

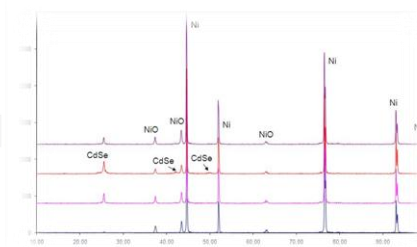
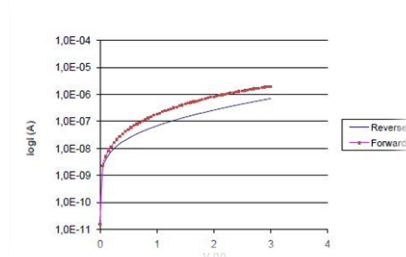
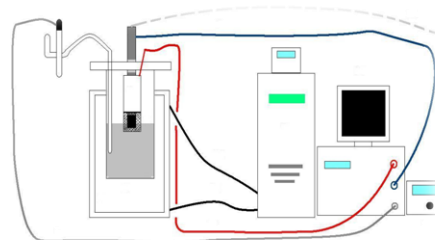


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ  
ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

## ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (ΔΟΜΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ - ΜΟΝΩΤΗ – ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ)

### ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Η. ΠΑΝΑΓΑΚΟΣ**



**Επιβλέπων:** Κωνσταντίνος Δέρβος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2010





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

**ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ  
ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΗ  
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ  
(ΔΟΜΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ - ΜΟΝΩΤΗ – ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ)**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Η. ΠΑΝΑΓΑΚΟΣ**

**Επιβλέπων:** Κωνσταντίνος Δέρβος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή

.....  
Κ. Δέρβος,  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Π. Βασιλείου  
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....  
Γ. Ματσόπουλος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2010

.....  
Βασίλειος Η. Παναγάκος

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

Copyright © Βασίλειος Η. Παναγάκος, 2010  
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

## Εισαγωγή

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο *Φυσικοχημείας της Σχολής των Χημικών Μηχανικών* καθώς και στο εργαστήριο *Ηλεκτροτεχνικών Υλικών του τομέα Συστημάτων Μετάδοσης Πληροφορίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής των Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών* του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σκοπός της είναι η ηλεκτρολυτική εναπόθεση λεπτών υμενίων σεληνιούχου καδμίου (CdSe) σε δοκίμια νικέλιου (Ni) και ο χαρακτηρισμός τους με κύριο σκοπό τις φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Επιπρόσθετα με σκοπό τον προσδιορισμό του τύπου του ημιαγωγού που εναποθέσαμε στο δοκίμιο, οξειδώσαμε αυτό δημιουργώντας μονωτική επίστρωση υπεράνω του μετάλλου (νικελίου), μονώνοντας κατά αυτόν τον τρόπο το υπόστρωμα (νικέλιο) από τον ημιαγωγό (σεληνιούχο κάδμιο). Η διαδικασία αυτή δεν επιτρέπει την διέλευση ρεύματος στο υπόστρωμα και οδηγεί, θεωρητικά, στον επιτυχή χαρακτηρισμό του ημιαγωγού, με την μέθοδο των τεσσάρων ακίδων.

Αναλυτικότερα, για την ηλεκτρολυτική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε λουτρό που περιείχε θειϊκό κάδμιο και οξειδία του σεληνίου με  $pH=2.2$ , ενώ η θερμοκρασία ήταν κυμαινόμενη από 65 έως και 75° C. Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες συνεχούς τάσης σταθερής τιμής 1V και συνολικά έγινε απόθεση σε 12 δοκίμια. Από τα δοκίμια αυτά εξετάζονται αναλυτικά 9 καθώς τα υπόλοιπα 3 δεν ολοκλήρωσαν επιτυχώς την διαδικασία της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης. Στη συνέχεια ακολούθησε χαρακτηρισμός των δειγμάτων με χρήση περίθλασης ακτίνων X (XRD) καθώς και η λήψη I-V κυματομορφών κατά την τοποθέτησή τους σε κλωβό Faraday.

Τα πέντε πρώτα κεφάλαια αποτελούν το θεωρητικό μέρος της εργασίας αυτής, που σκοπό έχει την κατανόηση των βασικών αρχών της φυσικής των ημιαγωγών με ιδιαίτερη έμφαση στις φωτοηλεκτροχημικές τους ιδιότητες καθώς και των επαφών μετάλλου-ημιαγωγού (δίοδος Schottky). Ταυτόχρονα προετοιμάζει τον αναγνώστη για το πρακτικό μέρος, εξοικειώνοντας τον με βασικές έννοιες, απαραίτητες για την αποτελεσματική αφομοίωση του πειράματος. Το έκτο κεφάλαιο αποτελεί το πειραματικό μέρος, όπου παρουσιάζονται αναλυτικά οι διατάξεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, σχολιάζονται και καταλήγουμε σε συμπεράσματα περί της εναπόθεσης σεληνιούχου καδμίου σε οξειδωμένο νικέλιο με χρήση σταθερής τάσης.

### Λέξεις Κλειδιά:

Ημιαγωγοί, ενεργειακό διάκενο, φωτοβολταϊκή μετατροπή, δίοδος Schottky, ηλεκτρολυτική εναπόθεση, σεληνιούχο κάδμιο, Νικέλιο, XRD, ωμική επαφή, ανορθωτική επαφή, κβαντικά σημεία.

## **Abstract**

This diploma thesis was carried out in *the Laboratory of Physical Chemistry of the School of Chemical Engineering and in the Laboratory of Electrical Materials of the School of Electrical and Computer Engineering of the National Technical University of Athens*. The purpose of the work was the electrodeposition of thin cadmium selenide films (CdSe) on nickel samples (Ni) and their characterisation in order to ascertain their photovoltaic applications. To define the type of semiconductor deposited on the sample, it was further oxidised by means of insulated coating placed over the metal (nickel), separating the substrate (nickel) from the semiconductor (cadmium selenide). The above-described process did not allow current flow under the coating leading, in this manner, to the successful characterisation of the semiconductor.

Cadmium sulphate and pH = 2.2 selenium oxide bath was used for the electrolysis process, with constant temperature ranging from 65 to 75° C. The samples were subjected to 1V DC voltage. The deposition was carried out on 12 samples, 9 of which were studied in detail, as the electrolysis deposition process was not successfully completed on the remaining 3 samples. Upon completion of the process the samples were characterised using X-ray diffraction analysis (XRD) and I – V measurements after being placed into Faraday cage.

The first five chapters describe the theoretical part of this work aiming at the understanding of the main principles of semiconductor physics as well as metal-semiconductor contacts (Schottky diode), with emphasis on their photoelectrochemical properties. At the same time, it prepares the reader for the practical part, introducing him to the basic meanings required for the full understanding of the experiment. The sixth chapter consists of the experiment, where the arrangements used for the preparation and characterisation of the samples are studied in detail, followed by the presentation and comments on the results, leading to the final conclusions on the electrodeposition of cadmium selenide on oxidised nickel under direct current.

### **Keywords:**

Semiconductors, solar cell, Schottky diode, electrodeposition, cadmium selenide (CdSe), Nickel (Ni), XRD, ohmic contact, rectifier, quantum dots.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

---

## **Κεφάλαιο 1: Βασικά στοιχεία & Ιδιότητες Υλικών**

1.1 Χημικοί Δεσμοί – Ενεργειακές Ζώνες.....	2
1.2 Μετάβαση καταστάσεων αγωγιμότητας .....	6
1.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	11
1.4 Υπεραγωγιμότητα .....	15

---

---

## **Κεφάλαιο 2: Ημιαγωγοί**

2.1 Εισαγωγή.....	20
2.2 Ηλεκτρόνια και οπές στους ημιαγωγούς.....	21
2.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	24
2.4 Συνάρτηση Κατανομής Fermi – Dirac.....	24
2.5 Αμιγείς Ημιαγωγοί.....	27
2.6 Ημιαγωγοί Προσμίξεων.....	29
2.7 Επανασύνδεση φορέων.....	33

---

---

## **Κεφάλαιο 3: Επαφή Μετάλλου – Ημιαγωγού. Η Δίοδος Schottky**

3.1 Εισαγωγή.....	40
3.2 Δίοδος Schottky.....	40
3.3 Ενεργειακές στάθμες επιφάνειας.....	49
3.4 Συντελεστής ποιότητας διόδων Schottky.....	50
3.5 Ηλιακό κύτταρο με ένωση Schottky.....	52
3.6 Ωμικές επαφές.....	54

---

---

## **Κεφάλαιο 4: Φωτοβολταϊκές Διατάξεις**

4.1 Εισαγωγή – Ιστορική αναδρομή.....	58
4.2 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο.....	62
4.3 Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στα φωτοβολταϊκά στοιχεία.....	63
4.4 Η δημιουργία φωτορεύματος.....	67
4.5 Ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	69
4.6 Απόδοση φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	71
4.7 Συγκρότηση φωτοβολταϊκού συστήματος.....	74

---

---

---

---

## **Κεφάλαιο 5: Ηλεκτρολυτικές Μέθοδοι Εναπόθεσης Λεπτών Υμενίων σε Μεταλλικό Υπόστρωμα**

5.1 Κάδμιο.....	79
5.2 Σελήνιο.....	81
5.3 Σεληνιούχο Κάδμιο.....	81
5.4 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση Σεληνιούχου Καδμίου.....	84
5.5 Νικέλιο.....	87

---

---

## **Κεφάλαιο 6: Πειραματική Διαδικασία**

6.1 Ηλεκτροχημικό κελί- Ρότορας με ρυθμιστή στροφών.....	93
6.2 Κυκλοφορητής.....	94
6.3 Ηλεκτρόδια.....	95
6.4 Διποτενσιοστάτης.....	97
6.5 Φούρνος Nabertherm HTC 03/15 με ελεγκτή B170.....	98
6.6 Προετοιμασία δοκιμίων.....	99
6.7 Προετοιμασία λουτρού – Παρασκευή διαλύματος $\text{CdSO}_4 - \text{SeO}_2$ .....	100
6.8 Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων-X Siemens 5000 (XRD).....	102
6.9 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίων.....	104
6.10 Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	107
6.11 Γενικές Παρατηρήσεις – Συμπεράσματα.....	157

---

---



Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Κωνσταντίνο Δέρβο, Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π. για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την παρούσα διπλωματική εργασία και για την ευκαιρία που μου προσέφερε να ασχοληθώ στην διπλωματική μου με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, που άπτεται των σημερινών τεχνολογιών και δεδομένων. Θα ήθελα κυρίως να τον ευχαριστήσω για την άριστη συνεργασία μας, την υπομονή και τη συνεχή υποστήριξη σε όλα τα στάδια της εργασίας αυτής.

Ακόμα θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κυρία Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., για τη συνεχή της ενθάρρυνση σε κάθε βήμα μου, καθώς και για την συνεχή προσφορά γνώσεων σε θέματα χημείας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υ.δ. Αθανασοπούλου Μαριάννα και τον δρ. Μέργο Ιωάννη για την πολύτιμη βοήθεια, την υπομονή, την συνεχή υποστήριξη και ορθή καθοδήγησή τους καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Σε όλη την προσπάθεια καταλυτική και καθοριστική ήταν η συμμετοχή της δρ. Τζέλικας Νοβάκοβιτς και του δρ. Θεόδωρου Αργυρόπουλου.

Κλείνοντας, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, στους γονείς μου, για την αμέριστη συμπαράσταση τους, την ψυχολογική υποστήριξη, την θαλπωρή και την ανοχή τους ιδιαίτερα σε περιόδους πένεσας. Τους ευχαριστώ για τα εφόδια που μου προσέφεραν, την αγάπη που μου έδωσαν όλα αυτά τα χρόνια και που ανιδιοτελώς συνεχίζουν να μου δίνουν. Δύο άνθρωποι υπέροχοι, στους οποίους οφείλω την κάθε μου επιτυχία.



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

---

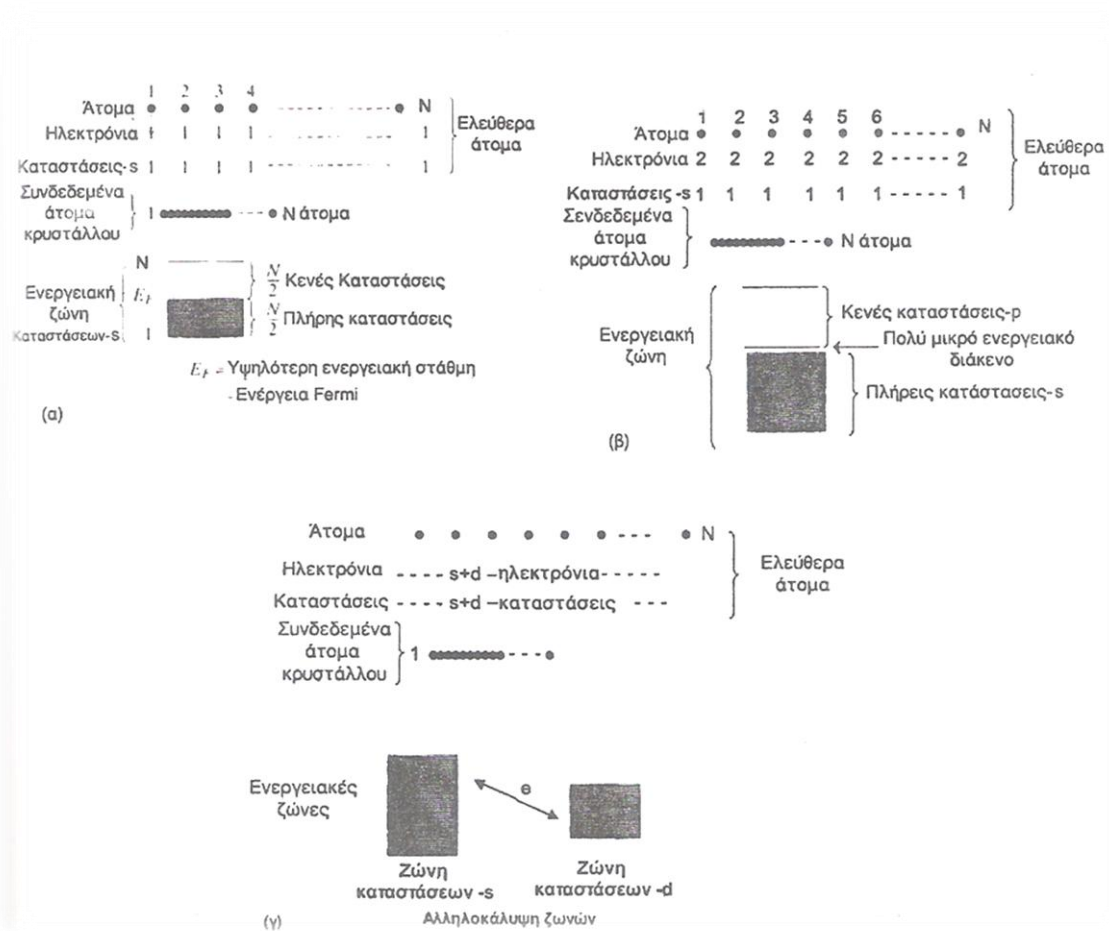
### Βασικά Στοιχεία & Ιδιότητες Υλικών

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών σχετίζονται με την ποσότητα του ρεύματος που τα διαρρέει, κατά την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος τους. Όπως γνωρίζουμε, το ρεύμα οφείλεται κυρίως σε κίνηση ηλεκτρονίων, ή και άλλων φορτισμένων φορέων, οι οποίοι καθορίζονται από το είδος του χημικού δεσμού που διασυνδέει τα άτομα του υλικού. Τα υλικά λοιπόν, χαρακτηρίζονται ως *ηλεκτρικά αγώγιμα* ή *μέταλλα* όταν, κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, παρατηρείται προσανατολισμένη ροή φορτίων και κατ' επέκταση ύπαρξη ηλεκτρικού ρεύματος. Αντιθέτως, όταν δεν εκδηλώνεται ροή ρεύματος χαρακτηρίζονται ως *μη αγώγιμα ηλεκτρικά* ή *μονωτές* ή *μη μέταλλα*. Στο σημείο αυτό, πρέπει να διευκρινιστεί ότι, ο διαχωρισμός αυτός γίνεται αποκλειστικά σε θερμοκρασίες που τείνουν στο απόλυτο μηδέν. Υπό διαφορετικές συνθήκες (π.χ. αλλαγή θερμοκρασίας), κάποια από τα μη μεταλλικά ή μονωτικά υλικά ενδέχεται να εκδηλώσουν αγωγιμότητα και για αυτό το λόγο χαρακτηρίζονται ως *ημιαγωγοί*.

## 1.1 Χημικοί δεσμοί – Ενεργειακές ζώνες

Ο διαχωρισμός μεταξύ μετάλλων και μονωτών βασίζεται στην ύπαρξη διαθέσιμων ηλεκτρονίων, τα οποία θα μετακινηθούν μετά από την επίδραση ενός εξωτερικά μεταβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Η διαθεσιμότητα αυτή των ηλεκτρονίων, όπως και η δυνατότητα τους να μετακινηθούν με ευκινήσια μέσα στο υλικό εξαρτάται από το είδος των χημικών δεσμών και την κατανομή τους. Τα μέταλλα, λοιπόν, είναι στοιχεία στα οποία τα ηλεκτρόνια σθένους μπορούν εύκολα να αποδεσμευτούν από τα άτομα στα οποία ανήκουν. Τα ηλεκτρόνια σθένους καταλαμβάνουν τις εξωτερικές ηλεκτρονιακές καταστάσεις  $sp$  ή  $d$  οι οποίες περιβάλλουν μια πλήρη διάταξη στοιβάδων ( $s^2p^6$ ). Για το σχηματισμό ενός μετάλλου αλληλοσυνδέονται μεγάλες ομάδες ατόμων και οι ενδοατομικές αποστάσεις μεταξύ των ατόμων γίνονται πάρα πολύ μικρές. Έτσι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια μπορούν να μετακινούνται μεταξύ τροχιών διαφορετικών ατόμων, ανήκουν, δηλαδή, εξ' ίσου σε όλα τα άτομα της ομάδας που σχηματίζουν το υλικό. Το παραπάνω συνιστά τη *βασική – χαρακτηριστική ιδιότητα των μεταλλικών υλικών*.

Τα ηλεκτρόνια, όμως, θα πρέπει να ικανοποιούν την απαγορευτική *αρχή του Pauli*, σύμφωνα με την οποία στην κάθε ενεργειακή κατάσταση που μπορεί να περιέλθουν ηλεκτρόνια, δύναται ανά πάσα στιγμή να καταληφθεί από δύο μόνο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο spin. Αποτέλεσμα αυτής της διευθέτησης των ενεργειακών καταστάσεων είναι η δημιουργία μιας ολόκληρης *ενεργειακής ζώνης* η οποία εμφανίζεται ως συνεχής, αλλά στην πραγματικότητα αποτελείται από τεράστιο πλήθος συσσωρευμένων διακριτών ενεργειακών καταστάσεων. Παράδειγμα μεταλλικών δεσμών, που δημιουργούν ενεργειακές ζώνες είναι τα μέταλλα της 1<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα (αλκαλικά μέταλλα), καθώς και τα μέταλλα της 2<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού συστήματος, γνωστά και ως αλκαλικές γαίες. Σε ότι αφορά τον τρόπο σχηματισμού των δεσμών δεν θα αναφερθούμε αναλυτικότερα.

