

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

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΛΑΜΠΡΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ



Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2008



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

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΛΑΜΠΡΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2008



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

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΛΜΙΟΥ ΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΛΑΜΠΡΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή:

Κ. Δέρβος

••••• Π. Βασιλείου Κ. Δέρβος Π. Βασιλείου Π. Μπούρκας Καθηγητής Ε.Μ.Π. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Π. Μπούρκας

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2008

•••••

Γεώργιος Δ. Παπαλάμπρης Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Παπαλάμπρης Γεώργιος, 2008 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

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

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

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

Κατασκευάστηκαν 18 δοκίμια στα οποία έγινε εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου. Το πειραματικό μέρος αποτελούνταν από τρία βασικά στάδια:

- Στάδιο προετοιμασίας των δοκιμίων (λείανση επιφάνειας εναπόθεσης)
- Στάδιο ηλεκτρόλυσης
- Στάδιο μετρήσεων (I-V, XRD, ΣΕΜ)

Κατά το στάδιο της προετοιμασίας πραγματοποιήθηκε λείανση σε λειαντήρα με καρτέλες 400, 800, 1200 Gritt (κόκκοι Silicon Carbide/in²) και εν συνεχεία στίλβωση με πλάκες 1μm και 6 μm.

Κατά το στάδιο της ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιήθηκε λουτρό που περιείχε θειϊκό κάδμιο και οξείδια του σεληνίου με pH=2,2 σε εύρος θερμοκρασιών από 80 έως 100 °C με επικρατέστερη αυτή των 85 °C. Τα υμένια παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες συνεχούς τάσης σε διάφορες τιμές.

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

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

Στο θεωρητικό μέρος σκοπός είναι η κατανόηση των βασικών αρχών της φυσικής των ημιαγωγών με ιδιαίτερη έμφαση στις φωτοηλεκτροχημικές τους ιδιότητες και των επαφών μετάλλου-ημιαγωγού (δίοδοι Schottky) και η προετοιμασία για το πρακτικό μέρος με την εξοικείωση με βασικές έννοιες απαραίτητες για την ομαλή και αποτελεσματική διεξαγωγή του.

Στο πρακτικό μέρος του πειράματος, τα δοκίμια προσαρμόστηκαν σε ορειχάλκινη βάση ώστε να έρχονται σε σημειακή επαφή με ηλεκτρόδιο χρυσού (Au) ή αλουμινίου (Al) και η διάταξη τοποθετήθηκε σε κλωβό Faraday. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις έντασης-ρεύματος συναρτήσει επιβαλλόμενης τάσης (-1 ως +1V) σε διάφορα επίπεδα φωτεινότητας και εξήχθησαν οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις. Με βάση τα αποτελέσματα τα δοκίμια ομαδοποιήθηκαν στις εξής κατηγορίες: ωμικές επαφές, ανορθωτικές επαφές Au-CdSe, ανορθωτικές επαφές Ti-CdSe, ενώ διαπιστώθηκαν και ανορθωτικές επαφές Al-CdSe. Συγκεκριμένα, το δοκίμιο No 5 παρουσίασε ανόρθωση Au-CdSe με probe χρυσού ενώ με probe αλουμινίου παρουσίασε ανορθωτική Ti-CdSe συμπεριφορά. Ακόμα διαφορετικού είδους συμπεριφορά διαπιστώθηκε και στα δοκίμια No 2 και No 12.

Το θεωρητικό μέρος της εργασίας αποσκοπεί στην κατανόηση των βασικών αρχών της φυσικής των ημιαγωγών με ιδιαίτερη έμφαση στις φωτοηλεκτροχημικές τους ιδιότητες και των επαφών μετάλλου-ημιαγωγού (δίοδοι Schottky). Αντίστοιχα, στο πειραματικό μέρος αναλύονται τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των αποθεμάτων και τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμίων.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, παρατηρήθηκε ότι για χαμηλές τιμές ρεύματος, της τάξης των 3 - 4 mA σε συνδυασμό με υψηλή θερμοκρασία της τάξης των 95 - 100°C τα δοκίμια παρουσιάζουν χαμηλής ποιότητας ανορθωτική συμπεριφορά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της περίπτωσης αυτής είναι το δοκίμιο No 15, που είχε τιμή ρεύματος της τάξης των 3mA και η πολύ υψηλή θερμοκρασία με αποτέλεσμα τη δημιουργία μέτριας ανορθωτικής επαφής, και το δοκίμιο No 18 στο

6

οποίο οι τιμές ρεύματος κυμαίνονταν μεταξύ 2,5 - 3 mA, ενώ η θερμοκρασία μεταξύ 97 - 100°C. Και στις δύο περιπτώσεις δεν παρατηρήθηκε αισθητή αλλαγή της συμπεριφοράς με αλλαγή του probe.

Ακόμα παρατηρήθηκε ότι για υψηλές τιμές ρεύματος, της τάξεως των 9 - 10mA σε συνδυασμό με υψηλή θερμοκρασία της τάξης των 95 - 100°C, τα δοκίμια παρουσιάζουν πολύ καλή ανορθωτική συμπεριφορά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το δοκίμιο No 10, στο οποίο η ένταση του ρεύματος πήρε τιμές μεταξύ 8 - 9mA, ενώ η θερμοκρασία κυμάνθηκε μεταξύ 95 - 98°C.

Ακόμα αρκετά καλή ανορθωτική συμπεριφορά διαπιστώθηκε και στα δοκίμια στα οποία η ένταση του ρεύματος κυμαινόταν από 5 - 7mA, ενώ η θερμοκρασία κυμαινόταν σε σχετικά χαμηλές τιμές, της τάξης των 80 - 88°C. Όπως για παράδειγμα το δοκίμιο No 7, στο οποίο το ρεύμα κυμαινόταν μεταξύ 4 - 6mA, ενώ η θερμοκρασία από 81 - 90°C.

Τέλος, στα δοκίμια στα οποία η τιμή του ρεύματος ήταν αρκετά χαμηλή, της τάξης των 2mA και η θερμοκρασία κυμαινόταν μεταξύ των 86 - 88°C παρατηρήθηκε ωμική συμπεριφορά.

Λέξεις Κλειδιά:

Ημιαγωγός, ενδογενής, πρόσμιξη, ηλεκτρόλυση, δοκίμιο, ενεργειακό διάκενο, δίοδος p-n, φωτοβολταϊκή μετατροπή, δίοδος Schottky, ηλεκτρολυτική απόθεση, σεληνιούχο κάδμιο, τιτάνιο, XRD, ωμική επαφή, ανορθωτική επαφή, φωτόρευμα, ηλεκτρική υστέρηση, αγωγιμότητα.

Abstract

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

The electrolytic liquid contained cadmium sulfate, oxides of selenium and its pH was regulated at pH=2,2, whereas the temperature was controlled, reaching a maximum value of 85° C. The semiconductor films were produced on 18 samples under time controlled application of DC voltage. Consequently, the samples were adjusted to a bronze base in order to achieve a point contact with a golden probe and the device was placed into a Faraday cage. The electrical characterization was based upon I-V measurements under different illumination levels and probe contact positions. In that way, the samples were classified in the following categories: ohmic contacts, Au-CdSe rectifiers, Ti-CdSe rectifiers. The plating on the substrates was characterized by XRD, optical and SEM microscopy.

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

Keywords:

Semiconductors, intrinsic, extrinsic, electrolysis, specimen, diode p-n, photocell, Schottky diode, electrodeposition, cadmium selenide, titanium, XRD, ohmic contact, rectifier, photocurrent, ferroelectricity, conductance.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον κύριο Κωνσταντίνο Δέρβο, Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την παρούσα διπλωματική εργασία καθώς και για την άριστη συνεργασία μας, παρέχοντας μου κάθε υποστήριξη υλικοτεχνική και μη σε όλα τα στάδια της εργασίας.

Εξίσου και με την ίδια εκτίμηση θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π για την συμπαράσταση και την παροχή της απαραίτητης τεχνογνωσίας και επιστημονικού εξοπλισμού για την διεκπεραίωση του πειραματικού μέρους της εργασίας.

Στην όλη προσπάθεια καταλυτική και καθοριστική ήταν η συμβολή της δρ. Τζέλικας Νοβάκοβιτς και της συναδέλφου Ηλεκτρολόγου Μηχανικού Ε.Μ.Π Δουβόγιαννη Ευγενίας, καθώς επίσης και των δρ. Αργυρόπουλου Θεόδωρου και υ.δ. Αθανασοπούλου Μαριάννα, με την βοήθεια των οποίων η πειραματική διαδικασία οδηγήθηκε μεθοδικά και απρόσκοπτα σε πολύτιμα αποτελέσματα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	13
1.1 ΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ	13
1.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	14
1.3 ΕΙΔΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	14
1.4 ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ	16
1.5 ΣΤΑΘΜΗ FERMI ΚΑΙ ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΟΡΕΩΝ	21
1.6 ΑΜΙΓΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ	24
1.7 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ	25
1.8 ΕΙΔΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΕ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ	28
1.9 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΗΛ/ΝΙΩΝ-ΟΠΩΝ ΣΕ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ	29
1.10 ΔΙΑΧΥΣΗ	30
1.11 ΕΠΑΝΑΣΥΝΔΕΣΗ ΦΟΡΕΩΝ ΚΑΙ ΦΩΤΟΔΙΕΓΕΡΣΗ	31
1.12 ΑΜΕΣΟ ΚΑΙ ΕΜΜΕΣΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΙΑΚΕΝΟ	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
2.1 ГЕNIKA	
2.2 ΔΙΟΔΟΣ Ρ-Ν ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ	
2.3 ΔΙΟΔΟΙ Ρ-Ν ΣΕ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΜΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ	40
2.4 ΡΟΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΕ ΔΙΟΔΟ SCHOTTKY	42
2.5 ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ	46
2.6 ΤΥΠΟΙ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΔΙΟΔΩΝ	48
2.6.1 Τύποι Διόδων	48
2.6.2 Εφαρμονές	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	51
3.1 ГЕNIKA	51
3.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ	
3.3 ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ	
3.4 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	
3.5 ΦΩΤΟΡΕΥΜΑ	
3.6 ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	
3 7 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ	
3 8 ΑΠΟΛΟΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	
4 1 ΤΕΧΝΟΔΟΓΙΕΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ	
42 HAEKTPOAYSH	
4 3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ	69
4 4 TITANIO	70
4 4 1 Φυσικά Χαρακτηριστικά	71
4 4 2 Χημικά Χαρακτηριστικά	71
4 5 ΚΑΛΜΙΟ ΣΕΛΗΝΙΟ ΚΑΙ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟ ΚΑΛΜΙΟ	72
4 6 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΛΜΙΟΥ	, 2 72
4 7 ΕΞΕΛΙΚΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΔΠΟΘΕΣΗΣ \$ Δ Δ	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	75
5 1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΛΙΑΤΑΞΕΙΣ	70

5.2 НЛЕКТРОХНМІКО КЕЛІ	77
5.3 НЛЕКТРОДІА	78
5.3.1 Ηλεκτρόδιο Εργασίας	78
5.3.2 Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο	78
5.3.3 Ηλεκτρόδιο Αναφοράς	79
5.4 ΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΗΣ	79
5.5 ΕΡΓΑΛΕΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΩΣΙΜΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	80
5.5.1 Διαδικασία προετοιμασίας δοκιμίων (λείανση, στίλβωση)	80
5.5.2 Διαδικασία απόθεσης	80
5.5.3 Συνολικό πείραμα	80
5.6 ΣΥΝΔΕΣΜΟΛΟΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	80
5.7 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	81
5.7.1 Λείανση	81
5.7.2 Στίλβωση	81
5.8 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ	82
5.8.1 Προετοιμασία δοκιμίων	82
5.8.2 Προετοιμασία Λουτρού	83
5.9 ΗΛΕΚΤΡΙΚΌΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	84
5.9.1 Κλωβός Faraday (HEWLETT PACKARD 16055A TEXT FIXTURE)	84
5.9.2 pA METER/DC VOLTAGE SOURCE (HEWLETT PACKARD 4140B)	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	
6 1 AOKIMIO No 1	
6.2 AOKIMIO No 2	88
6 3 AOKIMIO No 3	
6.4 AOKIMIO No 4	93
6 5 AOKIMIO No 5	97
6.6 AOKIMIO No 6	101
6.7 ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 7	108
6.8 AOKIMIO No 8	112
6.9 ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 9	112
6.10 AOKIMIO No 10	117
6.11 AOKIMIO No 11	117
6.12 AOKIMIO No 12	125
6.13 AOKIMIO No 13	132
6.13 AOKIMIO No 13	1/0
6.15 AOKIMIO No 15	1 4 0
6.16 ΔΟΚΙΜΙΟ Νο.16	1/18
6.17 AOKIMIO No 17	140
6.18 AOKIMIO No 18	152
0.18 ΔΟΚΙΜΙΟ ΝΟ 18 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	155
7 1 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΑΕΣΜΑΤΟΝ	150
7.1 ΠΑΓΟΙΖΙΑΖΗ ΑΠΟΙΕΛΕΔΙΝΑΙΣΙΝ	150
7.2 EI Δ IKA Z I WIIEF AZWATA	100
7.2.1 Δ0Κιμιο No 1	100
7.2.2 Δυκιμιο INO 2	100 171
7.2.5 Δυκιμιο INO 5	101
7.2.5 Δοκίμιο No 5.	101
1.2.5 Δ0ΚΙμΙΟ INO 5	101
/.2.0 ΔΟΚΙμΙΟ ΙΝΟ 0	161
/.2./Δοκιμιο No /	162
/.2.8 Δοκιμιο Νο 8	162

7.2.9 Δοκίμιο Νο 9	
7.2.10 Δοκίμιο No 10	
7.2.11 Δοκίμιο Νο 11	
7.2.12 Δοκίμιο No 12	
7.2.13 Δοκίμιο No 13	
7.2.14 Δοκίμιο Νο 14	
7.2.15 Δοκίμιο No 15	
7.2.16 Δοκίμιο No 16	
7.2.18 Δοκίμιο No 18	
7.3 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	
7.4 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	
7.5 ΣΥΓΧΡΟΝΑ ΤΕΧΝΙΚΑ ΜΕΣΑ ΚΑΙ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</u>

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

1.1 ΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

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

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

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

Μερικά παραδείγματα ημιαγωγών είναι το τρανζίστορ, η κρυσταλλοδίοδος, η δίοδος Zener, Η δίοδος Tunnel ενώ πολλά ολοκληρωμένα κυκλώματα ενσωματώνουν ομάδες ή και συστοιχίες ημιαγωγών για την υλοποίηση πολύπλοκων διεργασιών.

13

1.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα περνάει μέσα από κάποιο αντικείμενο ή υλικό και αποτελεί το δυαδικό μέγεθος της ηλεκτρικής αντίστασης.

Η μονάδα μέτρησης της αγωγιμότητας σύμφωνα με το Διεθνές σύστημα μονάδων (SI) είναι το Siemens. Οι Αγγλοσάξωνες συνηθίζουν να χρησιμοποιούν για την μέτρηση της αγωγιμότητας και την μονάδα mho (\mho), η οποία προκύπτει από την αντιστροφή των γραμμάτων της μονάδας μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα δίνεται αριθμητικά εάν διαιρέσουμε την ένταση του ρεύματος που διαρρέει ένα αντικείμενο (σε Amperes) προς την διαφορά δυναμικού/τάση που εφαρμόζεται στα άκρα του (σε Volts). Πρόκειται δηλαδή για ένα μέγεθος αντίστροφο της ηλεκτρικής αντίστασης και δίνεται:

$$G = 1/R = 1/V$$

όπου:

G: Η αγωγιμότητα που εμφανίζει το αντικείμενο (σε Siemens)
R: Η αντίσταση που εμφανίζει το αντικείμενο (σε ohms)
V: Η διαφορά δυναμικού στα άκρα του αντικειμένου (σε volts)
I: Η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το αντικείμενο (σε amperes)

1.3 ΕΙΔΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Μια έκφραση του ηλεκτρικού χαρακτήρα των ημιαγωγών είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ), που οφείλεται στη μετακίνηση φορτισμένων φορέων (ηλεκτρονίων και οπών λόγω μικρής ενεργού μάζας και αφθονίας) προς συγκεκριμένη κατεύθυνση, υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Τα ηλεκτρόνια που λαμβάνουν μέρος στη μετακίνηση αυτή είναι τα "ελεύθερα ηλεκτρόνια", δηλαδή αυτά που έχουν χωρικά αποδεσμευτεί από τα άτομα στα οποία ανήκουν, χάνοντας την εντοπιότητά τους. Τα αντίστοιχα ισχύουν και για τις οπές. Οι ελεύθεροι αυτοί φορείς του υλικού βρίσκονται σε "αέναη" θερμική κίνηση μέσα στο υλικό, ακόμα και κατά την απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Είναι μέγεθος αντίστροφο της ειδικής αντίστασης ρ (ιδιότητας του σώματος να εμποδίζει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος και να μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα) και μετριέται στο SI σε $\Omega^{-1}m^{-1}$.

Για την επιστήμη των υλικών, βασικό κριτήριο κατάταξης των σωμάτων είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα και η κατηγοριοποίηση (ενδεικτικά στο Σχ. 1.3.1 για γνωστά υλικά), χωρίς να υπόκειται σε αυστηρά όρια, έχει ως εξής:

- Μονωτές ή κακοί αγωγοί: είναι υλικά όπως τα πολυμερή και τα κεραμικά και χαρακτηρίζονται από τιμή ειδικής αγωγιμότητας της τάξης του 10⁻¹⁰ με 10⁻²⁰ Ω⁻¹ m⁻¹
- Ημιαγωγοί: χαρακτηρίζονται τα υλικά όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge) με ενδιάμεση τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 10⁻⁷ και 10⁵Ω⁻¹ m⁻¹
- Αγωγοί: σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν κυρίως τα μέταλλα και τα κράματα με τιμή ειδικής αγωγιμότητας 10⁵ και 10⁸Ω⁻¹m⁻¹ και με κυριότερους καθαρά αγώγιμους εκπροσώπους το χαλκό και τον άργυρο
- Υπεραγωγοί: η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών αυτών εκδηλώνεται με πρακτικά μηδενική αντίσταση κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, τιμή μαγνητικού πεδίου και πυκνότητα ρεύματος και έχει εξαιρετικά υψηλές τιμές που είναι μεγαλύτερες των 10²⁸ Ω⁻¹ m⁻¹. Τα υλικά αυτά άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα με μηδενικές απώλειες ισχύος



Σχ. 1.3.1: Κατηγοριοποίηση μερικών γνωστών υλικών βάσει της αγωγιμότητάς τους

Συνοψίζοντας, η ύπαρξη ενός συγκεκριμένου συνόλου ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε ένα υλικό, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθιστά το υλικό αυτό ημιαγωγό. Ημιαγωγός είναι το στερεό που εμφανίζει ομοιοπολικούς ή ιοντικούς χημικούς δεσμούς και το

οποίο παρουσιάζει αγωγιμότητα ελεύθερων φορέων μικρότερη από αυτήν των μετάλλων, αλλά μεγαλύτερη από αυτήν που χαρακτηρίζει έναν καλό μονωτή.

