολταϊκών στοιχείων η χρήση των οποίων βρίσκεται σε ερευνητικό στάδιο αλλά αναμένεται να αυξηθεί σε πρακτικό επίπεδο στο μέλλον. Δύο αντιπροσωπευτικές νέες τεχνολογίες είναι :

- Τα πολυμερή φωτοβολταϊκά στοιχεία
- Τα νανοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Ηλεκτρολυτική Απόθεση Σεληνιούχου Καδμίου σε Υπόστρωμα Νικελίου

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για την παραγωγή ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων αναπτύχθηκαν τεχνολογίες απόθεσης των ημιαγώγιμων υλικών σε κατάλληλα υποστρώματα και κατάλληλες διεργασίες εμπλουτισμού τους με προσμίξεις δοτών ή αποδεκτών. Οι τεχνολογίες απόθεσης βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών, λόγω της μεγάλης ποικιλίας υλικών που παρασκευάζονται και λόγω της ευκολίας ρύθμισης της κρυσταλλικής δομής και των ιδιοτήτων τους. Ανάλογα λοιπόν με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των υλικών που θέλουμε να κατασκευάσουμε επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος απόθεσης, η οποία 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.

Οι βασικές κατηγορίες των διαδικασιών απόθεσης είναι σύμφωνα με τη μελέτη των Champan και Anderson οι εξής:

 Διεργασίες αγωγής και διάχυσης, όπως ηλεκτροστατική ή ηλεκτρολυτική απόθεση, απόθεση με ηλεκτροφόρηση.

• Χημικές διεργασίες, όπως χημική απόθεση από ατμούς- CVD, πυρόλυση, μη ηλεκτρολυτική απόθεση.

• Διεργασίες διαβροχής, εφύγρανσης.

Διεργασίες ψεκασμού, όπως εξαέρωση, επίταξη μοριακής ή ιοντικής δέσμης,
 εμφύτευσης ιόντων.

5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

Η ηλεκτρολυτική απόθεση εφαρμόζεται για το σχηματισμό επιστρώσεων πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα με σκοπό την ανάπτυξη επιθυμητών φυσικοχημικών ιδιοτήτων, όπως η σκληρότητα ή την παραγωγή ημιαγώγιμων υλικών, αγώγιμων πολυμερών και σύνθετων υλικών με χρήσιμες ηλεκτρικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες.

5.2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Κάθε ηλεκτρολυτική διαδικασία στηρίζεται στη δημιουργία DC ρεύματος μέσω μιας ιονισμένης ουσίας, η οποία είτε έχει λιώσει είτε έχει διαλυθεί σε κατάλληλο διαλύτη με αποτέλεσμα το διαχωρισμό των ουσιών και την εκδήλωση χημικών αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια.

Τα κύρια συστατικά που απαιτούνται για την επίτευξη της ηλεκτρόλυσης είναι:

- Ο ηλεκτρολύτης, η ουσία που περιέχει τα ελεύθερα ανιόντα ή κατιόντα.
- Τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου,

• Η τροφοδοσία, η οποία παρέχει μέσω των ηλεκτροδίων την ενέργεια που χρειάζεται για τη δημιουργία ή την απαλλαγή των ιόντων στον ηλεκτρολύτη και άρα την εκδήλωση ηλεκτρικού ρεύματος.

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται μία τυπική ηλεκτρολυτική διάταξη και τα μέρη που την αποτελούν.

5.ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ



Σχήμα 5.1: Αναπαράσταση μιας απλοποιημένης διάταξης ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.

Με την επιβολή τάσης το θετικό ηλεκτρόδιο, η άνοδος έλκει τα αρνητικά ιόντα, δηλαδή τα ανιόντα του διαλύματος ενώ το αρνητικό ηλεκτρόδιο, η κάθοδος έλκει τα θετικά ιόντα, δηλαδή τα κατιόντα. Στα ηλεκτρόδια γίνεται απορρόφηση ή προσφορά ηλεκτρονίων και έτσι σχηματίζονται ουδέτερα άτομα τα οποία διαχωρίζονται από τον ηλεκτρολύτη. Η απαραίτητη ενέργεια για τον διαχωρισμό των ατόμων δίνεται από την εξωτερική πηγή.

Το 1834 ο Michael Faraday διατύπωσε τους δύο θεμελιώδεις νόμους της ηλεκτρόλυσης οι οποίοι ορίζουν:

• Ι^{ος} Νόμος της ηλεκτρόλυσης

Η ποσότητα των στοιχείων που χωρίζονται κατά τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω του ηλεκτρολύτη είναι ανάλογη με την ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου που διήλθε από αυτόν, η οποία μετράται σε Coulomb.

2^{ος} Νόμος της ηλεκτρόλυσης

Για δεδομένη φόρτιση η μάζα ενός στοιχείου που υπέστη διαχωρισμό είναι ευθέως ανάλογη προς το ισοδύναμο βάρος του στοιχείου. Το ισοδύναμο βάρος μιας ουσίας είναι η μοριακή μάζα διαιρεμένη με έναν ακέραιο ο οποίος εξαρτάται από την αντίδραση που έχει υποστεί από το υλικό.

5.ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

5.2.2 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ

Η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία με πολλές εφαρμογές σε βιομηχανική κλίμακα. Τα κυριότερα πλεονεκτήματά της είναι:

• Σχετικά χαμηλή θερμοκρασία διεξαγωγής άρα μειωμένο ενεργειακό κόστος.

• Αποτελεσματικός διαχωρισμός των ουσιών επιτρέποντας έτσι τη χρήση μη υπερκαθαρών πρώτων υλών

• Εύκολη παραγωγή δειγμάτων μεγάλης επιφανείας

• Εύκολος και ακριβής έλεγχος παραμέτρων της, δηλαδή του δυναμικού, του ηλεκτρικού φορτίου και του χρόνου απόθεσης, προσδίδει την επιθυμητή ευελιξία

 Εύκολη ρύθμιση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των παραγόμενων ημιαγώγιμων επιστρωμάτων όπως το εύρος ενεργειακού διακένου, n- ή p-τύπου αγωγιμότητα, το ποσοστό προσμίξεων κ.ά.

Τα παραπάνω προϋποθέτουν την κατάλληλη επιλογή του υποστρώματος, του ηλεκτρολύτη αλλά και της τροφοδοσίας.

5.2.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Το υπόστρωμα πρέπει να χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες μηχανικές, ηλεκτρικές και χημικές ιδιότητες για να συνδυαστεί αποδοτικά με το κατάλληλο επίστρωμα. Ως προς τις μηχανικές του ιδιότητες το υπόστρωμα πρέπει να είναι ανθεκτικό στην καταπόνηση και να παρουσιάζει θερμική διαστολή αντίστοιχη με αυτήν του επιστρώματος. Ως προς τις ηλεκτρικές απαιτείται καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και μικρός συντελεστής διάχυσης από την επιφάνειά του στο διάλυμα. Τέλος, το υπόστρωμα δεν πρέπει να αντιδρά χημικά με το διάλυμα ηλεκτρόλυσης και δεν πρέπει να διαλύεται σε αυτό.

5.2.4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Ο ηλεκτρολύτης αποτελεί το μέσο για τη δημιουργία του ρεύματος και συνήθως είναι διάλυμα, υδατικό ή μη-υδατικό. Η επιλογή του διαλύτη γίνεται με κριτήριο τη διαλυτότητά του και τη χαμηλή δραστικότητά του. Ο πιο διαδεδομένος διαλύτης είναι το νερό αλλά γίνεται χρήση και ακετόνης, αιθανόλης, φορμικού οξέως κ.ά.

5.2.5 ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ

Ανάλογα με την εφαρμογή της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης και τις ιδιότητες που θέλουμε να προσδώσουμε στην επιφάνειά μας μπορεί να εφαρμοστεί είτε τροφοδοσία σταθερής DC τάσης , δηλαδή ποτενσιοστατική εναπόθεση, είτε τροφοδοσία σταθερού DC ρεύματος, δηλαδή γαλβανοστατική εναπόθεση, είτε τροφοδοσία εναλλασσόμενου ρεύματος ή τάσης.

5.3 ΣΕΛΗΝΙΟ, ΚΑΔΜΙΟ, ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟ ΚΑΔΜΙΟ

5.3.1 ΣΕΛΗΝΙΟ Se

Το σελήνιο είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 34, με χημικό σύμβολο Se και ατομική μάζα 78,96 g/mol. Καθώς ανήκει στην περίοδο 4 και στην ομάδα VI A του περιοδικού πίνακα έχει τις εσωτερικές του στοιβάδες συμπληρωμένες αλλά παρουσιάζει ιδιότητες τόσο μετάλλων όσο και αμέταλλων και ταξινομείται ως μεταλλοειδές. Το πιο αξιοποιημένο τεχνολογικά χαρακτηριστικό του είναι η παραγωγή ρεύματος όταν ακτινοβολείται και έτσι χρησιμοποιείται ευρέως σε φωτοβολταϊκά στοιχεία, σε φωτόμετρα, σε φωτοτυπικά μηχανήματα και σε άλλα ηλεκτρικά συστήματα. Το σελήνιο υπάρχει και σε μη αγώγιμες μορφές, με δομή συγγενική με αυτή του θείου, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή σε κατασκευή κεραμικών και γυαλιών και στον τομέα των χημικών και χρωστικών ουσιών. Τα άλατα του σεληνίου είναι τοξικά σε μεγάλες ποσότητες αλλά αποτελούν απαραίτητα συστατικά για την κατασκευή ενζύμων στους περισσότερους οργανισμούς.

5.3.2 KAAMIO Cd

Το κάδμιο είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 48, με χημικό σύμβολο Cd και μοριακό βάρος 112,4 g/mol, ανήκει στην ομάδα II B και στην περίοδο 5 του περιοδικού πίνακα. Είναι μαλακό μέταλλο, που διατηρεί τη μεταλλική του λάμψη όταν εκτίθεται στο περιβάλλον και μοιάζει με τον ψευδάργυρο και τον υδράργυρο που ανήκουν στην ίδια ομάδα. 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 σχετικά σπάνιο και εξορύσσεται μαζί με τον ψευδάργυρο. Ανακαλύφθηκε το 1817 αλλά μόλις στις αρχές της δεκαετίας του 1990 άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως σε προϊόντα και βιομηχανικές διαδικασίες. Μερικές από τις κύριες εφαρμογές του είναι στο γαλβανισμό μεταλλικών εξαρτημάτων, ως χρωστική ουσία σε χρώματα και σε πλαστικά, σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-καδμίου και ως καταλύτης και συντηρητικό στη βιομηχανία πλαστικών.