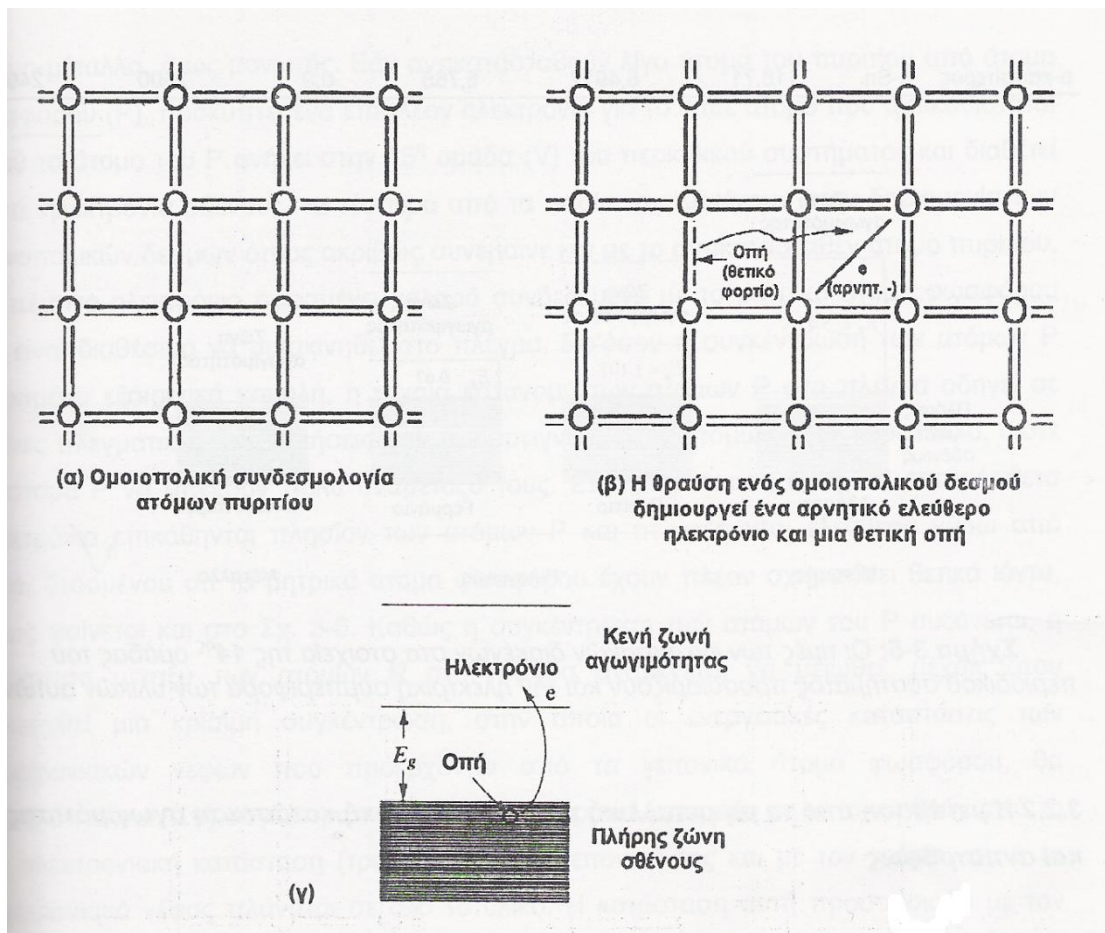


**Σχήμα 1-1** Οι ενεργειακές ζώνες ηλεκτρονίων στα μέταλλα (α) της 1<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα, (β) της 2<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα. (γ) Οι αλληλοκαλυπτόμενες ενεργειακές ηλεκτρονιακές καταστάσεις -s & -p στα μέταλλα μετάπτωσης.

Στο σημείο αυτό, τονίζεται ότι όλα τα μέταλλα έχουν κενές ενεργειακές καταστάσεις ηλεκτρονίων, οι οποίες μπορούν να καταληφθούν από ελεύθερα ηλεκτρόνια όταν αυτά διεγερθούν μετά από την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Εκτός από τους μεταλλικούς δεσμούς, υπάρχουν ηλεκτροτεχνικά υλικά τα οποία περιλαμβάνουν ομοιοπολικούς δεσμούς για τη διασύνδεση μεταξύ των ατόμων. Τα υλικά που αποτελούνται από ομοιοπολικούς δεσμούς, και ενδιαφέρουν στις ηλεκτρονικές εφαρμογές, εμπίπτουν πρωτίστως στην 14<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού συστήματος. Για να αποκτήσουν τα ομοιοπολικά στερεά ηλεκτρική αγωγιμότητα, είναι απαραίτητη η απόσπαση κάποιων ηλεκτρονίων από την κατάσταση της ομοιοπολικής συνδεσμολογίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1-1β. Τότε, τα

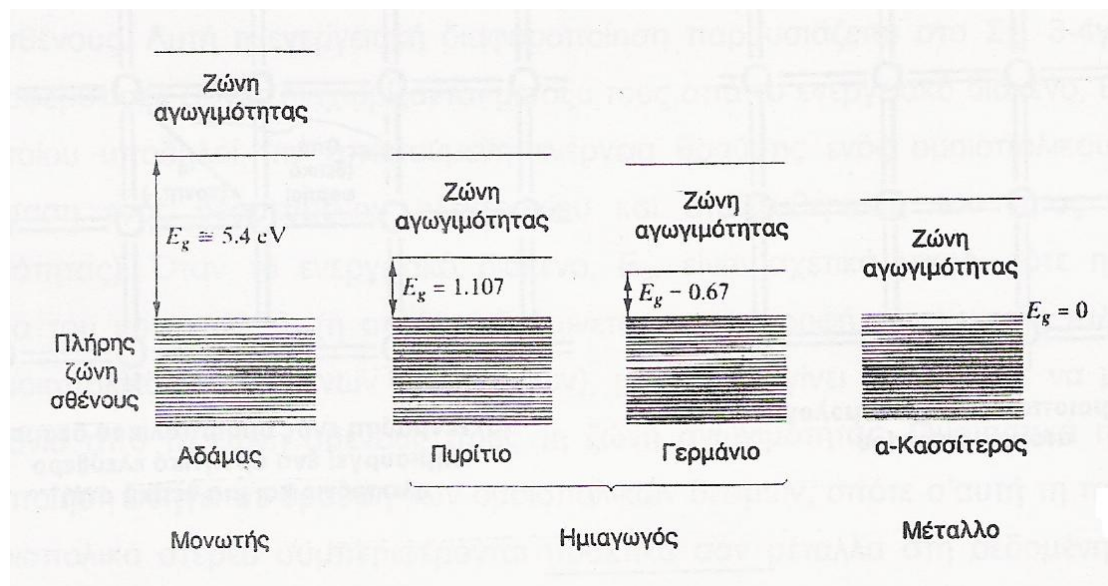
αποδεσμευόμενα ηλεκτρόνια μπορούν πλέον να μετακινηθούν μόλις εφαρμοσθεί ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου δημιουργεί μια κατάσταση κενή ηλεκτρονικά, η οποία ονομάζεται οπή και φέρει θετικό φορτίο. Αποτέλεσμα αυτού είναι η αγωγιμότητα στο υλικό, καθώς τα αποσπασθέντα ηλεκτρόνια είναι πλέον ελεύθερα και βρίσκονται σε κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. Σημειώνουμε ότι, τα ελεύθερα και ευκίνητα ηλεκτρόνια ανήκουν στην ενεργειακή ζώνη αγωγιμότητας, σε αντιδιαστολή με τα ηλεκτρόνια που συνθέτουν τους ομοιοπολικούς δεσμούς και ανήκουν στην ενεργειακή ζώνη σθένους.



**Σχήμα 1-2** (α) Αναπαράσταση ομοιοπολικών δεσμών πυριτίου, (β) Δημιουργία θετικών οπών και ελεύθερων ηλεκτρονίων μετά από θραύση ομοιοπολικού δεσμού, (γ) Αναπαράσταση θραυσμένου ομοιοπολικού δεσμού και οι θέσεις εισαγωγής νέων φορέων.

Οι δύο αυτές ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από το ενεργειακό διάκενο, το οποίο συμβολίζεται ως  $E_g$ , η τιμή του οποίου, μετρούμενη σε eV, υποδηλώνει την ενέργεια που απαιτείται ώστε ένα δεσμευμένο ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους να απελευθερωθεί προς τη ζώνη

αγωγιμότητας. Όσο μικρότερο το ενεργειακό διάκενο, τόσο μικρότερη η ενέργεια που χρειάζεται για να αποσπαστεί το ηλεκτρόνιο αυτό. Σε σχετικά μικρές τιμές του διακένου η θερμική ενέργεια του κρυστάλλου, η οποία εκδηλώνεται με τη μορφή ενεργειακής ταλάντωσης των ομοιοπολικά δεσμευμένων ηλεκτρονίων, μπορεί να γίνει ικανή ώστε να μεταφέρει ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Ουσιαστικά οδηγεί σε θραύση των ομοιοπολικών δεσμών και τα ομοιοπολικά στερεά συμπεριφέρονται σαν μέταλλα, στη δεδομένη θερμοκρασία. Μεγαλύτερη εμβάθυνση και λεπτομέρειες θα δοθούν στα κεφάλαια που ακολουθούν.



**Σχήμα 1-3** Οι τιμές των ενεργειακών διακένων στα στοιχεία της 14<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα



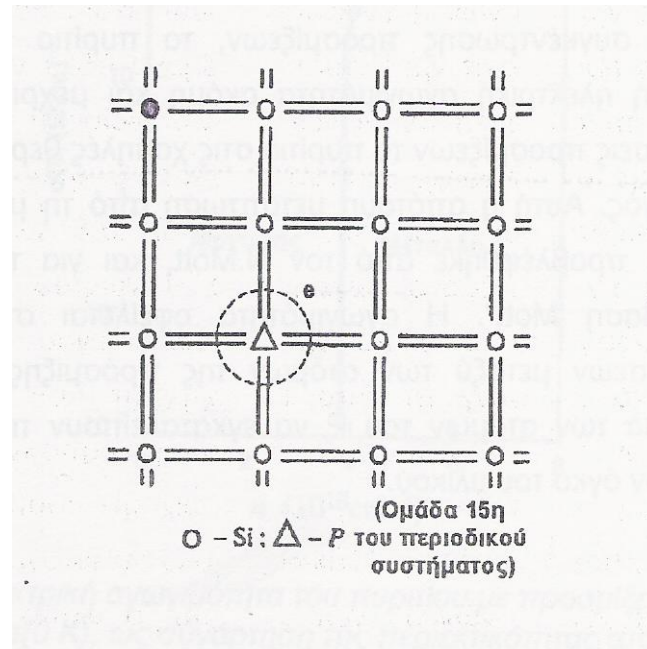
## 1.2 Μετάβαση καταστάσεων αγωγιμότητας

Τα μεταλλικά υλικά μπορούν να μετατραπούν κατάλληλα ώστε να συμπεριφερθούν ως μη μεταλλικά. Αντίστοιχα, τα μη μεταλλικά υλικά μπορούν να αποκτήσουν ηλεκτρικώς αγωγή συμπεριφορά και να διατηρήσουν το μεταλλικό τους χαρακτήρα ακόμα και όταν η θερμοκρασία τους τείνει προς το απόλυτο μηδέν. Η παράμετρος η οποία καθορίζει τον μεταλλικό χαρακτήρα των υλικών είναι η πυκνότητα των ατόμων ανά μοναδιαίο όγκο του κρυστάλλου, η οποία επιτρέπει στις ηλεκτρονιακές καταστάσεις των γειτονικών ατόμων να διαταραχθούν και στα ηλεκτρόνια τους να αποδεσμευτούν και να περιφερθούν ελεύθερα μεταβάλλοντας την ενέργειά τους. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με εισαγωγή προσμίξεων στα σύνθετα πολυμερή, στην εισαγωγή προσμίξεων στα «αγώγιμα πολυμερή», στα «οξειδία των βρούνζων», στα αδρανή αέρια υδρογόνο και ξένο και στο μεταλλικό καίσιο.

Ας εξετάσουμε περιληπτικά την εισαγωγή προσμίξεων στο πυρίτιο. Το πυρίτιο συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός στις υψηλές θερμοκρασίες, αλλά στους 0K γίνεται μη μέταλλο ή μονωτής. Εάν λίγα άτομα πυριτίου αντικατασταθούν από άτομα φωσφόρου (P), προκύπτει ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο για το κάθε άτομο που αντικαθίσταται, καθώς ο φώσφορος διαθέτει πέντε ηλεκτρόνια σθένους, εκ των οποίων τα τέσσερα συμμετέχουν στην δημιουργία των ομοιοπολικών δεσμών. Το πέμπτο ηλεκτρόνιο παραμένει ελαφρώς συνδεδεμένο με το μητρικό άτομο του φωσφόρου και είναι διαθέσιμο να μετακινηθεί στο πλέγμα. Όσο η συγκέντρωση ατόμων P παραμένει μικρή είναι λογικό τα άτομα αυτά να απέχουν πολύ μεταξύ τους ενώ τα επιπρόσθετα ηλεκτρόνια περιφέρονται ελεύθερα γύρω τους. Αύξηση της συγκέντρωσης των ατόμων φωσφόρου οδηγεί σε μείωση της απόστασης των ατόμων P, μέχρι να επιτευχθεί μια κρίσιμη συγκέντρωση, στην οποία οι ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονιακών νεφών που προέρχονται από τα γειτονικά άτομα φωσφόρου θα επικαλύπτονται. Στην κατάσταση αυτή, ηλεκτρόνια μπορούν να μετακινηθούν από μια ηλεκτρονική τροχιά προς τη γειτονική της και με τον τρόπο αυτό το νέφος πλανάται σε όλο το υλικό. Επομένως έχουμε μετατρέψει ένα μη μεταλλικής συμπεριφοράς μονοκρυσταλλικό

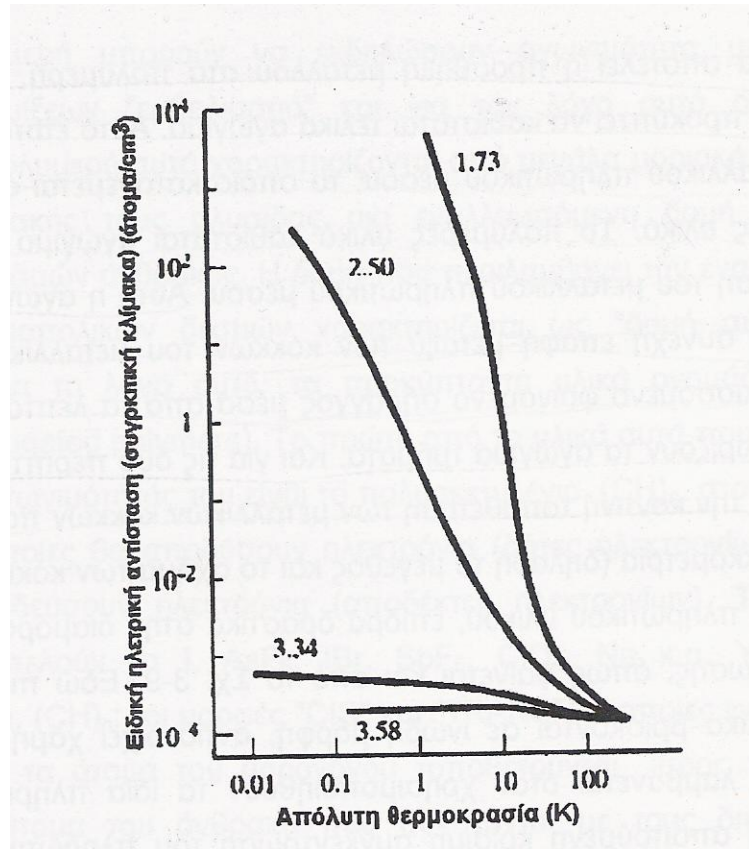


πυρίτιο σε πυρίτιο μεταλλικής συμπεριφοράς στους 0Κ, απλά και μόνο με την προσθήκη μιας κρίσιμης συγκέντρωσης ατόμων φωσφόρου.

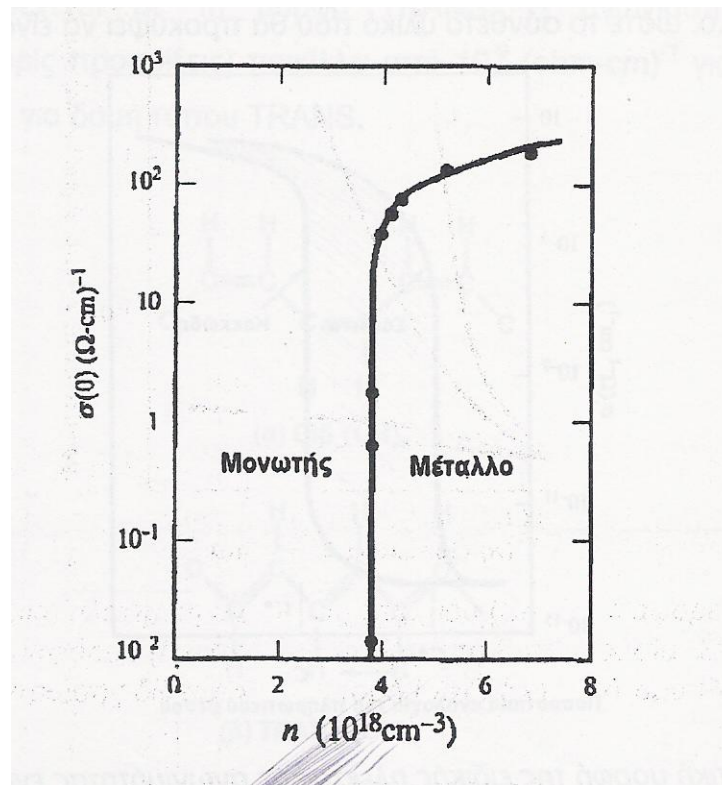


**Σχήμα 1-4** Η αντικατάσταση ατόμου πυριτίου από άτομα στοιχείων 15<sup>ης</sup> ομάδας

Η προσθήκη φωσφόρου, ή οποιωνδήποτε άλλων προσμίξεων στο πυρίτιο αναφέρεται ως *πρόσμιξη (doping)* στην βιομηχανία κατασκευής των ημιαγωγών και των διατάξεων μικροηλεκτρονικής. Στα Σχήματα 1-5 και 1-6 παρατηρούμε πειραματικά αποτελέσματα τα οποία πιστοποιούν την μεταβολή της αγωγιμότητας αλλά και της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης ανάλογα με το ποσοστό της περιεχόμενης πρόσμιξης. Αυτή η αλλαγή στην αγωγιμότητα των υλικών προβλέφθηκε από τον N.Mott και για τον λόγο αυτό συχνά αναφέρεται ως *μετάβαση Mott*. Η αγωγιμότητα οφείλεται στην επικάλυψη των ηλεκτρονιακών καταστάσεων μεταξύ των ατόμων της πρόσμιξης, γεγονός το οποίο επιτρέπει στα ηλεκτρόνια ατόμων του P να εγκαταλείπουν τη θέση τους και να πλανώνται ελεύθερα στον όγκο του υλικού.