1.4 ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ

Όταν δύο άτομα έρχονται σε μικρή απόσταση, σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, τα προϋπάρχοντα ατομικά τροχιακά καταργούνται και στη θέση τους δημιουργούνται νέα τροχιακά ισάριθμα με αυτά που καταργούνται.



Αν πλησιάσουν πολλά άτομα ενός μετάλλου, τα ατομικά τροχιακά αντικαθίστανται:

- από ένα σύνολο μοριακών τροχιακών που ανήκουν σε αυτό το μόριο-κρύσταλλο - με μικρές και παραπλήσιες μεταξύ τους τιμές ενέργειας που συγκροτούν τη ΖΩΝΗ ΣΘΕΝΟΥΣ
- από ένα άλλο σύνολο μοριακών τροχιακών με μεγάλες και παραπλήσιες μεταξύ τους τιμές ενέργειας που συγκροτούν τη ΖΩΝΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Η ζώνη αγωγιμότητας στα μέταλλα είναι ημικατειλημμένη, άρα επιτρέπεται να κινούνται, με αντίστοιχες τιμές ενέργειας, ελεύθερα ηλεκτρόνια. Η Κβαντομηχανική καταλήγει στη θεωρία σύμφωνα με την οποία το ενεργειακό φάσμα θα αποτελείται από ζώνες επιτρεπόμενων ενεργειών μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται ενεργειακά διάκενα. Καθώς προχωράμε από κάτω προς τα πάνω, το ΠΛΑΤΟΣ των ζωνών αυξάνεται και το αντίστοιχο διάκενο ελαττώνεται. Ο καθοριστικός παράγων είναι το εάν «είναι γεμάτη ή όχι» η τελευταία εποικισμένη ενεργειακή ζώνη του κρυστάλλου.

Στον μονωτή η τελευταία ενεργειακή ζώνη είναι γεμάτη. Τα ηλεκτρόνιά του δεν έχουν την παραμικρή δυνατότητα να απορροφήσουν ενέργεια από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο - και να επιταχυνθούν, αφού οι μόνες διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις είναι εκείνες της επόμενης ζώνης οι οποίες όμως βρίσκονται τουλάχιστον ένα eV μακριά.

Στον αγωγό, ένα ηλεκτρικό πεδίο θα μπορούσε άνετα να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια της ημικατειλημμένης ζώνης διότι αυτά έχουν τη δυνατότητα να απορροφήσουν ενέργεια μεταβαίνοντας στις επόμενες μη κατειλημμένες καταστάσεις

Η μονωτική συμπεριφορά στο κλασικό μοντέλο οφείλεται στο γεγονός ότι δεν υπάρχουν «αδέσμευτα» ελεύθερα ηλεκτρόνια. Στο κβαντομηχανικό μοντέλο, οφείλεται στους ασφυκτικούς περιορισμούς που επιβάλλει στην κίνησή τους η αρχή του Pauli. Όταν μία ενεργειακή ζώνη είναι γεμάτη, κανένα ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να αλλάξει την κινητική του κατάσταση, αφού όλες οι άλλες ζώνες είναι πιασμένες και η απαγορευτική αρχή δεν επιτρέπει διπλή κάλυψη.



Σχ. 1.4.1: Ζώνες αγωγιμότητας για διάφορους τύπους υλικών

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

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

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

Η θεωρία λοιπόν των ενεργειακών ζωνών, εφαρμόζεται και στους ημιαγωγούς. Στο Σχ. 1.4.2 απεικονίζεται προσεγγιστικά η διεύρυνση σε ζώνες και η αναμόρφωση των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του πυριτίου, συναρτήσει της απόστασης των ατόμων του. Αρχικά από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους του πυριτίου, τα δύο ήταν κατανεμημένα στο τροχιακό 3s και τα άλλα δύο στα τροχιακά 3p. Όταν όμως τα άτομα αρχίζουν να έρχονται σε κοντινές αποστάσεις ώστε να σχηματισθεί ο κρύσταλλος του υλικού, τα ατομικά τροχιακά μετατρέπονται σε δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, ενώ οι ενεργειακές στάθμες τους διευρύνονται σε ενεργειακές ζώνες. Όσο η απόσταση ανάμεσα στα άτομα μειώνεται (μικρότερη από 0,4nm), οι ζώνες 3s και 3p επικαλύπτονται και έτσι έχουμε υβριδοποίηση των δύο αυτών δεσμικών ζωνών, που έχει ως αποτέλεσμα μία νέα υβριδική δεσμική και αντιδεσμική ζώνη που περιέχουν τέσσερα τροχιακά 3 sp³ έκαστη για κάθε άτομο πυριτίου.



Σχ. 1.4.2: Εφαρμογή της θεωρίας των ζωνών και διαμόρφωση των υβριδικών δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών στο κρυσταλλικό πυρίτιο

Τα διάφορα άτομα του ημιαγωγού παρουσιάζουν μια κοινή δεσμική ζώνη, που ονομάζεται ζώνη σθένους (με ενέργεια της κορυφής της ζώνης σθένους ίση με E_v) και η οποία εμπεριέχει τα ηλεκτρόνια σθένους του κρυστάλλου. Αντίστοιχα δημιουργείται και μια άλλη κοινή-κενή ζώνη, που είναι ανώτερη της ζώνης σθένους, προέρχεται από τον συνδυασμό των αντιδεσμικών ζωνών και ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (με ενέργεια του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας ίση με E_c) γιατί αποκτώντας ηλεκτρόνια σε αυτήν την ζώνη, το στερεό παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η διαφορά ανάμεσα στην ανώτερη και στη κατώτερη ζώνη, ονομάζεται ενεργειακό διάκενο ($E_{\rm g}$) και είναι της τάξης των μερικών eV. Το μέγεθος του διακένου συνιστά την απαγορευμένη ζώνη και συντελεί στον χαρακτηρισμό του υλικού ως ηλεκτρικά αγώγιμου. Η αγωγιμότητα καθορίζεται από την ευκολία μεταφοράς ηλεκτρονίων σε κενές ζώνες υπό την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού. Όταν όλα τα τροχιακά μιας ζώνης είναι κατειλημμένα, ήτοι η ζώνη σθένους είναι πλήρης, τότε η μεταπήδηση ηλεκτρονίων καθίσταται αδύνατη και η αγωγιμότητα του υλικού ανέφικτη. Για να άγει δηλαδή ένα σώμα, πρέπει να υπάρχουν «ζώνες μερικής πληρότητας», το οποίο μπορεί να επιτευχθεί όταν μεταβούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας ή

όταν αφαιρεθούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους, δημιουργώντας έτσι φορείς θετικού φορτίου-οπές.

Στο Σχ. 1.4.1 φαίνεται ο σχηματισμός ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για μέταλλο, μονωτή και ημιαγωγό. Γενικότερα η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μέσου εξαρτάται από το μέγεθος του ενεργειακού διακένου. Εάν η απαγορευμένη ζώνη έχει μεγάλο εύρος, τότε το υλικό είναι μονωτής και δεν άγει το ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ αν είναι περιορισμένου μεγέθους, το υλικό είναι ημιαγωγός. Για τους ημιαγωγούς το ενεργειακό διάκενο λαμβάνει τιμές μεταξύ των 0,2 eV και 2,5 eV (τυπικές τιμές) στους 0° K, ενώ για τους μονωτές έχει εύρος 2,5 eV και 10 eV.

Ένας άλλος ορισμός των ημιαγωγών που εμπεριέχει τις προαναφερθείσες έννοιες είναι: όταν ένα στερεό διαθέτει πλήρη ζώνη σθένους και κενή ζώνη αγωγιμότητας σε 0°K με εύρος απαγορευμένης ζώνης μικρότερο των 2,5 eV περίπου, μπορεί να χαρακτηριστεί ως ημιαγωγός.

Στον επόμενο πίνακα (Πιν. 1.4.1) αναγράφονται όλα τα χημικά στοιχεία διαχωρισμένα σε μέταλλα, αμέταλλα και ημιαγώγιμα.

	1	Αμέταλλα														2		
1'	Н													-				He
	3	4		Μέτα	λλα		Hu	Ημιανώνιμα στοιχεία							7	8	9	10
2	Li	Be											В	С	N	0	F	Ne
2	11	12 Mg													15	16	17	18
	Na														Ρ	S	CI	Ar
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
14	K	Са	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
F	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te		Xe
6	55	56	57- 71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba		Hf	Та	W	Re	Os	lr	Pt	Au	Hq	TI	Ph	Bi	Po	At	Ro
7	87	88	89- 103	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Ľ	Fr	Ra		Rf	Db	Sq	Rb	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub						

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

Πίν. 1.4.1: Ημιαγώγιμα στοιχεία

1.5 ΣΤΑΘΜΗ FERMI ΚΑΙ ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΟΡΕΩΝ

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



Σχ. 1.5.1: Συνάρτηση Fermi για $T=0^{\circ}$ K (τα e⁻ στοιβάζονται αρμονικά κάτω από το επίπεδο E_{f})



Σχ. 1.5.2: Συνάρτηση Fermi για Τ>0°K (κάποια e⁻ υπερβαίνουν το επίπεδο E_f)



Σχ. 1.5.3: Πυκνότητα ε' σε ημιαγωγό (φαίνεται πως διαμορφώνεται η συν/ση Fermi αναλόγως των επιτρεπτών περιοχών)

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:



$$F(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1}$$
, k: σταθερά Boltzmann

Σχ. 1.5.4: Στατιστική Fermi-Dirac ως συνάρτηση διαφόρων θερμοκρασιών

Ισχύουν οι παρακάτω ιδιότητες:

• Idióthta 1: $E = E_F \Longrightarrow F(E) = \frac{1}{2}$

Η στάθμη Fermi αντιπροσωπεύει την ενεργειακή στάθμη, της οποίας η πιθανότητα να καταληφθεί από ηλεκτρόνιο είναι ½ στην εξεταζόμενη θερμοκρασία Τ.

• Idiótita 2: Gia T=0 °K $\begin{cases} F(E) = 1 \text{ gia } E < E_F \\ F(E) = 0 \text{ gia } E > E_F \end{cases}$

Έτσι, στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός η ενεργειακή στάθμη Fermi εμφανίζεται ως η ανώτερη στάθμη που είναι κατειλημμένη από ηλεκτρικούς φορείς όπως φαίνεται και στο Σχ. 1.5.1. Η πιθανότητα κατάληψης της στάθμης Fermi τείνει να γίνεται μοναδιαία για ενεργειακές τιμές χαμηλότερες από αυτήν και μηδενική για ενεργειακές τιμές υψηλότερες της.

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

$$F(E) = \exp\left[\left(E_F - E\right)/kT\right]$$

Επίσης, όπως βλέπουμε και στο Σχ. 1.5.3, η στάθμη Fermi βρίσκεται στο μέσον του ενεργειακού διακένου, δηλαδή:

$$E - E_F = \frac{E_g}{2}$$

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

$$n = n_0 \exp \frac{-E_g}{2kT}$$

όπου n₀ η συγκέντρωση των διεγερμένων ηλεκτρονίων στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας.

1.6 ΑΜΙΓΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

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

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

 $n_i = p_i$ (το i υποδηλώνει τον αμιγή ημιαγωγό)

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

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

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

1.7 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

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

Ειδικότερα, η προσθήκη ατόμων ενός δότη στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, συνεπάγεται εμπλουτισμό του με ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Πιο συγκεκριμένα, η δομή αυτή αφήνει ασυνόδευτο το επιπλέον ηλεκτρόνιο του δότη, το οποίο είναι χαλαρά συνδεδεμένο με το μητρικό άτομο, με αποτέλεσμα αυτό να αποσπάται με την προσθήκη θερμικής ενέργειας και να περιφέρεται ελεύθερα στο στερεό, απαιτώντας ελάχιστη ενέργεια για τη μετάβασή του στη ζώνη αγωγιμότητας. Τελικά, η πυκνότητα των αρνητικών φορέων είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των οπών και γι' αυτό ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός τύπου-η. Ημιαγωγός δηλαδή τύπου-η δημιουργείται όταν ένα πεντασθενές άτομο δότη με περίπου ίδιες ατομικές διαστάσεις με το άτομο του μητρικού κρυστάλλου, τοποθετείται σε πλεγματική θέση, και παρέχει ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να πλειοψηφούν έναντι των οπών. Στην περίπτωση αυτή στους 0°K, η στάθμη Fermi μετατοπίζεται προς την ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (Σχ. 1.7.1), παραμένοντας πάντοτε μέσα στο ενεργειακό διάκενο υπό την προϋπόθεση ότι το ποσοστό προσμίξεων διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, οπότε ο ημιαγωγός δεν έχει εκφυλιστεί (degenerated semiconductor).



Σχ. 1.7.1: Διάδοση φορέων στις περιπτώσεις που η στάθμη Fermi βρίσκεται (a) πάνω από το μεσοδιάκενο (n-type ημιαγωγός), (b) κοντά στο μεσοδιάκενο (αμιγής ημιαγωγός) και (c) κάτω από το μεσοδιάκενο (p-type ημιαγωγός)

Στην αντίθετη περίπτωση, όταν γίνεται νόθευση του ημιαγωγού με τρισθενή άτομα στοιχείου-αποδέκτη, χρησιμοποιείται ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο από το τετρασθενές άτομο του ημιαγωγού, προς κατασκευή του δεσμού. Ο ατελής ομοιοπολικός δεσμός

εμφανίζεται μέσω οπής και μετατοπίζεται ελεύθερα στο κρυσταλλικό πλέγμα (αγωγιμότητα οπών). Έτσι οι θετικοί φορείς υπερέχουν αριθμητικά σε σχέση με τα ηλεκτρόνια και γι' αυτό οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου-p. Συνεπώς οι ημιαγωγοί τύπου-p δημιουργούνται από την προσθήκη στοιχείου-αποδέκτη ηλεκτρονίων, ενώ η στάθμη Fermi στους 0°K βρίσκεται κοντά στη ζώνη σθένους E_v (Σχ. 1.7.2), παραμένοντας πάντοτε μέσα στο ενεργειακό διάκενο υπό την προϋπόθεση ότι το ποσοστό προσμίξεων διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, οπότε ο ημιαγωγός δεν έχει εκφυλιστεί (degenerated semiconductor).

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

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

$$D \rightarrow D^+ + e$$

 $A \rightarrow A^- + h$

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.



Σχ. 1.7.2: Διάγραμμα πυκνότητας των πιθανών καταστάσεων

1.8 ΕΙΔΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΕ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

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

$$\sigma_{\rm T} = \sigma_i + \sigma_{\rm N}$$

όπου:

 $\sigma_{\rm N}$: η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω φορέω
ν πλειονότητας

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

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

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

όπου:

 $N_{\scriptscriptstyle D}^{\scriptscriptstyle +}$: η συγκέντρωση των ιονισμένων δοτών

μ_e : η κινητικότητα των ελευθέρων ηλεκτρονίων

Υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση των ατόμων-δοτών ανά μονάδα όγκου (συνολική συγκέντρωση) είναι N_D, τότε για κάθε θερμοκρασία Τ, ισχύει ο τύπος:

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

όπου:

 E_{d} : η ενεργειακή στάθμη των δοτών

Στους ημιαγωγούς τύπου p, η ειδική αγωγιμότητα των ημιαγωγών είναι κατά τον ίδιο τρόπο:

$$\sigma_{\mathbf{N}_A} = \mathbf{N}_A^- \cdot |e| \cdot \mu_h$$

όπου:

Ν_A⁻: η συγκέντρωση των ιονισμένων αποδεκτών

 μ_h : η κινητικότητα των οπών

Αν πάλι η συνολική συγκέντρωση των ατόμων-δοτών είναι N_a , τότε η συγκέντρωση των ιονισμένων δοτών είναι:

$$\mathbf{N}_{A}^{-} = \mathbf{N}_{A} \cdot \exp(-\frac{E_{a} - E_{g}}{kT})$$

όπου:

E_a: η ενεργειακή στάθμη των αποδεκτών

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

1.9 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΗΛ/ΝΙΩΝ-ΟΠΩΝ ΣΕ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

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

$$n \cdot p = n_i^2$$

όπου:

*n*_i: η ενδογενής συγκέντρωση (αμιγής πυκνότητα φορέων)

Η n_i έχει χαρακτηριστική τιμή για κάθε ημιαγωγό σε κάθε θερμοκρασία. Για παράδειγμα το πυρίτιο στη συνηθισμένη θερμοκρασία περιβάλλοντος έχει τιμή $n_i = 10^{16} \cdot m^{-3}$ περίπου, ανεξάρτητα αν πρόκειται για καθαρό πυρίτιο ή για πυρίτιο προσμίξεων.

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

$1.10 \, \Delta IAXY\Sigma H$

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

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

και για τις οπές:

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

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

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

και

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

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

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

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

1.11 ΕΠΑΝΑΣΥΝΔΕΣΗ ΦΟΡΕΩΝ ΚΑΙ ΦΩΤΟΔΙΕΓΕΡΣΗ

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του απόλυτου μηδενός, η θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργεί συνεχώς ζεύγη ελευθέρων ηλεκτρονίων-οπών. Είναι προφανές ότι σε μια κατάσταση ισορροπίας πρέπει να υπάρχει κάποιος μηχανισμός καταστροφής των ζευγών αυτών χάρη στον οποίο το ηλεκτρόνιο θα επιστρέψει από την ζώνη αγωγιμότητας σε μία κενή κατάσταση της ζώνη σθένους (μία οπή). Όταν ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο που βρίσκεται ελεύθερο στη ζώνη αγωγιμότητας ενός κρυστάλλου «συναντήσει» μία οπή, τότε μεταπίπτει στην κενή αυτή ηλεκτρονική κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας και την καταλαμβάνει. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται επανασύνδεση.

