

# ΠΑΛΜΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ

**Θ. Μακρή<sup>1</sup>, Δ. Καρούσος<sup>2</sup>, Κ. Γιαννακόπουλος<sup>2</sup>, Μ. Μπουρουσιάν<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

<sup>2</sup> Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα σουλφίδια του χαλκού ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) βρίσκουν εφαρμογή σε διατάξεις όπως φωτοβολταϊκά, οπτικά φίλτρα και υπερϊονικοί κρύσταλλοι, λόγω των μοναδικών ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων τους. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στις εφαρμογές αυτές, παρουσιάζουν οι μονοδιάστατες νανοδομές, όπως συστοιχίες νανοσυρμάτων που συμβάλουν στον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό και στην μεταφορά φορτίου σε συνδυασμό με την αύξηση της επιφάνειας. Οι νανοφάσεις σουλφιδίων σε διάφορες μορφολογίες έχουν παραχθεί, ως τώρα, κυρίως με υδροθερμικές μεθόδους σε μετρίως υψηλές θερμοκρασίες. Ιδίως μελέτες που αφορούν την παραγωγή νανοσυρμάτων είναι πολύ λίγες (π.χ., αναφέρεται η παρασκευή κρυσταλλικών νανοσυρμάτων χαλκοσίτη με επίδραση αερίου  $\text{H}_2\text{S}$  σε μεταλλικό χαλκό). Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε και μελετήθηκε η παρασκευή νανοσυρμάτων  $\text{Cu}_x\text{S}$  με την μέθοδο της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης, η οποία μπορεί να λάβει χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος, σε αντίθεση με τις προαναφερθείσες μεθόδους.

Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η επίδραση των παραμέτρων της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης της σύστασης, της θερμοκρασίας ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $60\text{ }^\circ\text{C}$  και  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) και της οξύτητας ( $\text{pH} < 0.84$ ) του ηλεκτρολυτικού λουτρού, στη χημική σύσταση και μορφολογία των νανοσυρμάτων, διαμέτρων από μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες nm και μήκος μερικών  $\mu\text{m}$ , ενώσεων θείουχαλκού ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) επί υποστρωμάτων αγώγιμου υάλου (FTO) και πυριτίου.

Το υδατικό ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε έχει ως βασικά συστατικά τη θειουρία [ $\text{Tu}$ ;  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$ ], άλας του  $\text{Cu(II)}$  και  $\text{HCl}$ . Η θειουρία, που αποτελεί βασικό συστατικό του ηλεκτρολυτικού λουτρού απόθεσης, συνήθως χρησιμοποιείται ως πηγή θείου στην χημική παρασκευή σουλφιδίων μετάλλων από αλκαλικά υδατικά λουτρά (υδρολύεται προς θειο-ιόντα  $\text{HS}^-$  ή  $\text{S}^{2-}$ ), ενώ βρίσκεται, επίσης, εφαρμογή ως πρόσθετο στις επιμεταλλώσεις χαλκού με σκοπό τη βελτίωση

των επιφανειακών ιδιοτήτων των αποθεμάτων (επιβράδυνση της ηλεκτροαναγωγής με μερική παρεμπόδιση ενεργών θέσεων στην καθοδική επιφάνεια).

Ο μηχανισμός της σύνθεσης των σουλφιδίων διερευνήθηκε με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας, ενώ τα αποθέματα χαρακτηρίστηκαν ως προς την κρυσταλλική δομή, τη μορφολογία και τη σύστασή τους, με περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και μικροανάλυση διασποράς ακτίνων X (EDX). Όσον αφορά τη σύσταση των νανοσυρμάτων, ανιχνεύθηκαν κυρίως ενώσεις του Cu(I), και συγκεκριμένα παραλλαγές του χαλκοσίτη ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), και του τζουρλεΐτη ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ ). Διαπιστώθηκε ότι οι κρίσιμοι παράγοντες για τη λήψη της μορφολογίας νανοςύρματος είναι η χρήση υδροχλωρικού οξέος στο διάλυμα απόθεσης, σε συνδυασμό με την εφαρμογή τετραγωνικών παλμών δυναμικού συχνότητας 1 Hz.