Σχήμα 1-5 Ειδική ηλεκτρική αντίσταση πυριτίου για διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης ατόμων φωσφόρου, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

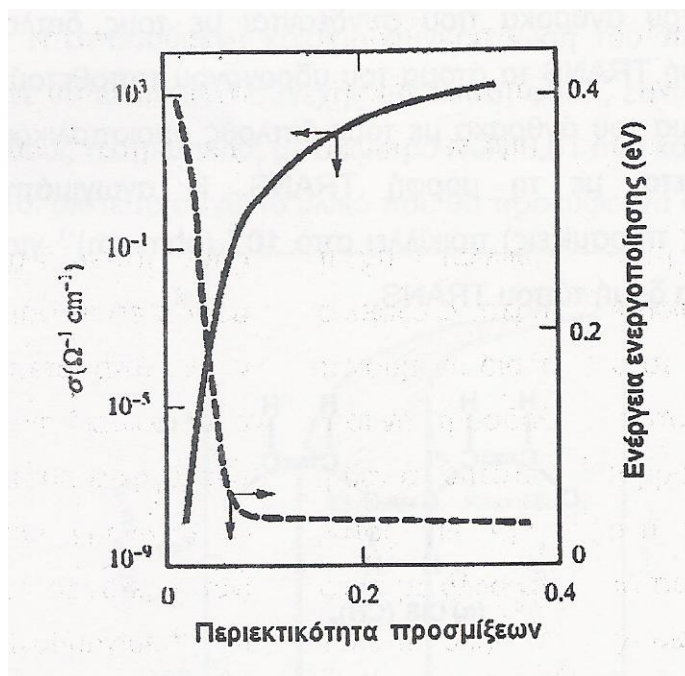


**Σχήμα 1-6** Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα του πυριτίου με προσμίξεις ατόμων φωσφόρου στους 0K, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας ατόμων φωσφόρου.

Η προσθήκη ατόμου μετάλλου (μεταλλικού πληρωτικού μέσου) στα πολυμερή, προσδίδει αγωγιμότητα στο συνθετικό υλικό που προκύπτει. Αυτή η αγωγιμότητα μπορεί να αποδοθεί στη συνεχή επαφή μεταξύ των κόκκων του μεταλλικού πληρωτικού μέσου, ή στο αναπτυσσόμενο φαινόμενο σήραγγος μέσα από τα λεπτά στρώματα του πολυμερούς που διαχωρίζουν τα αγωγή τμήματα. Στις δυο αυτές περιπτώσεις, η αγωγιμότητα προκύπτει από την κοντινή τοποθέτηση των μεταλλικών κόκκων που συνιστούν το πληρωτικό μέσο.

Ορισμένα πολυμερή μπορούν να εκδηλώσουν αγωγιμότητα μετά από κατάλληλη εισαγωγή προσμίξεων και για τον λόγο αυτό ονομάζονται αγωγή πολυμερή. Κύριο χαρακτηριστικό των πολυμερών αυτών είναι τα μεγάλα μοριακά βάρη, ενώ κατά μήκος της μοριακής τους αλυσίδας έχουν μια εναλλασσόμενη δομή διπλών και απλών ομοιοπολικών δεσμών άνθρακος. Η δομή η οποία περιλαμβάνει την εναλλαγή μεταξύ απλών και διπλών ομοιοπολικών δεσμών

χαρακτηρίζεται ως *δομή σύζευξης* και για το λόγο αυτό, τα προκύπτοντα υλικά ονομάζονται *συζευγμένα πολυμερή*.

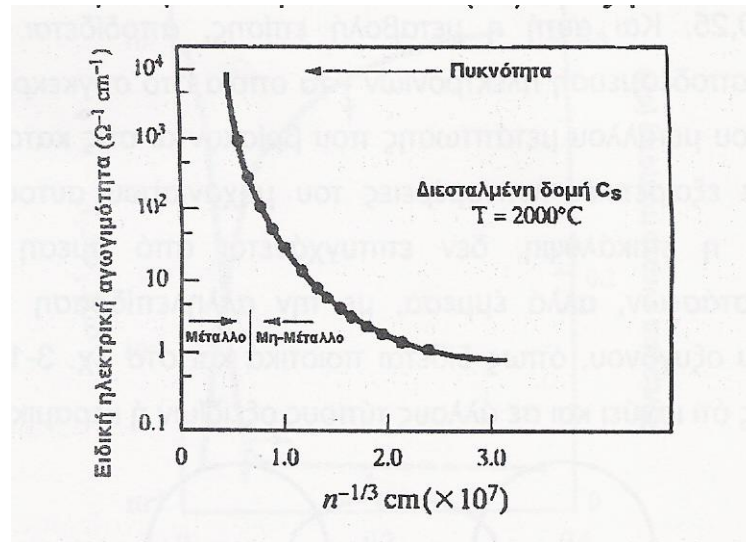


*Σχήμα 1-7 Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα και η ενέργεια ενεργοποίησης του πολυακετυλενίου, σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των προσμίξεων*

Η προσθήκη αλκαλικών ή ηλεκτροθετικών μετάλλων σε οξείδια μετάλλων βρούνζου εμφανίζει επίσης τα χαρακτηριστικά της μετάπτωσης από τη μη μεταλλική προς τη μεταλλική κατάσταση αγωγιμότητας. Συνήθως τα μεικτά αυτά οξείδια, ορίζονται ως ‘οξείδια βρούνζου’ και είναι χημικές ενώσεις με τύπο  $M_xTO_n$ , όπου Μ ηλεκτροθετικό μέταλλο και Τ ένα μέταλλο μετάπτωσης. Πήραν το όνομά τους μετά την ανακάλυψη του Wohler το 1823 της *μεταλλικής λάμπης* και του χρυσοκίτρινου χρώματος που εμφανιζόταν κατά την αντίδραση μεταξύ του  $Na_2SO_4$  και του οξειδίου του βολφραμίου,  $WO_3$  σε αναγωγική ατμόσφαιρα υδρογόνου. Το παραγόμενο προϊόν  $Na_xWO_3$ , ισοδυναμεί με τον εμβολιασμό ενός αλκαλικού μετάλλου στο  $WO_3$  το οποίο συμπεριφέρεται συνήθως ως ημιαγωγός, και είναι συνεπώς μη μέταλλο στους 0K.

Επομένως, το γενικό συμπέρασμα βάσει των ανωτέρω παραδειγμάτων είναι ότι, αν καταφέρουμε να απομακρύνουμε μεταξύ

τους τα άτομα ενός μεταλλικού υλικού, θα πρέπει να μπορούμε να μετατρέψουμε το μεταλλικό υλικό σε ένα μη μεταλλικό υλικό.



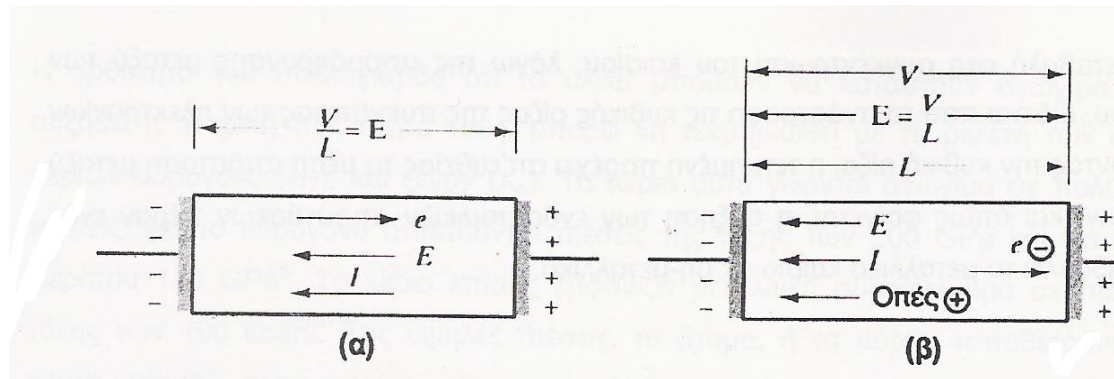
*Σχήμα 1-8 Η αλλαγή του κεσίου από μεταλλική σε μη μεταλλική κατάσταση, συναρτήσει της απόστασης μεταξύ των ατόμων στον κρύσταλλο του κεσίου.*

### 1.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνίσταται στη μετακίνηση φορτισμένων φορέων προς μια προσανατολισμένη κατεύθυνση, όταν εφαρμοσθεί ηλεκτρικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια λόγω του μικρού τους μεγέθους αλλά και της αφθονίας τους, είναι οι πλέον γνωστοί φορείς ηλεκτρικού φορτίου. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εκδηλώνεται μόλις τα ηλεκτρόνια αποδεσμευτούν από τα άτομα στα οποία ανήκουν. Τα *ελεύθερα* πλέον ηλεκτρόνια βρίσκονται σε διαρκή θερμική κίνηση μέσα στο υλικό, ακόμα και κατά την απουσία επιβαλλόμενου εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Να επισημάνουμε πως η τυχαία κίνηση δεν τα οδηγεί σε καθορισμένη κατεύθυνση ροής, ενώ για την ύπαρξη ηλεκτρικού ρεύματος επιβάλλεται συγκεκριμένη κατεύθυνση και φορά στη ροή των ηλεκτρικών φορέων. Εναλλακτικά, μπορούμε να πούμε ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα



περνάει μέσα από κάποιο αντικείμενο και αποτελεί το ανάστροφο μέγεθος της ηλεκτρικής αντίστασης. Εξαρτάται γενικά από την ειδική αγωγιμότητα του υλικού και την γεωμετρία του.



**Σχήμα 1-9** (α) Κίνηση ηλεκτρονίων στα μέταλλα κατά την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, (β) κίνηση οπών και ηλεκτρονίων στους ημιαγωγούς κατά την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Ακολουθεί μία σύντομη μαθηματική διερεύνηση της αγωγιμότητας που σκοπό έχει να παρατηρήσουμε από τι εξαρτάται. Έστω, λοιπόν, ότι ένα σύρμα συνδεδεμένο με συσσωρευτή και αναπτύσσει στα άκρα του διαφορά δυναμικού  $V$ , μετρούμενη σε Volts. Για δεδομένο μήκος σύρματος  $L$ , έχουμε δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου έντασης  $E$ . Όπως γνωρίζουμε η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου δίνεται από τη σχέση:

$$E = \frac{V}{L} \quad (1-1)$$

Το ηλεκτρικό πεδίο θα θέσει σε κίνηση τα ηλεκτρόνια ασκώντας μια δύναμη η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$F = e \cdot E = m \cdot \gamma \quad (1-2)$$

$e$ : φορτίο ηλεκτρονίου

$m$ : μάζα ηλεκτρονίου

$\gamma$ : επιτάχυνση ηλεκτρονίου

Όπως παρατηρούμε και από τα σχήματα η ολίσθηση του ηλεκτρονίου γίνεται προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτήν του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου  $E$ . Από την κίνηση όλων των ηλεκτρονίων δημιουργείται το ηλεκτρικό ρεύμα έντασης  $I$  amperes. Από τη σχέση (1-1) είναι φανερό πως η αύξηση της εφαρμοσμένης τάσης ή η μείωση του μήκους του σύρματος οδηγεί σε αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ μείωση της τάσης ή αύξηση του μήκους οδηγεί σε μείωση της έντασης  $E$ . Επίσης αύξηση της τάσης προκαλεί και αύξηση του ρεύματος, καθώς το υλικό ακολουθεί το νόμο του Ohm, δηλαδή:

$$V = I \cdot R \quad (1-3)$$

Με την τάση να εκφράζεται σε Volt ( $V$ ), το ρεύμα σε Amperes ( $A$ ) και η αντίσταση του υλικού σε ohms ( $\Omega$ ). Ακόμη, έχουμε:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} = \frac{L}{\sigma \cdot A} \quad (1-4)$$

$\rho$ : ειδική αντίσταση ( $\Omega\text{-cm}$ )

$\sigma$ : ειδική αγωγιμότητα ( $\Omega\text{-cm}$ )<sup>-1</sup>

$A$ : εμβαδόν διατομής σύρματος

Η πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει τους αγωγούς ορίζεται ως:

$$J = \frac{I}{A} \quad (1-5)$$

Με τη βοήθεια των σχέσεων (1-1), (1-3) και (1-4) μπορούμε να γράψουμε ότι:

$$J = \frac{I}{A} = \sigma \cdot \frac{V}{L} = \sigma \cdot E \quad (1-6)$$

Εισάγοντας τον κλασικό ορισμό του ρεύματος προκύπτει τελικά πως:

$$I = \text{Ολική ροή ηλεκτρικού φορτίου ανά μονάδα χρόνου} \equiv \frac{Cb}{s} = \frac{A \cdot s}{s} = N \cdot q \quad (1-7)$$

$N$ : συνολικός αριθμός φορτισμένων φορέων που διαρρέουν τον αγωγό σε μονάδα χρόνου

$q$ : το φορτίο των φορέων

Συμπερασματικά, η πυκνότητα ρεύματος δείχνει την ροή φορτίου που διαπερνά το μέσο ανά μοναδιαίο εμβαδόν διατομής στη μονάδα χρόνου. Κατ' αναλογία το ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να προσομοιωθεί με τη ροή ρευστών δια μέσου σωληνώσεων. Η ρέουσα τότε μάζα παρέχεται από το γινόμενο της πυκνότητας της ρευστής μάζας επί τη μέση ταχύτητα ροής.

$$J = (q \cdot N) \cdot u_d \quad (1-8)$$

$(q \cdot N)$ : πυκνότητα φορτίου

$u_d$ : μέση ταχύτητα ολίσθησης φορέων

Συμπληρωματικά, δίνεται ακολούθως και ο τύπος που αφορά την μέση ταχύτητα ολίσθησης:

$$u_d = \gamma \cdot \tau \quad (1-9)$$

$\gamma$ : επιτάχυνση

$\tau$ : μέσος ελεύθερος χρόνος που συνδέεται με την ολίσθηση του φορτισμένου φορέα στο υλικό

Η τελευταία παράμετρος υποδηλοί το χρόνο μεταξύ δύο διαδοχικών σκεδάσεων των φορτισμένων ηλεκτρικών φορέων. Στη σκέδαση δεν παρατηρείται μεταβολή της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, αλλά μόνο της διεύθυνσης κινήσεώς τους.

Στο τέλειο κρυσταλλικό πλέγμα θεωρούμε πως δεν υπάρχουν σκεδάσεις, σε αντίθεση με κρυσταλλικά πλέγματα τα οποία έχουν προσμίξεις ή ακαθαρσίες. Με τη βοήθεια των σχέσεων (1-2) και (1-9), έχουμε:

$$u_d = \frac{q \cdot \tau}{m} E \quad (1-10)$$



Άρα,

$$J = \frac{q \cdot \tau}{m} \cdot (q \cdot N) = \mu \cdot q \cdot N \quad (1-11)$$

Τέλος, από τις σχέσεις (1-6) και (1-11) προκύπτει ότι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα για ένα είδος ηλεκτρικών φορέων ορίζεται ως:

$$\sigma = \frac{q \cdot \tau}{m} \cdot (q \cdot N) = \mu \cdot q \cdot N \quad (1-12)$$

$\mu$ : ειδική αγωγιμότητα φορτισμένων φορέων μετρούμενη σε ( $cm^2/V.s$ )

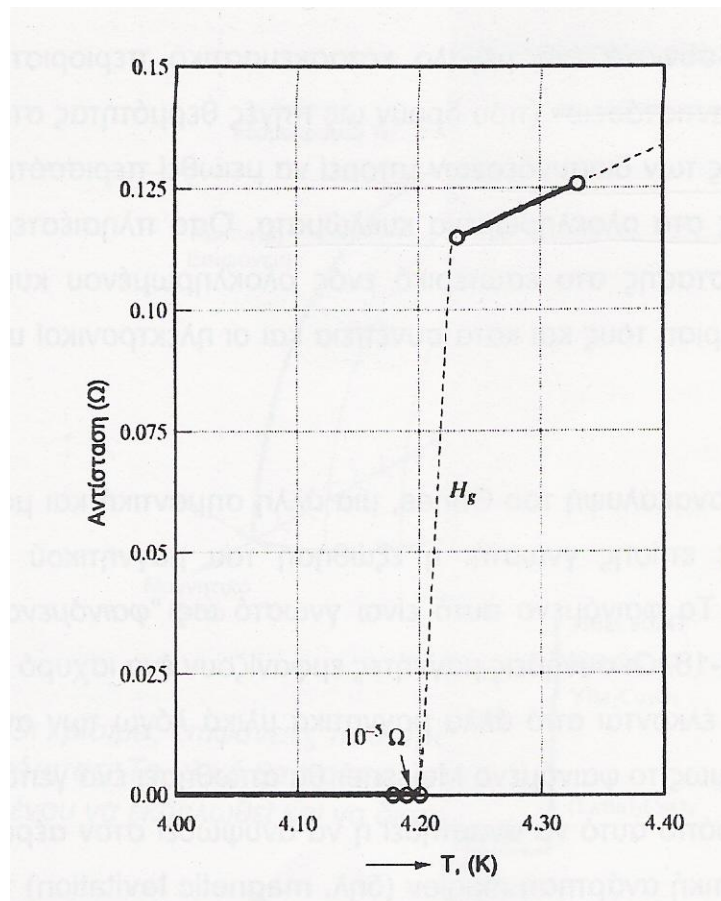
Με τη βοήθεια της παραπάνω σχέσης εξάγουμε το αποτέλεσμα ότι η ειδική αγωγιμότητα μπορεί να θεωρηθεί το γινόμενο δύο παραγόντων: της πυκνότητας φορτίου και της κινητικότητας των φορέων και μάλιστα είναι ανάλογη των μεγεθών αυτών. Στα μέταλλα, φορείς ηλεκτρικών φορτίων είναι τα ηλεκτρόνια των οποίων αν και οι κινητικότητες είναι αρκετά χαμηλές, επειδή οι συγκρούσεις των ελευθέρων ηλεκτρονίων είναι ιδιαίτερα υψηλές, παρουσιάζονται υψηλές αγωγιμότητες.

Στα καθαρά μέταλλα όπου και η πυκνότητα του φορτίου παραμένει σταθερή, η αγωγιμότητα διαμορφώνεται από την κινητικότητα των ηλεκτρονίων. Με τη σειρά της, η κινητικότητα θα εξαρτηθεί από τον μέσο ελεύθερο χρόνο  $\tau$ , που αντιστοιχεί μεταξύ διαδοχικών συγκρούσεων του ηλεκτρονίου με τα κέντρα σκεδάσεως του πλέγματος. Αύξηση του χρόνου  $\tau$ , οδηγεί σε αύξηση της κινητικότητας και κατ' επέκταση της αγωγιμότητας.