5.3.3 ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟ ΚΑΔΜΙΟ

Το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe), είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό, ανήκει στην κατηγορία των σύνθετων δισθενών ημιαγωγών ΙΙ-VI. Η στοιχειώδης κυψελίδα του σεληνιούχου καδμίου περιλαμβάνει 4 άτομα καδμίου και 4 άτομα σεληνίου και εμφανίζει εξαγωνική κρυσταλλική δομή, με πυκνότητα 5,816 gr/cm³και ενεργειακό διάκενο 1,74 eV στους 300 K. Είναι ημιαγωγός τύπου n και μάλιστα είναι δύσκολο να επιτευχθεί p-νόθευση. Το CdSe χρησιμοποιείται ευρέως σε οπτικό- ηλεκτρονικές διατάξεις καθώς εμφανίζει υψηλή ευαισθησία στο ορατό φάσμα ακτινοβολίας και σε νανοδιατάξεις.

Μία εφαρμογή που χρησιμοποιεί το CdSe είναι τα κβαντικά σημεία, quantum dots. Τα κβαντικά σημεία ορίζονται ως ημιαγώγιμα σωματίδια με διαστάσεις μερικών νανόμετρων κατασκευασμένα από σεληνιούχο, θειούχο ή τελεριούχο κάδμιο με μια αδρανή πολυμερή επένδυση. Η τεχνολογία εφαρμόζεται στην πληροφορική, στη βιολογία και στα φωτοβολταϊκά.
5.ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

5.4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ

Σήμερα υπάρχουν πολλές έρευνες και εργασίες για την ηλεκτρολυτική εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου σε υδατικά και μη-υδατικά διαλύματα ή τετηγμένα υλικά. Η ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου ξεκίνησε τη δεκαετία του εξήντα από Λιθουανούς ερευνητές, οι οποίοι χρησιμοποίησαν υδατικό διάλυμα θειϊκού καδμίου, $CdSO_4$ και σεληνιώδους οξέως, H_2SeO_3 σε θερμοκρασία 20°C και με pH=0. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε χαλκός, Cu και μόλυβδος, Pb και τα αποθέματα παρουσίασαν n ή p αγωγιμότητα ανάλογα με την σύσταση του CdSe.

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

$$H_2 SeO_3 + Cd^{+2} + 6e^- \rightarrow CdSe + 3H_2O$$

$$(5.1)$$

Οι ερευνητές Skyllas, Kazacos, Miller εφάρμοσαν τον παραπάνω μηχανισμό της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης, σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου και σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου-δακτυλίου. Σύμφωνα με αυτούς οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

$$H_2 Se^{IV} O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow H_2 Se^{II} + 3H_2 O$$
 (5.2)

$$H_2SeO_3 + 2H_2Se \rightarrow 3Se + 3H_2O \tag{5.3}$$

$$Cd^{+2} + 2H_2Se \to CdSe + 2H^+ \tag{5.4}$$

Το στοιχειακό σελήνιο στην εξίσωση (5.3), παθητικοποιεί την κάθοδο και η παραγωγή του ανταγωνίζεται την παραγωγή των ανιόντων του σεληνίου της εξίσωσης (5.2). Σε αυτήν την περίπτωση, χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες σεληνιώδους οξέος, γιατί ο σχηματισμός του σεληνίου επηρεάζει τη μορφολογία του αποθέματος καθώς και την εξέλιξη της απόθεσης. Η καθοδική ηλεκτροαπόθεση του σεληνιούχου καδμίου σε όξινα διαλύματα ($HCL, CdCl_2, SeO_2$) έχει αποδειχτεί πειραματικά ότι οδηγεί σε άμορφα αποθέματα.

5.ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

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:

$$SeSO_{3}^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Se^{-2} + SO_{3}^{-2}$$
 (5.7)

Καθώς το κανονικό δυναμικό του καδμίου είναι ηλεκτροθετικότερο από το κανονικό δυναμικό της εξίσωσης (5.7), υπάρχει πιθανότητα ύπαρξης στοιχειακού καδμίου στην κάθοδο. Αυτό, 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 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 θεϊκού καδμίου και οξειδίου του σεληνίου, καθώς και οι ιδιότητες και η μορφολογία των αποθεμάτων μελετήθηκαν από τους Tomkiewitz et al και οι αποδόσεις σε φωτοχημικό κελί έφτασαν το 5,5 %.

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

Τέλος, οι Lade, Uplane και Lokhande έκαναν ηλεκτροχημική απόθεσης 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 και από λουτρά και από λουτρά.

5.ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

5.5 ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Το χημικό στοιχείο Νικέλιο, Νί είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 28, ατομικό βάρος 58.71, ειδικό βάρος 8.9, θερμοκρασία τήξης 1453 C° και θερμοκρασία βρασμού 2732 C°. Η χρήση του έχει εντοπιστεί ήδη από το 3500 π.Χ., αλλά απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε ως χημικό στοιχείο το 1751 από τον Axel Fredrik Cronstedt.

Ανήκει στη κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα και είναι σκληρό και όλκιμο και ένα από τα τέσσερα σιδηρομαγνητικά στοιχεία. Τα άλλα τρία είναι ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το γαδολίνιο. . Όπως το χρώμιο, το αλουμίνιο και το τιτάνιο, το νικέλιο είναι πολύ αντιδραστικό στοιχείο αλλά πολύ αργό για να αντιδράσει με τον αέρα σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας χάρη στο σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος οξειδίου στην επιφάνειά του. Όντας ανοξείδωτο, βρίσκει πολλές εφαρμογές σε κράματα, ως επένδυση στην κατασκευή κερμάτων, μαγνητών και κοινών οικιακών σκευών, ως καταλύτης για υδρογόνωση κ.ά. Ένζυμα ορισμένων μορφών ζωής περιέχουν νικέλιο ως ενεργό κέντρο, γεγονός που καθιστά το νικέλιο απαραίτητο στοιχείο διατροφής για τις συγκεκριμένες μορφές ζωής. Η πιο σημαντική χρήση του νικελίου είναι στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα.

_

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Πειραματική Διάταξη- Πειραματική Διαδικασία

Στο παρόν κεφάλαιο θα περιγραφεί αναλυτικά η πειραματική διαδικασία ηλεκτρολυτικής απόθεσης σεληνιούχου καδμίου CdSe, πάνω σε υπόστρωμα νικελίου Ni και οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή της. Σκοπός του πειράματος είναι η κατασκευή και η αξιολόγηση διόδων p-n σε συνήθεις ατμοσφαιρικές συνθήκες και σε περιβάλλον αζώτου.

6.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Οι διατάξεις και τα εργαλεία που χρησιμοποιηθήκαν για τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας παρατίθενται παρακάτω, καταταγμένα στα διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας που μετείχαν.

Εργαλεία προετοιμασίας των δοκιμίων :

- Λειαντικός τροχός
- Γυαλόχαρτα με διαβαθμίσεις grid: 800, 1200, 2000
- Βελούδα
- Θερμοσυστελλόμενο πλαστικό
- Φούρνος Nabertherm
- Απιονισμένο νερό
- Διάλυμα υδροχλωρίου (HCl 33%)

Διάταξη ηλεκτρολυτικής απόθεσης :

• Ηλεκτρολυτικό Λουτρό

Για την παρασκευή του οποίου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά:

- Θειϊκό κάδμιο CdSO₄

- Υπερκαθαρό νερό
- ♦ Ζυγός ακριβείας, με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων
- ◊ Ογκομετρικές φιάλες των 100 ml και 500 ml
- Συσκευή μέτρησης pH με μαγνήτη ανάδευσης
- Ηλεκτρολυτικό κελί
- Ηλεκτρόδια
 - Ηλεκτρόδιο αναφοράς με κορεσμένο διάλυμα K₂SO₄
 - ♦ Βοηθητικό ηλεκτρόδιο, άνοδος
 - Ηλεκτρόδιο εργασίας, κάθοδος
- Κυκλοφορητής και θερμαστής
- Θερμαινόμενο δοχείο
- Υδραργυρικό θερμόμετρο μέγιστης ένδειξης 150°C
- Ρότορας
- Ρυθμιστής στροφών
- Φιάλη αζώτου
- Γυάλινος σωλήνας για την παροχή του αζώτου
- Διποτενσιοστάτης

6.1.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΚΕΛΙ

Το ηλεκτρολυτικό κελί του πειράματος, είναι ένα γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος με χωρητικότητα 400 ml, το οποίο τοποθετείται μέσα σε θερμαινόμενο δοχείο η θέρμανση του οποίου ελέγχεται από ειδική συσκευή. Μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί τοποθετείται το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και τα απαραίτητα όργανα για να εξελιχθεί η διαδικασία απόθεσης και να ληφθούν οι κατάλληλες μετρήσεις.

Συγκεκριμένα, μετά την τοποθέτηση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, το ηλεκτρολυτικό κελί κλείνει με ένα καπάκι κατασκευασμένο από τεφλόν. Το καπάκι αυτό έχει μία μεγάλη οπή στο κέντρο, ώστε να τοποθετείται το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Επίσης έχει και άλλες οπές για την στήριξη του υδραργυρικού θερμομέτρου, του ηλεκτροδίου αναφοράς και σωλήνων για την παροχή εξωτερικών υλικών στο διάλυμα, όπως του αζώτου.

Το ηλεκτρολυτικό κελί του πειράματος μαζί με το πολυμερές καπάκι φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 6.1:Το ηλεκτρολυτικό κελί με το καπάκι από τεφλόν, στο οποίο στηρίζονται το υδραργυρικό θερμόμετρο, ο σωλήνας παροχής και το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

6.1.2 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

Στην πειραματική διαδικασία όπως ήδη αναφέραμε, χρησιμοποιήθηκαν τρία ηλεκτρόδια.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας (W.E- working electrode) αποτελεί την κάθοδο της ηλεκτρόλυσης. Για την συγκεκριμένη εφαρμογή ο άξονας του ηλεκτροδίου εργασίας ταυτίζεται με τον άξονα περιστροφής του ρότορα που αναδεύει το διάλυμα και πάνω προσαρτάται το εκάστοτε δοκίμιο. Στην άκρη του ηλεκτροδίου υπάρχει οπή με σπείρες πάνω στην οποία προσαρμόστηκε κατάλληλη υποδοχή για τα δοκίμιά μας. Στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου εργασίας υπάρχει ορείχαλκος ώστε να εξασφαλίζεται η επαφή με το δοκίμιο και να δημιουργείται αγώγιμος δρόμος από τον ρότορα στο δοκίμιο, κλείνοντας το κύκλωμα.