Η επανασύνδεση μπορεί να κατανοηθεί, ως την κατάληψη ενός κενού δεσμού, από τον οποίο απουσιάζει ένα ηλεκτρόνιο, από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο του κρυστάλλου. Το ελεύθερο αυτό ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει την θέση του στο δεσμό και τον συμπληρώνει. Κατ' αυτόν τον τρόπο επέρχεται η καταστροφή του ελεύθερου ηλεκτρονίου της ζώνη αγωγιμότητας και της ελεύθερης οπής της ζώνη σθένους. Η διαδικασία της επανασύνδεσης μπορεί να αναπαρασταθεί στο ενεργειακό διάγραμμα μεταθέτοντας το ηλεκτρόνιο από την ζώνη αγωγιμότητας (όπου ήταν ελεύθερο) σε μία οπή της ζώνη σθένους (όπου συμμετέχει σε έναν δεσμό). Στο σχήμα 1.11.1 απεικονίζεται ο μηχανισμός της άμεσης επανασύνδεσης, όπως λαμβάνει χώρα για παράδειγμα στο GaAs, όπου ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μια ελεύθερη οπή συναντώνται σε ένα σημείο του κρυστάλλου και επανασυνδέονται. Η επιπλέον ενέργεια του ηλεκτρονίου μετατρέπεται σε ενέργεια φωτονίου $h_v=E_g$. Αυτού του τύπου η επανασύνδεση επιφέρει την εκπομπή φωτός από της διόδους εκπομπής φωτός (LED).



Σχ. 1.11.1: Η άμεση επανασύνδεση στο GaAs

Η διαδικασία της επανασύνδεσης ενός ηλεκτρονίου με μία οπή διέπεται όπως όλες οι διαδικασίες της φύσης από την αρχή της διατήρησης της ορμής. Η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στην ζώνη αγωγιμότητας, $\Psi_{ZA}(\kappa_{ZA})$, χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη ορμή h κ_{ZA} , η οποία συνδέεται με το κυματοδιάνυσμα κ_{ZA} . Αντίστοιχα, η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου που βρίσκεται στην ζώνη σθένους $\Psi_{Z\Sigma}(\kappa_{Z\Sigma})$ χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη ορμή h $\kappa_{Z\Sigma}$ η οποία συνδέεται με το κυματοδιάνυσμα $\kappa_{Z\Sigma}$. Προκειμένου να διατηρείται η γραμμική ορμή κατά την επανασύνδεση, απαιτείται κατά την μετάβαση του ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας να διατηρείται το ίδιο κυματοδιάνυσμα, $\kappa_{ZA}=\kappa_{Z\Sigma}$. Στους στοιχειακούς ημιαγωγούς, Si και Ge, οι ηλεκτρονικές καταστάσεις $\Psi_{Z\Sigma}(\kappa_{Z\Sigma})$ με $\kappa_{ZA}=\kappa_{Z\Sigma}$. βρίσκονται ακριβώς στην μέση της ζώνη σθένους και ως εκ τούτου είναι πλήρως κατειλημμένες. Επομένως δεν υπάρχουν κενές καταστάσεις στην ζώνη σθένους που να ικανοποιούν την συνθήκη $\kappa_{ZA} = \kappa_{Z\Sigma}$, και για αυτό το λόγο αυτό είναι σχεδόν αδύνατο να επιτευχθεί άμεση επανασύνδεση στο Si και τοGe.

Σε ορισμένους σύνθετους ημιαγωγούς, όπως το GaAs και το InSb, οι καταστάσεις για τις οποίες ισχύει κ_{ZA}=κ_{ZΣ} βρίσκονται στην κορυφή της ζώνης σθένους, και ως εκ τούτου είναι κενές (περιέχουν δηλαδή οπές). Επομένως, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην ζώνη αγωγιμότητας του GaAs μπορεί να μεταβεί προς μία κενή ηλεκτρονική κατάσταση στην κορυφή της ζώνη σθένους διατηρώντας ταυτόχρονα $\kappa_{ZA} = \kappa_{Z\Sigma}$. Η άμεση επανασύνδεση είναι εφικτή για το GaAs και ακριβώς για αυτό το λόγο το GaAs χρησιμοποιείται για την κατασκευή LED.



Σχ. 1.11.2: (a) Η επανασύνδεση στο Si μέσω ενός κέντρου επανασύνδεσης. Στο κέντρο επανασύνδεσης αντιστοιχεί μία εντοπισμένη ενεργειακή στάθμη E_r, εντός του ενεργειακού διακένου (συνήθως κοντά στο κέντρο του ενεργειακού διακένου)
 (β) Η δέσμευση και αποδέσμευση των ηλεκτρονίων από κέντρα δέσμευσης. Ένα κέντρο δέσμευσης έχει μία εντοπισμένη ενεργειακή στάθμη εντός του ενεργειακού διακένου.

Στους στοιχειακούς ημιαγώγιμους κρυστάλλους, όπως για παράδειγμα το Si και το Ge, τα ηλεκτρόνια και οι οπές επανασυνδέονται συνήθως μέσω κέντρων επανασύνδεσης. Ένα κέντρο επανασύνδεσης αυξάνει την πιθανότητα να πραγματοποιηθεί επανασύνδεση γιατί μπορεί να απορροφήσει κάθε διαφορά στην ορμή ανάμεσα σε ένα ηλεκτρόνιο και μία οπή. Στην διαδικασία εμπλέκεται αναγκαστικά και ένα τρίτο σώμα, το οποίο μπορεί να είναι είτε ένα άτομο πρόσμιξης είτε μια κρυσταλλική ατέλεια. Το ηλεκτρόνιο δεσμεύεται από το κέντρο επανασύνδεσης και γίνεται έτσι εντοπισμένο σε αυτή τη θέση. «δεσμεύεται» από το κέντρο μέχρι να πλησιάσει μία οπή και να επανασυνδέθεί μαζί του. Στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών που φαίνεται στο Σχ. 1.11.2α το κέντρο επανασύνδεσης δημιουργεί μία εντοπισμένη ηλεκτρονική κατάσταση σε ένα σημείο του κρυστάλλου, η οποία από ενεργειακή άποψη βρίσκεται κάτω από το κέντρο, τότε αυτό δεσμεύεται. Το ηλεκτρόνιο από ελεύθερο γίνεται εντοπισμένο και δεσμεύεται στο κέντρο «περιμένοντας» μία οπή με την οποία να μπορεί να επανασύνδεσης τη εκέντρο τη ολοιδικασία της επανασύνδεσης η ενέργεια του ηλεκτρονίου

χάνεται συνήθως μετατρεπόμενη σε ταλαντώσεις πλέγματος για της ανάκρουσης του τρίτου σώματος. Οι δημιουργούμενες ταλαντώσεις του πλέγματος ονομάζονται φωνόνια. Το φωνόνιο είναι το κβάντο (στοιχειώδης ποσότητα) της ενέργειας που σχετίζεται με τις κρυσταλλικές ταλαντώσεις, είναι δηλαδή το κρυσταλλικό ανάλογο του φωτονίου. Τα κέντρα επανασύνδεσης, εκτός από προσμίζεις δοτών ή αποδεκτών μπορούν να είναι και μεταλλικές προσμίζεις ή κρυσταλλικές ατέλειες όπως εξαρθρώσεις, ενδοπλεγματικά κενά ή ένθετα άτομα. Κάθε τύπος κέντρου έχει διαφορετικά συμπεριφορά κατά την υποβοήθηση της επανασύνδεσης.

Στη συνέχεια αναφέρεται το φαινόμενο της παγίδευσης φορέων φορτίου, αφού σε πολλές συσκευές το φαινόμενο αυτό μπορεί να είναι ο κύριος περιοριστικός παράγοντας της απόδοσης τους. Ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας μπορεί να παγιδευτεί σε μία εντοπισμένη κατάσταση, όπως για παράδειγμα, σε ένα κέντρο επανασύνδεσης που βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό διάκενο (Σχ. 1.11.2β). Το ηλεκτρόνιο πέφτει μέσα στο κέντρο που βρίσκεται στο επίπεδο E_t και απομακρύνεται προσωρινά από την ζώνη αγωγιμότητας. Στη συνέχεια χάρη σε μια πλεγματική ταλάντωση με μεγάλη ενέργεια η οποία προσπίπτει στο κέντρο, το ηλεκτρόνιο επαναδιεγείρεται στην ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλει εκ νέου στην αγωγή του ηλεκτρισμού. Η παγίδευση επομένως του ηλεκτρονίου συνεπάγεται την προσωρινή απομάκρυνση του από την ζώνη αγωγιμότητας, ενώ αντίθετα, στην περίπτωση της επανασύνδεσης το ηλεκτρόνιο φεύγει οριστικά από την ζώνη αγωγιμότητας αφού η δέσμευση του ακολουθείται από την επανασύνδεση του με μία οπή.

Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ένα κέντρο παγίδευσης είναι μια κρυσταλλική ανωμαλία, η οποία έχει ως συνέπεια τη δημιουργία, στην περιοχή της, μιας εντοπισμένης ηλεκτρονικής κατάστασης με ενέργεια μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Η ανωμαλία ενδέχεται να είναι, ακριβώς όπως και στην περίπτωση της δημιουργίας ενός κέντρου επανασύνδεσης, είτε μια πρόσμιζη είτε μια κρυσταλλική ατέλεια. Η μόνη διαφορά ανάμεσα στους δύο τύπους κέντρων είναι ότι όταν ένας φορέας φορτίου δεσμεύεται σε ένα κέντρο επανασύνδεσης δεν υπάρχει περίπτωση να διαφύγει αφού το κέντρο υποβοηθά την επανασύνδεση του. Αν και στο σχήμα 1.11.2β απεικονίζεται η περίπτωση ενός κέντρου δέσμευσης ηλεκτρονίων, αντίστοιχοι συλλογισμοί ισχύουν και για τα κέντρα δέσμευσης οπών, με την διαφορά ότι αυτά βρίσκονται πλησιέστερα στο επίπεδο Ε_ν. Εν γένει, οι κρυσταλλικές ατέλειες οι οποίες δημιουργούν εντοπισμένες καταστάσεις κοντά στην μέση του ενεργειακού διάκενου, λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης.

1.12 ΑΜΕΣΟ ΚΑΙ ΕΜΜΕΣΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΙΑΚΕΝΟ

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

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

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

35



Σχ. 1.12.1: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών πυριτίου (Si) και αρσενικούχου γαλλίου (GaAs)
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</u>

ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

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

2.2 ΔΙΟΔΟΣ Ρ-Ν ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Η ομοεπαφή p-n σχηματίζεται θεωρητικά όταν έλθουν σε ηλεκτρική επαφή ένα τεμάχιο ημιαγωγού τύπου-p με ένα τεμάχιο ίδιου ημιαγωγού τύπου-n. Τότε επιτελείται διάχυση ενός μέρους των οπών από τον ημιαγωγό τύπου-p προς τον ημιαγωγό τύπου-n, όπου η συγκέντρωση οπών είναι μικρότερη, ενώ ένα μέρος των ελευθέρων ηλεκτρονίων διαχέεται από το κομμάτι ημιαγωγού τύπου-n στον ημιαγωγό τύπου-p, όπου υπάρχουν λιγότεροι τέτοιοι φορείς. Αυτή η ανάμιξη φορέων καθώς και η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων μειονότητας κοντά στο σημείο επαφής των δύο τεμαχίων, ανατρέπουν την κατάσταση ισορροπίας που υπήρχε πριν την επαφή και οδηγούν σε διαδοχικές επανασυνδέσεις φορέων ώστε οι συγκεντρώσεις να ικανοποιούν το νόμο δράσης των μαζών (Σχ. 2.2.1).



Σχ. 2.2.1: Επαφή p-n σε θερμική ισορροπία (μηδενική τάση πόλωσης)

Μετά τη διάχυση και την ολοκλήρωση της διαδικασίας των επανασυνδέσεων των φορέων στη διαχωριστική επιφάνεια των δύο τμημάτων, ώστε στο σημείο αυτό να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών, το πλήθος των ελεύθερων ηλεκτρικών φορέων στο σημείο αυτό έχει μειωθεί δραστικά σε σχέση με τις συγκεντρώσεις τους στο υπόλοιπο τμήμα του κάθε ημιαγωγού. Έτσι η περιοχή γύρω από την ένωση ονομάζεται περιοχή απώθησης φορέων από τους ιονισμένους δότες- αποδέκτες.

Από την άλλη, τα ιόντα που είχαν σχηματισθεί σε κάθε ημιαγώγιμο τεμάχιο, δηλαδή τα θετικά ιόντα στο τμήμα τύπου-η και τα αρνητικά ιόντα στο τμήμα τύπου-p, έχουν μηδενική κινητικότητα (είναι πακτωμένα στο πλέγμα του στερεού), με αποτέλεσμα το υλικό να χάνει τοπικά την ηλεκτρική του ουδετερότητα και να φορτίζεται, αποκτώντας ένα ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο, με διαφορά δυναμικού μικρής σχετικά τιμής (0,3 με 0,8 V, ανάλογα με τη συγκέντρωση των προσμίξεων). Το ηλεκτροστατικό αυτό πεδίο δρα ως φράγμα στην παραπέρα διάχυση των φορέων πλειονότητας προς το απέναντι τμήμα της επαφής και παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή ηλεκτροστατικής ενέργειας στην μεριά του τεμαχίου τύπου- n.

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

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

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

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

Τέλος, μία ένωση p-n, μπορεί να αποτελείται και από τμήματα διαφορετικών ημιαγωγών με διαφορετικές τιμές ενεργειακού διακένου (ετεροεπαφή). Στην κατηγορία αυτή, τα τμήματα p-n έχουν συνήθως διαφορετική νόθευση στις περισσότερες εφαρμογές, παρουσιάζουν ασυνέχεια λόγω του διαφορετικού εύρους απαγορευμένης ζώνης και έχουν ως κυριότερο σύγχρονο εκπρόσωπο τους την ετεροεπαφή ανάμεσα στα GaAs και AlGaAs, με στόχο τις εφαρμογές laser στερεάς κατάστασης. Για την κατασκευή ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων ευρέως διαδεδομένη είναι η χρήση της ετεροεπαφής $p - Cu_2S/n - CdS$.

2.3 ΔΙΟΔΟΙ Ρ-Ν ΣΕ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΜΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

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



Σχ. 2.3.1: Επαφή p-n σε συνδεσμολογία ορθής πόλωσης και σχετικές ενεργειακές στάθμες

Κατά την ανάστροφη πόλωση της διόδου, δηλαδή όταν ο αρνητικός πόλος της πηγής συνδεθεί με το τμήμα τύπου-p και ο θετικός με το τμήμα τύπου-n, γίνεται επανασύνδεση των οπών του τμήματος τύπου-p με τα ηλεκτρόνια που έρχονται από την πηγή, ενώ τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του τμήματος τύπου-n μεταφέρονται προς το θετικό πόλο της πηγής. Έτσι οι συγκεντρώσεις των φορέων μειώνονται πολύ, με αποτέλεσμα το ρεύμα διάχυσης σχεδόν να αποκόπτεται και το συνολικό ρεύμα να αποτελείται κατά κύριο λόγο από το ρεύμα ολίσθησης (προσανατολισμένη κίνηση φορέων λόγω επιβαλλόμενης διαφοράς δυναμικού). Έτσι, τα φορτισμένα άτομα των προσμίζεων παράγουν ισχυρό εσωτερικό ηλεκτροστατικό πεδίο που αντιτίθεται στην πηγή και παρέχει μεγάλη αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα, με αποτέλεσμα μία δίοδος σε ανάστροφη πόλωση να εμφανίζει εκατομμύρια φορές μεγαλύτερη αντίσταση απ' ότι εμφανίζει στην ορθή πόλωση (Σχ. 2.3.2).



Σχ. 2.3.2: Επαφή p-n σε συνδεσμολογία ανάστροφης πόλωσης και σχετικές ενεργειακές στάθμες

Επίσης στην ανάστροφη πόλωση, η περιοχή απώθησης των φορέων αυξάνεται με την επιβαλλόμενη τάση, σύμφωνα με την τροποποίηση της σχέσης:

$$w^{2} = \frac{2\varepsilon_{o}\varepsilon_{s}}{q} \frac{N_{D}^{+} + N_{A}^{-}}{N_{D}^{+}N_{A}^{-}} \left[V_{B} + V_{APP} \right]$$

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

$$w^{2} = \frac{2\varepsilon_{o}\varepsilon_{s}}{q} \frac{N_{D}^{+} + N_{A}^{-}}{N_{D}^{+}N_{A}^{-}} [V_{B} - V_{APP}]$$

όπου $V_{\rm APP}$ η επιβαλλόμενη πόλωση.

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

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

όπου:

γ: ο συντελεστής ποιότητας της διόδου

Ο συντελεστής ποιότητας είναι μεγαλύτερος ή ίσος της μονάδας και εξαρτάται από την κατασκευή και την ποιότητα της διόδου. Η γνώση του ανάστροφου ρεύματος κόρου καθίσταται χρήσιμη διότι από αυτήν εξαρτώνται οι τιμές των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των φωτοβολταϊκών στοιχείων.



Σχ. 2.3.3: Χαρακτηριστική I-V διόδου p-n και περιοχές πόλωσης

2.4 ΡΟΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΕ ΔΙΟΔΟ SCHOTTKY

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

Όταν επιβάλλεται θετική τιμή δυναμικού V στο μέταλλο σε σχέση με τον ημιαγωγό, η δίοδος Schottky πολώνεται ορθά. Η εφαρμοζόμενη αυτή τάση προκαλεί ελάττωση του φαινόμενου φράγματος, ενώ αντίθετα στην ανάστροφη πόλωση, το φράγμα δυναμικού αυξάνεται (σχήμα 2.4.1).



Σχ. 2.4.1: Ενεργειακά διαγράμματα διόδου Schottky GaAs σε (a) μηδενική πόλωση, (b) 0,2 V ορθή πόλωση και (c) 5 V ανάστροφη πόλωση. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει τη στάθμη Fermi στο μέταλλο (x < 0) και στον ημιαγωγό (x > 0)

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

Στην ορθά πολωμένη δίοδο Schottky, η ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο υπερπηδά το μειωμένο φράγμα δυναμικού και έτσι το ρεύμα που προέρχεται από τη μετάβαση αυτή αυξάνεται δραματικά καθώς αυξάνεται η τιμή της ορθής πόλωσης. Αντίθετα, τα ηλεκτρόνια που κινούνται από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό, υπερπηδούν το ίδιο φράγμα δυναμικού που υπήρχε και στην ισορροπία της διόδου Schottky, και επομένως το ρεύμα είναι ανεξάρτητο από το επιβαλλόμενο δυναμικό.