## 1.4 Υπεραγωγιμότητα

Η υπεραγωγιμότητα είναι η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα με μηδενική αντίσταση, η οποία εκδηλώνεται κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, τιμή μαγνητικού πεδίου και ρεύματος. Η ανακάλυψη αυτής έγινε τυχαία το 1911 από τον Onnes και τους συνεργάτες του στο

πανεπιστήμιο Leiden, πιστεύοντας λανθασμένα ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες τα ηλεκτρόνια θα πάγωναν, με αποτέλεσμα την τάχιστα και απότομη αύξηση της ειδικής αντίστασης του υλικού. Τα αποτελέσματα ήταν τα ακριβώς αντίθετα με την τιμή της ειδικής αντίστασης να μηδενίζεται. Η μηδενική αυτή τιμή δίνει την ικανότητα στον υπεραγωγό να μπορεί να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα χωρίς απώλειες ισχύος. Όσο δεν υπάρχουν οι απώλειες ισχύος, τα υπεραγωγίμα συστήματα δεν απαιτούν συνεχή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας προκειμένου να καλυφθούν οι απώλειες, οπότε και δεν παρατηρούνται φαινόμενα αυτοθέρμανσης των υλικών.



*Σχήμα 1-10 Η παρατήρηση του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας σε υδράργυρο το 1911 από τον Ohnes. Η καμπύλη παρουσιάζει στον κατακόρυφο άξονα την αντίσταση του υδραργύρου και στον οριζόντιο την θερμοκρασία.*

Ένα παράδειγμα χρήσης υπεραγωγών είναι στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Στα ολοκληρωμένα κυκλώματά τους, η ένταση του ρεύματος, που διαρρέει τις αγωγίμες διαδρομές των επιμεταλλώσεων είναι μικρή, όπως μικρό είναι και το εύρος των διασυνδέσεων το οποίο δεν ξεπερνά το 1 $\mu$ m. Επομένως, η πυκνότητα του ρεύματος μπορεί να λάβει ιδιαίτερα υψηλή τιμή, δημιουργώντας έτσι θερμότητα στο εσωτερικό των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, η οποία και αποτελεί ένα μεγάλο κατασκευαστικό περιοριστικό παράγοντα. Απουσία αντιστάσεων το μέγεθος των διασυνδέσεων μπορεί να μειωθεί ακόμα περισσότερο, αυξάνοντας την πυκνότητα δόμησης στα ολοκληρωμένα κυκλώματα. Όσο πλησιέστερα τοποθετούνται οι διατάξεις στο εσωτερικό ενός ολοκληρωμένου κυκλώματος, τόσο ταχύτερη γίνεται η απόκριση των υπολογιστών που τα περιλαμβάνουν.

Οι παράμετροι οι οποίοι διαπιστώθηκε ότι ελέγχουν τη μετατροπή ενός κοινού αγωγού σε υπεραγωγό είναι η *κρίσιμη θερμοκρασία*, η *πυκνότητα ρεύματος* και η *ισχύς του μαγνητικού πεδίου*. Συνεκτιμώντας και τους τρεις παράγοντες για το κάθε υλικό, δημιουργείται ο χώρος εκδήλωσης της υπεραγωγίμης συμπεριφοράς του. Για συγκεκριμένο υλικό είναι δυνατόν οι υπεραγωγίμες ιδιότητες του να εκδηλωθούν υπό τον όρο η θερμοκρασία, η πυκνότητα ρεύματος, και το υφιστάμενο μαγνητικό πεδίο να περιορίζονται μέσα στον όγκο που προκαθορίζεται από τα κρίσιμα πεδία των τιμών  $T_c$ ,  $J_c$ ,  $H_c$ . Τέλος, να αναφέρουμε ότι, όλα τα μέταλλα δεν εκδηλώνουν απαραίτητα το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> 'Εισαγωγή στα υλικά', Κ.Δέρβος, Π.Βασιλείου, Αθήνα 2004



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

---

### Ημιαγωγοί

Στο προηγούμενο κεφάλαιο θέσαμε τις βάσεις για την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ξεχωρίσαμε μέταλλα από μη-μέταλλα, ενώ δώσαμε και στοιχειώδεις πληροφορίες για τις ενεργειακές ζώνες και τους χημικούς δεσμούς. Στο κεφάλαιο αυτό, θα αναφερθούμε εκτενέστερα για κάποιες από αυτές τις έννοιες και θα εξηγήσουμε πως αυτές συνδέονται με τους ημιαγωγούς. Κανένα άλλο υλικό δεν έχει επιδράσει τόσο σημαντικά τον τρόπο ζωής μας, όσο οι ημιαγωγοί. Συνεπώς, είναι αρκετά σημαντικό να γνωρίσουμε τον τρόπο με τον οποίο τα υλικά αποκτούν τις ιδιότητές τους, όπως και το πώς σχηματίζονται οι διάφορες διατάξεις ημιαγωγών. *Ημιαγωγός*, λοιπόν, ορίζεται ως το στερεό το οποίο εμφανίζει ομοιοπολικούς ή χημικούς δεσμούς και παρουσιάζει αγωγιμότητα ελευθέρων φορέων μικρότερη από αυτή που αντιστοιχεί στα μέταλλα, αλλά μεγαλύτερη από αυτή που χαρακτηρίζει έναν καλό μονωτή. Απλούστερα, μπορούμε να πούμε πως ημιαγωγός, είναι κάθε υλικό που επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικού φορτίου από μέσα του με κάποιες προϋποθέσεις, όπως είναι η αύξηση της θερμοκρασίας ή η πρόσπτωση του φωτός.

## 2.1 Εισαγωγή

Αρχικά, θα πρέπει να γνωρίζουμε ότι υπάρχουν δύο γενικές κατηγορίες ημιαγωγών: α) οι αμιγείς ημιαγωγοί και β) οι ημιαγωγοί προσμίξεων. Οι αμιγείς ημιαγωγοί αποτελούνται από καθαρά μονοκρυσταλλικά υλικά, ενώ οι ημιαγωγοί προσμίξεων εμπεριέχουν ελεγχόμενα ποσοστά και είδη προσμίξεων που καλούνται προσμίξεις ή νοθεύσεις. Ανάλογα με το στοιχείο των προσμίξεων, οι ημιαγωγοί μπορεί να είναι τύπου-η ή τύπου-ρ. Η πλειονότητα των εμπορικών ημιαγωγών, που χαρακτηρίζεται από τις τεχνολογικές τους δυνατότητες, εμπίπτει στην κατηγορία των νοθευμένων ημιαγωγών<sup>2</sup>.

Ενώσεις ημιαγωγών αποτελούν οι ενώσεις της ομάδας III-V του περιοδικού πίνακα. Είναι, δηλαδή, δυαδικές ενώσεις που σχηματίζονται από στοιχεία της τρίτης και πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα (GaN, AlN, InN, GaP, AlP, InP, GaAs, AlAs, InAs, GaSb, AlSb, InSb και τα κράματά τους). Η κρυσταλλική τους δομή είναι ίδια με του αδάμαντα, με μόνη διαφορά ότι η βάση τώρα αποτελείται από δύο άτομα και οι δεσμοί είναι κυρίως ομοιοπολικοί με ασθενή ιοντική συνιστώσα. Άλλες δυαδικές ημιαγωγίμες ενώσεις είναι ενώσεις των ομάδων II-VI (CdS, ZnS, HgS, ZnSe, ZnO, CdSe, CdTe, PbTe και τα κράματα τους). Οι ενώσεις της ομάδας IV-VI είναι ιοντικές μη στοιχειομετρικές και ο δεσμός είναι κυρίως ιοντικός<sup>3</sup>.

The image shows a standard periodic table of elements. It is annotated with three labels and arrows: 'Μέταλλα' (Metals) pointing to the left side of the table, 'Ημιαγώγιμα στοιχεία' (Semiconducting elements) pointing to the diagonal line between groups 13 and 16, and 'Αμέταλλα' (Non-metals) pointing to the right side of the table. Below the main table, there are two smaller tables for the lanthanides and actinides series.

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

Λανθανίδες	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Ακτινίδες	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Rk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Σχήμα 2-1 Περιοδικός Πίνακας

<sup>2</sup> 'Εισαγωγή στα υλικά', Κ.Δέρβος, Π.Βασιλείου, Αθήνα 2004

<sup>3</sup> 'Χαρακτηρισμός Ηλεκτρολυτικών Εναποθέσεων Σεληνιούχου Καδμίου για Ηλεκτρονικές Εφαρμογές', Παλαιογοπούλου Μαρία, Διπλωματική Εργασία

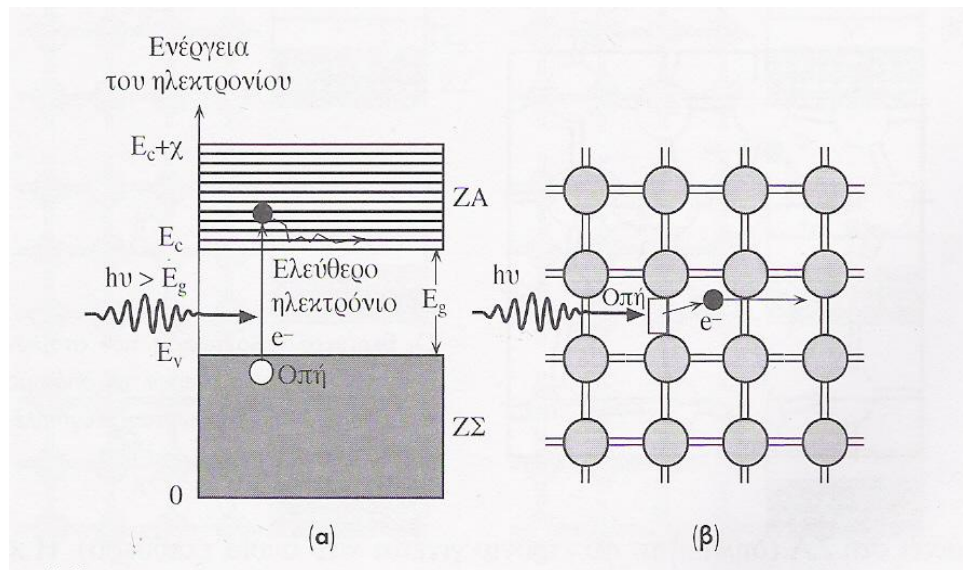
## 2.2 Ηλεκτρόνια και οπές στους ημιαγωγούς

Στο προηγούμενο κεφάλαιο είχαμε αναφερθεί περιληπτικά στην ύπαρξη ηλεκτρονίων και οπών και πως αυτά κινούνται μέσα στον κρύσταλλο. Στην παράγραφο αυτή, θα πραγματοποιήσουμε περαιτέρω ανάλυση και θα θέσουμε τις βάσεις για να εξηγήσουμε την ηλεκτρική αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς. Μολονότι θα αναφερθούμε κυρίως στο πυρίτιο, οι ιδέες που εκτίθενται στις θεωρητικές αναπτύξεις και τα παραδείγματα που ακολουθούν, ισχύουν και για το γερμάνιο αλλά και για τους σύνθετους ημιαγωγούς, όπως το GaAs, το InP και άλλους ημιαγωγούς.

Στο κρυσταλλικό πυρίτιο οι μόνες κενές ηλεκτρονιακές καταστάσεις βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας. Ένα ηλεκτρόνιο που εισάγεται στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ελεύθερο να κινηθεί μέσα στον κρύσταλλο και να αντιδράσει σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, αφού υπάρχουν πολλά κενά γειτονικά ενεργειακά επίπεδα. Ένα ηλεκτρόνιο, λοιπόν, το οποίο βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας μπορεί να αυξήσει την δυναμική ενέργεια του και να μεταβεί σε ανώτερα ενεργειακά επίπεδα, αφού αυτά δεν είναι κατειλημένα.

Αφού οι μόνες κενές ενεργειακές καταστάσεις βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας, η διέγερση ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται αρχικά στη ζώνη σθένους και η μετάβασή του στη ζώνη αγωγιμότητας προϋποθέτει την προσφορά μιας ελάχιστης ενέργειας  $E_g$ . Το σχήμα 2-2 δείχνει το αποτέλεσμα της πρόσκρουσης ενός φωτονίου με ενέργεια  $h\nu > E_g$  με ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους. Όπως ήταν αναμενόμενο, το ηλεκτρόνιο απορροφά το προσπίπτον φωτόνιο, αποκτώντας έτσι ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού διακένου  $E_g$  και φτάνει στη ζώνη αγωγιμότητας. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται μέσα στο κρύσταλλο ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μια οπή, η οποία αντιστοιχεί στο ηλεκτρόνιο που έφυγε από τη ζώνη σθένους.





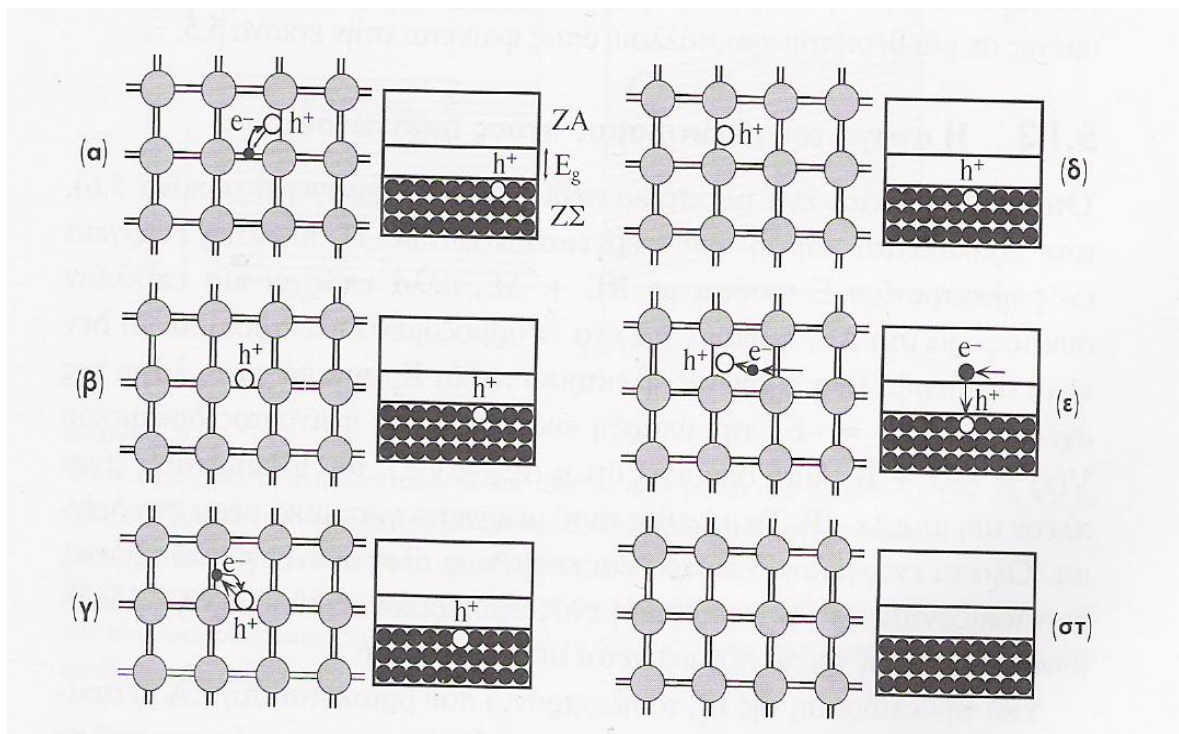
**Σχήμα 2-2 (α)** Αν ένα φωτόνιο έχει ενέργεια μεγαλύτερη από  $E_g$  τότε μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας **(β)** Όταν ένα φωτόνιο σπάει ένα δεσμό Si-Si, τότε, στην περιοχή του δεσμού Si-Si, δημιουργείται ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μια οπή

Στο προηγούμενο παράδειγμα, για να δημιουργηθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής, χρειάστηκε ένα φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη αυτής του ενεργειακού διακένου, δηλαδή  $h\nu > E_g$ . Το αποσπώμενο ηλεκτρόνιο μπορεί, πλέον, να κινηθεί ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο, και υπό την επίδραση πεδίου, να συνεισφέρει στη μεταφορά του ηλεκτρισμού. Η περιοχή που παραμένει γύρω από την οπή στη ζώνη σθένους είναι θετικά φορτισμένη λόγω της απουσίας του ηλεκτρονίου. Να σημειωθεί ότι, παρόμοιο αποτέλεσμα μπορεί να επιτευχθεί και απουσία ακτινοβολίας και η δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής να είναι αποτέλεσμα *θερμικής διέγερσης*, φαινόμενο για το οποίο δεν θα επεκταθούμε. Η οπή, συμβολισμένη ως  $h^+$ , μπορεί επίσης να κινηθεί ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο και μάλιστα προς την αντίθετη κατεύθυνση ενός ηλεκτρονίου. Αυτό συμβαίνει επειδή ένα ηλεκτρόνιο ενός γειτονικού δεσμού μπορεί να μεταβεί, δια του φαινομένου της σήραγγας, στην περιοχή της οπής καλύπτοντας έτσι την ηλεκτρονιακή κατάσταση, δημιουργώντας όμως μια νέα οπή στη θέση από την οποία προήλθε. Υπό την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου η οπή μετακινείται προς την κατεύθυνση του πεδίου και συνεισφέρει στην μεταφορά ηλεκτρισμού. Συμπερασματικά, μια οπή είναι στην ουσία μια κενή ηλεκτρονιακή κατάσταση στη ζώνη σθένους, η οποία συμπεριφέρεται ως



θετικά φορτισμένο ‘σωματίδιο’ αρνητική ‘ενεργό μάζα’ που αντιδρά ελεύθερα στα εφαρμοσμένα ηλεκτρικά πεδία.

Όταν ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας συναντά κατά την κίνηση του μια οπή της ζώνης σθένους, τότε το ηλεκτρόνιο στην ουσία έχει συναντήσει μια κενή κατάσταση με μικρότερη ενέργεια την οποία και καταλαμβάνει. Το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους προκειμένου να βρεθεί στη θεμελιώδη κατάσταση και καταλαμβάνει την οπή. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται επανασύνδεση φορέων και θα αναλυθεί σε επόμενη παράγραφο. Το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από τη δημιουργία μιας οπής μέχρι την επανασύνδεση της ονομάζεται ‘χρόνος ζωής’<sup>4</sup>.



**Σχήμα 2-3** Απεικονιστική αναπαράσταση μιας οπής μέσα στη ζώνη σθένους. Η οπή περιφέρεται μέσα στον κρύσταλλο χάρη στη διέλευση μέσω του φαινομένου σήραγγας των ηλεκτρονίων των γειτονικών δεσμών

<sup>4</sup> ‘Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων’, S.O Kasap, Παπασωτηρίου

## 2.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αποτελεί βασικό στοιχείο των ημιαγωγών. Εμπεριέχει την κίνηση των φορτίων σε ένα υλικό υπό την επίδραση ενός εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου και ουσιαστικά εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα περνάει μέσα από κάποιο υλικό και αποτελεί το αντίστροφο μέγεθος της ηλεκτρικής αντίστασης, που εκφράζει την ιδιότητα ενός σώματος να εμποδίζει την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος και να μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα.