Εικόνα 6.2:Το ηλεκτρόδιο εργασίας, η κατάληξη του άζονα του ρότορα, πάνω στην οποία βιδώνεται το εκάστοτε δοκίμιο.

Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode-CE) αποτελεί την κάθοδο της ηλεκτρολυτικής διάταξης, είναι κατασκευασμένο από ένα πλέγμα πλατίνας και περιβάλει το δοκίμιο. Η πλατίνα προτιμάται γιατί είναι δύστηκτο μέταλλο ενώ επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση μετά από πυράκτωση.



Εικόνα 6.3: Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο από πλέγμα πλατίνας και η μονωτική βάση στήριζής του, από τεφλόν.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode-RE), είναι το ηλεκτρόδιο ως προς το οποίο συγκρίνεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Στη διάταξη αυτή χρησιμοποιείται υδράργυρος/ θειϊκός υδράργυρος (Mercury / mercurous sulfate) σε ηλεκτρολύτη κορεσμένου υδατικού διαλύματος θειϊκού καλίου (Hg/ Hg_2S0_4 /κορεσμένο K_2SO_4). Το δυναμικό του σε θερμοκρασία 22° C είναι 0,412mV ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Όλα τα ηλεκτρόδια στηρίζονται στο μονωτικό καπάκι από τεφλόν το ηλεκτροχημικού κελιού, έτσι ώστε να αποφεύγεται το βραχυκύκλωμα των μεταλλικών ηλεκτροδίων.



Εικόνα 2.4: Το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο διατηρείται σε κορεσμένο διάλυμα Θειϊκού καλίου.

6.1.3 ΚΥΚΛΟΦΟΡΗΡΗΤΗΣ-ΘΕΡΜΑΣΤΗΣ

Ο κυκλοφορητής αποτελεί συσκευή κατάλληλη για την ρύθμιση και διατήρηση της θερμοκρασίας του λουτρού. Η θέρμανση του λουτρού επιτυγχάνεται έμμεσα με θέρμανση του δοχείου στο οποίο βυθίζουμε το λουτρό. Ανάμεσα στα διπλά τοιχώματα του δοχείου υπάρχει κατάλληλο έλαιο του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται και καταγράφεται από τον κυκλοφορητή. Για καλύτερη επίβλεψη της θερμοκρασίας του λουτρού όμως γίνεται χρήση και υδραργυρικού θερμόμετρου που βυθίζεται απευθείας σε αυτό.



Εικόνα 6.5: Ο κυκλοφορητής, ο οποίος ρυθμίζει τη θερμοκρασία και σε λεπτομέρεια το ηλεκτρονικό θερμόμετρό του.

6.1.4 ΡΟΤΟΡΑΣ ΚΑΙ ΡΥΘΜΙΣΤΗΣ ΣΤΡΟΦΩΝ

Ο ρότορας έχει δύο εισόδους για τα δύο ηλεκτρόδια εργασίας, τα οποία στη συγκεκριμένη εφαρμογή είναι βραχυκυκλωμένα, και συνδέεται με τον διποτενσιοστάτη. Ο ρόλος του ρότορα εκτός του να φέρει το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι να περιστρέφει το δοκίμιό μας, αντί ανάδευσης του λουτρού με μαγνήτη, με μία προκαθορισμένη γωνιακή ταχύτητα έτσι ώστε η επικάλυψη του σεληνιούχου καδμίου να γίνει όσο το δυνατόν ομοιόμορφη. Η ταχύτητα περιστροφής του ρότορα ρυθμίζεται από άλλη συσκευή, τον ρυθμιστή στροφών.



Εικόνα 6.6 : Ο ρότορας και οι υποδοχές των καλωδίων για τα ηλεκτρόδια εργασίας.



Εικόνα 6.7: Ο ρυθμιστής στροφών του ρότορα.

6.1.5 ΔΙΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΗΣ

Ο διποτενσιοστάτης είναι το όργανο με το οποίο εφαρμόζεται το δυναμικό στην κάθοδο της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Μας επιτρέπει να εφαρμόσουμε σταθερή τιμή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας ή να σαρώσουμε μια περιοχή δυναμικού. Η μία του είσοδος συνδέεται με κατάλληλη πηγή δυναμικού και η άλλη με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η έξοδος του ποτενσιοστάτη τροφοδοτεί με ρεύμα το ηλεκτρολυτικό κελί και η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς διατηρείται σταθερή.

Ο διποτενσιοστάτης εσωτερικά έχει αμπερόμετρο για τον έλεγχο της έντασης του ρεύματος και βολτόμετρο για τον καλύτερο έλεγχο του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Τέλος είναι δυνατή η σύνδεσή του με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αποθήκευση και επεξεργασία των μετρούμενων ρευμάτων.



Εικόνα 6.8: Ο διποτενσιοστάτης.

Διατάξεις αξιολόγησης αποτελεσμάτων:

• Κλωβός Faraday και pa meter/dc voltage source για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμίων

• Φασματόμετρο περίθλασης ακτινών X, XRD : X-ray Diffractometer

6.1.6 ΚΛΩΒΟΣ FARADAY (HEWLETT PACKARD 16055A TEXT FIXTURE)- pA METER/DC VOLTAGE SOURCE (HEWLETT PACKARD 4140B)

Ο κλωβός Faraday είναι ένα περίβλημα από αγώγιμο υλικό που μπλοκάρει τα εξωτερικά στατικά ηλεκτρικά πεδία και παρέχει περιβαλλοντική απομόνωση και διατήρηση σταθερών συνθηκών κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Ο κλωβός που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των I-V χαρακτηριστικών των δοκιμίων περιέχει ορειχάλκινη βάση διαστάσεων 10cmx5cmx2cm, η οποία έχει δύο οπές διαμέτρου 0.9cm κατά μήκος της σε απόσταση 1.6cm από κάθε ακμή για τη στήριξη και προσαρμογή του probe χρυσού που αποτελεί το μέταλλο στην επαφή μετάλλουημιαγωγού. Το ηλεκτρόδιο χρυσού καταλήγει σε σφαιρική απόληξη έτσι ώστε να ελαττώνεται το φαινόμενο σήραγγος και να μην έχουμε διάτρηση του λεπτού ημιαγώγιμου φιλμ. Για τον ίδιο λόγο δεν πρέπει να ασκείται μεγάλη πίεση στην επιφάνεια του δοκιμίου από το ηλεκτρόδιο ώστε να αποφευχθεί η απευθείας επαφή με το μεταλλικό υπόστρωμα.



Εικόνα 6.9: Το εσωτερικό του κλωβού Faraday, που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των Ι-V χαρακτηριστικών των δοκιμίων .

Η συσκευή *pA meter/dc Voltage Source* (HEWLETT PACKARD 4140B)είναι μία σύνθετη γεννήτρια τάσης η οποία χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή τάσης και τη μέτρηση ρευμάτων καθώς έχει τη δυνατότητα να μετράει πολύ χαμηλές τιμές έντασης ρεύματος με μεγάλη ακρίβεια και να ελέγχεται μέσω υπολογιστή με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού.



Εικόνα 6.10: συσκευή pA meter/dc Voltage Source (HEWLETT PACKARD 4140B)

6.1.7 ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)

Ο φασματογράφος περίθλασης ακτίνων-Χ είναι ένα σύνθετο όργανο ποιοτικής χημικής ανάλυσης. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων που συνιστούν το υπό εξέταση δείγμα και της κρυσταλλικής δομής του. Το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες Χ υπό συγκεκριμένη γωνία και μετράται η ισχύς 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. Η ένταση των κορυφών των ενώσεων είναι ανάλογη με τη συγκέντρωσή τους στο δείγμα Η μέθοδος περιορίζεται στην ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων που έχουν επίπεδη επιφάνεια και το πάχος τους υπερβαίνει μία τιμή κατωφλίου, λόγω διείσδυσης των ακτίνων.



Εικόνα 6.11: φασματογράφος περίθλασης ακτινών-Χ, Siemens 5000 (XRD).

Ο έλεγχος του οργάνου και η καταγραφή των τιμών γίνεται μέσω υπολογιστή με την βοήθεια του λογισμικού DifracPlus. Στο ίδιο λογισμικό περιλαμβάνεται και η βάση δεδομένων για τον προσδιορισμό των κορυφών.



Εικόνα 6.12: Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του XRD.

6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.2.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αποτελεί η προετοιμασία των δοκιμίων, πάνω στα οποία θα γίνει η εναπόθεση του σεληνιούχου καδμίου. Τα δοκίμια είναι κυλινδρικά δισκία νικελίου με διάμετρο 1,5cm και ύψος 1,3cm.

Αρχικά πρέπει να απομακρυνθούν οποιεσδήποτε επιστρώσεις ή οξειδώσεις της επιφάνειας των δοκιμίων και για αυτό τα δοκίμια τρίβονται με τη βοήθεια λειαντικού τροχού και την χρήση διαφόρων διαβαθμίσεων γυαλόχαρτων. Ο τροχός που χρησιμοποιήθηκε, ο οποίος φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, δίνει τη δυνατότητα ρύθμισης των στροφών και της ροής νερού για τον σωστό καθαρισμό των επιφανειών από ξένες ουσίες. Στον ίδιο τροχό στη συνέχεια, χρησιμοποιούνται μεταξένια βελούδα ενώ το νερό αντικαθιστάται από καθαρό οινόπνευμα, για την τέλεια λείανση των δοκιμίων και για να τους αποδοθεί το χαρακτηριστικό τελείωμα καθρέπτη (mirror finish).



Εικόνα 6.13:Ο τροχός που χρησιμοποιήθηκε για τη λείανση των δοκιμίων.

Στη συνέχεια τα δοκίμια "ντύνονται" περιμετρικά με θερμοσυστελλόμενο πλαστικό υλικό ώστε να μονωθούν και να αποφευχθεί η εναπόθεση στα πλαϊνά. Για την πλήρη εφαρμογή του θερμοσυστελλόμενου πλαστικού τα δοκίμια στην συνέχεια μπαίνουν σε φούρνο στους 160°C για περίπου δέκα λεπτά.