Σχ. 2.4.2: Απλοποιημένη χαρακτηριστική Ι-V διόδου Schottky σε σχέση με μια δίοδο p-n

Στην πόλωση της διόδου Schottky, όταν τα ηλεκτρόνια που υπερπηδούν το φράγμα δυναμικού εισέλθουν στο χώρο του μετάλλου, βρίσκονται απότομα σε περιβάλλον με στάθμη Fermi κατά πολύ χαμηλότερη από την ενέργειά τους, γεγονός που σημαίνει ότι έχουν πολύ υψηλότερες ενέργειες από τα υπόλοιπα και για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως θερμά. Τα θερμά αυτά ηλεκτρόνια αποδίδουν ταχύτατα την επιπλέον ενέργεια, με διαδοχική εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, προκειμένου να αποκτήσουν ενέργεια ίση με τη στάθμη Fermi του μετάλλου. Η θερμιονική λοιπόν εκπομπή είναι μια συνιστώσα ρεύματος που προέρχεται από φορείς πλειονότητας, κατά την οποία μόνο τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας (μεγαλύτερης από το φράγμα δυναμικού), μπορούν να διέλθουν από το τεμάχιο ημιαγωγού στο μέταλλο. Η αυστηρή ορολογία της θερμιονικής εκπομπής συνδέεται τυπικά με τη διαφυγή ηλεκτρονίων από μια ζεστή επιφάνεια ή κάθοδο και γι' αυτό, εμφανίζεται στη δίοδο Schottky, όπου η μεταλλική επαφή είναι παρούσα.

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

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

όπου:

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$$

και:

Φ η τιμή του φράγματος δυναμικού που υπερπηδούν οι φορείς Τ: η απόλυτη θερμοκρασία του υλικού k: η σταθερά Boltzmann A^{*}: η ενεργός σταθερά Richardson

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

$$V = \Phi_b - E_{Fm}$$

Οι συνιστώσες J_1 και J_2 του ολικού ρεύματος J είναι:

$$J_1 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right)$$

και

$$J_2 = A^* T^2 \exp\left(\frac{-(\Phi_B - qV)}{kT}\right)$$

Η συνολική ποσότητα του ρεύματος δίνεται από την παρακάτω έκφραση:

$$J = J_1 + J_2 = A^* T^2 \exp\left(\frac{-\Phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right]$$

και

$$J_F = J_S \left[\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right]$$

όπου:

$$J_{s} = A^{*}T^{2} \exp\left(\frac{-\Phi_{B}}{kT}\right)$$

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

Θα πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη η νόθευση του ημιαγωγού επειδή καθώς αυξάνεται η νόθευση το φράγμα γίνεται λεπτότερο. Σε περιπτώσεις υψηλής νόθευσης τα ηλεκτρόνια διασχίζουν τη περιοχή του φράγματος κοντά στην κορυφή γεγονός που χαρακτηρίζεται ως θερμιονική εκπομπή πεδίου (Σχ. 2.4.3β), ενώ για χαμηλή νόθευση (ημιαγωγοί GaAs) διασχίζουν το φράγμα πολύ κοντά στα επίπεδα της ενέργειας Fermi (Σχ. 2.4.3γ) και το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως εκπομπή πεδίου.



$$\begin{split} \Sigma \chi. \ 2.4.3: & \text{Energy eigenskinequation} \text{ Energy eigenskinequation} \\ \Sigma \chi. \ 2.4.3: & \text{Energy eigenskinequation} \text{ Energy eigenskinequation} \\ & \text{appindequation} \text{ appindequation} \text{ appindequation} \\ & \text{appindequation} \text{ appindequation} \text{ appindequation} \text{ appindequation} \\ & \text{appindequation} \text{ appindequation} \text{ appindequation} \\ & \text{ appindequation} \text{ appindequation} \text{ appindequation} \text{ appindequation} \\ & \text{ appindequat$$

2.5 ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Από το 1950 γίνονται έρευνες για τη χρήση οργανικών μορίων στην κατασκευή ημιαγωγών. Μόλις το 1980 εγκαινιάστηκαν οι πρώτες εφαρμογές οργανικών ηλεκτρονικών με τις οθόνες υγρών κρυστάλλων και τα τρανζίστορ FETs.

Στους οργανικούς ημιαγωγούς λοιπόν εκμεταλλευόμαστε τις ιδιότητες των οργανικών ενώσεων. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας του άνθρακα αλληλεπιδρούν για να σχηματίσουν 1 από τα μοριακά τροχιακά sp3, sp2, sp. Οι διπλοί δεσμοί μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα προκύπτουν από αλληλοεπικάλυψη των sp2 τροχιακών και κατά συνέπεια οι ημιαγώγιμες ιδιότητες των οργανικών οφείλονται σε διπλούς δεσμούς που σχηματίζονται κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας.

Βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε κατασκευή αισθητήρων, οθονών (LCD, OLED, PDP, FED, CRT), ελαστικών φωτοβολταϊκών στοιχείων, ηλεκτρονικών χαρτιών (EPDs), Smart Cards, συσκευών που προσαρμόζονται σε ρούχα, RFIDs (περιέχουν ολοκληρωμένα και κεραίες με τις οποίες λαμβάνουν ραδιοσυχνότητες από κάποιο πομποδέκτη και εκπέμπουν σήμα πίσω σ' αυτόν).

Η επεξεργασία των οργανικών μορίων γίνεται με τελείως διαφορετικούς τρόπους από τους κρυσταλλικούς ημιαγωγούς:

- Οι οργανικοί ημιαγωγοί επεξεργάζονται στην υγρή φάση => αποδοτικότητα σε μεγάλες επιφάνειες, δυνατότητα κατευθείαν διαμόρφωσης του ημιαγωγού
- Ανόπτηση => βελτίωση των ιδιοτήτων του οργανικού
- Ειδικά για τα πολυμερή: διάλυση σε οργανικούς διαλύτες => ευκολία παρασκευής, λεπτά υμένια υψηλής ποιότητας, κατευθείαν εφαρμογή του υλικού σε υπόστρωμα, σύνθετες μορφολογίες (διεπαφές διαφορετικών ημιαγωγών)

Τα πλεονεκτήματά τους συνοψίζονται στα:

- Οι ιδιότητες των οργανικών ενώσεων μπορούν να ρυθμιστούν ελέγχοντας την παρασκευή τους
- Διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες
- Μεγάλο εύρος συχνοτήτων εκπεμπόμενης ακτινοβολίας
- Ευκολία επεξεργασίας (γίνονται φιλμ, είναι ελαστικά)
- Χαμηλό κόστος

Τα μειονεκτήματά τους συνοψίζονται στα:

- Μικρή ευκινησία φορέων σε σχέση με τους κλασσικούς ημιαγωγούς
- Γρηγορότερη γήρανση λόγω περιβαλλοντικών επιδράσεων (επαφή με οξυγόνο, φωτοοξείδωση)

Υπενθύμιση: Η ευκινησία φορέων (μ =*vop/E*) εκφράζει την οριακή ταχύτητα ολίσθησης των φορέων, ανά μονάδα εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου. Μονάδες : (cm/s)/(V/cm) = cm²/(Vs)

Εν τέλει, τα οργανικά δε μπορούν να αντικαταστήσουν το πυρίτιο, μπορούν όμως να βελτιώσουν τις ιδιότητές του. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η δομή ενός απλού OLED ημιαγωγού καθώς και οι μοριακές δομές των υλικών που το απαρτίζει Σχ. 2.5.1.



Σχ. 2.5.1: Δομή απλού OLED ημιαγωγού

2.6 ΤΥΠΟΙ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΔΙΟΔΩΝ

2.6.1 Τύποι Διόδων

Υπάρχουν πολλοί τύποι διόδων ημιαγωγών, που είτε τονίζουν κάποια διαφορετικά φυσικά στοιχεία μιας διόδου συχνά με κλιμάκωση της γεωμετρίας και του επιπέδου νόθευσης, επιλέγοντας τα κατάλληλα ηλεκτρόδια, ή είναι τελείως διαφορετικές συσκευές όπως η δίοδοι Gunn, laser και JFET.

- Δίοδοι διακόπτες
- Δίοδοι Schottky
- Δίοδοι Υπερφράγματος (Super Barrier)
- Δίοδοι με μίγμα χρυσού
- Δίοδοι επαναφοράς βήματος (Step Recovery)
- Δίοδοι επαφής σημείου

- Δίοδοι Cat's Whisker ή κρυσταλλικοί δίοδοι
- Δίοδοι ΡΙΝ
- Δίοδοι μεταβλητής χωρητικότητας
- Δίοδος Ζένερ
- Δίοδος Avalanche
- Φωτοδίοδοι
- Δίοδοι εκπομπής φωτός (LEDs)
- Δίοδοι Laser
- Δίοδοι Esaki ή δίοδοι σήραγγας
- Δίοδοι Gunns
- Δίοδοι Peltier

2.6.2 Εφαρμογές

- Διαμόρφωση ραδιοφωνικών κυμάτων: Η πρώτη χρήση της διόδου ήταν η αποδιαμόρφωση των διαμορφωμένων κατά πλάτος (AM) ραδιοφωνικών εκπομπών. Συνοπτικά, ένα σήμα AM αποτελείται από θετικές και αρνητικές κορυφές που εναλλάσσονται, των οποίων το πλάτος είναι ανάλογο με το πλάτος του αρχικού ηχητικού σήματος, αλλά του οποίου η μέση τιμή είναι μηδέν. Η δίοδος (αρχικά μια κρυσταλλική δίοδος) ανορθώνει το σήμα AM, αφήνοντας ένα σήμα του οποίο η μέση τιμή είναι το επιθυμητό ηχητικό σήμα. Η μέση τιμή εξάγεται χρησιμοποιώντας ένα απλό ηλεκτρονικό φίλτρο και εισάγεται σε ένα ηχητικό transducer, ο οποίος παράγει ήχο.
- <u>Μετατροπή ισχύος</u>: Οι ανορθωτές κατασκευάζονται από διόδους, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να μετατρέψουν το εναλλασσόμενο ρεύμα (AC) σε συνεχές ρεύμα (DC).
- <u>Προστασία από υπέρταση ρεύματος</u>: Οι δίοδοι χρησιμοποιούνται συχνά για να διοχετεύσουν καταστροφικές υψηλές τάσεις μακριά από ευαίσθητες ηλεκτρονικές συσκευές. Συνήθως, υπό κανονικές συνθήκες είναι ανάστροφης πολικότητας. Όταν η τάση αυξηθεί, η δίοδος γίνεται ορθής πολικότητας. Επίσης πολλά ολοκληρωμένα κυκλώματα χρησιμοποιούν διόδους στις επαφές σύνδεσης για να προστατεύσουν τα ευαίσθητα τραζίστορ τους από εξωτερικές υψηλές τάσεις

- <u>Λογικές πύλες</u>: Οι δίοδοι μπορούν να συνδυαστούν με άλλα στοιχεία για να κατασκευάσουν πύλες λογικής (OR, AND, INV, XOR κλπ).
- Ανιχνευτές ιονικής ακτινοβολίας
- <u>Μέτρηση θερμότητας</u>: Μια δίοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως συσκευή μέτρησης της θερμότητας, αφού η ορθή πτώσης τάσης της διόδου εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Αυτή η συσχέτιση με τη θερμοκρασία προκύπτει από τη σχέση της ιδανικής διόδου του Shockley και τυπικά είναι περίπου με -2.2 mV ανά βαθμό Κελσίου.

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</u>

ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ

3.1 ГЕNIKA

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

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, ή αλλιώς ηλιακά κύτταρα, αποτελούν τα κύρια συστατικά των φωτοβολταϊκών συστημάτων μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ή συνοπτικότερα των φωτοβολταϊκών γεννητριών. Τα φωτοστοιχεία αυτά είναι συνήθως δίοδοι ημιαγωγών σε μορφή δίσκου, οι οποίες όταν δέχονται στην επιφάνειά τους την ηλιακή ακτινοβολία, εμφανίζουν μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο επιφανειών τους. Η τάση αυτή κυμαίνεται από 0,5 έως 1V, ενώ η πυκνότητα του παραγόμενου συνεχούς ρεύματος είναι από 20 έως 40 mA/*cm*² της επιφάνειας του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Οι φωτοβολταϊκές γεννήτριες λοιπόν, περιλαμβάνουν πολλά ηλιακά κύτταρα, συνδεδεμένα σε σειρά και παράλληλα καθώς επίσης και διατάξεις ελέγχου και προστασίας.

Τα πλεονεκτήματα της φωτοβολταϊκής μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας εντοπίζονται στην ανανεώσιμη, μη ρυπογόνα και ελεύθερα διαθέσιμη μορ-

51

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

3.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

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

Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων (ανεξάρτητα με το είδος διόδου που εμπεριέχουν), βασίζεται στη δημιουργία ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού, το οποίο εκτείνεται σε όλο το πλάτος του στοιχείου που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία. Αυτό το φράγμα βρίσκεται σε μικρό βάθος από την επιφάνεια και τοποθετείται από την πλευρά που προσπίπτει το φως. Κάθε φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ζεύγος ελευθέρων φορέων (ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας και μία οπή στη ζώνη σθένους). Όσο λοιπόν διαρκεί η ακτινοβόληση του στοιχείου, δημιουργείται μία περίσσεια από ζεύγη φορέων, που υπερβαίνει τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συνθήκες ισορροπίας. Αν οι ελεύθεροι αυτοί φορείς, δεν επανασυνδεθούν αλλά βρεθούν στην περιοχή της ένωσης p-n, θα δεχτούν το ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο της διόδου και θα διαχωριστούν με σκοπό τη μείωση της δυναμικής τους ενέργειας (Σχ. 3.2.1). Έτσι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου-η και οι οπές μεταφέρονται στο τμήμα τύπου-η, με αποτέλεσμα η συσσώρευση αυτή του φορτίου στα δύο τμήματα να δημιουργεί μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες της διόδου. Η διάταξη δηλαδή λειτουργεί ως ορθά πολωμένη δίοδος και ως πηγή ηλεκτρικού ρεύματος για όσο διάστημα διαρκεί η οπτική διέγερση.

Από τα μήκη κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μόνο τα φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση του ενεργειακού διακένου, απορροφούνται και παράγουν ελεύθερους φορείς, από τους οποίους άλλοι διαχωρίζονται και άλλοι επανασυνδέονται. Επίσης από την προσπίπτουσα ακτινοβολία, ένα μέρος ανακλάται και ένα μέρος διαπερνά τον ημιαγωγό και θερμαίνει το μεταλλικό ηλεκτρόδιο της πίσω όψης (Σχ. 3.2.1)



Σχ. 3.2.1: Ο μηχανισμός του φωτοβολταϊκού φαινόμενου σε ένα ηλιακό κύτταρο

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

3.3 ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Η σχεδίαση ενός φωτοβολταϊκού συστήματος στηρίζεται πάνω σ' έναν προσεκτικό υπολογισμό της ηλιακής ακτινοβολίας σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία. Παρ' όλο που η ηλιακή ακτινοβολία έχει ήδη καταγραφεί σε διάφορες τοποθεσίες σε ολόκληρο τον κόσμο, πρέπει να αναλυθεί και να επεξεργαστεί πριν πραγματοποιηθεί ένας ακριβής υπολογισμός της διαθέσιμης ηλιακής ακτινοβολίας για το φωτοβολταϊκό σύστημα που θα δημιουργηθεί.

Με μια καλή προσέγγιση, ο ήλιος ενεργεί ως μια τέλεια πηγή ακτινοβολίας (σε μια θερμοκρασία κοντά στους 5800°K. Η προσπίπτουσα ροή ενέργειας πάνω σε μια μονάδα επιφάνειας κάθετη προς τη διεύθυνση της δέσμης έξω από τη γήινη ατμόσφαιρα είναι γνωστή ως η ηλιακή σταθερά:

S=1376 W/t.u.

Γενικότερα, η ολική ισχύς από μια πηγή ακτινοβολίας που πέφτει πάνω στη μονάδα επιφάνειας ονομάζεται ένταση ακτινοβολίας.

Όταν η ηλιακή ακτινοβολία εισέρχεται στη γήινη ατμόσφαιρα ένα μέρος της προσπίπτουσας ενέργειας αναιρείται λόγω της σκέδασης ή της απορρόφησης από τα μόρια του αέρα, τα σύννεφα και το υλικό που συνήθως αναφέρεται ως aerosols.

Η ακτινοβολία, η οποία δεν ανακλάται ή διασκορπίζεται και προσεγγίζει την επιφάνεια της γης άμεσα σε ευθεία γραμμή από τον ηλιακό δίσκο, ονομάζεται άμεση ή ακτινοβολία δέσμης. Η διασκορπισμένη ακτινοβολία η οποία προσεγγίζει το έδαφος ονομάζεται διαχεόμενη ακτινοβολία. Κάποια από τις ακτινοβολίες αυτές ίσως προσεγγίσει ένα δέκτη μετά την ανάκλασή της στο έδαφος, οπότε και ονομάζεται ανακλώμενη ισχύς από το έδαφος. Η ολική ακτινοβολία η οποία αποτελείται από αυτά τα τρία στοιχεία ονομάζεται σφαιρική.

Η ποσότητα της ακτινοβολίας η οποία φτάνει στο έδαφος είναι φυσικά άκρως μεταβλητή. Επιπλέον πέρα από την όποια κανονική ημερήσια και ετήσια μεταβολή λόγω της φαινόμενης κίνησης του ήλιου, ακατάστατες μεταβολές (κάλυψη από σύννεφα) προκαλούνται από τις κλιματολογικές συνθήκες καθώς επίσης και τη γενικότερη σύνθεση της ατμόσφαιρας. Γι' αυτό το λόγο, η σχεδίαση ενός φωτοβολταϊκού συστήματος βασίζεται στη λήψη μετρούμενων δεδομένων που λαμβάνονται κοντά στην τοποθεσία της εγκατάστασης.

54

Ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει την επίδραση της καθαρής ατμόσφαιρας πάνω στο ηλιακό φως είναι η μάζα αέρος ίση προς το σχετικό μήκος της διαδρομής της απευθείας δέσμης διαμέσου της ατμόσφαιρας. Στη διάρκεια μιας ηλιόλουστης καλοκαιρινής ημέρας στο επίπεδο της θάλασσας, η ακτινοβολία από τον ήλιο, όταν βρίσκεται στο Ζενίθ, αντιστοιχεί σε μάζα αέρος 1 (συντετμημένο σε AM1).