Δύο είναι οι παράγοντες οι οποίοι συμβάλλουν στην διαμόρφωση της κινητικότητας: α) η κινητικότητα ( $\mu$ ) των φορέων και β) η πυκνότητα του φορτίου. Γνωρίζοντας ότι οι συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών σε έναν κρύσταλλο είναι  $n$  και  $p$  αντίστοιχα, τότε η συνολική αγωγιμότητα ( $\sigma$ ) του κρυστάλλου δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = e \cdot p \cdot \mu_h + e \cdot n \cdot \mu_e \quad (2-1)$$

Παρόλο που οι κινητικότητες ολίσθησης των φορέων στους ημιαγωγούς είναι συνήθως μεγαλύτερες από τις κινητικότητες ολίσθησης των ηλεκτρονίων στα μέταλλα, οι ημιαγωγοί έχουν πολύ μικρότερη αγωγιμότητα επειδή έχουν κατά τάξεις μεγέθους μικρότερη τιμή συγκέντρωση ελευθέρων φορέων.

## 2.4 Συνάρτηση κατανομής Fermi - Dirac

Οι αριθμοί των ηλεκτρικών φορέων που βρίσκονται μέσα στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους μπορούν να εξαρτώνται από αρκετούς παράγοντες όπως είναι ο αριθμός και το είδος των προσμίξεων ή η θερμοκρασία του κρυστάλλου. Όμως πριν εξετασθούν οι παράγοντες αυτοί υπάρχουν ορισμένα γενικά σημεία τα οποία θα τονισθούν. Συνήθως οι φορείς βρίσκονται σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις, της τάξης των  $10^{22} \text{ m}^{-3}$ , και συνεπώς θα πρέπει να αναζητηθούν στατιστικές μέθοδοι.

Για σωματίδια τα οποία έχουν ιδιοπεριστροφή  $\frac{1}{2}$ , όπως θεωρούνται και τα ηλεκτρόνια, η συνάρτηση κατανομής  $F(E)$  δίνει την πιθανότητα ώστε η στάθμη ενέργειας  $E$  να είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και δίνεται από την σχέση:

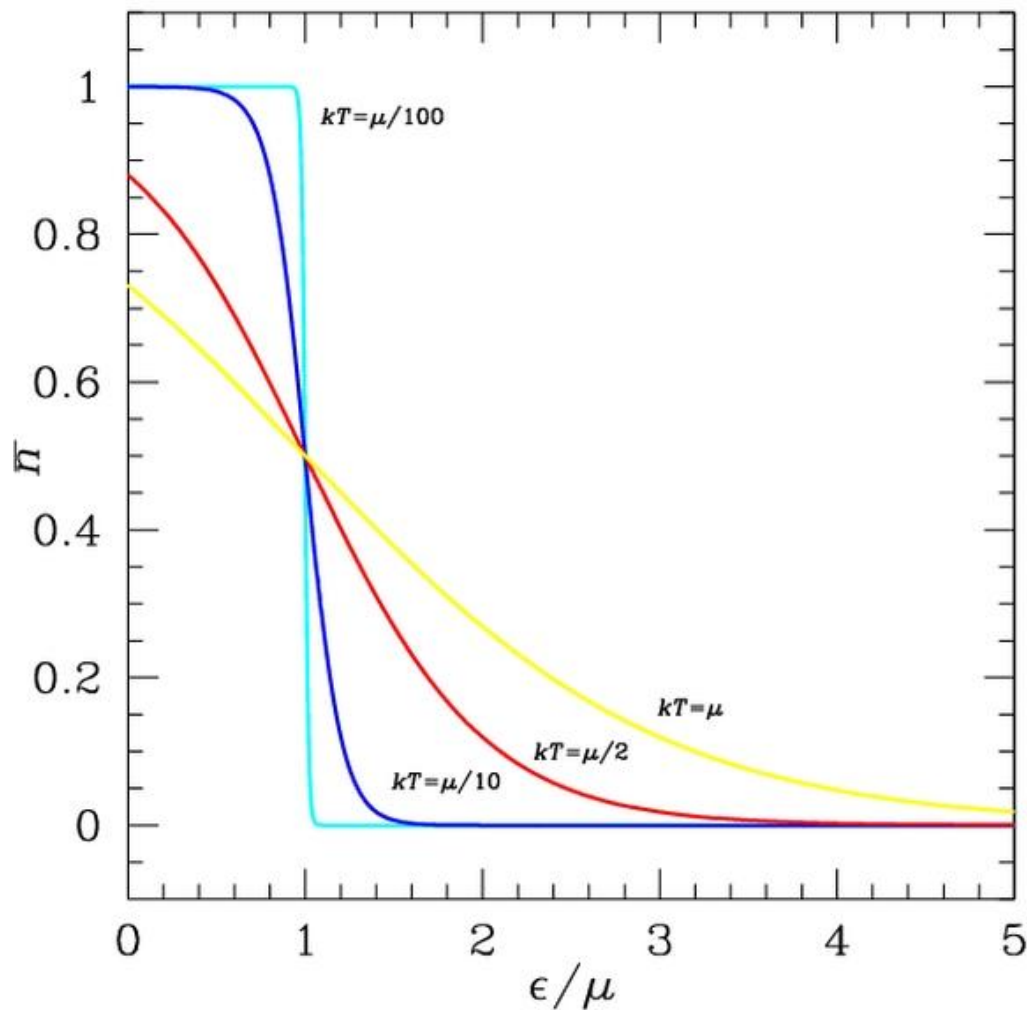
$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right]} \quad (2-2)$$

$k$ : σταθερά Boltzmann

$T$ : απόλυτη θερμοκρασία

Η παραπάνω σχέση συνήθως αναφέρεται ως «συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac». Η παράμετρος  $E_F$  ονομάζεται στάθμη Fermi και αντιπροσωπεύει την ενεργειακή στάθμη της οποίας η πιθανότητα να καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο είναι  $\frac{1}{2}$  (υπό την προϋπόθεση ότι υπάρχει μια κβαντική στάθμη σε αυτήν την τιμή ενέργειας για να καταληφθεί από ένα ηλεκτρόνιο). Αν μια τέτοια στάθμη δεν υπάρχει ο ορισμός παραμένει σε ισχύ καθορίζοντας μια υποθετική στάθμη Fermi και η συνάρτηση  $F(E)$  εξακολουθεί να ισχύει για την κατανομή των ενεργειακών σταθμών. Όταν  $E - E_F \gg kT$  ισχύει η προσέγγιση Boltzmann στην συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac, δηλαδή:

$$F(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right]} \quad (2-3)$$



**Σχήμα 2-4** Η γραφική παράσταση για τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac. Όπου  $\mu$  είναι το χημικό δυναμικό που πολλές φορές χρησιμοποιείται έναντι της ενέργειας Fermi ως προσέγγιση για τις χαμηλές θερμοκρασίες.

Για δεδομένη  $E_F$ , η  $F(E)$  περιγράφει την κατανομή των ηλεκτρονίων μέσα στις διάφορες στάθμες μιας ζώνης, αλλά η τιμή της  $E_F$  προκαθορίζεται από τον αριθμό και το είδος των προσμίξεων που περιλαμβάνει ο ημιαγωγός καθώς και από την θερμοκρασία. Έτσι στην θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός η ενεργειακή στάθμη Fermi εμφανίζεται, σύμφωνα με την σχέση (2-2), πιθανότητα κατάληψης από ηλεκτρόνιο ίση με  $1/2$ . Η πιθανότητα αυτή γίνεται ίση με την μονάδα για ενεργειακές τιμές χαμηλότερες από αυτή, δηλαδή  $E < E_F$ , και μηδενική για ενεργειακές τιμές υψηλότερες της, δηλαδή  $E > E_F$ .

Στη ζώνη σθένους μπορεί να υπάρξουν και μερικές κενές, μη κατειλημμένες, ενεργειακές καταστάσεις. Η φυσική έννοια αυτών θα ισοδυναμεί με θραυσμένους ομοιοπολικούς δεσμούς. Για τον προσδιορισμό τους, θα πρέπει να καθοριστεί η πιθανότητα να δημιουργηθούν οι κενές ενεργειακές καταστάσεις στη ζώνη σθένους (ενεργειακές καταστάσεις που δεν καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια). Αφού το  $F(E)$  περιγράφει την πιθανότητα για κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις, το  $1-F(E)$  θα περιγράφει την πιθανότητα για τις μη-κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις (δηλαδή τις οπές της ζώνης σθένους) και προκύπτει<sup>5</sup>:

$$1 - F(E) = \exp\left(-\frac{E_F - E}{kT}\right) \quad (2-4)$$

## 2.5 Αμιγείς Ημιαγωγοί

Η *αμιγής αγωγιμότητα* οφείλεται στην αποδέσμευση ηλεκτρονίων από τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι πλέον ελεύθερα να μετακινηθούν κατά την επιβολή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι, λοιπόν, ως *αμιγείς* χαρακτηρίζονται οι ημιαγωγοί των οποίων οι φορείς δημιουργούνται κατά ζεύγη (οπών-ηλεκτρονίων) με μετάβαση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Δηλαδή το φαινόμενο είναι ενδογενές, αφού προέρχεται από θερμική διέγερση ή ακτινοβολήση του ημιαγωγού. Για καθαρό μονοκρυσταλλικό ημιαγωγό ισχύει ότι:

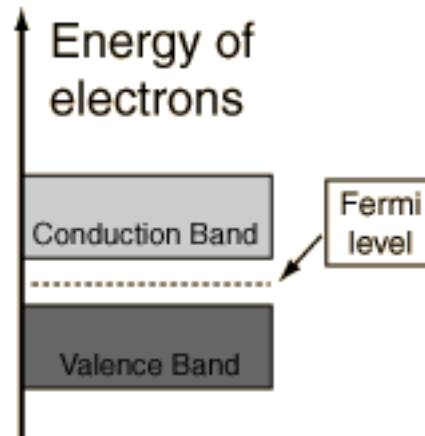
$$n_i = p_i \quad (2-5)$$

$n_i$ : η αμιγής συγκέντρωση ελευθέρων ηλεκτρονίων

$p_i$ : η αμιγής συγκέντρωση οπών

<sup>5</sup> 'Εισαγωγή στα ημιαγωγικά υλικά και φωτοβολταϊκές διατάξεις', Κ.Δέρβος Αθήνα 2007

Ο δείκτης  $i$  υποδηλώνει ότι ο ημιαγωγός είναι αμιγής, δηλαδή χωρίς προσμίξεις. Η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους να αποκτήσει αρκετή ενέργεια ώστε να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ανάλογη προς τον εκθετικό όρο  $\exp(-E_g/2kT)$ , ενώ η στάθμη Fermi των αμιγών ημιαγωγών βρίσκεται στο μέσο περίπου του διακένου, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα.



**Σχήμα 2-5** Η στάθμη Fermi των αμιγών ημιαγωγών βρίσκεται περίπου στο μέσο του απαγορευμένου ενεργειακού διακένου.

Όπως έχει δειχθεί, αμφότεροι οι τύποι ηλεκτρικών φορέων, ηλεκτρόνια και οπές, μετακινούνται ταυτόχρονα από το επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η αγωγιμότητα του αμιγούς ημιαγωγού ( $\sigma_i$ ) μπορεί να εκφραστεί από το άθροισμα των επιμέρους αγωγιμοτήτων, που αποδίδονται στα ελεύθερα ηλεκτρόνια και στις οπές:

$$\sigma_i = \sigma_{i_e} + \sigma_{i_h} = n_i \cdot |e| \cdot \mu_e + p_i \cdot |e| \cdot \mu_h \quad (2-6)$$

$e$ : ελεύθερα ηλεκτρόνια

$h$ : οπές



Όπως παρατηρούμε, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών καθορίζεται από την πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, από την πυκνότητα των οπών στη ζώνη σθένους καθώς και από τις αντίστοιχες κινητικότητες των φορέων τους. Για δεδομένο ομογενές υλικό σε σταθερή θερμοκρασία, οι κινητικότητες των ηλεκτρικών φορέων παραμένουν σταθερές, όπως επίσης και το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο.<sup>6</sup>

## 2.6 Ημιαγωγοί Προσμίξεων

Οι αυστηρά αμιγείς ημιαγωγοί είναι σπάνιοι και οι περισσότερες κατασκευαστικές εφαρμογές διατάξεων στερεάς κατάστασης προϋποθέτουν την ύπαρξη προσμίξεων οι οποίες είναι δυνατόν να εισαχθούν στο στάδιο ανάπτυξης του μονοκρυστάλλου, ή κατά τα επόμενα κατασκευαστικά στάδια, με διάχυση προσμίξεων ή με εμφύτευση *ιόντων ατόμων δοτών* (D), ή *αποδεκτών* (A). Οι *ημιαγωγοί προσμίξεων*, λοιπόν, δημιουργούνται μετά από νόθευση ή προσθήκη ελεγχόμενων περιεκτικοτήτων προσμίξεων σε αμιγή ημιαγωγό. Ως *Δότες* και *αποδέκτες* χαρακτηρίζονται τα επιπρόσθετα χημικά στοιχεία με διαφορά σθένους 1 σε σχέση με τα βασικά άτομα του κρυστάλλου στον οποίον συμπεριλαμβάνονται. Ένα παράδειγμα για να γίνει το άνωθεν κατανοητό είναι στο κρύσταλλο του πυριτίου, όπου ο πεντασθενής φώσφορος είναι δότης, ενώ το τρισθενές βόριο αποδέκτης. Η πρόσμιξη δότη ή αποδέκτη είναι χρήσιμη όταν έχει τις ίδιες περίπου ατομικές διαστάσεις με το άτομο του μητρικού κρυστάλλου και ταυτόχρονα θα πρέπει να τοποθετείται στον κρύσταλλο ακριβώς πάνω σε πλεγματική θέση. Αν τα άτομα, για κάποιο λόγο, τοποθετούνται σε παραπλεγματική θέση δεν μπορούν να θεωρηθούν ως δότες ή αποδέκτες. Τα συνήθη υλικά προσθήκης προέρχονται είτε από τα στοιχεία της 15<sup>ης</sup> ομάδας είτε από τα στοιχεία της 13<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα.

Το δυσδιάστατο μοντέλο που παριστάνει τον δεσμό και την συμπεριφορά των δοτών στον κρύσταλλο έχει ως εξής: Τα άτομα των

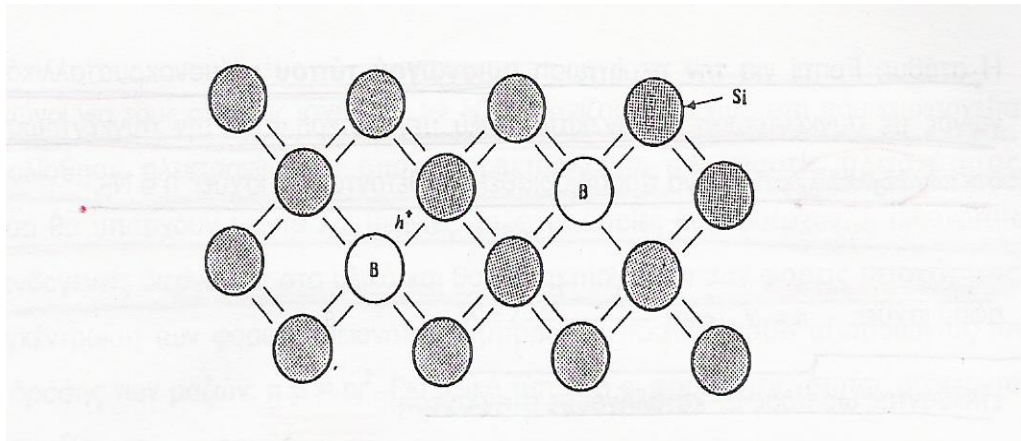
---

<sup>6</sup> 'Εισαγωγή στα υλικά', Κ.Δέρβος, Π.Βασιλείου, Αθήνα 2004

δοτών (έστω P), χρησιμοποιούν τα τέσσερα από τα πέντε υπάρχοντα ηλεκτρόνια σθένους για τον δεσμό στο κρυσταλλικό πλέγμα με τα τέσσερα γειτονικά άτομα Si και κάθε ένας από τους δεσμούς αυτούς συμπληρώνεται με ένα ακόμη ηλεκτρόνιο από τα γειτονικά άτομα Si. Η δομή όμως αυτή αφήνει ασυνόδευτο το επιπλέον ηλεκτρόνιο του πεντασθενούς φωσφόρου. Το ηλεκτρόνιο αυτό είναι χαλαρά συνδεδεμένο με το μητρικό άτομο φωσφόρου με δυνάμεις Coulomb οι οποίες εμφανίζονται λόγω του συνολικού φαινομένου φορτίου του πυρήνα. Η ενέργεια που απαιτείται για να ελευθερωθεί το ηλεκτρόνιο αυτό από το άτομο του φωσφόρου είναι πολύ μικρή και μόλις ελευθερωθεί εισέρχεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Το αποτέλεσμα είναι στα ευκίνητα φορτία του κρυστάλλου να υπερέχουν αριθμητικά οι αρνητικοί φορείς, δηλαδή τα ηλεκτρόνια, σε σχέση με τους θετικούς φορείς, τις οπές. Τα 'πακτωμένα' θετικά ιόντα των ιοντισμένων δοτών δεν συμβάλλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα δεδομένου ότι δεν μπορούν να κινηθούν με την επιβολή ηλεκτρικού πεδίου. Έχουν επίδραση μόνο σε φαινόμενα σκέδασης τύπου 'Rutherford' για τους ελεύθερους ηλεκτρικούς φορείς. Ένας τέτοιος ημιαγωγός προσμίξεων ονομάζεται *ημιαγωγός τύπου-n*, από το αρχικό γράμμα της λέξης negative (αρνητικό). Στους ημιαγωγούς τύπου-n, φορείς πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια και φορείς μειονότητας οι οπές.

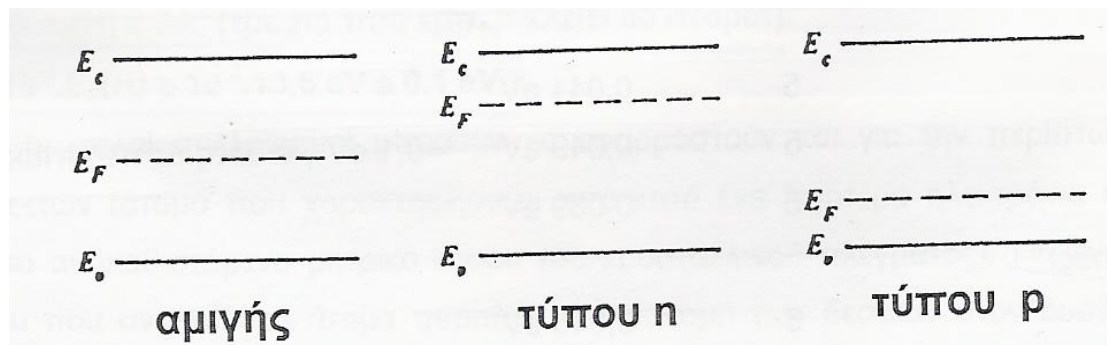
Αυτοί οι απλοί συλλογισμοί μπορούν να εφαρμοστούν και για την περίπτωση των αποδεκτών, δηλαδή άτομα που χαρακτηρίζονται από κατά ένα λιγότερο ηλεκτρόνιο σθένους σε σχέση με το αντικαθιστάμενο μητρικό άτομο του κρυσταλλικού πλέγματος. Για ένα άτομο βορίου που αντικαθιστά άτομο πυριτίου, η κατανομή των δεσμών στον δυσδιάστατο χώρο φαίνεται στο *Σχήμα 2-6*. Το άτομο του βορίου χρησιμοποιεί τα τρία ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να συμπληρώσει τους τρεις κοντινότερους δεσμούς. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο που απαιτείται για να συμπληρωθεί η τοπική γεωμετρική κατασκευή δεσμών δεν μπορεί να χορηγηθεί από το άτομο του βορίου αλλά μπορεί να προσφερθεί από ένα γειτονικό άτομο πυριτίου αφού ενεργοποιηθεί κατάλληλα. Ο ατελής δεσμός Si είναι τώρα ελεύθερος να μετατοπισθεί μέσα στο κρυσταλλικό στερεό (αγωγιμότητα οπής). Τώρα οι θετικοί φορείς υπερέχουν αριθμητικά σε σχέση με τους αρνητικούς φορείς και οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται *ημιαγωγοί τύπου-p*, από το αρχικό της λέξης positive (θετικός). Στους ημιαγωγούς αυτού του τύπου οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές και οι φορείς μειονότητας τα ηλεκτρόνια.