Εικόνα 6.14:Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε για την θέρμανση του θερμοσυστελλόμενου καλύμματος, ο οποίος παρέχει τη δυνατότητα ρύθμισης μέγιστης θερμοκρασίας, του χρόνου ανόδου, του χρόνου διατήρησης της μέγιστης θερμοκρασίας και της χρονοκαθυστέρησης εκκίνησης της διαδικασίας.

Το τελικό στάδιο των δοκιμίων πριν την εναπόθεση είναι ο χημικός καθαρισμός τους από τυχόν υπολείμματα και λίπη. Τα δοκίμια πλένονται καλά με σαπουνόνερο και στη συνέχεια βυθίζονται σε υδροχλώριο, HCl 33% για περίπου μισό λεπτό. Τέλος ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και είναι έτοιμα για την ηλεκτρολυτική εναπόθεση.

6.2.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ

Το δεύτερο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αποτελεί η προετοιμασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού για την οποία πρέπει να ακολουθηθούν αυστηρά οι ποσότητες και οι αναλογίες της χημικής του σύστασης. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει θειϊκό κάδμιο, $CdSO_4$ και οξείδιο του σεληνίου, SeO_2 με τυπικές συγκεντρώσεις 0,2 M και 0,01 M αντίστοιχα και οξύνεται με θειϊκό οξύ, H_2SO_4 ώστε να έχει $pH \approx 2,2$. Ο διαλύτης των παραπάνω ουσιών είναι υπερκαθαρό νερό με κατάλληλη αγωγιμότητα για ηλεκτρολυτικές διαδικασίες.

Η παρασκευή του θειϊκού καδμίου, *CdSO*₄ γίνεται σε ογκομετρική φιάλη 500 ml όπου προσθέτουμε σε 250 ml υπερκαθαρού νερού 25,65 gr θειϊκού καδμίου, *CdSO*₄ τα οποία έχουμε μετρήσει με ακρίβεια σε ζυγό ακριβείας του εργαστηρίου ώστε να πετύχουμε συγκέντρωση 0,2 M. Στη συνέχεια αναδεύουμε καλά μέχρι να διαλυθεί το θειϊκό κάδμιο κι προσθέτουμε άλλα 250 ml υπερκαθαρού νερού.

Η παρασκευή του οξειδίου του σεληνίου, SeO₂ με συγκέντρωση 0,01 M γίνεται σε ογκομετρική φιάλη 100 ml προσθέτοντας 1,1 gr οξειδίου του σεληνίου, SeO₂ σε 30 ml υπερκαθαρού νερού ώστε να αναδευτεί καλά και έπειτα προσθέτουμε άλλα 70 ml.

Μετά την παρασκευή των διαλυμάτων γίνεται η πρόσθεση 5 ml διαλύματος οξειδίου του σεληνίου, SeO_2 σε 500 ml διαλύματος θειϊκού καδμίου, $CdSO_4$ και αναδεύουμε το τελικό διάλυμα το οποίο πρέπει να έχει pH=2,2.

Η μέτρηση του pH γίνεται στη διάταξη της παρακάτω εικόνας με σκοπό την ρύθμιση του με πρόσθεση μερικών σταγόνων θειϊκού οξέος H_2SO_4 . Η διάταξη της εικόνας αποτελείται από μία βάση πάνω στην οποία τοποθετείται το μετρούμενο διάλυμα και μέσα του βυθίζεται ένας μαγνήτης. Στη βάση υπάρχουν μεταβαλλόμενα μαγνητικά πεδία που στρέφουν τον μαγνήτη, ο οποίος αναδεύει το διάλυμα και επιτυγχάνει ομοιομορφία. Η μέτρηση γίνεται από ηλεκτρονικό πεχάμετρο, με τη βοήθεια διαλύματος με γνωστό και σταθερό pH. Το διάλυμα πλέον είναι έτοιμο να τοποθετηθεί μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί.



Εικόνα 6.15:Η διάταξη ελέγχου και ρύθμισης του pH του διαλύματος.

Το οξείδιο του σεληνίου εντός του διαλύματος παίρνει την μορφή σεληνιώδους οξέος, το οποίο ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

$$H_2SeO_3 \rightarrow H_2SeO_3^- + H^+$$

 $H_2SeO_3^- \rightarrow SeO_3^{-2} + H^+$

Έτσι στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:

$$H_2 SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Se_{(s)} + 3H_2O$$
$$H_2 SeO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightarrow Se_{(s)} + 3H_2O$$
$$H_2 SeO_3^{-2} + 6H^+ + 4e^- \rightarrow Se_{(s)} + 3H_2O$$
$$Cd^{+2} + 2e^- \rightarrow Cd_{(s)}$$

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

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει μια τυπική καμπύλη πόλωσης όπως αυτή φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Στο σχήμα απεικονίζονται τρεις περιοχές απόθεσης, στην περιοχή Ι αποτίθεται μόνο Cd, στην περιοχή ΙΙΙ αποτίθεται μόνο Se, ενώ στην περιοχή ΙΙ, συναποτίθεται το Cd και το Se, προς σχηματισμό του ημιαγώγιμου φιλμ σεληνιούχου καδμίου.



Σχήμα 6.1:Βολτογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού.

6.2.3 ΣΥΝΔΕΣΜΟΛΟΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Μετά την τοποθέτηση του ηλεκτρολυτικού λουτρού στο ηλεκτρολυτικό κελί, τίθεται σε λειτουργία ο κυκλοφορητής για την ρύθμιση της θερμοκρασίας υπό την οποία θέλουμε να διεξαχθεί η ηλεκτρολυτική εναπόθεση, στο συγκεκριμένο πείραμα οι επιθυμητές θερμοκρασίες είναι 55°C, 60 °C και 65 °C. Στο καπάκι από τεφλόν του κελιού στηρίζουμε το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο από πλατίνα καθώς και το υδραργυρικό θερμόμετρο. Στη συνέχεια προσαρμόζεται το δοκίμιο στον άξονα του ρότορα και όταν το διάλυμα αποκτήσει την κατάλληλη θερμοκρασία βυθίζεται στο λουτρό. Μέσω του ρυθμιστή στροφών θέτουμε την ταχύτητα περιστροφής του ρότορα στις 500 ΣΑΛ και τέλος συνδέουμε τα ηλεκτρόδια με την ηλεκτρολυτική διάταξη και τον ποτενσιοστάτη. Ο διποτενσιοστάτης εφαρμόζει σταθερή τάση ίση με -1 Volt και παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για την ηλεκτροαπόθεση, την οποία αφήνουμε να εξελιχθεί για 20 λεπτά.

Τέλος, να σημειωθεί ότι στη διάταξη είναι μόνιμα προσαρτημένη μία φιάλη αζώτου η οποία καταλήγει σε ένα σωληνάκι, που στηρίζεται στο καπάκι του ηλεκτρολυτικού κελιού. Από εκεί γίνεται η παροχή αερίου αζώτου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα για τη δημιουργία υμενίων σε περιβάλλον αζώτου. Η παροχή ρυθμίζεται χειροκίνητα από τις βαλβίδες της φιάλης, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, και είναι επιθυμητό οι φυσαλίδες του αζώτου να οδηγούνται κατευθείαν στην επιφάνεια του δοκιμίου.



Εικόνα 6.16: Η φιάλη αζώτου, που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία. Στο εσωτερικό της φιάλης το άζωτο N₂ βρίσκεται υπό συνθήκες υψηλής πίεσης. Με το άνοιγμα της πρώτης βαλβίδας η πίεση ρυθμίζεται κοντά στην ατμοσφαιρική, ώστε να υπάρχει ροή και τέλος με το άνοιγμα της δεύτερης βαλβίδας το άζωτο ρέει προς το διάλυμά μας. Η ρύθμιση της ροής γίνεται μέσω της βαλβίδας που φαίνεται στο κάτω μέρος του μεταλλικού αγωγού.

Η συνδεσμολογία της διάταξης απεικονίζεται σχηματικά ως εξής:



Σχήμα 6.2:Συνδεσμολογία της πειραματικής διάταζης, όπου (1) το ηλεκτρολυτικό διάλυμα,(2) το δοχείο με τα θερμαινόμενα τοιχώματα,(3) το νερό που έμμεσα θερμαίνει το διάλυμα (4) το βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλατίνας, (5) το δοκίμιο- ηλεκτρόδιο εργασίας, (6) ο ρότορας, (7)το ηλεκτρόδιο αναφοράς,(8)ο κυκλοφορητής-θερμαστής, (9) ο διποτενσιοστάτης, (10) ο ρυθμιστής στροφών,(11)η φιάλη αζώτου και (12-13-14-15-16) τα καλώδια που συνδέουν τα παραπάνω μεταζύ τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Μετρήσεις-Πειραματικά Αποτελέσματα-Συμπεράσματα

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάστηκαν συνολικά 12 δοκίμια σε θερμοκρασίες 55 °C, 60 °C και 65 °C. Σε κάθε θερμοκρασία έγινε εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και σε περιβάλλον αζώτου. Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται αναλυτικά για το κάθε δοκίμιο οι συνθήκες και τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας μέσω των παρακάτω μετρήσεων:

Χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, η οποία για τα δύο πρώτα δείγματα ελήφθη με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, συνδεδεμένου με τον ποτενσιοστάτη ενώ για τα υπόλοιπα με καταγραφή της τιμής ρεύματος ανά λεπτό, από το αμπερόμετρο του ποτενσιοστάτη.

 Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V ,για την καταγραφή της οποίας χρησιμοποιήθηκε υπολογιστής συνδεδεμένος με πηγή pA meter/dc voltage source και κλωβό Faraday. Για κάθε δοκίμιο το probe της διάταξης τοποθετήθηκε σε διάφορες χαρακτηριστικές θέσεις (κέντρο, ενδιάμεση θέση, άκρη) με σκοπό τη σάρωση της ημιαγώγιμης επιφάνειάς του.

Διάγραμμα δομής XRD, το οποίο ελήφθη μέσω υπολογιστή με την βοήθεια
 του λογισμικού DifracPlus, για γωνία πρόσπτωσης από 20 έως 80 μοίρες και
 διάρκεια ακτινοβόλησης στα 28 λεπτά.