Το εξωγήινο φάσμα δηλώνεται ως AMO, αυτό είναι σημαντικό για δορυφορικές εφαρμογές των ηλιακών ηλεκτρικών στοιχείων. Το AM1.5 είναι ένα τυπικό ηλιακό φάσμα πάνω στην επιφάνεια της γης σε μια καθαρή ημέρα, με ολική ένταση του 1 KW/m², η οποία χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση των ηλιακών ηλεκτρικών στοιχείων και συστημάτων..

Μολονότι η ένταση μπορεί να φτάσει την τιμή του 1kW, η διαθέσιμη ένταση είναι συνήθως σημαντικά μικρότερη απ' αυτή της μέγιστης τιμής λόγω της περιστροφής της γης και των αντίξοων καιρικών συνθηκών. Η μέγιστη μέση ακτινοβολία σημειώνεται κοντά στο γεωγραφικό πλάτος των τροπικών του Καρκίνου και του Αιγόκερω, ενώ είναι μικρότερη στις περιοχές του ισημερινού λόγω της κάλυψης του από σύννεφα. Σε υψηλότερα γεωγραφικά πλάτη η ηλιακή ακτινοβολία είναι φυσικά ασθενέστερη λόγω της μικρής ηλιακής ανύψωσης (Σχ. 3.3.1).



Σχ. 3.3.1: Χάρτης έντασης ακτινοβολίας για την Ευρώπη κατά το μήνα Ιούνιο σε Wh/m²/ημέρα

3.4 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

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

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

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

$$\lambda_{\max g} = \frac{1,238}{E_g}$$

Η ευκολία με την οποία πραγματοποιείται η απορρόφηση των φωτονίων είναι καθοριστικής σημασίας για την επιλογή του ημιαγωγού ως πρώτη ύλη για ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο, και συνδέεται με τη ροή φωτονίων (Φ), δηλαδή το πλήθος των φωτονίων ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου σε συνάρτηση με την διανυόμενη απόσταση της ακτινοβολίας μέσα στον ημιαγωγό. Ο ρυθμός μεταβολής της ροής φωτονίων μιας ακτινοβολίας σε ένα βάθος (έστω x μέσα στον ημιαγωγό) έχει αρνητική τιμή, αφού η ροή μειώνεται με την αύξηση της απόστασης και είναι ανάλογος με την τιμή της ροής στο σημείο αυτό, υπακούοντας στη σχέση:

$$-\frac{d\Phi}{dx} = a \cdot \Phi_{z}$$

όπου α ο συντελεστής απορρόφησης της ακτινοβολίας. Θεωρώντας ότι στην επιφάνεια του ημιαγωγού (x=0), έχουμε αρχική τιμή ροής φωτονίων ίση με $\Phi(0) = \Phi_0$, η λύση της παραπάνω διαφορικής εξίσωσης δίνει την εξίσωση του Beer:

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

Με συνδυασμό των δύο τελευταίων σχέσεων:

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

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



Σχ. 3.4.1: Μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης (α) συναρτήσει του μήκους κύματος (λ) και
της ενέργειας των φωτονίων για τους κυριότερους φωτοβολταϊκούς ημιαγωγούς

Ο συντελεστής απορρόφησης μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και παρουσιάζει μηδενική τιμή, όταν το μήκος κύματος υπερβαίνει το μέγιστο χρησιμοποιήσιμο μήκος κύματος $\lambda_{\max g}$, αφού τότε δεν πραγματοποιείται απορρόφηση. Αντίθετα εμφανίζει τη μέγιστη τιμή, όταν το μήκος κύματος είναι το ελάχιστο, που σημαίνει πρακτικά ότι η απορρόφηση γίνεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού (Σχ. 3.4.1).

3.5 ΦΩΤΟΡΕΥΜΑ

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

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

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

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

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

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

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

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

Η τιμή της φασματικής απόκρισης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, πέραν του συντελεστή ανακλάσεως. Κατασκευαστικοί παράγοντες όπως ο συντελεστής απορρόφησης, το πάχος του ημιαγωγού, το πλήθος των επανασυνδέσεων των φορέων επιδρούν σημαντικά στην κβαντική απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Στο Σχ. 3.5.1, δείχνεται η μεταβολή της φασματικής απόκρισης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου του εμπορίου σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται.



Σχ. 3.5.1: 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-η, ζώνη εξάντλησης, και πίσω όψη τύπου-p

3.6 ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Η λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου μπορεί να προσομοιωθεί με το ισοδύναμο κύκλωμα του Σχ. 3.6.1. Κύριο στοιχείο του διαγράμματος αυτού είναι η ιδανική πηγή εντάσεως, η οποία ελέγχεται από μία δίοδο και απεικονίζει την λειτουργία του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Επίσης στο κύκλωμα συμπεριλαμβάνεται μία παρασιτική αντίσταση σε σειρά (R_s), που εκφράζει τις αντιστάσεις που παρεμβάλλονται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό (κυρίως στο μπροστινό επιφανειακό τμήμα του) και στις επαφές με τα ηλεκτρόδια. Πέραν της αντίστασης R_s , το

κύκλωμα περιέχει και την παράλληλη αντίσταση R_{sh}, η οποία παρεμβάλλει τις αναπόφευκτες διαρροές ρεύματος διαμέσου της διόδου, λόγω κατασκευαστικών ατελειών της τελευταίας.



Σχ. 3.6.1: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου, που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις σειράς R_s καθώς και τις παράλληλες αντιστάσεις R_{sh}

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

$$I_L = I_\phi - I_D - I_{sh}$$

και:

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

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

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

Αν το φωτοβολταϊκό στοιχείο βραχυκυκλωθεί ($V_L = 0$) και οι αντιστάσεις R_s , R_{sh} α-μεληθούν, το ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} είναι:

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

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

$$I_L = I_{\phi} - I_D$$

και:

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

Η μέγιστη ισχύς που παράγεται από ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο θα είναι:

$$P_m = I_m V_m$$

Στη χαρακτηριστική έντασης-τάσης I-V ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου (Σχ. 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:

$$P_L = I_L V_L \le P_m$$

Η μέγιστη ισχύς P_m που γραφικά απεικονίζεται στο Σχ. 3.6.2, ισούται με το εμβαδόν του ορθογωνίου $I_m MV_m O$ και αποτελεί την ονομαστική ισχύ του στοιχείου.



Σχ. 3.6.2: Χαρακτηριστική I-V. V_m και I_m είναι η τάση και η ένταση που αντιστοιχούν στη μέγιστη παραγόμενη ισχύ P_m

3.7 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ

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

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

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



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

3.8 ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

Οι πιο βασικές παράμετροι για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της λειτουργίας των φωτοβολταϊκών είναι ο συντελεστής πλήρωσης (FF), το ρεύμα βραχυκυκλώσεως (I_{sc}) και η τάση ανοιχτοκυκλώσεως (V_{oc}). Οι παράμετροι αυτές καθορίζουν την απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων, η οποία ισούται με το λόγο της μέγιστης αποδιδόμενης ισχύος του φωτοβολταϊκού στοιχείου, προς την προσπί-

πτουσα φωτεινή ισχύ, ανά μονάδα επιφάνειας. Έτσι ο συντελεστής απόδοσης υπολογίζεται από τη σχέση:

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

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

Στο Σχ. 3.8.1 φαίνονται οι μεταβολές των χαρακτηριστικών I-V σε διάφορες περιπτώσεις για την καλύτερη κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν την συνολική απόδοση.



Σχ. 3.8.1: Χαρακτηριστικές Ι-V Φ/Β στοιχείου σε σχέση με (a) αυξημένη πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας, (b) αυξημένη θερμοκρασία στοιχείου, (c) αυξημένος συντελεστής ποιότητας, (d) αυξημένα αντίσταση σειράς R_s, (e) μειωμένη παράλληλη αντίσταση R_{sh}

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

Ο συντελεστής απόδοσης εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία και μάλιστα η σχέση των δύο αυτών μεγεθών είναι αντιστρόφως ανάλογη. Όπως προκύπτει από την εκθετική σχέση του I_L (παρ/φος 3.6), η τάση ανοιχτοκύκλωσης εξαρτάται από διάφορες ιδιότητες του ημιαγωγού, όπως το ενεργειακό διάκενο (E_g), την ενδογενή συγκέντρωση των φορέων (n_i) και τις συγκεντρώσεις προσμίξεων (N_A, N_D). Μια αύξηση της θερμοκρασίας, λοιπόν, επιφέρει αντίστοιχη αύξηση της ενδογενούς συγκέντρωσης των φορέων του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται περισσότερες επανασυνδέσεις φορέων. Έτσι εκδηλώνεται μείωση της τάσης ανοιχτοκύκλωσης V_{oc} (λόγω ισχυρότερου ρεύματος διαρροής) που συνεπάγεται και μείωση της απόδοσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου.

Από τα πολλά ημιαγώγιμα υλικά που έχουν ως τώρα μελετηθεί για ηλιακή φωτοβολταϊκή μετατροπή, μεγάλη εφαρμογή έχει βρει κυρίως το πυρίτιο, το οποίο παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση όπως απεικονίζεται στον Πιν. 3.8.1. Πολύ σημαντικές προοπτικές για σύντομη ανάπτυξη έχουν επίσης το θειούχο κάδμιο (CdS) λόγω χαμηλού κόστους, και το αρσενικούχο γάλλιο (GaAS) λόγω μεγάλης απόδοσης.

ΥΛΙΚΟ	ΤΥΠΟΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	Μέγιστη απόδοση (σε ακτινοβ. ΑΜ1)
n-Ga0,3Al 0,7As / p-GaAs	Ομοένωση – ετεροδομή	24%
GaAs	Ομοένωση	22%
n-AlAs / p-GaAs	Ετεροένωση	18,5
Si (μονοκρυσταλλικό)	Ομοένωση	18%
Si (πολυκρυσταλλικό)	Ομοένωση	16%
Au/Si3N4/p-Si	Shotky	10%
p-CuxS/n-CdS	Ετεροένωση	10%
Πιν. 3.8.1: Απόδοση διαφόρων ημιαγωγών		

Ένα από τα βασικότερα κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου ημιαγωγού ως πρώτη ύλη για ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι η τιμή του ενεργειακού διακένου.

Στο Σχ. 3.8.2, παρατηρείται ότι το βέλτιστο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, που μεγιστοποιεί την απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι περίπου 1,5 eV. Ένα επίσης σημαντικό κριτήριο για την επιλογή κατάλληλου ημιαγωγού είναι το είδος του διακένου, αν δηλαδή είναι άμεσο ή έμμεσο. Η απορρόφηση γίνεται ευκολότερα για ημιαγωγούς με άμεσο ενεργειακό διάκενο και επομένως απαιτείται μικρότερο πάχος, που συνεπάγεται εξοικονόμηση υλικού.



Σχ. 3.8.2: Η θεωρητική απόδοση (n) των φωτοβολταϊκών στοιχείων συναρτήσει του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού, από τον οποίο κατασκευάζονται

Στο αρσενικούχο γάλλιο για παράδειγμα, για να απορροφηθεί το 80% των φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας με ενέργεια μεγαλύτερη από το άμεσο ενεργειακό του διάκενο (1,43 eV), αρκεί στρώμα πάχους 1 μm, ενώ στο πυρίτιο απαιτείται στρώμα πάχους 100μm.

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

Από τα υπάρχοντα ημιαγώγιμα στοιχεία, τεχνικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν κυρίως το πυρίτιο, το γερμάνιο και σε μικρότερο βαθμό το σελήνιο. Από τα στοιχεία αυτά, μόνο το πυρίτιο έχει εφαρμοστεί σημαντικά στην ηλιακή φωτοβολταϊκή τεχνολογία, γιατί οι επιτυχημένες μέθοδοι διεργασίας του, έχουν οδηγήσει σε αφθονία ποσοτήτων με τέλεια κρυσταλλική δομή και ικανοποιητική χημική καθαρότητα.

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</u>

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

4.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ

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

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

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

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

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

4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

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

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



Σχ. 4.2.1: Απλή εφαρμογή ηλεκτρολυτικής διαδικασίας

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

 $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ (κάθοδος)

και

$$2H_2O_{(liq)} \rightarrow O_2 + 4H^+_{(aq)} + 4e^- (\alpha vo\delta o \varsigma)$$

οι οποίες μας δίνουν το συνολικό μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης:

$$2H_2O_{(liq)} \rightarrow O_{2(g)} + 2H_{2(g)}$$

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

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

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

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

4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

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

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

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

4.4 TITANIO

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



Σχ. 4.4.1: Απεικόνιση στοιχείου Τι στον εκτεταμένο Περιοδικό Πίνακα

Το τιτάνιο βρίσκεται σε μορφή διάφορων ορυκτών στη φύση. Τα κυριότερα ορυκτά του τιτάνιου είναι το ρουτίλιο, ο βρουτίτης (TiO₂ και για τα δύο ορυκτά), ο ιλμενίτης (FeTiO₃), ο περοβσκίτης (CaTiO₃), ο τιτανίτης CaTiSiO₅) κ.ά. Το χρώμα του είναι αργυρόλευκο και, όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα, καλύπτεται από στρώμα οξειδίου. Έχει χαρακτηριστική αντοχή στη διάβρωση και στα διάφορα χημικά αντιδραστήρια. Προσβάλλεται από το φθόριο και το υδροχλωρικό οξύ, από το θερμό θειώδες και το νιτρικό οξύ καθώς και από το βασιλικό ύδωρ (aqua regia). Το τιτάνιο παρασκευάζεται από τα ορυκτά του ύστερα από ειδική κατεργασία.

Από τις ενώσεις του τιτάνιου με αλογόνα αναφέρουμε το τετραφθοριούχο τιτάνιο (TiF₄), το διχλωριούχο τιτάνιο (TiCl₂), το τριχλωριούχο τιτάνιο (TiCl₃) και το τετραχλωριούχο τιτάνιο (TiCl₄), που χρησιμοποιείται στην υαλουργία (δημιουργία ιριδισμών στο γυαλί και στην κεραμευτική, καθώς και στην κατασκευή καπνογόνων, επειδή αναδίδει καπνό όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα. Από τις οξυγονούχες ενώσεις του τιτανίου αναφέρουμε το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂), το οποίο χρησιμοποιείται στην παρασκευή καλλυντικών, στη χαρτοποιία, στη σαπωνοποιία κ.ά. και το τριοξείδιο του τιτανίου (TiO₃), το οποίο χρησιμοποιείται στην κατασκευή πορσελάνης και "τσιμέντου", υλικών που χρησιμοποιεί η οδοντοτεχνική.

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

4.4.1 Φυσικά Χαρακτηριστικά

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

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

4.4.2 Χημικά Χαρακτηριστικά

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

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

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

71

4.5 ΚΑΔΜΙΟ, ΣΕΛΗΝΙΟ ΚΑΙ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟ ΚΑΔΜΙΟ

Το κάδμιο (Cd) είναι μεταλλικό στοιχείο που ανήκει στην ομάδα ΙΙ Β και στην περίοδο 5 του περιοδικού πίνακα (ή αλλιώς στην ομάδα 12). Οι ομάδες που συμβολίζονται με το γράμμα Β είναι οι δευτερεύουσες ομάδες, για τις οποίες οι εσωτερικές στιβάδες των ατόμων δεν είναι συμπληρωμένες. Το κάδμιο έχει ατομικό αριθμό 48, είναι σχετικά σπάνιο, μαλακό στην αφή, λευκό και ανήκει στα τοξικά μέταλλα. Συναντάται στον ορυκτό ψευδάργυρο και χρησιμοποιείται κυρίως στην ηλεκτροαπόθεση (επιμετάλλωση για την αποφυγή της διάβρωσης), ως σταθεροποιητής σε πλαστικά και βαφές καθώς και ευρύτατα σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-καδμίου.

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

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

4.6 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ

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

 $H_2SeO_3 + Cd^{+2} + 6e^- \rightarrow CdSe + 3H_2O$

4.7 ΕΞΕΛΙΚΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ SeCd

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

$$H_2 Se^{IV} O_3 + 6H^+ + 6e^- \to H_2 Se^{II} + 3H_2 O$$
 (Eξ. 4.7.1)

$$H_2SeO_3 + 2H_2Se \rightarrow 3Se + 3H_2O \tag{E\xi. 4.7.2}$$

$$Cd^{+2} + 2H_2Se \rightarrow CdSe + 2H^+$$

Το στοιχειακό σελήνιο στην εξίσωση 4.7.2, παθητικοποιεί την κάθοδο και η παραγωγή του ανταγωνίζεται την παραγωγή των ανιόντων του σεληνίου της εξίσωσης 4.7.1. Σε αυτήν την περίπτωση, χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες σεληνιώδους οξέος, γιατί ο σχηματισμός του σεληνίου επηρεάζει τη μορφολογία του αποθέματος καθώς και την εξέλιξη της απόθεσης. Η καθοδική ηλεκτροαπόθεση του σεληνιούχου καδμίου σε όξινα διαλύματα (HCL, $CdCl_2$, SeO_2) έχει αποδειχτεί πειραματικά ότι οδηγεί σε άμορφα αποθέματα.

Αργότερα, οι Houston et al, βελτίωσαν χημικά τα υποστρώματα και διερευνώντας το δυναμικό απόθεσης με ποτενσιοστατική καθοδική ηλεκτροαπόθεση, κατάφεραν να παράγουν ημιαγώγιμα φιλμ σεληνιούχου καδμίου σε φωτοχημικό κελί, με απόδοση έως 4,2%. Οι Chandra και Panday, ερεύνησαν την καθοδική ηλεκτροαπόθεση του σεληνιούχου καδμίου και προσδιόρισαν την αξία του οξειδίου του σεληνίου (*SeO*₂) στο λουτρό, καθώς και τη σημασία της καθοδικής επιφάνειας στις ιδιότητες που αναπτύσσονται στα ημιαγώγιμα φιλμ.