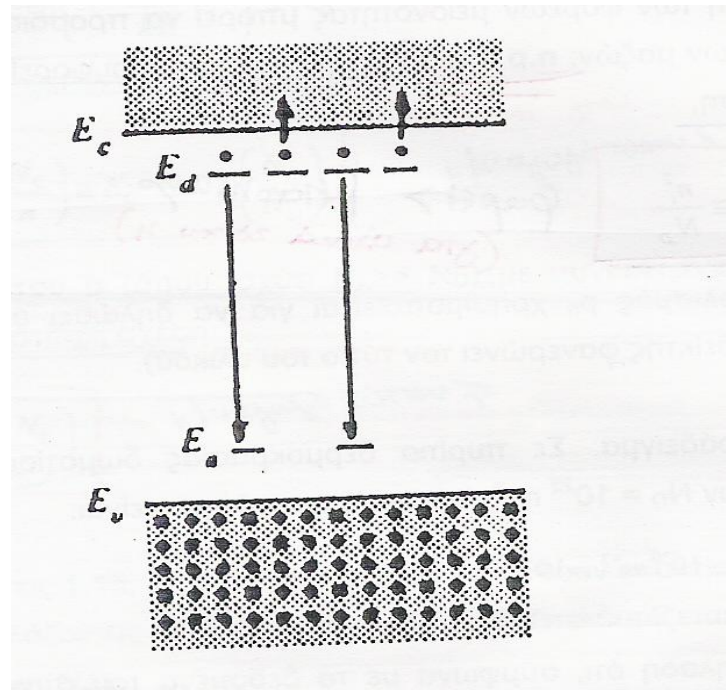
**Σχήμα 2-6** Κατανομή ηλεκτρονίων σθένους σε τρισθενές άτομο βορίου που έχει αντικαταστήσει άτομο πυριτίου του μονοκρυστάλλου

Η απεικόνιση των προσμίξεων δοτών ή αποδεκτών ηλεκτρονίων σε ένα ημιαγωγό ή μονωτή, γίνεται συμπληρώνοντας το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών με σχεδίαση της στάθμης τους ως προς τη ζώνη αγωγιμότητας ή ως προς τη ζώνη σθένους, αντίστοιχα, μέσα στην απαγορευμένη ζώνη. Η ενεργειακή διαφορά  $E_C - E_D$  μεταξύ της στάθμης των δοτών  $E_D$  από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας ισούται με την ενέργεια που απαιτείται για να γίνει ο ιοντισμός του δότη και δημιουργηθεί ο φορέας, δηλαδή για την απόσταση του πέμπτου ηλεκτρονίου της πρόσμιξης. Όμοια, η διαφορά  $(E_A - E_V)$  της στάθμης των αποδεκτών  $E_A$  από την κορυφή της ζώνης σθένους ισούται με την ενέργεια που απαιτείται για ιοντισμό του αποδέκτη δηλαδή την απόσπαση της οπής από τη θέση της τρισθενούς πρόσμιξης.



**Σχήμα 2-7** Μετατόπιση της  $E_F$  μέσα στο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού για υλικό τύπου-n και p

Οι συγκεντρώσεις των οπών και των ελεύθερων ηλεκτρονίων που υπάρχουν σε ένα ημιαγώγιμο μονοκρυσταλλικό υλικό προσδιορίζονται από τις συγκεντρώσεις τόσο των δοτών όσο και των αποδεκτών του κρυστάλλου (όταν εμπεριέχονται και οι δύο τύποι προσμίξεων) όπως πρακτικά συμβαίνει για όλα τα δείγματα κρυστάλλων.



Σχήμα 2-8 Σχηματικό διάγραμμα για αντιστάθμιση δοτών-αποδεκτών

Τα ηλεκτρόνια των υλικών προτιμούν τις χαμηλότερες δυνατές ενεργειακές καταστάσεις. Σε υλικά που εμπεριέχουν δότες και αποδέκτες, αυτό εξασφαλίζεται με την μετάπτωση ηλεκτρονίων που προέρχονται από δότες, στις στάθμες των αποδεκτών. Η τελική συγκέντρωση ηλεκτρονίων που προέρχεται από τους δότες είναι:

$$n = N_D - N_A \quad (2-7)$$

$N_D^+$  : συγκέντρωση ιοντισμένων δοτών

$N_A^-$  : συγκέντρωση ιοντισμένων αποδεκτών

Αντίστοιχα, για ημιαγωγό τύπου-p στον οποίο εμπεριέχονται και προσμίξεις δοτών η τελική συγκέντρωση των οπών είναι:

$$p = N_A - N_D \quad (2-8)$$

Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως *αντιστάθμιση*.<sup>7</sup>

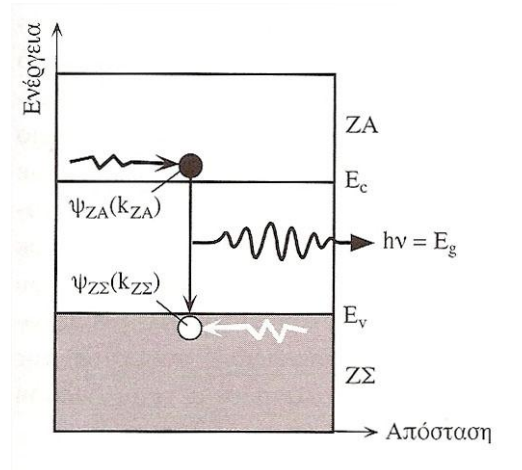
## 2.7 Επανασύνδεση φορέων

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του απόλυτου μηδενός, η θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργεί συνεχώς ζεύγη ελεύθερων 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 ζώνης 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*. Διαισθητικά η επανασύνδεση μπορεί να κατανοηθεί, ως κατάληψη ενός κενού δεσμού, από τον οποίο απουσιάζει ένα ηλεκτρόνιο, από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο του κρυστάλλου. Το ελεύθερο αυτό ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει την ασυμπλήρωτη (κενή) θέση στο δεσμό και τον συμπληρώνει. Κατ' αυτόν τον τρόπο επέρχεται η καταστροφή του ελεύθερου ηλεκτρονίου της ζώνης αγωγιμότητας και της οπής της ζώνης 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 ζώνης σθένους (όπου συμμετέχει σε έναν δεσμό). Στο Σχήμα 2-9 απεικονίζεται ο μηχανισμός της άμεσης επανασύνδεσης, όπως λαμβάνει χώρα για

---

<sup>7</sup> 'Εισαγωγή στα ημιαγωγά υλικά και φωτοβολταϊκές διατάξεις', Κ.Δέρβος Αθήνα 2007

παράδειγμα στο GaAs, όπου ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μια ελεύθερη οπή συναντώνται σε ένα σημείο του κρυστάλλου και επανασυνδέονται. Η διαφορά ενέργειας του ηλεκτρονίου αποδίδεται σε ενέργεια φωτονίου  $h\nu = E_g$ . Αυτού του τύπου η επανασύνδεση επιφέρει την εκπομπή φωτός από της διόδους εκπομπής φωτός (LED) .



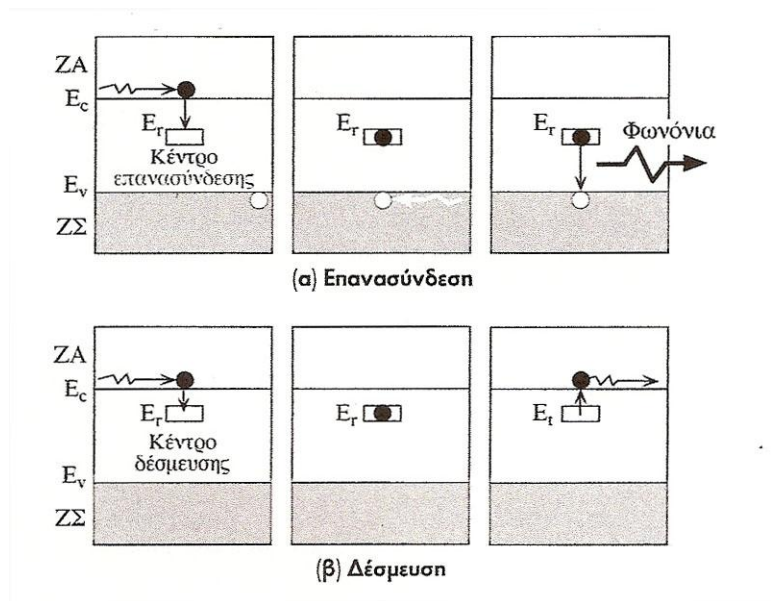
Σχήμα 2-9 Η άμεση επανασύνδεση στο GaAs

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,  $\Psi_{ZA}(\mathbf{k}_{ZA})$ , χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη ορμή  $h\mathbf{k}_{ZA}$ , η οποία συνδέεται με το κυματοδιάνυσμα  $\mathbf{k}_{ZA}$ . Αντίστοιχα, η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου που βρίσκεται στην ζώνη σθένους  $\Psi_{Z\Sigma}(\mathbf{k}_{Z\Sigma})$  χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη ορμή  $h\mathbf{k}_{Z\Sigma}$  η οποία συνδέεται με το κυματοδιάνυσμα  $\mathbf{k}_{Z\Sigma}$ . 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,  $\mathbf{k}_{ZA} = \mathbf{k}_{Z\Sigma}$ . Στους στοιχειακούς ημιαγωγούς, Si και Ge, οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις  $\Psi_{Z\Sigma}(\mathbf{k}_{Z\Sigma})$  με,  $\mathbf{k}_{ZA} = \mathbf{k}_{Z\Sigma}$  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  $\mathbf{k}_{ZA} = \mathbf{k}_{Z\Sigma}$ , και για αυτό το λόγο αυτό είναι σχεδόν αδύνατο να επιτευχθεί άμεση επανασύνδεση στο Si και το Ge. Σε ορισμένους σύνθετους ημιαγωγούς, όπως το GaAs και το InSb, οι καταστάσεις για τις οποίες

ισχύει  $\kappa_{ZA} = \kappa_{ZZ}$  αντιστοιχούν στα ακρότατα των ζωνών δηλαδή βρίσκονται στην κορυφή της ζώνης σθένους και ου πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, 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 ζώνης σθένους διατηρώντας ταυτόχρονα την ορμή του  $\kappa_{ZA} = \kappa_{ZZ}$ . Η άμεση επανασύνδεση είναι εφικτή για το GaAs και ακριβώς για αυτό το λόγο το GaAs χρησιμοποιείται για την κατασκευή LED.

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 ενεργειακό επίπεδο, το οποίο μπορεί να προέρχεται είτε από ένα άτομο πρόσμιξης είτε από μια κρυσταλλική ατέλεια. Το ηλεκτρόνιο δεσμεύεται από το κέντρο επανασύνδεσης και γίνεται έτσι εντοπισμένο σε αυτή τη θέση. 'Δεσμεύεται' από το κέντρο μέχρις ότου μία οπή να πλησιάσει και να επανασυνδεθεί μαζί του. Στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών που φαίνεται στο Σχήμα 2-10 (α) το κέντρο επανασύνδεσης δημιουργεί μία εντοπισμένη ηλεκτρονική κατάσταση σε ένα σημείο του κρυστάλλου, η οποία από ενεργειακής απόψεως βρίσκεται κάτω από το επίπεδο  $E_c$  και μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Όταν ένα ηλεκτρόνιο πλησιάζει στην παγίδα, τότε αυτό δεσμεύεται. Το ηλεκτρόνιο από ελεύθερο γίνεται εντοπισμένο και δεσμεύεται στο κέντρο 'περιμένοντας' μία οπή με την οποία να μπορεί να επανασυνδεθεί. Κατά την διαδικασία της επανασύνδεσης η ενέργεια του ηλεκτρονίου χάνεται συνήθως μετατρέπόμενη 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.





**Σχήμα 2-10 (α)** 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.

Τα κέντρα επανασύνδεσης, εκτός από προσμίξεις δοτών ή αποδεκτών μπορούν να είναι και μεταλλικές προσμίξεις ή κρυσταλλικές ατέλειες όπως μεταθέσεις πλέγματος, ενδοπλεγματικά κενά ή ένθετα άτομα. Κάθε τύπος κέντρου έχει διαφορετική 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 (Σχήμα 2-10 (β)). 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 αλληλεπιδρά με το

κέντρο, το ηλεκτρόνιο επανεισάγεται προς την 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 ηλεκτρονιακής κατάστασης με δυναμική ενέργεια μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Η ανωμαλία ενδέχεται να είναι, ακριβώς όπως και στην περίπτωση της δημιουργίας ενός κέντρου επανασύνδεσης, είτε μια πρόσμιξη 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 2-10 (β) 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  $E_v$ . Εν γένει, οι κρυσταλλικές ατέλειες οι οποίες δημιουργούν εντοπισμένες καταστάσεις κοντά στην μέση του ενεργειακού διακενου, 'βαθείες ενεργειακές στάθμες', λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης. Η μορφή αυτής της επανασύνδεσης έχει μελετηθεί από τους Schocules και Reed<sup>8</sup>.

---

<sup>8</sup> 'Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων', S.O Kasap, Παπασωτηρίου





---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

---

### Επαφή Μετάλλου-Ημιαγωγού Η Δίοδος Schottky

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως θέμα την εναπόθεση λεπτών υμενίων σεληνιούχου καδμίου (ημιαγωγός) σε μεταλλικό υπόστρωμα νικελίου. Όπως εύκολα γίνεται αντιληπτό πρόκειται για μια επαφή μετάλλου-ημιαγωγού η οποία μπορεί να σχηματίσει είτε ωμική, είτε ανορθωτική επαφή, ή αλλιώς για μια δίοδο τύπου *Schottky*. Για το λόγο αυτό κρίνεται σκόπιμη η αναφορά σε κάποια βασικά στοιχεία της θεωρίας τα οποία θα βοηθήσουν τον αναγνώστη στην ευκολότερη κατανόηση της εργασίας καθώς και εννοιών που θα χρησιμοποιηθούν στην συνέχεια. Αναλυτικότερα, θα επεκταθούμε σε μια μικρή ανάλυση των επαφών αυτών, πως χρησιμοποιούνται στις φωτοβολταϊκές εφαρμογές καθώς και στον συντελεστή ποιότητάς τους.

### 3.1 Εισαγωγή

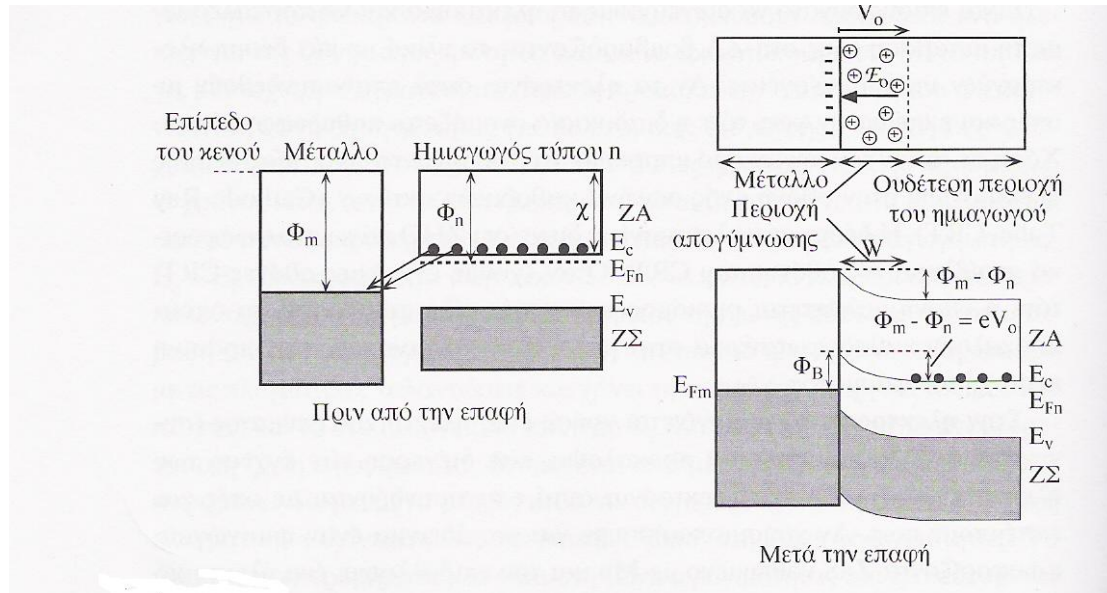
Όλες οι διατάξεις στερεάς κατάστασης εξαρτώνται σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό από την ύπαρξη εσωτερικών φραγμάτων δυναμικού και από την παρεχόμενη δυνατότητα μεταβολής τους με την εφαρμογή εξωτερικά επιβαλλόμενης τάσης. Η προέλευση των φραγμάτων αυτών βασίζεται στον θεμελιώδη θερμοδυναμικό περιορισμό που οδηγεί στην αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, κατά την διάρκεια της οποίας το σύστημα των ηλεκτρονίων θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από μια ενιαία και οριζόντια στάθμη Fermi. Η επαφή ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού θα βοηθήσει στην καλύτερη κατανόηση των εννοιών αυτών.

### 3.2 Δίοδος Schottky

Θα εξετάσουμε τι συμβαίνει όταν ένα μέταλλο και ένας ημιαγωγός τύπου-n εφάπτονται. Στην πράξη η διάταξη αυτή μπορεί να κατασκευαστεί με την εξάχνωσης ενός μετάλλου και της μεταφοράς του στην επιφάνεια ενός ημιαγωγίμου κρυστάλλου υπό συνθήκες κενού.