7.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 7.2.1 ΔΟΚΙΜΙΟ 1[°]

Το πρώτο δοκίμιο κατασκευάστηκε σε καθαρό ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το οποίο παρασκευάστηκε νωρίτερα στο εργαστήριο με τον τρόπο που ήδη αναφέραμε. Η ηλεκτρολυτική διαδικασία εξελίχθηκε για είκοσι λεπτά, 20 min, στην θερμοκρασία των 55°C, με επιβαλλόμενη τάση ίση με -1V και ταχύτητα περιστροφής 500 ΣΑΛ. Τα αποτελέσματα που λάβαμε παρατίθενται στη συνέχεια.

Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, ελήφθη από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος με τον διποτενσιοστάτη και έχει την ακόλουθη μορφή:



Διάγραμμα 7.1: Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, του 1^{ου}δοκιμίου στους 55°C.

Το συνολικό φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο υπολογίστηκε από το ειδικό λογισμικό PineChem 2.8 και βρέθηκε ίσο με 5,2 Cb.

Ακολουθούν οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης Ι-V, που λάβαμε σε πέντε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του δοκιμίου.



Διάγραμμα 7. 2: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 1^{ου}δοκιμίου στους 55°C, μέτρηση 1^η.



Διάγραμμα 7.3: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 1^{ov} δοκιμίου στους 55^{o} C,μέτρηση 2^{η} .



Διάγραμμα 7. 4: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 1^{ου}δοκιμίου στους 55°C,μέτρηση 3".



Διάγραμμα 7.5: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 1^{ov} δοκιμίου στους 55°C, μέτρηση 4^{η} .



Διάγραμμα 7.6: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 1^{ου}δοκιμίου στους 55°C, μέτρηση 5^η.

Η μορφή των παραπάνω χαρακτηριστικών καμπυλών ακολουθεί την μορφή του σχήματος 3.10 και επιβεβαιώνει την ανορθωτική συμπεριφορά του δοκιμίου.

Το διάγραμμα XRD για το πρώτο δοκίμιο προκύπτει:



Διάγραμμα 7.7: XRD του Ι^{ου}δοκίμιου, όπωα ελήφθη από τον Η/Υ που συνδέεται με τον φασματογράφο.



Διάγραμμα 7.8: Το XRD του 1^{ου}δοκίμιου,με τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν.

7.ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

Το πρώτο δοκίμιο όπως φαίνεται από τις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V, παρουσιάζει σχετικά μικρή αλλά καλή ανορθωτική συμπεριφορά καθώς η διαφορά ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση είναι λίγο μεγαλύτερη της μίας τάξης. Η επανάληψη της παραπάνω συμπεριφοράς και για τα πέντε σημεία της επιφάνειας του δοκιμίου αποδεικνύει την ομοιόμορφη και ισόποση εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου σε αυτήν. Το διάγραμμα της στοιχειακής ανάλυσης XRD, φανερώνει άλλωστε ότι η κορυφή του σεληνιούχου καδμίου, CdSe είναι μεγαλύτερη από αυτές του νικελίου και ότι η εναπόθεση ήταν επιτυχής.

7.2.2 ΔΟΚΙΜΙΟ 2°

Το δεύτερο δοκίμιο κατασκευάστηκε στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε και στο πρώτο δοκίμιο, σε θερμοκρασία 55° C, για 20 λεπτά με παροχή αερίου αζώτου N₂, επιβαλλόμενη τάση ίση με -1V και ταχύτητα περιστροφής 500 ΣΑΛ. Η διάταξη ήταν συνδεδεμένη με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή και στα πρώτα 2 λεπτά παρατηρήθηκε υπερφόρτιση (overload) ενώ στον υπόλοιπο χρόνο εμφάνισε φυσιολογική ροή ρεύματος. Εξαιτίας του μεγάλου ρεύματος που διαπέρασε το δοκίμιο τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν είναι αξιόπιστα και δε θα συμπεριληφθούν στην εξαγωγή γενικών συμπερασμάτων.

Το συνολικό φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο υπολογίστηκε από το ειδικό λογισμικό PineChem 2.8 και βρέθηκε ίσο με 4,7 Cb.

Οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης I-V, που λάβαμε για το δεύτερο δοκίμιο σε πέντε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του δοκιμίου είναι:



Διάγραμμα 7.9:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 2^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο, μέτρηση 1^η.



Διάγραμμα 7.10:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης *I-V* του 2^{ov} δοκιμίου στους 55°C με άζωτο, μέτρηση 2^{η} .



Διάγραμμα 7.12:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 2^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο, μέτρηση 3^η.



Διάγραμμα7.11:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 2^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο, μέτρηση 4^η.



Διάγραμμα 7.12:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 2^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο, μέτρηση 5^η.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

Από τις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V του δεύτερου δοκιμίου συμπεραίνουμε ότι το δοκίμιο δεν παρουσίασε ανορθωτική συμπεριφορά. Η διαφορά τάξης ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση είναι μικρότερη της μίας τάξης και έτσι το δεύτερο δοκίμιο παρουσιάζει συμπεριφορά ωμικής επαφής. Λόγω του μεγάλου ρεύματος που διαπέρασε το δοκίμιο τα πρώτα λεπτά της διαδικασίας η ηλεκτρολυτική εναπόθεση του σεληνιούχου δοκιμίου δεν πραγματοποιήθηκε σωστά και έτσι δε μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το δοκίμιο αυτό για την εξαγωγή γενικών συμπερασμάτων. Το δεύτερο δοκίμιο δεν ολοκλήρωσε με επιτυχία τη διαδικασία αλλά παραθέτουμε τα αποτελέσματα ώστε ο αναγνώστης να αποκτήσει ολοκληρωμένη εικόνα για τη διαδικασία.

Για την κατασκευή των υπόλοιπων δοκιμίων αποσυνδέσαμε τον ηλεκτρονικό υπολογιστή από τον διποτενσιοστάτη, λόγω της υπερφόρτισης του δεύτερου δοκιμίου η οποία οφειλόταν σε λανθασμένη ανατροφοδότηση από το λογισμικό που τον ελέγχει.

7..2.3 ΔΟΚΙΜΙΟ 3°

Το τρίτο δοκίμιο κατασκευάστηκε σε καινούριο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, για να μην επηρεαστεί η εναπόθεσή του από το μεγάλο ρεύμα που διαπέρασε το προηγούμενο διάλυμα. Η εναπόθεση έγινε σε θερμοκρασία 55° C, για 20 λεπτά με παροχή αερίου αζώτου N₂, επιβαλλόμενη τάση ίση με -1V και ταχύτητα περιστροφής 500 ΣΑΛ.

Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, ελήφθη με καταγραφή της τιμής ρεύματος ανά λεπτό, από το αμπερόμετρο του ποτενσιοστάτη και έχει την ακόλουθη μορφή:



Διάγραμμα 7.13: Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, του 3^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο.

Το συνολικό φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο υπολογίστηκε με ολοκλήρωση του συνολικού ρεύματος για χρόνο 20 min και ισούται με 5,31 Cb.

Οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης Ι-V, που λάβαμε για το τρίτο δοκίμιο σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του δοκιμίου.



Διάγραμμα 7.14:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 3^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο ,μέτρηση Ι^η.



Διάγραμμα 7.15:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 3^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο ,μέτρηση 2^η.



Διάγραμμα 7.16:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 3^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο ,μέτρηση 3^η.



Διάγραμμα 7.17:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 3^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο ,μέτρηση 4^η.



Διάγραμμα 7.18:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 3^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο ,μέτρηση 5^η.

Το διάγραμμα XRD για το τρίτο δοκίμιο προκύπτει:



Διάγραμμα 7.19: XRD του 3^{ου}δοκίμιου, όπως ελήφθη από τον Η/Υ που συνδέεται με τον φασματογράφο.



Διάγραμμα 7.20: Το XRD του 3^{ου}δοκίμιου,με τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

Το τρίτο δοκίμιο όπως φαίνεται από τις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V, παρουσιάζει καλή ανορθωτική συμπεριφορά καθώς η διαφορά ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση είναι αρκετά μεγαλύτερη της μίας τάξης στα τρία από τα πέντε σημεία της επιφάνειας που μετρήθηκαν. Το διάγραμμα XRD, αποδεικνύει την επιτυχή επίστρωση του δοκιμίου καθώς η κορυφή του σεληνιούχου καδμίου υπερβαίνει την κορυφή νικελίου. Μία πρώτη σύγκριση ανάμεσα στο τρίτο και το πρώτο δοκίμιο μας επιτρέπει να πούμε ότι το τρίτο δοκίμιο παρουσιάζει καλύτερη ανορθωτική συμπεριφορά από το πρώτο. Η μόνη διαφορά στη διαδικασία ηλεκτροαπόθεσης ήταν η παροχή αζώτου στην επιφάνεια του τρίτου δοκιμίου.

7.2.4 ΔΟΚΙΜΙΟ 4[°]

Το τέταρτο δοκίμιο κατασκευάστηκε στο ίδιο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και η εναπόθεση έγινε σε θερμοκρασία 55° C, για 20 λεπτά με παροχή αερίου αζώτου N₂, επιβαλλόμενη τάση ίση με -1V και ταχύτητα περιστροφής 500 ΣΑΛ. Σκοπός μας είναι η επανάληψη της διαδικασίας υπό τις ίδιες συνθήκες με αυτές του τρίτου δοκιμίου ώστε να αποφανθούμε για την επίδραση του αζώτου στην εναπόθεση του σεληνιούχου καδμίου.

Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, ελήφθη με καταγραφή της τιμής ρεύματος ανά λεπτό, από το αμπερόμετρο του ποτενσιοστάτη και έχει την ακόλουθη μορφή:



Διάγραμμα 7.21: Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, του 4^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο.

Το συνολικό φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο υπολογίστηκε με ολοκλήρωση του συνολικού ρεύματος για χρόνο 20 min και ισούται με 5,58 Cb.

Οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης Ι-V, που λάβαμε για το τέταρτο δοκίμιο σε πέντε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του δοκιμίου.


Διάγραμμα 7.22:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 4^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο ,μέτρηση 1^η.



Διάγραμμα 7.23:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 4^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο ,μέτρηση 2^η.



Διάγραμμα 7.24:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 4^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο ,μέτρηση 3^η.



Διάγραμμα 7.25:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 4^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο ,μέτρηση 4^η.



Διάγραμμα 7.26:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 4^{ου}δοκιμίου στους 55°C με άζωτο ,μέτρηση 5^η.



Διάγραμμα 7.27: XRD του 4^{ου}δοκίμιου, όπως ελήφθη από τον Η/Υ που συνδέεται με τον φασματογράφο.