Μια άλλη τεχνική παρασκευής ημιαγώγιμων φιλμ, προτάθηκε από τους Skyllas - Kazacos, οι οποίοι παρασκεύασαν φιλμ σεληνιούχου καδμίου και τελ-λουριούχου καδμίου (CdTe), χρησιμοποιώντας λουτρά με ιόντα SeCN⁻ και TeCN⁻,

τα οποία προκύπτουν με τη διάλυση σεληνίου ή τελλουρίου σε πυκνό διάλυμα KCN. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτήν τη μέθοδο είναι:

$$SeCN^{-} + 2e^{-} \rightarrow Se^{-2} + CN^{-}$$

$$Cd^{+2} + Se^{-2} \rightarrow CdSe$$
(E\xi. 4.7.3)

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

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

$$SeSO_3^{+2} + 2e^- \rightarrow Se^{-2} + SO_3^{-2}$$
 (E§. 4.7.4)

Καθώς το κανονικό δυναμικό του καδμίου είναι ηλεκτροθετικότερο από τα κανονικά δυναμικά των εξισώσεων 4.7.3 και 4.7.4, υπάρχει πιθανότητα ύπαρξης στοιχειακού καδμίου στην κάθοδο. Αυτό το γεγονός, αποφεύγεται με την προσθήκη συμπλόκου, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση των κατιόντων καδμίου και μετατοπίζοντας το κανονικό δυναμικό αναγωγής του καδμίου πιο ηλεκτραρνητικά. Οι αποδόσεις της τεχνικής αυτής σε PEC είναι 1%. Με την βελτίωση που υπέστη από τον Cocivera, η απόδοση έφτασε το 5,9%, χρησιμοποιώντας τριοξικό νιτρίλιο για την συμπλοκοποίηση των ιόντων του καδμίου.

Ο μηχανισμός της γαλβανοστατικής απόθεσης του σεληνιούχου καδμίου από όξινο διάλυμα 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 τη λήψη ομογενών αποθεμάτων σεληνιούχου καδμίου σε συνθήκες γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης, ενώ διερεύνησαν επίσης την εξάρτηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των δειγμάτων από το ρυθμό της ηλεκτροαπόθεσής τους. Η σταθερή πάντως ένταση ρεύματος ηλεκτρόλυσης οδηγεί στη λήψη άμορφων φιλμ.

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

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

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

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5</u>

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Παρακάτω παρουσιάζεται η εικόνα της πλήρως ανεπτυγμένης διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτρολυτική εναπόθεση καθώς και για την διεξαγωγή των μετρήσεων στο εργαστήριο Φυσικοχημείας των Χημικών Μηχανικών, με υπεύθυνη καθηγήτρια την κα Παναγιώτα Βασιλείου, όπου και μας διατέθηκαν όλα τα απαραίτητα εργαλεία και αναλώσιμα για την ολοκλήρωση του πειράματος.

Τα επιμέρους τμήματα της διάταξης επεξηγούνται με λεπτομέρεια στη συνέχεια.



Εικόνα 5.1.1: Πλήρως ανεπτυγμένη διάταξη ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης και μετρήσεων

5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ

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

Το κελί κλείνει με καπάκι κατασκευασμένο από τεφλόν, το οποίο έχει μία μεγάλη οπή στο κέντρο, ώστε να τοποθετείται το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Επίσης έχει δύο ακόμα οπές, μία για την εισαγωγή του υδραργυρικού θερμομέτρου με όρια μέτρησης θερμοκρασίας τους 150° C και άλλη μία για το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Εικ. 5.2.1.1).



Εικ. 5.2.1.1: Ηλεκτροχημικό κελί

5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ



5.3.1 Ηλεκτρόδιο Εργασίας

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

5.3.2 Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο

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

5.3.3 Ηλεκτρόδιο Αναφοράς

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

5.4 ΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΗΣ

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

Ο ποτενσιοστάτης συνδέεται σε σειρά με ένα αμπερόμετρο κινητού πηνίου για τον έλεγχο της έντασης του ρεύματος και παράλληλα με ένα ψηφιακό πολύμετρο που χρησιμοποιείται ως βολτόμετρο για τον καλύτερο έλεγχο του εφαρμοζόμενου δυναμικού, αφού ο ποτενσιοστάτης έχει μεγάλο εύρος τιμών και συνεπώς όχι εύκολα ρυθμιζόμενο για μικρές τιμές τάσης (Σχ. 5.4.1).



Εικ. 5.4.1: Ποτενσιοστάτης

5.5 ΕΡΓΑΛΕΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΩΣΙΜΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

5.5.1 Διαδικασία προετοιμασίας δοκιμίων (λείανση, στίλβωση)

- Πολυεστέρας
- Μήτρες για εγκιβωτισμό δοκιμίων
- Λειαντικός τροχός
- Γυαλόχαρτα (grid: 400, 800, 1200)
- Λουτρό υπερήχων για τον καθαρισμό των δοκιμίων

5.5.2 Διαδικασία απόθεσης

- Ηλεκτρολυτικό κελί
- Ηλεκτρόδιο εργασίας, βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς
- Λουτρό
- Θερμαινόμενη πλάκα με μαγνητική ανάδευση
- Ποτενσιοστάτης
- Ψηφιακό πολύμετρο
- Αναλογικό αμπερόμετρο (κινητού πηνίου, κλίμακας 0-10Α)
- Λάστιχο νεοπρενίου για την στεγανοποίηση του ηλεκτροδίου αναφοράς
- Θερμόμετρο
- Ψηφιακό χρονόμετρο

5.5.3 Συνολικό πείραμα

 Compact ψηφιακή φωτογραφική μηχανή Canon A700 (normal και κυρίως macro φωτογράφηση)

5.6 ΣΥΝΔΕΣΜΟΛΟΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Η θετική έξοδος του ποτενσιοστάτη, συνδέεται με τη θύρα μέτρησης του αμπερομέτρου. Ο άλλος ακροδέκτης του αμπερομέτρου (γείωση) συνδέεται με ψαλιδάκι με την άνοδο της διάταξης, δηλαδή το πλέγμα από πλατίνα. Το αρνητικό δυναμικό του ποτενσιοστάτη συνδέεται με τη γείωση του βολτομέτρου και με την άνοδο- βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Η θύρα μέτρησης του βολτομέτρου συνδέεται με τη θύρα αναφοράς του ποτενσιοστάτη (Σχ. 5.6.1) στην οποία συνδέεται ακόμα το ηλεκτρόδιο αναφοράς και η κάθοδος- ηλεκτρόδιο εργασίας (δοκίμιο).



Σχ. 5.6.1: Συνδεσμολογία διάταξης

5.7 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

5.7.1 Λείανση

Λόγω της γεωμετρίας των δοκιμίων καθίσταται πολύ δύσκολη η επίπεδη λείανση σε τροχό με το χέρι η οποία απαιτεί σταθερότητα και συγκράτηση των δοκιμίων κάθετα στην επιφάνεια του λειαντικού τροχού. Προτεινόμενη μέθοδος λείανσης των συγκεκριμένων δοκιμίων είναι ο εγκιβωτισμός σε πολυμερή μήτρα. Σε μήτρα στερεώνονται κάθετα τα δοκίμια, αφού τα τυλίγονται με ταινία teflon (πολυτετραφθοριοαιθυλένιο) για να μην καταστραφούν οι σπείρες των δοκιμίων. Εγχύθηκε πολυεστέρας παρουσία καταλύτη για την ταχεία πήξη. Διατηρώντας τα εγκιβωτισμένα δοκίμια για περίπου μία μέρα σε ξηρό και θερμό περιβάλλον ξεκίνησε τη διαδικασία της λείανσης με διαδοχικά λειαντικά χαρτιά grid: 80, 220, 400, 800 και 1200.

5.7.2 Στίλβωση

Γίνεται με πάστα αλουμίνας (Al_2O_3) 3 και 1 μm η οποία δίνει στα δοκίμια το τελείωμα καθρέφτη (mirror finish). Αξίζει να σημειωθεί ότι καλύτερα αποτελέσματα θα προέκυπταν αν υπάρχει η δυνατότητα στίλβωσης με TiO₂, δηλαδή το ίδιο υλικό με αυτό του δοκιμίου μας. Στην εικόνα 5.7.2.1 φαίνεται η τελική μορφή των δοκιμίων μετά την λείανση και τη στίλβωση. Η απομόνωση των δοκιμίων γίνεται με χρήση μέγγενης όπου προσεκτικά σπάει η μήτρα σε μικρότερα κομμάτια.



Εικ. 5.7.2.1: Τελική μορφή δοκιμίων μετά τη λείανση και τη στίλβωση

5.8 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

5.8.1 Προετοιμασία δοκιμίων

Μετά την απομόνωση των δοκιμίων από τη μήτρα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία πριν την ηλεκτρολυτική απόθεση του CdSe:

- Θέρμανση υπό φλόγα του δοκιμίου για να απομάκρυνση του teflon
- Καθαρισμός της επιφάνειας του δοκιμίου με σαπωνοδιάλυμα για αφαίρεση λιπών
- Καθαρισμός με υπερήχους σε απιονισμένο νερό για 5min για αφαίρεση ξένων σωματιδίων
- Τοποθέτηση θερμοσυστελλόμενης ταινίας με σκοπό την ηλεκτρική μόνωση της περιφερειακής περιοχής του ηλεκτροδίου στην θήκη του ηλεκτροδίου εργασίας
- Τοποθέτηση της επιφάνειας του δοκιμίου σε υδατικό διάλυμα HF 10% για χρόνο που διαφέρει σε κάθε δοκίμιο και αναγράφεται ξεχωριστά
- Καθαρισμός με υπερήχους σε υπερκαθαρό νερό για 5min και τοποθέτηση του δοκιμίου στο ηλεκτρόδιο εργασίας

5.8.2 Προετοιμασία Λουτρού

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει θειικό κάδμιο ($CdSO_4$) και οξείδιο του σεληνίου (SeO_2) με τυπικές συγκεντρώσεις 0,2 M και 1 mM αντίστοιχα, ενώ έχει οξυνθεί με θειικό οξύ (H_2SO_4), ώστε να έχει $pH \approx 2,2$. Για την παρασκευή του διαλύματος $CdSO_4$ με συγκέντρωση 0,2 M, χρησιμοποιήθηκε σκόνη θειικού καδμίου (η οποία περιέχει και νερό CdSO₄ * 8/3 H₂O) σε υπερκαθαρό νερό (σε 300 mL υπερκαθαρού νερού προσθέτουμε 15,39 gr $CdSO_4$) και στη συνέχεια προστίθενται 3 ml διαλύματος SeO_2 με συγκέντρωση 0,1 M (σε 0,1 dm^3 υπερκαθαρού νερού προστίθενται 1,11 gr). Προστίθεται H_2SO_4 (αναλογία 1:5) για να ρυθμιστεί το pH του διαλύματος, το οποίο μετριέται με πεχαμετρικό χαρτί.

Το οξείδιο του σεληνίου εντός του διαλύματος παίρνει τη μορφή σεληνιώδους οξέος, το οποίο με τη σειρά του διίσταται κατά τα ακόλουθα 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 (Σχ. 5.8.2.1). 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.



Σχ. 5.8.2.1: Βολτογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού

5.9 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

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



Εικ. 5.9.1: Ο Η/Υ για τον έλεγχο των μετρήσεων

5.9.1 Κλωβός Faraday (HEWLETT PACKARD 16055A TEXT FIXTURE)

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



Εικ. 5.9.1.1: Κλειστός κλωβός



Εικ. 5.9.1.2: Εσωτερικό κλωβού

Αποτελείται από ορειχάλκινη βάση διαστάσεων (10cm) x (5cm) x (2cm) με σπειροειδή οπή διαμέτρου 1,2cm και βάθους 1,5cm στο κέντρο για την προσάρτηση του κάθε δοκιμίου. Επιπλέον, διαθέτει δύο οπές διαμέτρου 0,9cm κατά μήκος της σε απόσταση 1,6cm από κάθε ακμή για τη στήριξη και προσαρμογή του probe χρυσού ή αλουμινίου. Η επαφή επιτυγχάνεται με πολύ ελαφριά πίεση του probe στο τοποθετημένο προς μέτρηση δοκίμιο. Η τροφοδοσία παρέχεται μέσω καλωδίου σε οπή διαμέτρου 0,5cm που βρίσκεται σε μια από τις γωνίες της βάσης και σε απόσταση 0,6cm από τις ακμές αυτής της γωνίας.

5.9.2 pA METER/DC VOLTAGE SOURCE (HEWLETT PACKARD 4140B)

Χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή τάσης και τη μέτρηση ρευμάτων. Το όργανο έχει τη δυνατότητα να μετράει πολύ χαμηλές τιμές έντασης ρεύματος με μεγάλη ακρίβεια και να ελέγχεται μέσω υπολογιστή με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού.



Εικ. 5.9.2.1: Συσκευή μικρομετρικής τροφοδοσίας (πάνω) και κλωβός (κάτω)

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6</u>

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

6.1 ΔΟΚΙΜΙΟ No 1

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται, αι εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε διάλυμα HF για 15 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Time(min)	I (mA)	V (Volt)	Temp(C)	I_Average(mA)	Q (Cb)
0	10,3	-1,028	86		
3	10,2	-1,028	86	7 875	5 67
7	6	-1,014	86	7,075	5,07
12	5	-1,022	87		

Το δοκίμιο, παρέμεινε στο λουτρό για 12 λεπτά, λόγω της υψηλής τιμής του ρεύματος. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 7, 8 \cdot 720 = 5,67Cb$$



Σχ. 6.1.1: Γράφημα I-t



Σχ. 6.1.2: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.1.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.1.2: Μεγέθυνση x 200

6.2 ΔΟΚΙΜΙΟ No 2

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται και εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε διάλυμα HF για 15 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp (C)	I_Average (mA)	Q (Cb)
0	10,3	-1,028	86		
3	10,2	-1,028	86	7,875	5,67
4	6	-1,014	86		
5	5	-1,022	87		

Το δοκίμιο, με σκοπό το συνολικό φορτίο να είναι περίπου 7 Cb, παρέμεινε στο λουτρό για 5 λεπτά λόγω της υψηλής τιμής του ρεύματος. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 7,875 \cdot 900 = 5,67Cb$$



Σχ. 6.2.1: Γράφημα I-t



Σχ. 6.2.2: Γραφική I-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.2.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Σχ. 6.2.4: Διάγραμμα XRD

6.3 ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 3

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται και εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε HF για15 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

1

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp (C)	I_Average (mA)	Q (Cb)
0	14	-1,028	88		
10	15	-1,032	89	12	10,8
15	7	-1,038	85		

Το δοκίμιο, με σκοπό το συνολικό φορτίο να είναι περίπου 7 Cb, παρέμεινε στο λουτρό για 15 λεπτά λόγω υψηλών τιμών ρεύματος, τιμή η οποία προκύπτει ως εξής:

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 12 \cdot 900 = 10,8Cb$$



Σχ. 6.3.1: Γράφημα I-t



Σχ. 6.3.2: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.3.1: Μεγέθυνση x 100

6.4 ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 4

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται και εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε HF για 15 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp(C)	I_Average (mA)	Q (Cb)
0	7	-1,036	96		
5	7	-1,036	96	7	63
10	7	-1,036	96	7	0,5
15	7	-0,953	89		

Το δοκίμιο, με σκοπό το συνολικό φορτίο να είναι περίπου 7 Cb, παρέμεινε στο λουτρό για 15 λεπτά. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

 $Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 7 \cdot 900 = 6,3Cb$



Σχ. 6.4.1: Γράφημα I-t



Σχ. 6.4.2: Γραφική I-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.4.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.4.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.4.2: Μεγέθυνση x 200



Σχ. 6.4.4: Διάγραμμα XRD

6.5 ΔΟΚΙΜΙΟ No 5

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται και

εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε HF για 15 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp(C)	I_Average(mA)	Q (Cb)
0	1,3	-0,92	88		
5	0,5	-0,88	87		
10	1,2	-0,91	82		
15	1,5	-0,93	80		6,05
20	1,4	-0,91	81	1.69	
25	1,6	-0,97	83	1,08	
30	2	-0,87	84		
40	2,2	-0,86	86		
50	2,5	-0,87	85		
60	2,6	-0,83	86		

Το δοκίμιο, με σκοπό το συνολικό φορτίο να είναι περίπου 7 Cb, παρέμεινε στο λουτρό για 60 λεπτά λόγω της χαμηλής τιμής του ρεύματος. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 1,68 \cdot 0036 = 6,05Cb$$



Σχ. 6.5.1: Γράφημα Ι-t



Σχ. 6.5.2: Γραφική I-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.5.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.5.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.5.2: Μεγέθυνση x 200



Σχ. 6.5.4: Διάγραμμα XRD

6.6 ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 6

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται και

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp (C)	I_Average(mA)	Q (Cb)
0	6	0,975	85		
5	5	0,971	88		
10	5	0,968	87	5,1	6,12
15	5	0,968	83		
20	4,5	0,938	81		

εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε HF για 15 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Το δοκίμιο, παρέμεινε στο λουτρό για 20 λεπτά λόγω της χαμηλής τιμής του ρεύματος. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής

 $Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 5, 1 \cdot 1200 = 6, 12Cb$



Σχ. 6.6.1: Γράφημα I-t



Σχ. 6.6.2: Γραφική I-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.6.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.6.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.6.2: Μεγέθυνση x 200



Φωτ. 6.6.3: SEM (200μm)



Φωτ. 6.6.4: SEM (100μm)



Φωτ. 6.6.5: SEM (50μm)



Φωτ. 6.6.6: SEM (10μm)



Σχ. 6.6.4: Στοιχειακή Ανάλυση



Σχ. 6.6.5: Διάγραμμα XRD

6.7 ΔΟΚΙΜΙΟ No 7

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται και εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε ΗF για 1 min. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Time (min)	I (MA)	V (Volt)	Temp (C)	I_Average(mA)	Q (Cb)
0	6	-0,981	90		
5	6	-0,977	98		
10	2	-0,981	90	15	675
15	4	-0,983	86	4,5	0,75
20	4	-0,98	81		
25	5	-0,979	79		

Time (min)I (mA)V (Volt)Temp (C)I Average(mA)Q (Cb)

Το δοκίμιο, με σκοπό το συνολικό φορτίο να είναι περίπου 7 Cb, παρέμεινε στο λουτρό για 25 λεπτά. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 4,5 \cdot 1500 = 6,75Cb$$



Σχ. 6.7.1: Γράφημα I-t


Σχ. 6.7.2: Γραφική I-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.7.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.7.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.7.2: Μεγέθυνση x 200



Σχ. 6.7.4: Διάγραμμα XRD

6.8 ΔΟΚΙΜΙΟ No 8

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται και εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε καινούργιο διάλυμα HF για 1 min. Λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp (C)	I_Average(mA)	Q (Cb)
0	6	-0,974	81		
5	6,7	-0,968	80		
10	7	-0,963	87	6,84	8,208
15	7,5	-0,98	90		
20	7	-0,98	88		

Το δοκίμιο, με σκοπό το συνολικό φορτίο να είναι περίπου 7 Cb, παρέμεινε στο λουτρό για 20 λεπτά. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 6,84 \cdot 1200 = 8,208Cb$$