Στο Σχήμα 3-1 απεικονίζονται τα διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού. Το έργο εξόδου το οποίο συμβολίζεται με  $\Phi$ , είναι η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στη στάθμη του κενού και το επίπεδο Fermi. Η στάθμη κενού ορίζεται ως η ενέργεια που πρέπει να έχει ένα ηλεκτρόνιο ώστε να μη δεσμεύεται από το συγκεκριμένο στερεό. Το έργο εξόδου του μετάλλου,  $\Phi_m$ , είναι η ελάχιστη ενέργεια η οποία απαιτείται προκειμένου να εξαχθεί ένα ηλεκτρόνιο από το στερεό. Στο μέταλλο υπάρχουν ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται στο επίπεδο Fermi,  $E_{Fm}$ , ενώ αντίθετα στον ημιαγωγό δεν μπορούν να υπάρξουν ηλεκτρόνια πάνω στο επίπεδο  $E_{Fn}$ . Το 'έργο ελαχίστης εξόδου' του ημιαγωγού ονομάζεται ηλεκτροσυγγένεια,  $X_n$ , και αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από τον ημιαγωγό. Λόγω των απαιτήσεων της θερμικής

ισορροπίας, ένα τμήμα μόνο των ηλεκτρονίων του ημιαγωγού θα βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας.



Σχήμα 3-1 Η δημιουργία ένωσης Schottky ανάμεσα σε ένα μέταλλο και ημιαγωγό τύπου-n

Έστω ότι το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από το έργο εξόδου του ημιαγωγού,  $\Phi_m > \Phi_n$ . Μετά την επαφή του μετάλλου και του ημιαγωγού θα δημιουργηθεί μια δίοδος Schottky. Όταν τα δύο στερεά έρχονται σε επαφή, τότε τα πιο ενεργά ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού μπορούν εύκολα να μεταβούν στο μέταλλο εκμεταλλευόμενα το φαινόμενο σήραγγας. Έτσι, μπορούν να καταλάβουν ενεργειακά επίπεδα με μικρότερη ενέργεια (ακριβώς επάνω στην  $E_{Fm}$ ) και προοδευτικά συσσωρεύονται στην επιφάνεια του μετάλλου (Σχήμα 3-1). Τα ηλεκτρόνια που εγκαταλείπουν τον ημιαγωγό δημιουργούν μια ζώνη ασυνόδευτων δοτών η οποία έχει πάχος  $W$ . Δημιουργείται επομένως ανάμεσα στο μέταλλο και στον ημιαγωγό ένα δυναμικό επαφής, το οποίο ονομάζεται εσωτερικό δυναμικό,  $V_0$ . Ως συνέπεια αυτού είναι η δημιουργία ενός ηλεκτρικοστατικού πεδίου  $E_0$ , το οποίο έχει κατεύθυνση από τα θετικά πακτωμένα φορτία των ασυνόδευτων δοτών προς τα αρνητικά φορτία της μεταλλικής επιφάνειας, τα οποία κατανέμονται σε βάθος  $0.5\lambda_D$  περίπου (απόσταση

Thomas-Fermi). Όταν το εσωτερικό δυναμικό αποκτήσει τέτοια τιμή που να αποτρέπει την επιπλέον μετάβαση ηλεκτρονίων προς τη μεταλλική επιφάνεια τότε θα έχει αποκατασταθεί η θερμοδυναμική ισορροπία. Η περιοχή *ηλεκτροστατικού φράγματος*  $W$  έχει απογυμνωθεί από τους ελεύθερους ευκίνητους ηλεκτρικούς φορείς, τα ηλεκτρόνια, και περιέχει μόνο τους ασυνόδετους θετικούς δότες. Η περιοχή αυτή συνιστά μια περιοχή χωρικού φορτίου, εντός της οποίας υπάρχει ένα ομογενές πεδίο με κατεύθυνση από τον ημιαγωγό προς την επιφάνεια του μετάλλου. Η μέγιστη τιμή αυτού του εσωτερικού πεδίου συμβολίζεται  $E_{max}$  και αντιστοιχεί ακριβώς πάνω στην ένωση μετάλλου-ημιαγωγού. Στο σημείο αυτό, παραθέτουμε τις μαθηματικές σχέσεις οι οποίες ορίζουν το *έγρος της περιοχής απόθησης φορέων*  $W$  και τη χωρητικότητα της διόδου Schottky.

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_s V_{TOT}}{qN_D^+}} \quad (3-1)$$

$\varepsilon_0$  : διηλεκτρική σταθερά του κενού

$\varepsilon_s$  : σχετική διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού

$N_D^+$  : συγκέντρωση ιονισμένων δοτών

Το συνολικό δυναμικό στην περιοχή της επαφής,  $V_{TOT}$ , στην γενικότερη περίπτωση που εφαρμόζεται και εξωτερική τάση  $V_{FWD}$ , θα δίνεται από τη σχέση:

$$V_{TOT} = V_0 - V_{FWD} \quad (3-2)$$

Η χωρητικότητα μιας διόδου Schottky,  $C_D$ , είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό μέγεθος όσον αφορά την τεχνολογία ελέγχου της ποιότητας

των ημιαγώγιμων υλικών. Ο λόγος φαίνεται από τη μαθηματική της έκφραση που είναι (για μοναδιαία επιφάνεια):

$$C_D = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\zeta}{W} \Rightarrow C_D = \sqrt{\frac{q \varepsilon_0 \varepsilon_\zeta N_D^+}{2V_{TOT}}} \quad (3-3)$$

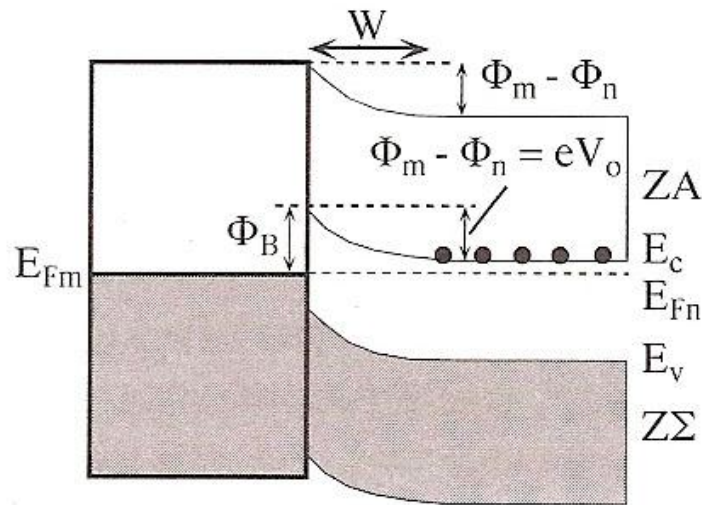
Από τη παραπάνω σχέση παρατηρούμε ότι η μέτρηση της χωρητικότητας σε συνάρτηση με την ανάστροφα επιβαλλόμενη τάση μπορεί να μας δώσει τη συγκέντρωση των ιοντισμένων δοτών. Επίσης παρέχεται η δυνατότητα μέτρησης της συγκέντρωσης των ιοντισμένων προσμίξεων σε συνάρτηση με το βάθος από την επιφάνεια του ημιαγωγού.

Σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, θα πρέπει η στάθμη Fermi να είναι ενιαία και οριζόντια σε ολόκληρη τη δομή του στερεού. Σε αντίθετη περίπτωση, αν δηλαδή ανάμεσα στις δύο άκρες του στερεού υπάρχει διαφορά στο επίπεδο Fermi  $\Delta E_F$ , τότε η διαφορά αυτή θα είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικού έργου. Επομένως θα πρέπει η  $E_{Fm}$  και η  $E_{Fn}$  να ευθυγραμμίζονται. Η περιοχή W όμως έχει απογυμνωθεί από ηλεκτρόνια και επομένως θα πρέπει στην περιοχή αυτή το μέγεθος  $E_c - E_{Fn}$  να αυξάνεται προκειμένου το n να μειώνεται. Πλησιάζοντας στην ένωση, προκειμένου το μέγεθος  $E_c - E_{Fn}$  να αυξάνεται, θα προκαλείται κάμψη των ενεργειακών ζωνών (Σχήμα 3-2). Η κάμψη των ζωνών είναι τέτοια ώστε το επίπεδο του κενού να είναι συνεχές και να μεταβάλλεται κατά  $\Phi_m - \Phi_n$  κατά την μετάβαση από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Η μεταβολή αυτή αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Αντίθετα το φράγμα της δυναμικής ενέργειας  $\Delta E$  που συναντούν τα ηλεκτρόνια κατά τη μετάβαση τους από το μέταλλο στον ημιαγωγό ονομάζεται *φράγμα Schottky*,  $\Phi_B$  και δίνεται από τον τύπο:

$$\Phi_B = \Phi_m - \chi_s = eV_0 + E_c - E_{Fn} \quad (3-4)$$

$\Phi_m$  : το έργο εξόδου του μετάλλου

$\chi_s$  : η ηλεκτρονική συγγένεια του ημιαγωγού.



Σχήμα 3-2: Δημιουργία διόδου Schottky ανάμεσα σε ένα μέταλλο και ένα ημιαγωγό τύπου-n

Υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, δεν υπάρχει ροή ρεύματος δια μέσου της ένωσης μετάλλου ημιαγωγού. Το πλήθος των ηλεκτρονίων που διεγείρονται θερμικά και εκπέμπονται υπεράνω του φράγματος δυναμικού  $\Phi_B$  κινούμενα από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό ισούται με το πλήθος των ηλεκτρονίων που διεγείρονται θερμικά και εκπέμπονται υπεράνω του φράγματος δυναμικού  $eV_0$  κινούμενα από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο. Η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί θερμοϊονική εκπομπή εξαρτάται από το ύψος του φράγματος δυναμικού δια μέσω του παράγοντα Boltzmann. Υπάρχουν δύο ρευματικές συνιστώσες που διαρρέουν την ένωση. Το ρεύμα που αντιστοιχεί στα ηλεκτρόνια που διεγείρονται θερμικά και μεταβαίνουν από το μέταλλο στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού είναι:



$$J_1 = C_1 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right) \quad (3-5)$$

$C_1$  : σταθερά

Το ρεύμα που αντιστοιχεί στα ηλεκτρόνια που διεγείρονται θερμικά και μεταβαίνουν από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού προς το μέταλλο είναι:

$$J_2 = C_2 \exp\left(-\frac{eV_0}{kT}\right) \quad (3-6)$$

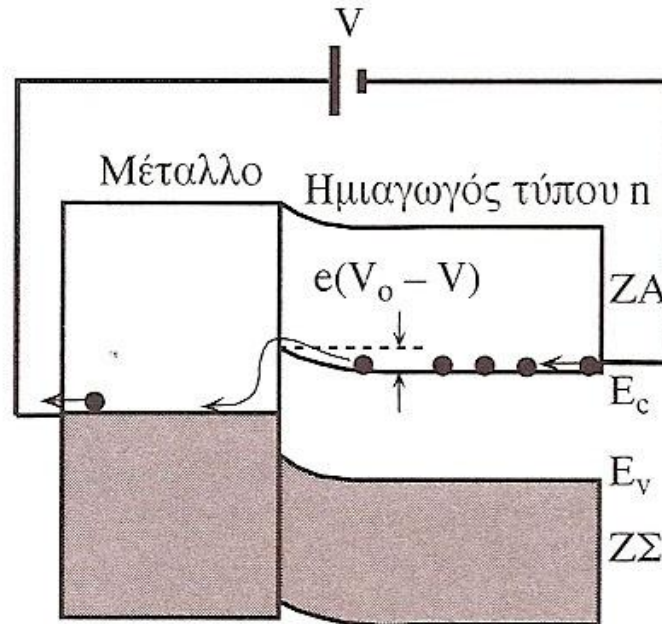
$C_2$  : σταθερά διάφορη του  $C_1$

Σε κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος στο σκοτάδι, τα ρεύματα είναι ίσα με μέτρο και ρέουν προς την αντίθετη κατεύθυνση:

$$J_{\text{ανοιχτό κύκλωμα}} = J_2 - J_1 = 0 \quad (3-7)$$

Υπό συνθήκες ορθής πόλωσης, η ημιαγωγική πλευρά τύπου-n συνδέεται με τον αρνητικό πόλο. Η περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος W έχει πολύ μεγαλύτερη αντίσταση από την υπόλοιπη περιοχή τύπου-n (την ημιαγωγική περιοχή εκτός της W) και την μεταλλική πλευρά, και για το λόγο αυτό στην περιοχή αυτή εφαρμόζεται όλη η πτώση τάσης. Η εφαρμοζόμενη τάση,  $V_{\text{APPL}}$  έχει αντίθετη πολικότητα από το εσωτερικό δυναμικό  $V_0$ . Επομένως το  $V_0$  μειώνεται και γίνεται  $V_0 - V_{\text{APPL}}$ . Το ύψος του φράγματος δυναμικού από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό  $\Phi_B$  παραμένει αμετάβλητο. Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών του

ημιαγωγού εκτός της περιοχής απογύμνωσης έχει μετατοπιστεί σε σχέση με την μεταλλική πλευρά κατά μία ποσότητα  $qV_{FWD}$  όπως φαίνεται και στο Σχήμα3-3.



**Σχήμα3-3** Ορθή πόλωση της ένωσης Schottky. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν εύκολα να υπερπηδήσουν το μικρό φράγμα  $\Delta E$  και να εισέλθουν στο μέταλλο.

Το φράγμα δυναμικού για τη θερμοϊονική εκπομπή των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο είναι πλέον  $q(V_0 - V_{FWD})$ . Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν πλέον εύκολα να περάσουν το φράγμα δυναμικού και να μεταβούν στο μέταλλο.

Το ρεύμα  $J_2$  που οφείλεται στην εκπομπή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο είναι

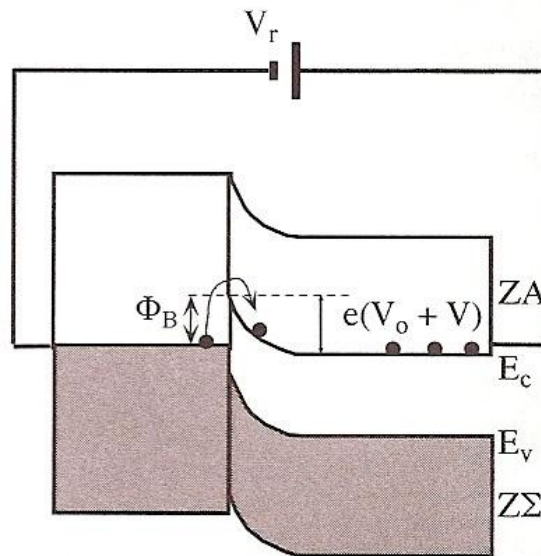
$$J_2 = C_2 \exp \left[ - \frac{e(V_0 - V_{FWD})}{kT} \right] \quad (3-8)$$

Αφού το  $\Phi_B$  δεν μεταβάλλεται, το  $J_1$  θα παραμείνει επίσης αμετάβλητο. Το συνολικό ρεύμα θα είναι:

$$J_{ορθ} = J_2 - J_1 = J_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3-9)$$

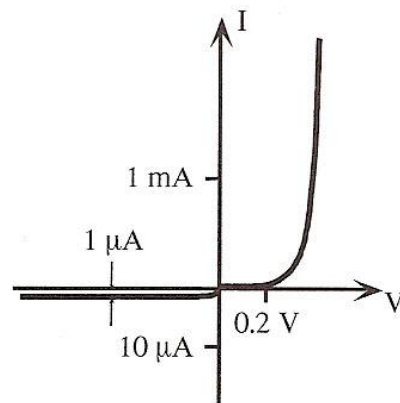
$J_0$  : Σταθερά που εξαρτάται από τα υλικά και τις επιφανειακές ιδιότητες των δυο στερεών.

Κατά την ανάστροφη πόλωση η συνιστώσα  $J_1$  γίνεται αμελητέα ως προς τη συνιστώσα  $J_2$  λόγω του μεγάλου φράγματος δυναμικού ( $\Phi_B + V_{REV}$ ) που πρέπει να υπερπηδήσουν τα ηλεκτρόνια για να περιέλθουν στο μέταλλο με αποτέλεσμα να μένει μόνο η συνιστώσα  $J_1$ . Επομένως κατά την ανάστροφη πόλωση το ρεύμα οφείλεται κατά κύριο λόγο στη θερμοϊονική εκπομπή των ηλεκτρονίων υπεράνω του φράγματος δυναμικού  $\Phi_B$  και τη μεταβολή τους από το μέταλλο προς τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3-4.<sup>9</sup>



**Σχήμα 3-4** Ανάστροφη πόλωση της διόδου Schottky. Τα ηλεκτρόνια του μετάλλου δεν μπορούν εύκολα να υπερπηδήσουν το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού  $\Phi_B$  και να εισέλθουν στον ημιαγωγό.

<sup>9</sup> 'Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων', S.O Kasap, Παπασωτηρίου



**Σχήμα 3-5** Η χαρακτηριστική  $I$ - $V$  μιας διόδου Schottky στην ορθή και ανάστροφη πόλωση. Φαίνονται οι ανορθωτικές ιδιότητες στο θετικό τεταρτημόριο.

### 3.3 Ενεργειακές στάθμες επιφάνειας

Στο σημείο αυτό είμαστε σε θέση να αναφερθούμε σε ένα σημαντικό παράγοντα των μονοκρυσταλλικών υλικών που επηρεάζει άμεσα τις χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης μιας διόδου Schottky. Συγκεκριμένα, στην επιφάνεια του ημιαγωγικού μονοκρυστάλλου λόγω της απότομης διακοπής του κρυσταλλικού πλέγματος, δημιουργούνται πρόσθετες στάθμες ηλεκτρονίων οι οποίες μπορούν να ερμηνευθούν από τους ασυνόδετους ομοιοπολικούς δεσμούς των επιφανειακών ατόμων, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.

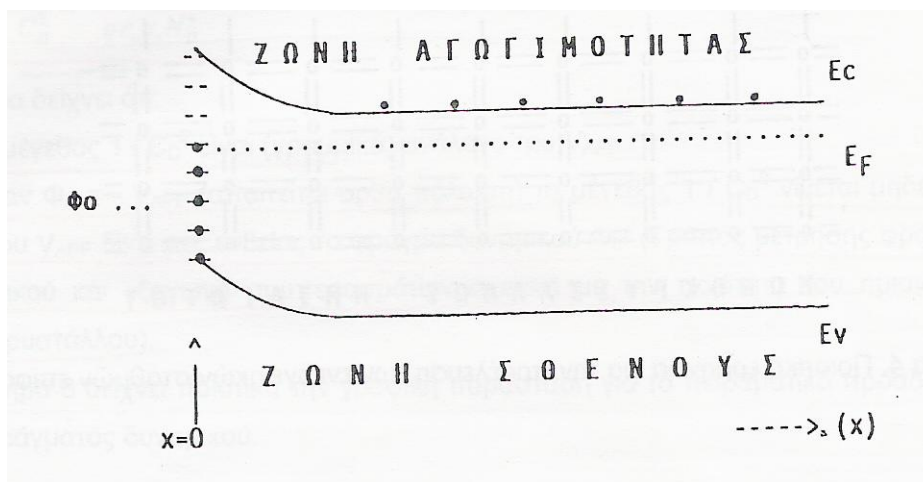


Σχήμα 3-6 Ποιοτική ερμηνεία για την προέλευση ενεργειακών σταθμών επιφάνειας

Ενεργειακά, οι στάθμες που εισάγονται από την επιφάνεια του μονοκρυσταλλικού υλικού βρίσκονται μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους και είναι σαφώς εντοπισμένες στην επιφάνεια. Στις στάθμες αυτές οφείλεται η υψηλή επιφανειακή αγωγιμότητα των ημιαγωγικών υλικών, τα ρεύματα διαρροής, και οι επιφανειακή ηλεκτροστατική φόρτιση.