Διάγραμμα 7.28: Το XRD του 4^{ου}δοκίμιου,με τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν.

Το τέταρτο δοκίμιο παρουσιάζει μικρή ανορθωτική συμπεριφορά καθώς από τις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V η ορθή και η ανάστροφη πόλωση παρουσιάζουν σε τρία από τα πέντε σημεία δοκιμής διαφορά μίας τάξης και στο τέταρτο σημείο της επιφάνειας λίγο μεγαλύτερη. Στο διάγραμμα XRD παρατηρούμε ότι η κορυφή του σεληνιούχου καδμίου είναι μεγαλύτερη από του νικελίου αλλά σε σύγκριση με το τρίτο δοκίμιο οι κορυφές του νικελίου έχουν αυξηθεί. Έτσι έχει μεν δημιουργηθεί επίστρωση αλλά είναι λεπτότερη από αυτή του τρίτου δοκιμίου.

7.2.5 ΔΟΚΙΜΙΟ 5°

Για την κατασκευή του πέμπτου δοκιμίου αυξήσαμε την θερμοκρασία στους 60 °C, διακόψαμε την παροχή αζώτου και με την ίδια συνδεσμολογία για διάρκεια είκοσι λεπτών, λάβαμε τια ακόλουθες μετρήσεις.

Καταγράφοντας την τιμή του ρεύματος από το αμπερόμετρο του ποτενσιοστάτη η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t προκύπτει ως εξής:



Διάγραμμα 7.29: Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, του 5^{ου}δοκιμίου στους 60°C.

Με υπολογισμό του εμβαδού που περικλείεται από την γραμμή του ρεύματος και τον οριζόντιο άξονα υπολογίζεται το φορτίο που διαπέρασε το δοκίμιο και είναι ίσο με 5,38 Cb.

Οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης Ι-V, που λάβαμε για το πέμπτο δοκίμιο σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του δοκιμίου, είναι:



Διάγραμμα 7.30: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 5^{ου}δοκιμίου στους 60°C, μέτρηση 1^η.



Διάγραμμα 7.31: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 5^{ου}δοκιμίου στους 60°C, μέτρηση 2^η.



Διάγραμμα 7.32: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 5^{ου}δοκιμίου στους 60°C, μέτρηση 3^η.



Διάγραμμα 7.33: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 5^{ου}δοκιμίου στους 60°C, μέτρηση 4^η.



Διάγραμμα 7.34: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 5^{ου}δοκιμίου στους 60°C, μέτρηση 5^η.



Το διάγραμμα XRD για το πέμπτο δοκίμιο προκύπτει:

Διάγραμμα 7.35: XRD του 5^{ου}δοκίμιου, όπως ελήφθη από τον Η/Υ που συνδέεται με τον φασματογράφο.



Διάγραμμα 7.36: Το XRD του 5^{ου}δοκίμιου,με τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν

Το πέμπτο δοκίμιο παρουσιάζει καλή ανορθωτική συμπεριφορά. Όπως φαίνεται στις χαρακτηριστικές καμπύλες Ι-V η διαφορά τάξης ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση είναι μεγαλύτερη της μίας τάξης και συγκεκριμένα στο πρώτο, στο δεύτερο και στο πέμπτο σημείο της επιφάνειας προσεγγίζει τις δύο τάξεις. Η τρίτη καμπύλη απεικονίζει ένα σημείο ανομοιομορφίας, όπου η διαφορά αυξάνεται πολύ, χωρίς να είναι ενδεικτική για τη συνολική συμπεριφορά του δοκιμίου. Το διάγραμμα XRD επιβεβαιώνει την επιτυχή έναπόθεση καθώς η κορυφή του σεληνιούχου καδμίου είναι πολύ υψηλή σε σχέση με αυτές του νικελίου.

7.2.6 ΔΟΚΙΜΙΟ 6°

Στην ίδια θερμοκρασία των 60°C, κατασκευάσαμε το έκτο δοκίμιο με ηλεκτρολυτική εναπόθεση διάρκειας είκοσι λεπτών, επιβαλλόμενη τάση ίση με -1V, ταχύτητα περιστροφής 500 ΣΑΛ και με παροχή αζώτου στην επιφάνεια της εναπόθεσης. Οι μετρήσεις που λάβαμε είναι οι παρακάτω.

Για την χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t προκύπτει:



Διάγραμμα 7.37: Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, του 6^{ου}δοκιμίου στους 60°C με άζωτο.

Το φορτίο που διαπέρασε το έκτο δοκίμιο είναι ίσο με 4,95 Cb.

Οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης Ι-V, που λάβαμε για το έκτο δοκίμιο σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του δοκιμίου, είναι:



Διάγραμμα 7.38:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 6^{ου}δοκιμίου στους 60°C με άζωτο, μέτρηση Ι^η.



Διάγραμμα 7.39:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 6^{ου}δοκιμίου στους 60°C με άζωτο, μέτρηση 2^η.



Διάγραμμα 7.40:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 6^{ου}δοκιμίου στους 60°C με άζωτο, μέτρηση 3^η.



Διάγραμμα 7.41:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 6^{ου}δοκιμίου στους 60°C με άζωτο, μέτρηση 4^η.



Διάγραμμα 7.42:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 6^{ου}δοκιμίου στους 60°C με άζωτο, μέτρηση 5^η.

Το διάγραμμα XRD για το έκτο δοκίμιο προκύπτει:



Διάγραμμα 7.43: XRD του 6^{ου}δοκίμιου, όπως ελήφθη από τον Η/Υ που συνδέεται με τον φασματογράφο.



Διάγραμμα 7.44: Το XRD του 6^{ου}δοκίμιου,με τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν.

Στις χαρακτηριστικές I-V του έκτου δοκιμίου η διαφορά ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση ανέρχεται σε δύο τάξεις μεγέθους για δύο από τα πέντε σημεία της επιφάνειας που εξετάστηκαν. Έτσι το έκτο δοκίμιο παρουσιάζει καλή ανορθωτική συμπεριφορά. Η εναπόθεση του σεληνιούχου καδμίου έγινε προφανώς επιτυχώς αφού δημιουργήθηκε ημιαγώγιμο στρώμα και επαληθεύεται από την υψηλή κορυφή του σεληνιούχου καδμίου στο XRD διάγραμμα.

7.ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.2.7 ΔΟΚΙΜΙΟ 7°

Για την κατασκευή του έβδομου δοκιμίου διατηρήσαμε τις συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης του έκτου δοκιμίου και έτσι κατασκευάστηκε με ηλεκτροαπόθεση είκοσι λεπτών, επιβαλλόμενη τάση ίση με -1V, ταχύτητα περιστροφής 500 ΣΑΛ, σε θερμοκρασία 60 °C με συνεχή παροχή αζώτου. Οι μετρήσεις που λάβαμε είναι οι παρακάτω.

Καταγράφοντας την τιμή του ρεύματος ανά λεπτό, από το αμπερόμετρο του ποτενσιοστάτη η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t προκύπτει ως εξής:



Διάγραμμα 7.45: Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, του 7^{ov} δοκιμίου στους $60^{\circ}C$ με άζωτο.

Το φορτίο που διέτρεξε το δοκίμιο υπολογίστηκε από την παραπάνω κατανομή ρεύματος και είναι ίσο με 4,58 Cb.

Οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης Ι-V για διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του έβδομου δοκιμίου προέκυψαν ως εξής:



Διάγραμμα 7.46:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 7^{ου}δοκιμίου στους 60°C με άζωτο, μέτρηση Ι^η.



Διάγραμμα 7.47:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 7^{ου}δοκιμίου στους 60°C με άζωτο, μέτρηση 2^η.



Διάγραμμα 7.48:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 7^{ου}δοκιμίου στους 60°C με άζωτο, μέτρηση 3^η.



Διάγραμμα 7.49:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 7^{ου}δοκιμίου στους 60°C με άζωτο, μέτρηση 4^η.



Διάγραμμα 7.50:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 7^{ου}δοκιμίου στους 60°C με άζωτο, μέτρηση 5^η.

Το διάγραμμα XRD για το έβδομο δοκίμιο προκύπτει:







Διάγραμμα 7.52: Το XRD του 7^{ου}δοκίμιου,με τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν.

Το έβδομο δοκίμιο παρουσιάζει πολύ καλή ανορθωτική συμπεριφορά καθώς στις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V του δοκιμίου η διαφορά ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση ανέρχεται σε δύο τάξεις μεγέθους ή τις ξεπερνά. Η εναπόθεση του σεληνιούχου καδμίου έγινε επιτυχώς όπως επαληθεύεται και από την υψηλή κορυφή του σεληνιούχου καδμίου στο XRD διάγραμμα.

7.2.8 ΔΟΚΙΜΙΟ 8°

Το όγδοο δοκίμιο κατασκευάστηκε στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα των προηγούμενων δοκιμίων, στο οποίο προστέθηκαν 0,6 ml οξειδίου του σεληνίου SeO₂ για να αποκατασταθεί η αναλογία συγκεντρώσεων του λουτρού μετά από τις εναποθέσεις που προηγήθηκαν. Η εναπόθεση του σεληνιούχου καδμίου στο όγδοο δοκίμιο έγινε σε θερμοκρασία 65° C, για 20 λεπτά, με επιβαλλόμενη τάση ίση με -1V και ταχύτητα περιστροφής 500 ΣΑΛ χωρίς παροχή αερίου αζώτου N₂.

Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, ελήφθη με καταγραφή της τιμής ρεύματος ανά λεπτό, από το αμπερόμετρο του ποτενσιοστάτη και έχει την ακόλουθη μορφή:



Διάγραμμα 7.53: Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, του 8^{ου}δοκιμίου στους 65°C.

Το συνολικό φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο υπολογίστηκε με ολοκλήρωση του συνολικού ρεύματος για χρόνο 20 min και ισούται με 5,62 Cb.

Οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης Ι-V για διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του όγδοου δοκιμίου είναι:



Διάγραμμα 7.54: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 8^{ου}δοκιμίου στους 65°C, μέτρηση 1^η.



Διάγραμμα 7.55: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 8^{ου}δοκιμίου στους 65°C, μέτρηση 2^η.



Διάγραμμα 7.56: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 8^{ου}δοκιμίου στους 65°C, μέτρηση 3^η.



Διάγραμμα 7.57: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 8^{ου}δοκιμίου στους 65°C, μέτρηση 4^η.