Σχ. 6.8.1: Γράφημα I-t



Σχ. 6.8.2: Γραφική I-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.8.3: Γραφική I-V (με probe αλουμινίου)

6.9 ΔΟΚΙΜΙΟ No 9

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται, χρησιμοποιώντας καινούργιο διάλυμα και εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε διάλυμα HF για 1 min και 40 min. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp (C)	I_Average(mA)	Q (Cb)
0	9	-0,978	80		
5	9	-0,989	83		
10	10	-0,939	85	9,2	11,04
15	9	-0,976	84		
20	9	-0,927	84		

Το δοκίμιο, παρέμεινε στο λουτρό για 20 λεπτά. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 9, 2 \cdot 1200 = 11, 4Cb$$



Σχ. 6.9.1: Γράφημα I-t



Σχ. 6.9.2: Γραφική I-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.9.3: Γραφική Ι-V (probe αλουμινίου)



Σχ. 6.9.4: Διάγραμμα XRD

6.10 ΔΟΚΙΜΙΟ No 10

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται, αι εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε διάλυμα HF για 30 sec. αφού προηγήθηκε η διαδικασία της καύσης του δοκιμίου για την απομάκρυνση του τεφλόν, λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp (C)	I_Average	Q (Cb)
0	9	-0,973	90		
5	8	-0,973	96	8 25	5.04
10	8	-0,973	97	0,23	3,94
12	8	-0,973	98		

Το δοκίμιο παρέμεινε στο λουτρό για 15 λεπτά, λόγω της υψηλής τιμής του ρεύματος. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 8,25 \cdot 720 = 5,94Cb$$



Σχ. 6.10.1: Γράφημα Ι-t



Σχ. 6.10.2: Γραφική Ι-V (με probe χρυσού)



Σχ. 6.10.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)

Στο συγκεκριμένο δοκίμιο έγιναν και μετρήσεις εκτός του κλωβού Faraday, με και χωρίς πρόσπτωση επιπλέον ακτινοβολίας. Ακολουθούν οι γραφικές που προέκυψαν:



Σχ. 6.10.4: Γραφική I-V (probe χρυσού, εκτός κλωβού Faraday)



Σχ. 6.10.5: Γραφική I-V (probe αλουμινίου, εκτός κλωβού Faraday, πρόσπτωση 5mW/cm²)



Σχ. 6.10.6: Γραφική I-V (probe αλουμινίου, εκτός κλωβού Faraday, πρόσπτωση 15mW/cm²)



Φωτ. 6.10.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.10.2: Μεγέθυνση x 200



Φωτ. 6.10.3: SEM (200μm)



Φωτ. 6.10.4: SEM (100μm)



Φωτ. 6.10.5: SEM (50μm)



Φωτ. 6.10.6: SEM (10μm)



Σχ. 6.10.7: Στοιχειακή Ανάλυση



Σχ. 6.10.8: Διάγραμμα XRD

6.11 ΔΟΚΙΜΙΟ No 11

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται, αι εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε διάλυμα HF για 40 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp (C)	I_Average	Q (Cb)
0	7	-0,998	95		
5	7	-0,991	100	7	63
10	7	-0,986	100	/	0,5
15	7	-0,994	95		

Το δοκίμιο, παρέμεινε στο λουτρό για 15 λεπτά. Η τιμή του φορτίου προκύπτει:

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 7 \cdot 900 = 6,3Cb$$



Σχ. 6.11.1: Γράφημα Ι-t



Σχ. 6.11.2: Γραφική Ι-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.11.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.11.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.11.2: Μεγέθυνση x 200



Φωτ. 6.11.3: SEM (200μm)



Pwt. 6.11.4: SEM (100 μ m)



Φωτ. 6.11.5: SEM (50μm)



Φωτ. 6.11.6: SEM (10μm)



Σχ. 6.11.4: Στοιχειακή Ανάλυση



Σχ. 6.11.5: Διάγραμμα XRD

6.12 ΔΟΚΙΜΙΟ No 12

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται και εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε διάλυμα HF για 40 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp (C)	I_Average	Q (Cb)
0	7	-0,978	92	7,125	6,4125
5	7	-0,978	93		
10	7,5	-0,968	94		
15	7	-0,972	95		

Το δοκίμιο, με σκοπό το συνολικό φορτίο να είναι περίπου 7 Cb, παρέμεινε στο λουτρό για 20 λεπτά. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 7,125 \cdot 900 = 6,4125Cb$$



Σχ. 6.12.1: Γράφημα Ι-t



Σχ. 6.12.2: Γραφική I-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.12.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.12.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.12.2: Μεγέθυνση x 200



Σχ. 6.12.4: Διάγραμμα XRD

6.13 ΔΟΚΙΜΙΟ No 13

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται, αι εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε διάλυμα HF για 35 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp (C)	I_Average(mA)	Q (Cb)
0	5	-0,972	99	5	6,9
5	5	-0,984	95		
10	5	-0,979	96		
15	5	-0,978	98		
20	5	-0,979	98		
23	5	-0,978	98		

Το δοκίμιο, παρέμεινε στο λουτρό για 23 λεπτά. Η τιμή του φορτίου προκύπτει:

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 5 \cdot 1380 = 6,9Cb$$



Σχ. 6.13.1: Γράφημα Ι-t



Σχ. 6.13.2: Γραφική Ι-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.13.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.13.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.13.2: Μεγέθυνση x 200



Σχ. 6.13.4: Διάγραμμα XRD

6.14 ΔΟΚΙΜΙΟ No 14

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται και εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε ΗF για 40 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Time (mm)	I (IIIA)	v (voit)	Temp (C)	I_Average(IIIA)	Q (CD)
0	4	-0,951	95		
5	4	-0,952	95		
10	4	-0,951	96		
15	4	-0,954	95	3,79	6,81
20	3,5	-0,953	92		
25	3,5	-0,96	92		
30	3,5	-0,957	93		

Time (min)I (mA)V (Volt)Temp (C)I Average(mA)O (Cb)

Το δοκίμιο, παρέμεινε στο λουτρό για 30 λεπτά λόγω της πολύ χαμηλής τιμής του ρεύματος. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 3,79 \cdot 1800 = 6,81Cb$$



Σχ. 6.14.1: Γράφημα Ι-t



Σχ. 6.14.2: Γραφική I-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.14.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.14.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.14.2: Μεγέθυνση x 200



Σχ. 6.14.4: Διάγραμμα XRD

6.15 ΔΟΚΙΜΙΟ No 15

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται, αι εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε διάλυμα HF για 45 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp (C)	I_Average	Q (Cb)
0	3	-0,971	90		
5	3	-0,98	92		7,08
10	4	-0,971	100		
15	4	-0,98	100	3 37	
20	4	-0,981	98	5,57	
25	3	-0,981	98		
30	3	-0,981	98		
35	3	-0,981	98		

Το δοκίμιο παρέμεινε στο λουτρό για 35 λεπτά, λόγω της χαμηλής τιμής του ρεύματος. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

$$Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 3,37 \cdot 2100 = 7,07Cb$$



Σχ. 6.15.1: Γράφημα Ι-t


Σχ. 6.15.2: Γραφική I-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.15.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.15.1: Μεγέθυνση x 100



Σχ. 6.15.4: Διάγραμμα XRD

6.16 ΔΟΚΙΜΙΟ No 16

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται και

εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε HF για 35 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

0	3	-0,978	94		
5	3	-0,978	95		
10	3	-0,962	97		
15	3	-0,972	98		
20	3	-0,967	100	3	7,2
25	3	-0,969	97		
30	3	-0,97	95		
35	3	-0,968	95		
40	3	-0,977	96		

Time (min)I (mA)V (Volt)Temp (C)I_Average(mA)Q (Cb)

Το δοκίμιο, με σκοπό το συνολικό φορτίο να είναι περίπου 7 Cb, παρέμεινε στο λουτρό για 40 λεπτά. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

 $Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 3 \cdot 2400 = 7,2Cb$

Ακολουθούν, το γράφημα Ι-t και η Ι-V χαρακτηριστική του δοκιμίου:



Σχ. 6.16.1: Γράφημα Ι-t



Σχ. 6.16.2: Γραφική I-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.16.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.16.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.16.2: Μεγέθυνση x 200



Σχ. 6.16.4: Διάγραμμα XRD

6.17 ΔΟΚΙΜΙΟ No 17

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται και εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε καινούργιο διάλυμα HF για 20 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp (C)	I_Average(mA)	Q (Cb)
0	4	-0,976	90		
5	3,5	-0,981	95		
10	4	-0,975	98		
15	4	-0,977	100	3,86	6,94
20	4	-0,977	100		
25	3,5	-0,978	100		
30	4	-0,978	100		

Το δοκίμιο, με σκοπό το συνολικό φορτίο να είναι περίπου 7 Cb, παρέμεινε στο λουτρό για 30 λεπτά. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

 $Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 3,86 \cdot 1800 = 6,94Cb$

Ακολουθούν, το γράφημα I-t και η I-V χαρακτηριστική του δοκιμίου:



Σχ. 6.17.1: Γράφημα Ι-t



Σχ. 6.17.2: Γραφική Ι-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.17.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)

\



Φωτ. 6.17.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.17.2: Μεγέθυνση x 200

6.18 ΔΟΚΙΜΙΟ No 18

Ακολουθώντας τη διαδικασία προετοιμασίας που προαναφέρεται και εμβαπτίζοντας το δοκίμιο σε καινούργιο διάλυμα HF για 30 sec. λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Time (min)	I (mA)	V (Volt)	Temp(C)	I_Average	Q (Cb)
0	3	-0,981	94		
5	2,5	-0,982	97		
10	2,5	-0,982	98		
15	2,5	-0,983	99		
20	2	-0,983	99	2,33	5,6
25	2,5	-0,982	99		
30	2	-0,983	99		
35	2	-0,984	100		
40	2	-0,985	100		

Το δοκίμιο, με σκοπό το συνολικό φορτίο να είναι περίπου 7 Cb, παρέμεινε στο λουτρό για 40 λεπτά. Η τιμή του φορτίου προκύπτει ως εξής:

 $Q = I_{average} \cdot t \Longrightarrow Q = 2,33 \cdot 2400 = 5,6Cb$

Ακολουθούν, το γράφημα I-t και η I-V χαρακτηριστική του δοκιμίου:



Σχ. 6.18.1: Γράφημα I-t



Σχ. 6.18.2: Γραφική I-V (probe χρυσού)



Σχ. 6.18.3: Γραφική I-V (probe αλουμινίου)



Φωτ. 6.18.1: Μεγέθυνση x 100



Φωτ. 6.18.2: Μεγέθυνση x 200

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7</u>

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

7.1 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάστηκαν συνολικά 18 δοκίμια και ταξινομήθηκαν σε 3 ομάδες ανάλογα με τα αποτελέσματα της I-V χαρακτηριστικής. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει ωμικές επαφές, η δεύτερη ομάδα περιλαμβάνει ανορθωτικές επαφές Ti-CdSe, και ανορθωτικές επαφές Au-CdSe. Οι αποθέσεις έγιναν σε δοκίμια τιτανίου (Ti) και χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε θειικό κάδμιο (CdSO₄) και υδροξείδιο του σεληνίου (SeO₂) με τυπικές συγκεντρώσεις 0,2 M και 0,1 mM αντίστοιχα, ενώ το διάλυμα είχε οξυνθεί με θειικό οξύ (H₂SO₄) μέχρι να αποκτήσει όξινο pH περίπου ίσο με 2,2. Η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 85°C έως και 100°C και αναφέρεται σε κάθε δοκίμιο ξεχωριστά.

Στη συνέχεια ακολούθησε ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων. Κάθε δοκίμιο προσαρμόστηκε στη διάταξη και τοποθετήθηκε το probe χρυσού ή αλουμινίου σε διάφορες χαρακτηριστικές θέσεις (κέντρο, ενδιάμεση θέση, άκρη) πάνω στην ημιαγώγιμη επιφάνειά του. Η διάταξη εισήχθη σε κλωβό Faraday και έγιναν μετρήσεις σε συνθήκες σκοταδιού του ρεύματος καθώς η επιβαλλόμενη τάση μεταβαλλόταν με σταθερό βήμα. Έγινε οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων με γραφικές παραστάσεις Ι-V και διαπιστώθηκε η ηλεκτρική συμπεριφορά. Σύμφωνα με αυτήν τα αποτελέσματα κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: δημιουργία ωμικής επαφής, δημιουργία ανορθωτικής διόδου μεταξύ ημιαγωγού-χρυσού (Au-CdSe) ή ημιαγωγούαλουμινίου (Al-CdSe) και δημιουργία ανορθωτικής διόδου μεταξύ ημιαγωγούυποστρώματος (Ti-CdSe). Στο Σχ. 7.1.1 παρουσιάζεται το δοκίμιο κατά την μέτρηση της χαρακτηριστικής Ι-V.



Σχ. 7.1.1: Δοκίμιο κατά τη διαδικασία μέτρησης της χαρακτηριστικής I-V (I: Au-CdSe ή Al-CdSe ανόρθωση, II: Ti-CdSe ανόρθωση)

Στην περίπτωση που το δοκίμιο παρουσιάζει Au-CdSe ή Al-CdSe ανορθωτική συμπεριφορά, η ανόρθωση λαμβάνει χώρα στην περιοχή Ι, και η περιοχή του υποστρώματος συμπεριφέρεται ως ωμική επαφή ενός φωτοβολταϊκού. Ενώ στην περίπτωση που το δοκίμιο παρουσιάζει Ti-CdSe ανορθωτική συμπεριφορά η ανόρθωση λαμβάνει χώρα στην περιοχή ΙΙ, και το probe χρυσού ή αλουμινίου συμπεριφέρεται ως ωμική επαφή του φωτοβολταϊκού.

Η διαφορά στο probe χρυσού και αλουμινίου έγκειται στο ότι το έργο εξόδου του χρυσού είναι μεγαλύτερο από το έργο εξόδου του αλουμινίου, συγκεκριμένα:

$$\Phi_{Au} = 5, 2eV$$

ενώ του αλουμινίου είναι:

$$\Phi_{Al} = 4,18eV$$

Συνεπώς, το φράγμα δυναμικού της διόδου Schottky με probe χρυσού όπως έχει αναφερθεί είναι:

$$\Phi_B = \Phi_{Au} - \chi_s = 5, 2 - \chi_s$$

και με probe αλουμινίου:

$$\Phi_B = \Phi_{Al} - \chi_s = 4,18 - \chi_s$$

Και αφού η ηλεκτρονιακή συγγένεια χ_s εξαρτάται από τον ημιαγωγό και παραμένει σταθερή, ανάλογα με το probe που χρησιμοποιείται αλλάζει και το φράγμα δυναμικού Φ_B.

Ακολουθεί αναλυτικός πίνακας της κατηγοριοποίησης των δοκιμίων ανάλογα με το είδος της επαφής που δημιουργήθηκε.

Δοκίμια	Ανόρθωση Au-CdSe	Ανόρθωση Ti-CdSe	Ωμική Επαφή
1	X		
2			X
3			X
4	X		
5	X^{*}	X^{*}	
6		X	
7	X		
8			X
9	X		
10			
11	X		
12			X
13	X		
14		X	
15	X		
16		X	
17		X	
18		X	
п			a <i>i</i>

Πιν. 7.1.1: Κατηγοριοποίηση δοκιμίων

7.2 ΕΙΔΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εδώ θα γίνει πιο ειδική παρουσίαση των αποτελεσμάτων του πειράματος ανά δοκίμιο με σκοπό την καλύτερη εξαγωγή συμπερασμάτων για την έκβαση της όλης διαδικασίας.

7.2.1 Δοκίμιο No 1

Παρατηρήθηκε ότι με probe χρυσού στο δοκίμιο έχουμε ανόρθωση Au-CdSe αρκετά καλής ποιότητας. Στο συγκεκριμένο δοκίμιο δεν έγινε μέτρηση με probe αλουμινίου.

Από το απτικό μικροσκόπιο είναι εμφανής η ύπαρξη αρκετά μεγάλης διαμέτρου κρυσταλλικών επιπέδων στην επιφάνεια των δοκιμίων.

7.2.2 Δοκίμιο No 2

Όπως φαίνεται από τη γραφική I-V με probe χρυσού η επαφή παρουσιάζει ωμική συμπεριφορά σε αντίθεση όμως, με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε probe αλουμινίου όπου και παρουσιάζει Ti-CdSe ανορθωτική συμπεριφορά Η ωμική συμπεριφορά μπορεί να επεξηγηθεί και από το διάγραμμα XRD, όπου παρατηρείται ότι το δοκίμιο έχει την κορυφή του τιτανίου σε υψηλή ένταση και πολύ χαμηλότερη σε σεληνιούχο κάδμιο.

7.2.3 Δοκίμιο No 3

Όπως φαίνεται στη χαρακτηριστική I-V του δοκιμίου η σχέση μεταξύ του ρεύματος (I), και της τάσης (V) είναι γραμμική, συνεπώς πρόκειται για ωμική επαφή. Οι ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε χρησιμοποιώντας και probe χρυσού.

7.2.4 Δοκίμιο No 4

Από τις γραφικές I-V παρατηρήθηκε ότι με probe χρυσού προκύπτει Au-CdSe ανόρθωση μέτριας ποιότητας, ενώ με probe αλουμινίου προκύπτει σχεδόν ωμική επαφή.

Από τις φωτογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου είναι εμφανής ο σχηματισμός κρυσταλλικών επιπέδων τα οποία μπορεί να έχουν προέλθει λόγω της χημικής προσβολής του δοκιμίου από HF.

Από το διάγραμμα XRD είναι εμφανής η έντονη παρουσίας του Ti στην επιφάνεια ενώ το ύψος των κορυφών για το CdSe είναι πολύ χαμηλότερο από αυτό του Ti, γεγονός που μπορεί να εξηγήσει την ωμική συμπεριφορά του δοκιμίου.

7.2.5 Δοκίμιο No 5

Από τις I-V χαρακτηριστικές των δοκιμίων παρατηρείται διαφορετική ανόρθωση χρησιμοποιώντας τα δυο probe.

Με το probe χρυσού παρατηρείται ανόρθωση Au-CdSe, ενώ με το probe αλουμινίου παρατηρείται ανόρθωση Ti-CdSe.

Ακόμα από το διάγραμμα XRD φαίνεται η έντονη παρουσία του Τi στην επιφάνεια του δοκιμίου.

7.2.6 Докі́µю No 6

Από τις χαρακτηριστικές I-V παρατηρήθηκε ότι η ποιότητα της διόδου χρησιμοποιώντας probe αλουμινίου είναι καλύτερη από ότι όταν χρησιμοποιήθηκε probe χρυσού, ενώ και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκε ανόρθωση Ti-CdSe.

Από τις φωτογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου είναι εμφανής η ύπαρξη ομοιόμορφης εναπόθεσης του CdSe επάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις φωτογραφίες του SEM στις οποίες διακρίνονται ορισμένα ομοιόμορφα κρυσταλλικά επίπεδα τα οποία ακολουθούν την κρυσταλλική δομή του υποστρώματος. Και στο δοκίμιο αυτό όπως και στο No 11, παρατηρούνται σφαιρικοί σχηματισμοί διαμέτρου 4 μm.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα XRD η ανορθωτική συμπεριφορά του δοκιμίου No 6 εξηγείται από την παρουσία CdSe πολύς καλής κρυστάλλωσης λόγω του ύψους της κορυφής του CdSe, που σε σχέση με την κορυφή του Ti είναι κατά πολλές τάξεις μεγαλύτερο.

7.2.7 Докі́µю No 7

Από τις γραφικές I-V διαπιστώθηκε ότι χρησιμοποιώντας probe χρυσού προκύπτει ανόρθωση Au-CdSe, ενώ χρησιμοποιώντας probe αλουμινίου προκύπτει ανόρθωση Al-CdSe πολύ καλύτερης ποιότητας.

Από τις φωτογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου διακρίνεται έντονα η δημιουργία κρυσταλλικών επιπέδων στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Από το διάγραμμα XRD, λόγω της υψηλής κορυφής του CdSe σε σχέση με την κορυφή του Ti, μπορεί να εξηγηθεί η ανορθωτική συμπεριφορά του δοκιμίου. Επίσης στο διάγραμμα είναι εμφανής η παρουσία SeO₂, η οποία μπορεί να οφείλεται στην έντονη προσβολή του μετάλλου από HF.

7.2.8 Δοκίμιο No 8

Όπως φαίνεται στη χαρακτηριστική I-V του δοκιμίου με probe χρυσού η σχέση μεταξύ του ρεύματος (Ι), και της τάσης (V) είναι γραμμική, συνεπώς πρόκειται για ωμική επαφή.

Χρησιμοποιώντας όμως probe αλουμινίου διαπιστώθηκε ανορθωτική συμπεριφορά Al-CdSe της επαφής όπως φαίνεται στο γράφημα με probe αλουμινίου.

7.2.9 Δοκίμιο No 9

Η ανόρθωση που προκύπτει σύμφωνα με τις γραφικές I-V τόσο χρησιμοποιώντας probe χρυσού όσο και probe αλουμινίου είναι Au-CdSe και Al-CdSe αντίστοιχα, με ποιότητα ανόρθωσης ελάχιστα καλύτερης στην περίπτωση με probe χρυσού. Από το διάγραμμα XRD, λόγω των χαμηλών κορυφών που αντιστοιχούν στο CdSe, διακρίνεται η παρουσία μέτριας κρυστάλλωσης η οποία μπορεί να εξηγήσει και τη μέτρια ανορθωτική συμπεριφορά του δοκιμίου.

7.2.10 Δοκίμιο Νο 10

Από τις χαρακτηριστικές I-V του δοκιμίου παρατηρείται ότι εντός του κλωβού Faraday με τη χρήση probe χρυσού προκύπτει ανόρθωση Au-CdSe, ενώ με probe αλουμινίου προκύπτει ανόρθωση Al-CdSe τις ίδιας ποιότητας.

Από τις μετρήσεις εκτός του κλωβού παρατηρήθηκε καλύτερη ανόρθωση στην περίπτωση της χρήσης probe αλουμινίου σε σχέση με αυτή με το probe χρυσού, κυρίως κατά την πρόσπτωση 5 mW/cm².

Από τις φωτογραφίες του SEM είναι ευδιάκριτη η ομοιόμορφη κρυσταλλική εναπόθεση η οποία όσον αφορά την κατεύθυνση ακολουθεί το υπόστρωμα του τιτανίου. Παρατηρούνται επίσης ισοκατανομή λευκών σφαιρικών σχηματισμών διαμέτρου 1μm πάνω στην ομοιόμορφη στρώση του CdSe.

Τέλος από το διάγραμμα XRD είναι εμφανές η πολύ καλή κρυστάλλωση του CdSe πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου γεγονός που φαίνεται και από το ύψος της κορυφής στο διάγραμμα η οποία σε σχέση με το τιτάνιο είναι σε πολύ υψηλότερη θέση.

7.2.11 Докі́µю No 11

Από τις χαρακτηριστικές I-V χρησιμοποιώντας probe χρυσού παρατηρείται ανόρθωση Au-CdSe αρκετά καλής ποιότητας, ενώ με probe αλουμινίου παρατηρείται ανόρθωση Al-CdSe πολύ καλύτερης ποιότητας.

Από το οπτικό μικροσκόπιο είναι ευδιάκριτη η δημιουργία κρυσταλλικών επιπέδων, ενώ από το SEM παρατηρείται ότι το CdSe κρυσταλλώνεται ακολουθώντας την κρυσταλλική δομή του υποστρώματος. Επίσης παρατηρούνται τοπικές ανομοιομορφίες στην επιφάνεια, οι οποίες οφείλονται σε επιλεκτική κρυστάλλωση σε συγκεκριμένες θέσεις του δοκιμίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία σφαιρικών σχηματισμών διαμέτρου 3 μα επάνω από την ομοιόμορφη στρώση του CdSe.

Από το διάγραμμα XRD φαίνεται η ύπαρξη πολύς καλής κρυστάλλωσης σε CdSe της επιφάνειας, της οποίας η κορυφή σε σχέση με την κορυφή του Ti βρίσκεται σε υψηλότερη θέση γεγονός που μπορεί να εξηγήσει την πολύ καλής ποιότητας ανόρθωση.

7.2.12 Докі́µю No 12

Όπως φαίνεται από τη γραφική I-V με probe χρυσού η επαφή παρουσιάζει ωμική συμπεριφορά σε αντίθεση όμως, με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε probe αλουμινίου όπου και παρουσιάζει πολύ καλή Al-CdSe ανορθωτική συμπεριφορά.

Η ωμική συμπεριφορά του δοκιμίου μπορεί να προβλεφθεί και από το διάγραμμα που προέκυψε από την XRD ανάλυση στο οποίο φαίνεται η παρουσία Ti.

Παρατηρείται ότι το δοκίμιο έχει την κορυφή του τιτάνιο σε υψηλή ένταση και πολύ χαμηλότερη σε σεληνιούχο κάδμιο. Συνεπώς μπορεί να υποτεθεί ότι η εναπόθεση είναι σε πολύ λεπτό στρώμα και φαίνεται στις ακτίνες το υπόστρωμα από τιτάνιο, με αποτέλεσμα την μερική ωμική συμπεριφορά του δοκιμίου.

7.2.13 Докі́µю No 13

Όπως φαίνεται από τις γραφικές, χρησιμοποιώντας probe χρυσού παρατηρείται ανόρθωση Au-CdSe καλής ποιότητας σε αντίθεση με την περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε probe αλουμινίου και διαπιστώθηκε σχεδόν ωμική επαφή.

Από τις φωτογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου είναι ευδιάκριτη η ύπαρξη κρυσταλλικών επιπέδων στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Από το διάγραμμα XRD φαίνεται η ύπαρξη μέτριας κρυστάλλωσης ενώ η κορυφή του CdSe στο διάγραμμα δεν έχει αρκετά μεγάλη απόκλιση από την κορυφή του Ti, γεγονός στο οποίο μπορεί να αποδοθεί η σχεδόν ωμική συμπεριφορά του δοκιμίου με χρήση probe αλουμινίου.

7.2.14 Δοκίμιο Νο 14

Από τη χαρακτηριστική I-V του δοκιμίου με probe χρυσού παρατηρούμε πολύ μικρή ανορθωτική συμπεριφορά Ti-CdSe η οποία βελτιώνεται χρησιμοποιώντας probe αλουμινίου.

Από το οπτικό μικροσκόπιο είναι εμφανής η ύπαρξη κρυσταλλικών επιπέδων.

Από το διάγραμμα XRD διαπιστώθηκε CdSe, αλλά όχι καλής κρυστάλλωσης, γεγονός που φαίνεται από το ύψος της κορυφής του CdSe.

164

7.2.15 Докі́рно No 15

Από τις χαρακτηριστικές I-V προκύπτει ανόρθωση Au-CdSe με probe χρυσού και ανόρθωση Al-CdSe με probe αλουμινίου αντίστοιχα με τη διαφορά ότι η με το probe του αλουμινίου η δίοδος παρουσιάζει ελάχιστα καλύτερη ποιότητα.

Και σε αυτό το δοκίμιο από τις φωτογραφίας του οπτικού μικροσκοπίου είναι εμφανής η ύπαρξη κρυσταλλικών επιπέδων.

Από το διάγραμμα XRD φαίνεται η παρουσία CdSe μέτριας κρυστάλλωσης, ενώ το ύψος της κορυφής του CdSe είναι κοντά στο ύψος της κορυφής του Ti.

7.2.16 Докі́шо No 16

Από τις χαρακτηριστικές Ι-V του δοκιμίου παρατηρούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις προκύπτει ανόρθωση Ti-CdSe.

Από τη φωτογραφία του οπτικού μικροσκοπίου παρατηρούμε ότι δεν διακρίνονται κρυσταλλικά επίπεδα.

Τέλος από το διάγραμμα XRD, παρατηρείται η ύπαρξη μέτριας ποιότητας CdSe, η οποία εξηγεί και τη μέτρια ανορθωτική συμπεριφορά του δοκιμίου.

7.2.17 Докі́µю No 17

Από τις I-V χαρακτηριστικές παρατηρήθηκε μέτριας ποιότητας, με probe χρυσού, ανόρθωση Ti-CdSe.

Από το οπτικό μικροσκόπιο διακρίνονται κρυσταλλικά επίπεδα μεγάλης διαμέτρου.

7.2.18 Докі́шо No 18

Από τη γραφική I-V με probe χρυσού παρατηρείται ανόρθωση Ti-CdSe, όπως επίσης και με probe αλουμινίου. Με probe χρυσού όμως προκύπτει καλύτερη ποιότητα διόδου.

Από τις φωτογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου διακρίνονται ορισμένα κρυσταλλικά επίπεδα.

7.3 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, παρατηρήθηκε ότι για χαμηλές τιμές ρεύματος, της τάξης των 3 - 4 mA σε συνδυασμό με υψηλή θερμοκρασία της τάξης των 95°C - 100°C τα δοκίμια παρουσιάζουν χαμηλής ποιότητας ανορθωτική συμπεριφορά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της περίπτωσης αυτής είναι το δοκίμιο No 15, που είχε τιμή ρεύματος παρασκευής της τάξης των 3mA και πολύ υψηλή θερμοκρασία με αποτέλεσμα τη δημιουργία μέτριας ανορθωτικής επαφής, και το δοκίμιο No 18 στο οποίο οι τιμές ρεύματος κυμαίνονταν μεταξύ 2,5 - 3 mA, ενώ η θερμοκρασία μεταξύ 97 - 100°C. Και στις δύο περιπτώσεις δεν παρατηρήθηκε αισθητή αλλαγή της συμπεριφοράς με αλλαγή του probe.

Ακόμα παρατηρήθηκε ότι για υψηλές τιμές ρεύματος, της τάξεως των 9 - 10mA σε συνδυασμό με υψηλή θερμοκρασία της τάξης των 95 - 100°C, τα δοκίμια παρουσιάζουν πολύ καλή ανορθωτική συμπεριφορά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το δοκίμιο No 10, στο οποίο η ένταση του ρεύματος πήρε τιμές μεταξύ 8 - 9mA, ενώ η θερμοκρασία κυμάνθηκε μεταξύ 95 - 98°C.

Ακόμα αρκετά καλή ανορθωτική συμπεριφορά διαπιστώθηκε και στα δοκίμια στα οποία η ένταση του ρεύματος κυμαινόταν από 5 - 7mA, ενώ η θερμοκρασία κυμαινόταν σε σχετικά χαμηλές τιμές, της τάξης των 80 - 88°C. Όπως για παράδειγμα το δοκίμιο No 7, στο οποίο το ρεύμα κυμαινόταν μεταξύ 4 - 6mA, ενώ η θερμοκρασία από 81 - 90°C.

Τέλος, στα δοκίμια τα οποία η τιμή του ρεύματος ήταν αρκετά χαμηλή, της τάξης των 2mA και η θερμοκρασία κυμαινόταν μεταξύ 86 - 88°C παρατηρήθηκε ωμική συμπεριφορά.

7.4 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Οι χαρακτηριστικές I-V σε συνδυασμό με τις γραφικές απεικονίσεις μέσω οπτικού μικροσκοπίου, SEM, XRD, οδηγούν στις παρακάτω προτάσεις για βελτίωση της πειραματικής διαδικασίας με απώτερο σκοπό την παραγωγή αποδοτικότερου φωτοβολταϊκού στοιχείου.

Αρχικά προτείνεται η διατήρηση σταθερής παροχής ρεύματος της τάξης των 5mA, ενώ η θερμοκρασία του λουτρού να διατηρείται σταθερή στους 85°C. Στην προκειμένη περίπτωση είναι επιθυμητή η χρήση probe αλουμινίου για τη βελτίωση της απόδοσης της διόδου.

Για την κατασκευή πολύ καλής ποιότητας διόδων και βελτίωση της ποιότητας τους με probe αλουμινίου προτείνεται η παροχή ρεύματος να κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα, της τάξης των 10mA ενώ η θερμοκρασία θα ήταν επιθυμητό να διατηρηθεί σταθερή στους 98°C.

Τέλος, σημαντικό ρόλο στην ποιότητα της απόθεσης κατέχει ο χρόνος απόθεσης. Στις περιπτώσεις με υψηλό ρεύμα, της τάξης των 10mA συνιστάται χρόνος παραμονής στο λουτρό της τάξης των 12 λεπτών, ενώ στις περιπτώσεις με χαμηλότερες ρεύματος, της τάξης των 5mA, συνίσταται χρόνος παραμονής περίπου ίσος με 22 λεπτά.

7.5 ΣΥΓΧΡΟΝΑ ΤΕΧΝΙΚΑ ΜΕΣΑ ΚΑΙ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Οι δυνατότητες υλοποίησης και ελέγχου των πειραμάτων για την κατασκευή ημιαγώγιμων επιφανειών με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης, το οποίο και αποτελεί το βασικό πυρήνα της εργασίας αυτής, αναμένεται ότι θα βελτιωθούν σημαντικά με τη χρήση νέου εξοπλισμού οποίος θα προσφέρει τις ακόλουθες δυνατότητες:

- Συστηματικό έλεγχο της θερμοκρασίας του λουτρού.
- Έλεγχο περιστροφής-ανάδευσης του δοκιμίου στο οποίο γίνεται η εναπόθεση
- Έλεγχο της κυματομορφής της επιβαλλόμενης τάσης (πχ παλμική)

Το σύστημα κατασκευάζεται από την εταιρεία Pine (έδρα στις ΗΠΑ), απεικονίζεται στην Εικ. 7.5.1 και αποτελείται από τις παρακάτω μονάδες:

- Τροφοδοτικό
- Αναδευτήρας δοκιμίου
- Κυκλοφορητής ελέγχου θερμοκρασίας
- Ηλεκτρολυτική κυψελίδα



Εικ. 7.5.1: Νέα ηλεκτρολυτική διάταξη εναπόθεσης SeCd του εργαστηρίου εγκατεστημένη σε χημικό πάγκο με απαγωγό. Διακρίνονται

Η παραπάνω διάταξη αυτοματοποιεί τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης εφαρμόζοντας ελεγχόμενες πειραματικές συνθήκες που διατηρούν ακριβή την επιθυμητή θερμοκρασία σε συνάρτηση με μεγάλης ακριβείας έλεγχο της περιστροφής-ανάδευσης του δοκιμίου στο οποίο γίνεται η εναπόθεση του ημιαγωγού. Ο αυτοματισμός αυτός προσφέρει τη δυνατότητα κατασκευής ημιαγωγών που χαρακτηρίζονται από ομογενείς επιφάνειες με καλύτερη ποιότητα κρυστάλλου: ο χρήστης είναι σε θέση να συσχετίζει κατάλληλα τα πειραματικά δεδομένα με το αποτέλεσμα του πειράματος και να καταλήγει σε χρήσιμες πληροφορίες για την επίδραση των παραγόντων εναπόθεσης στο τελικό προϊόν.

<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>

- Corrosion and Surface Chemistry of Metal, Dieter Landolt, EPFL Press
- Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων, S.O Kasap, Παπασωτηρίου
- Εισαγωγή στα Υλικά, Κ. Δέρβος, Π. Βασιλείου, Αθήνα 2004
- Ημιαγωγοί, Κ. Καγκαράκης Αθήνα 1985
- Εισαγωγή στα Ημιαγώγιμα Υλικά και Φωτοβολταϊκές Διατάξεις, Κ. Δέρβος, 2007
- Boudreau, Rauh, "Solar Energy Meter", 1982
- Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία, Κ.Καγκαράκης
- Solar Voltaic Cells, W.D Johnston Jr, Marcel Dekker, INC, New York
- Τοξικά από το Α ως το Ω, John Harte, Cheryl Holdren, Richard Schneider, Christine Shirley, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π
- Solar Energy, The State of the Art, ISES Position Papers, Jefrey Gordon, Cromwell press
- The Physics of Semiconductors, K.Brennan, Cambridge University Press
- Electrodeposition, the Materials Science of Coatings and Substrates, J.Dini, Noues Publications
- Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση Σεληνιούχου Καδμίου σε Υπόστρωμα Τιτανίου για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές, Διπλωματική Εργασία Σ. Μπακογιάννη, Α. Ξενάκη
- Metal-Semiconductor Contacts, E.H.Rhoderick, Oxford Science Publications.
- http://el.wikipedia.org
- <u>http://cnx.org</u>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium
- <u>http://en.wikipedia.org/wiki/Selenium</u>
- <u>http://www.photovoltaic-energy.gr</u>
- <u>http://ape.chania.teicrete.gr</u>
- http://en.wikipedia.org/wiki/CdSe
- <u>http://www.cadmium.org</u>
- <u>http://dabdoub-labs.com.br/applications_for_selenium.htm</u>
- <u>http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-e01-electroplat.htm</u>