Διάγραμμα 7.58: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 8^{ου}δοκιμίου στους 65°C, μέτρηση 5^η.

Το διάγραμμα XRD για το όγδοο δοκίμιο προκύπτει:



Διάγραμμα 7.59: XRD του 8^{ου}δοκίμιου, όπως ελήφθη από τον Η/Υ που συνδέεται με τον φασματογράφο.



Διάγραμμα 7.60: Το XRD του 8^{ου}δοκίμιου,με τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν

Από τις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V είναι φανερό ότι το όγδοο δοκίμιο δεν παρουσίασε ανορθωτική συμπεριφορά. Η διαφορά ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση είναι μικρότερη από μία τάξη μεγέθους και έτσι το δοκίμιο παρουσιάζει ωμική συμπεριφορά. Από το διάγραμμα όμως του XRD παρατηρούμε ότι η κορυφή του σεληνιούχου καδμίου έχει αυξημένη τιμή τόσο σε σχέση με το νικέλιο αλλά και σε σύγκριση με τις κορυφές του σεληνιούχου καδμίου στην επιφάνεια του δοκίμια. Αφού η αυξημένη ποσότητα σεληνιούχου καδμίου στην επιφάνεια του δοκιμίου δεν συνοδεύεται από ανορθωτική συμπεριφορά, μπορούμε να την αποδώσουμε στην πρόσθεση οξειδίου του σεληνίου που έγινε πριν την εναπόθεση.

7.2.9 ΔΟΚΙΜΙΟ 9°

Η ηλεκτρολυτική απόθεση του ένατου δοκιμίου αποτέλεσε επανάληψη της διαδικασίας που ακολουθήθηκε για το όγδοο δοκίμιο για να εξετάσουμε αν η πρόσθεση του επιπλέον οξειδίου του σεληνίου SeO₂ επηρέασε τις μετρήσεις μας. Έτσι η ηλεκτρολυτική εναπόθεση έγινε και πάλι στους 65° C, για 20 λεπτά, με επιβαλλόμενη τάση -1V και ταχύτητα περιστροφής 500 ΣΑΛ χωρίς παροχή αερίου αζώτου N₂.

Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, προκύπτει με καταγραφή της τιμής ρεύματος ανά λεπτό, από το αμπερόμετρο του ποτενσιοστάτη ως εξής:



Διάγραμμα 7.61: Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, του 9^{ου}δοκιμίου στους 65°C.

Το φορτίο που διέτρεξε το δοκίμιο υπολογίστηκε από την παραπάνω κατανομή ρεύματος ίσο με 5,21 Cb.

Οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης Ι-V για διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του ένατου δοκιμίου είναι:



Διάγραμμα 7.62: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 9^{ου}δοκιμίου στους 65°C, μέτρηση 1^η.



Διάγραμμα 7.63: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 9^{ου}δοκιμίου στους 65°C, μέτρηση 2^η.



Διάγραμμα 7.64: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 9^{ου}δοκιμίου στους 65°C, μέτρηση 3^η.



Διάγραμμα 7. 65: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 9^{ου}δοκιμίου στους 65°C, μέτρηση 4^η.



Διάγραμμα 7.66: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V του 9^{ου}δοκιμίου στους 65°C, μέτρηση 5^η.

Το αντίστοιχο διάγραμμα XRD για το ένατο δοκίμιο προκύπτει:



Διάγραμμα 7.67: XRD του 9^{ου}δοκίμιου, όπως ελήφθη από τον Η/Υ που συνδέεται με τον φασματογράφο.



Διάγραμμα 7.68: Το XRD του 9^{ου}δοκίμιου,με τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν.

Το ένατο δοκίμιο παρουσιάζει καλή ανορθωτική συμπεριφορά. Όπως φαίνεται στις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V η διαφορά τάξης ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση είναι μεγαλύτερη της μίας τάξης και λόγω της παρόμοιας μορφής των καμπυλών για τα διάφορα σημεία της επιφάνειας του δοκιμίου συμπεραίνουμε ότι η εναπόθεση του σεληνιούχου ήταν ομοιόμορφη και ισόποση. Στο διάγραμμα XRD του ένατου δοκιμίου παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη κορυφή σεληνιούχου καδμίου σε ολόκληρη την πειραματική διαδικασία, απόδειξη της καλής ποιότητας εναπόθεσης στο συγκεκριμένο δοκίμιο.

7.2.10 ΔΟΚΙΜΙΟ 10°

Η ηλεκτρολυτική απόθεση του δέκατου δοκιμίου πραγματοποιήθηκε με παροχή αζώτου N_2 σε θερμοκρασία 65°C, για 20 λεπτά, επιβαλλόμενη τάση ίση με - 1V και ταχύτητα περιστροφής 500 ΣΑΛ. Οι μετρήσεις που λάβαμε δίνονται παρακάτω.

 $\Delta o \kappa (\mu to 100, 65^{\circ}C \ \mu \in N_2$

Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου Ι-t προέκυψε ως εξής:

Διάγραμμα 7.69: Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, του 10^{ov} δοκιμίου στους $65^{o}C$ με άζωτο.

Το συνολικό φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο υπολογίστηκε με ολοκλήρωση του συνολικού ρεύματος για χρόνο 20 min και ισούται με 4,82 Cb.

Οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης Ι-V, που λάβαμε για το δέκατο δοκίμιο σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του δοκιμίου, είναι:



Διάγραμμα7.70:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 10^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 1^η.



Διάγραμμα7.71:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 10^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 2^η.



Διάγραμμα7.72:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 10^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 3^η.



Διάγραμμα7.73:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 10^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 4^η.



Διάγραμμα7.74:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 10^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 5^η.



Το αντίστοιχο διάγραμμα XRD για το δέκατο δοκίμιο προκύπτει:

Διάγραμμα 7.75: XRD του 10^{ov} δοκίμιου, όπως ελήφθη από τον Η/Υ που συνδέεται με τον φασματογράφο.



Διάγραμμα 7.76: Το XRD του 10^{ου}δοκίμιου,με τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν.

Όπως φαίνεται στις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V, το δέκατο δοκίμιο παρουσιάζει καλή ανορθωτική συμπεριφορά καθώς η διαφορά τάξης ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση προσεγγίζει τις δύο τάξεις μεγέθους. Παρατηρούμε επίσης μεγαλύτερη διαφορά για χαμηλές τάσεις μέχρι 1,3 Volt. Η εναπόθεση του σεληνιούχου καδμίου έγινε επιτυχώς και αποδεικνύεται από την υψηλή κορυφή στο διάγραμμα XRD.

7.2.11 ΔΟΚΙΜΙΟ 12°

Το δωδέκατο δοκίμιο κατασκευάστηκε στο ίδιο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και η εναπόθεση έγινε σε θερμοκρασία 65° C, για 20 λεπτά με παροχή αερίου αζώτου N₂, επιβαλλόμενη τάση ίση με -1V και ταχύτητα περιστροφής 500 ΣΑΛ. Επαναλήφθηκαν λοιπόν οι συνθήκες εναπόθεσης του δέκατου δοκιμίου. Οι μετρήσεις που προέκυψαν παρατίθενται στη συνέχεια.

Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, ελήφθη με καταγραφή της τιμής ρεύματος ανά λεπτό, από το αμπερόμετρο του ποτενσιοστάτη και έχει την ακόλουθη μορφή:



Διάγραμμα 7.77: Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, του 12^{ov} δοκιμίου στους $65^{o}C$ με άζωτο.

Το συνολικό φορτίο που πέρασε από το δοκίμιο υπολογίστηκε με ολοκλήρωση του συνολικού ρεύματος για χρόνο 20 min και ισούται με 4,33 Cb.

Οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης Ι-V για διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του δωδέκατου δοκιμίου είναι:



Διάγραμμα7.78:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 11^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 1^η.



Διάγραμμα7.79:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 12^{ου}δοκιμίου στους65^oC με άζωτο, μέτρηση 2^η.


Διάγραμμα7.80:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 12^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 3^η.



Διάγραμμα 7.81:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 12^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 4^η.



Διάγραμμα7.82:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 12^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 5^η.



Το αντίστοιχο διάγραμμα XRD για το δωδέκατο δοκίμιο προκύπτει:





Διάγραμμα 7.84: Το XRD του 12^{ου}δοκίμιου,με τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

Το δωδέκατο δοκίμιο παρουσιάζει πολύ καλή ανορθωτική συμπεριφορά καθώς, όπως φαίνεται στις χαρακτηριστικές καμπύλες Ι-V η διαφορά ανάμεσα στην ορθή και ανάστροφη πόλωση είναι δύο τάξεις μεγέθους. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά του δοκιμίου στις χαμηλές τάσεις, έως 1,2Volt, όπου έχει πιο έντονη ανορθωτική συμπεριφορά. Η καμπύλη Ι-V του δοκιμίου ακολουθεί την ίδια μορφή σε κάθε σημείο της επιφάνειάς του και συνεπάγεται την ομοιόμορφη και ισόποση εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου σε αυτήν. Η επιτυχής δημιουργία ημιαγώγιμου στρώματος πάνω στο υπόστρωμα νικελίου επιβεβαιώνεται και από το XRD διάγραμμα.

7.2.12 ΔΟΚΙΜΙΟ 11°

Το ενδέκατο δοκίμιο κατασκευάστηκε στο ίδιο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και η εναπόθεση έγινε σε θερμοκρασία 65° C, για 20 λεπτά με παροχή αερίου αζώτου N₂, με επιβαλλόμενη τάση -1V αλλά <u>χωρίς περιστροφή</u>. Οι μετρήσεις που προέκυψαν παρατίθενται στη συνέχεια.

Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, ελήφθη με καταγραφή της τιμής ρεύματος ανά λεπτό, από το αμπερόμετρο του ποτενσιοστάτη και έχει την ακόλουθη μορφή:



Διάγραμμα 7.85: Η χαρακτηριστική ρεύματος-χρόνου I-t, του 12^{ov} δοκιμίου στους $65^{o}C$ με άζωτο.

Το συνολικό φορτίο που διαπέρασε το δωδέκατο δοκίμιο ισούται με 2,7Cb.

Οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης Ι-V για διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του ενδέκατου δοκιμίου είναι:



Διάγραμμα7.86:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 11^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 1^η.



Διάγραμμα7.87:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 11^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 2^η.



Διάγραμμα7.88:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 11^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 3^η.



Διάγραμμα7.89:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 11^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 4^η.



Διάγραμμα7.90:Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης Ι-V του 11^{ου}δοκιμίου στους65°C με άζωτο, μέτρηση 5^η.

Το αντίστοιχο διάγραμμα XRD για το ενδέκατο δοκίμιο προκύπτει:



Διάγραμμα 7.91: XRD του 11^{ου}δοκίμιου, όπως ελήφθη από τον Η/Υ που συνδέεται με τον φασματογράφο.



Διάγραμμα 7.92: Το XRD του 11^{ου}δοκίμιου,με τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

Το ενδέκατο δοκίμιο, αποτελεί επιπλέον δοκιμή η οποία δε θα συμπεριληφθεί στην εξαγωγή γενικών συμπερασμάτων καθώς ήταν το μοναδικό δοκίμιο που δεν περιστρεφόταν. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα μείωση του ρεύματος κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία περίπου στη μισή τιμή των ρευμάτων των άλλων δοκιμίων και αντίστοιχα μείωση του συνολικού φορτίου που διαπέρασε το δοκίμιο. Το δοκίμιο παρουσιάζει καλή ανορθωτική συμπεριφορά, ειδικά στις χαμηλές τάσεις όπως και το δωδέκατο δοκίμιο. Η διαφορά ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση φτάνει στις δύο τάξεις μεγέθους αλλά απ' ότι φαίνεται από το XRD διάγραμμα η εναπόθεση του σεληνιούχου καδμίου είναι φτωχή. Η κορυφή του σεληνιούχου καδμίου είναι χαμηλότερη από την κύρια κορυφή του νικελίου και κοντά στις δευτερεύουσες.

Στα παρακάτω διαγράμματα συνδυάζονται σε κοινό άξονα τα διαγράμματα XRD των δοκιμίων που κατασκευάστηκαν στην ίδια θερμοκρασία και των δοκιμίων που κατασκευάστηκαν με ή χωρίς άζωτο.



Διάγραμμα 7.93: XRD διαγράμματα των δοκιμίων 1, 3 και 4 στην θερμοκρασία 55°C, με άζωτο και χωρίς αυτό.



Διάγραμμα 7.94: XRD διαγράμματα των δοκιμίων 5,6 και 7 στην θερμοκρασία 60°C, με άζωτο και χωρίς άζωτο.



Διάγραμμα 7.95: XRD διαγράμματα των δοκιμίων 8,9,10 και στην θερμοκρασία 65°C, με άζωτο και χωρίς άζωτο.



Διάγραμμα 7.96: XRD διαγράμματα των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν χωρίς άζωτο, στις τρεις θερμοκρασίες 55°C, 60°C και 65°C.



Διάγραμμα 7.97: XRD διαγράμματα δοκιμίων που παρασκευάστηκαν παρουσία αζώτου, στις τρεις θερμοκρασίες 55°C, 60°C και 65°C.

7.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική είχε στόχο τη μελέτη της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης σεληνιούχου καδμίου CdSe σε υπόστρωμα νικελίου Ni και την αξιολόγηση της διαδικασίας όταν συντελείται σε περιβάλλον αζώτου N₂. Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση εφαρμόστηκε συνολικά σε δώδεκα δοκίμια με αποτέλεσμα τη δημιουργία ημιαγώγιμου στρώματος σεληνιούχου καδμίου CdSe στην επιφάνειά τους. Για κάθε θερμοκρασία εναπόθεσης (55° C, 60° C και 65° C) στόχος ήταν η κατασκευή ενός δοκιμίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και δύο δοκιμίων σε συνθήκες συνεχούς παροχής αζώτου. Έτσι, σαν αντιπροσωπευτικά δείγματα για τους 55° C χρησιμοποιούμε το 1° δοκίμιο, χωρίς άζωτο, και το 3° & 4° δοκίμιο, με άζωτο. Αντίστοιχα στους 60° C, χρησιμοποιούμε το 5° C, χρησιμοποιούμε το 9° δοκίμιο, χωρίς άζωτο, και το 10° & 12° δοκίμιο, με άζωτο. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα παραπάνω δοκίμια μας οδηγούν στα παρακάτω συμπεράσματα:

Ως προς τη ροή ηλεκτρικού ρεύματος, η διαδικασία χαρακτηρίστηκε από αναμενόμενες και σχετικά υψηλές τιμές, αφού χρησιμοποιήθηκε καινούριο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Με την πάροδο του χρόνου παρατηρήθηκε μικρή μείωση του ρεύματος στα περισσότερα δοκίμια, η οποία οφείλεται στη σταδιακή εξάντληση των ιόντων του διαλύματος καθώς αυτά εναποτίθενται στην επιφάνεια του δοκιμίου.

 Η τιμή του ρεύματος στα δοκίμια που κατασκευάστηκαν με παροχή αζώτου στην επιφάνειά τους, παρουσιάζει έντονη κυμάτωση γύρω από μια σταθερή μέση τιμή, η οποία οφείλεται στις φυσαλίδες του αερίου που όταν προσπέφτουν στην επιφάνεια του δοκιμίου εμποδίζουν στιγμιαία την εναπόθεση των ιόντων.

 Το ηλεκτρικό φορτίο που υπολογίστηκε ότι διαπέρασε τα δοκίμια κυμαίνεται από 4,33 Cb έως 5,58 Cb και υπήρξε ακόμα πιο υψηλό για το όγδοο δοκίμιο που παρασκευάστηκε μετά την πρόσθεση οξειδίου του σεληνίου SeO₂.

 Όσον αφορά τις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V, οι περισσότερες έχουν ικανοποιητική μορφή ακολουθώντας την μορφή της χαρακτηριστικής I-V μιας διόδου Schottky, παρουσιάζουν δηλαδή ανορθωτική συμπεριφορά.

• Χαρακτηριστικά ωμικής επαφής εμφανίζουν το 2° & 8° δοκίμιο.

7.ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

 Στις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V, η ορθή πόλωση βρίσκεται πάντα πάνω από την ανάστροφη πόλωση που σημαίνει ότι η πολικότητα των διόδων που δημιουργούνται είναι όπως στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 7.1: Το ισοδύναμο στοιχείο και η πολικότητα των διόδων.

Συγκρίνοντας σε κάθε θερμοκρασία την ανορθωτική συμπεριφορά των δοκιμίων που έγιναν παρουσία αζώτου και χωρίς αυτό, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η παρουσία αζώτου αύξησε τη διαφορά ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση. Ιδιαίτερα στις θερμοκρασίες των 60°C και 65°C, η επίδραση είναι πιο έντονη και μάλιστα για χαμηλή τάση, έως 1,3 Volt.

Τα διαγράμματα XRD, έδωσαν ικανοποιητικά στοιχεία για τη σύνθεση της επιφάνειας του δοκιμίου. Σε όλα τα δοκίμια, εκτός του ενδέκατου που δεν λαμβάνουμε υπόψη γιατί κατασκευάστηκε χωρίς περιστροφή, η κορυφή του σεληνιούχου καδμίου είναι πολύ υψηλότερη από την κύρια κορυφή του νικελίου, γεγονός που αντιπροσωπεύει επιτυχή εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου και δημιουργία ημιαγώγιμου στρώματος στις επιφάνειές τους.

Η ανορθωτική συμπεριφορά των δοκιμίων εξαρτάται από τη συγκέντρωση
του σεληνιούχου καδμίου στην επιφάνεια των δοκιμίων και παρατηρούμε ότι τα
δοκίμια με υψηλή κορυφή σεληνιούχου καδμίου παρουσιάζουν καλύτερη ανορθωτική
συμπεριφορά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Βιβλιογραφία

- [1] Κ.Θ. Δέρβος, Παναγιώτα Βασιλείου, ' Εισαγωγή στα Υλικά', Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2005.
- [2] Κ.Θ. Δέρβος, 'Εισαγωγή στα ημιαγώγιμα υλικά και φωτοβολταϊκές διατάξεις', Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2008.
- [3] Κ. Καγκαράκης, 'Φωτοβολταϊκή τεχνολογία'
- [4] S.O Kasap, 'Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων', Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2004.
- [5] W.D Johnston Jr, Marcel Dekker, 'Solar Voltaic Cells', INC, New York.
- [6] K.Brennan, 'The Physics of Semiconductors', Cambridge University Press
- [7] J.Dini, 'Electrodeposition, the Materials Science of Coatings and Substrates', J.Dini, Noues Publications.
- [8] E.H.Rhoderick, 'Metal-Semiconductor Contacts', E.H.Rhoderick, Oxford Science Publications.
- [9] Δ.Τσαμάκης, Ι.Ξανθάκης, ' Ηλεκτροτεχνικά Υλικά', Σημειώσεις Μαθήματος
- [10] N.Sato, 'Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes', Elsevier Publications, 1998
- [11] A. Bard, L.Faulkner, 'Electrochemical Methods fundamentals and applications', New York 1980
- [12] E.H.Rhoderick, 'Metal-Semiconductor Contacts', Oxford Science Publications.

- [13] Παλαιολογοπούλου Μαρία, 'Χαρακτηρισμός Ηλεκτρολυτικών Εναποθέσεων Σεληνιούχου Καδμίου για Ηλεκτρονικές Εφαρμογές', Διπλωματική Εργασία.
- [14] Ευγενία Ι. Δουβογιάννη, 'Παραγωγή και χαρακτηρισμός ηλεκτρολυτικών εναποθέσεων σεληνιούχου καδμίου για φωτοβολταϊκές εφαρμογές', Διπλωματική Εργασία.
- [15] Πέτρος Α.Τσακόπουλος,' Παραγωγή Και Χαρακτηρισμός Ηλεκτρολυτικών Εναποθέσεων Σεληνιούχου Καδμίου Σε Υπόστρωμα Νικελίου Για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές', Διπλωματική Εργασία.
- [16] Βασίλειος Η.Παναγάκος, ' Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση Σεληνιούχου Καδμίου Σε Οξειδωμένη Επιφάνεια Νικελίου'
- [17] Ειρήνη Α. Ανδριτσάκη, 'Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση Σεληνιούχου Καδμίου. Έλεγχος ηλεκτρικών ιδιοτήτων για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές', Διπλωματική Εργασία.
- [18] <u>www.consultrsr.com/resources/ref/refpotls.htm#mse</u>
- [19]<u>dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/11129/34282461.pdf?seq</u> uence=1
- [20] www.selasenergy.gr/fv_systems.php
- [21] http://el.wikipedia.org
- [22] http://ocw.mit.edu/courses/electrical-engineering-and-computer-science