Οι ενεργειακές στάθμες της επιφάνειας προσδίδουν ένα επιφανειακό φορτίο στο υλικό. Πληρότητα, με ηλεκτρόνια, των σταθμών αυτών πέραν μιας συγκεκριμένης στάθμης,  $\Phi_0$ , η οποία ονομάζεται *ουδέτερη στάθμη*, προσδίδει στην επιφάνεια ουδέτερο φορτίο. Όταν η υψηλότερη πλήρης ενεργειακή στάθμη της επιφάνειας βρίσκεται χαμηλότερα από τη  $\Phi_0$ , τότε η επιφάνεια εμφανίζεται συνολικά θετικά φορτισμένη. Η επιφάνεια τείνει να αποκαταστήσει ισορροπία μετά από

κάθε διαταραχή που ενδεχομένως επέρχεται και η στάθμη Fermi στην επιφάνεια τίθεται σε θέση που κάνει στο σύνολό της την επιφάνεια του ημιαγωγού ηλεκτρικά ουδέτερη. Η διαδικασία αυτή όμως είναι δυνατό να επιφέρει την δημιουργία φράγματος δυναμικού στην επιφάνεια του υλικού (Σχήμα 3-7). Εδώ βλέπουμε ότι ισχύει  $E_f > \Phi_0$ , οπότε έχουμε μεταφορά ελεύθερων ηλεκτρονίων από το υλικό στις επιφανειακές στάθμες μεταξύ  $\Phi_0$  και  $E_f$ . Η διαδικασία αυτή αφήνει στην περιοχή της επιφάνειας ‘ασυνόδευτα’ ιοντισμένα άτομα δοτών, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός επιφανειακού ηλεκτροστατικού πεδίου το οποίο επιφέρει το επιφανειακό φράγμα δυναμικού.<sup>10</sup>



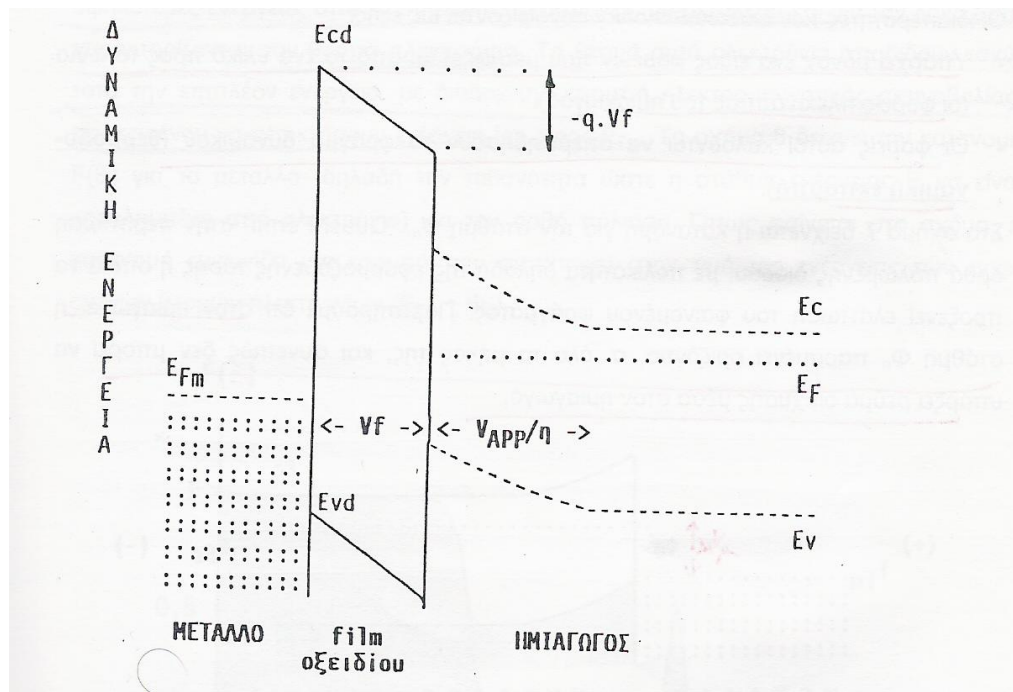
Σχήμα 3-7 Οι ενεργειακές στάθμες επιφάνειας και η ουδέτερη στάθμη,  $\Phi_0$ , σε ημιαγωγό τύπου-n. Το  $x$  παριστάνει το βάθος από την επιφάνεια

### 3.4 Συντελεστής ποιότητας διόδων Schottky

Στις επαφές μεταξύ μετάλλων-ημιαγωγών οι ενεργειακές στάθμες της επιφάνειας και η ύπαρξη ενδιάμεσων διηλεκτρικών λεπτών στρωμάτων μειώνουν την ιδανική συμπεριφορά του φράγματος δυναμικού. Συγκεκριμένα, όταν εφαρμόζεται μια τάση στην μη ιδανική επαφή μετάλλου-ημιαγωγού, ένα ποσοστό του εφαρμοζόμενου δυναμικού θα διατεθεί στον ενδιάμεσο διηλεκτρικό χώρο και συνεπώς μόνο ένα μέρος της συνολικά διατιθέμενης τάσης αποδίδεται στην

<sup>10</sup> Εισαγωγή στα ημιαγωγιμα υλικά και φωτοβολταϊκές διατάξεις, Κ.Δέρβος Αθήνα 2007

‘ιδανική’ επαφή. Στο Σχήμα 3-8 φαίνεται το διάγραμμα δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων σε μη ιδανική δίοδο Schottky που περιλαμβάνει διηλεκτρικό υμένιο (film) προερχόμενο είτε ως επιφανειακό οξείδιο του μετάλλου, είτε ως επιφανειακό οξείδιο του ημιαγωγού π.χ.  $\text{SiO}_2$  για Si. Στην περίπτωση αυτή θεωρούμε ότι εφαρμόζεται στη δίοδο, μια τάση  $V_{APP}$ , τότε μόνο το ποσοστό  $V_{APP}/n$  θα εφαρμόζεται κατά το μήκος της περιοχής απόθησης φορέων  $W$ . Αυτό σημαίνει ότι κατά μήκος του διηλεκτρικού film έχουμε πτώση τάσης ίση προς  $V_{APP} \cdot [(n-1)/n]$ . Το μέγεθος  $n$  ονομάζεται ‘συντελεστής ποιότητας της διόδου’ και λαμβάνει τιμές ίσες ή μεγαλύτερες της μονάδας.<sup>11</sup>



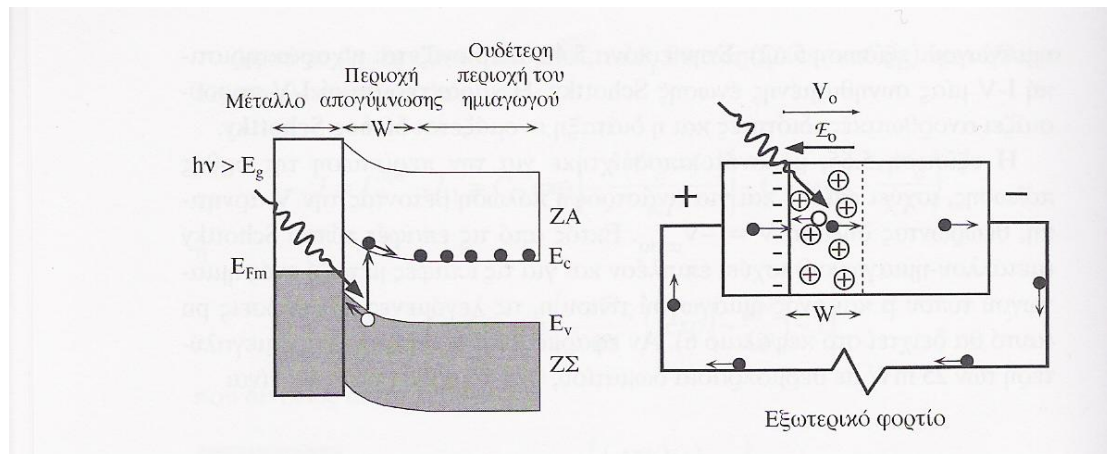
**Σχήμα 3-8** Δυναμική ενέργεια ηλεκτρονίων σε μη ιδανική επιφάνεια μετάλλου ημιαγωγού. Στο ενδιάμεσο διηλεκτρικό film έχουμε πτώση τάσης  $V_f$ . Φαίνεται επίσης ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας,  $E_{cd}$ , και η κορυφή της ζώνης σθένους,  $E_{vd}$ , για το διηλεκτρικό υλικό.

<sup>11</sup> ‘Εισαγωγή στα ημιαγωγά υλικά και φωτοβολταϊκές διατάξεις’, Κ.Δέρβος Αθήνα 2007



### 3.5 Ηλιακό κύτταρο με ένωση Schottky

Το εσωτερικό πεδίο της περιοχής ηλεκτροστατικού φράγματος μιας διόδου Schottky καθιστά δυνατό να λειτουργούν οι διατάξεις αυτές σαν φωτοβολταϊκά στοιχεία ή φωτοδιόδοι. Στη συνέχεια εξετάζεται μια διάταξη Schottky η οποία αποτελείται από ένα μεταλλικό στρώμα (συνήθως Au) που έχει εναποτεθεί πάνω σε ημιαγωγό πυριτίου τύπου-n. Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών φαίνεται στο Σχήμα3-9. Το μέταλλο είναι τόσο λεπτό (αρκεί και υποατομικό στρώμα μετάλλου) ώστε να θεωρείται ότι είναι δυνατό το φως να φτάνει μέχρι τον ημιαγωγό.



Σχήμα 3-9 Η αρχή λειτουργίας ηλιακού κυττάρου ένωσης Schottky

Όταν η ενέργεια των φωτονίων είναι μεγαλύτερη του  $E_g$ , τότε στην περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος του ημιαγωγού δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων οπών.

Το πεδίο το οποίο υπάρχει στην περιοχή αυτή διαχωρίζει τα ζεύγη ηλεκτρονίων οπών και προκαλεί την μετατόπιση των ηλεκτρονίων προς τον ημιαγωγό τύπου-n και των οπών προς το μέταλλο. Η παρουσία ενός ηλεκτρονίου στην περιοχή του υποστρώματος τύπου-n, προσθέτει αρνητικό φορτίο στην περιοχή. Το υπόστρωμα γίνεται πιο αρνητική σε σχέση με την κατάσταση στο σκοτάδι ή με την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Όταν μια οπή φτάνει στο μέταλλο,

επανασυνδέεται με ένα ηλεκτρόνιο του μετάλλου και ουσιαστικά προκαλεί μείωση του αριθμού των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του μετάλλου, καθιστώντας την περιοχή Thomas-Fermi του μετάλλου περισσότερο θετική σε σχέση με την κατάσταση στο σκοτάδι. Επομένως, υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος δημιουργείται στη διάταξη της διόδου Schottky μια τάση ανάμεσα στην μεταλλική πλευρά, η οποία γίνεται θετική, και την ημιαγώγιμη πλευρά η οποία γίνεται αρνητική.

Η εξήγηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου με όρους διαγραμμάτων ενεργειακών ζωνών είναι πολύ απλή. Στο σημείο όπου συμβαίνει η φωτοβολταϊκή διέγερση, το ηλεκτρόνιο συναντά μια καμπύλη δυναμικής ενέργειας,  $E_c$ , η οποία μειώνεται προς την κατεύθυνση του ημιαγωγού (Σχήμα 3-9). Το ηλεκτρόνιο πρέπει υποχρεωτικά να ολισθήσει προς τον ημιαγωγό, ακριβώς όπως μια σφαίρα, μάζας  $m_0$  και φορτίου  $-q$ , που ολισθαίνει σε ένα κεκλιμένο επίπεδο υπό την επίδραση της βαρύτητας. Υπενθυμίζουμε ότι στη ζώνη αγωγιμότητας υπάρχουν πολύ περισσότερες επιτρεπτές καταστάσεις που μπορούν να καταληφθούν από ηλεκτρόνια, και έτσι τίποτα δεν εμποδίζει την ολίσθηση ενός ηλεκτρονίου κατά το μήκος του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας σε αναζήτηση χαμηλότερης ενέργειας. Όταν το ηλεκτρόνιο φτάσει στην ουδέτερη περιοχή (η περιοχή όπου  $E_c$  είναι επίπεδη) τότε διαταράσσει την ισορροπία που είχε αποκατασταθεί εκεί. Η ζώνη αγωγιμότητας αποκτά ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο και η πλευρά αυτή φορτίζεται αρνητικά με αποτέλεσμα η στάθμη Fermi του ημιαγωγού τύπου-n να ανεβαίνει σε υψηλότερες τιμές ενέργειας μετά τον φωτισμό. Η ενέργεια της οπής, όμως, αυξάνεται καθώς πηγαίνουμε προς τα κάτω στο διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών, δεδομένου ότι η 'οπή' περιγράφεται από ενεργό μάζα και θετικό φορτίο. Συμπερασματικά, μπορούμε να διατυπώσουμε παρόμοιους συλλογισμούς και για την οπή που έχει δημιουργηθεί στη ζώνη σθένους, η οποία όμως ακολουθεί την δική της πορεία ανερχόμενη στο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας, αποκτώντας μικρότερη ενέργεια. Η οπή φτάνει στην επιφάνεια του μετάλλου και εκεί επανασυνδέεται με ένα ηλεκτρόνιο. Η επιφάνεια του μετάλλου αποκτά στο σύνολό της θετικό ηλεκτρικό φορτίο με αποτέλεσμα η στάθμη Fermi του μετάλλου να λαμβάνει χαμηλότερες τιμές.

Αν η διάταξη είναι συνδεδεμένη με ένα εξωτερικό φορτίο, τότε τα επιπλέον ηλεκτρόνια στην ουδέτερη περιοχή τύπου-n, οδηγούνται μέσω των εξωτερικών επαφών στην εξωτερική αντίσταση και καταλήγουν στη μεταλλική πλευρά όπου αναπληρώνουν τα ηλεκτρόνια που λείπουν. Όσο τα φωτόνια εξακολουθούν να δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων οπών, η ροή των ηλεκτρονίων δια μέσου του εξωτερικού κυκλώματος θα συνεχίζεται και θα πραγματοποιείται κατ' αυτόν τον τρόπο μετατροπή της ενέργειας των φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια. Ορισμένες φορές είναι χρήσιμο να σκεφτόμαστε την ουδέτερη περιοχή του ημιαγωγού τύπου-n ως ένα 'αγώγιμο τμήμα'. Μόλις το ηλεκτρόνιο που έχει δημιουργηθεί από την φωτεινή ακτινοβολία διασχίσει την περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος, φτάνει στον αγωγό και οδηγείται στο εξωτερικό κύκλωμα προς τη μεταλλική πλευρά της διάταξης προκειμένου να αναπληρώσει τα ηλεκτρόνια που λείπουν.

Όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι μικρότερη από το  $E_g$ , η διάταξη εξακολουθεί να αποκρίνεται, εφόσον όμως η ενέργεια  $h\nu$  μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από την  $E_{Fm}$  του μετάλλου υπεράνω του φράγματος δυναμικού  $\Phi_B$  και να προκαλέσει τη μετάβαση του στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Από το σημείο αυτό, το ηλεκτρόνιο θα ολισθήσει μέχρι την ουδέτερη περιοχή τύπου-n. Στην περίπτωση αυτή, είναι αρκετό η ενέργεια της ακτινοβολίας των φωτονίων  $h\nu$  να είναι μεγαλύτερη του  $\Phi_B$ <sup>12</sup>.

### 3.6 Ωμικές επαφές

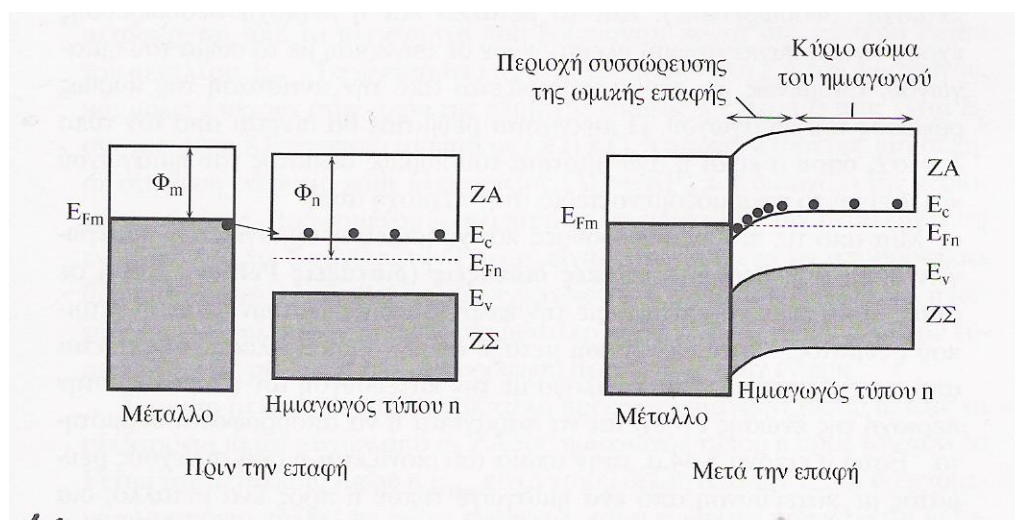
Η τεχνολογία κατασκευής ωμικών επαφών σε ημιαγώγιμους κρυστάλλους είναι στενά συνδεδεμένη με τη θεωρία των διόδων Schottky. Μια ωμική επαφή είναι μια ένωση μετάλλου-ημιαγωγού η οποία δεν περιορίζει την ροή του ρεύματος. Στις ωμικές επαφές η ροή του ρεύματος περιορίζεται κατά κύριο λόγο από την αντίσταση του

---

<sup>12</sup> 'Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων', S.O Kasap, Παπασωτηρίου

ημιαγωγού εκτός της περιοχής της ένωσης παρά από τα εμπόδια που προβάλλονται στην θερμική εκπομπή των φορέων υπεράνω ενός φράγματος δυναμικού στην ένωση. Στην περίπτωση της διόδου Schottky, η χαρακτηριστική I-V καθορίζεται από το ρυθμό της θερμοϊονικής εκπομπής των φορέων δια μέσου της ένωσης. Πρέπει να αναφερθεί ότι, όταν αναφερόμαστε σε μια ωμική επαφή, δεν εννοούμε ότι πρέπει απαραίτητα να χαρακτηρίζεται από μια απολύτως γραμμική χαρακτηριστική I-V αλλά εννοούμε απλώς ότι η επαφή δεν περιορίζει τη ροή του ρεύματος.

Στο Σχήμα 3-10 απεικονίζεται η δημιουργία μιας ωμικής επαφής μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού τύπου-n. Το έργο εξόδου του μετάλλου,  $\Phi_m$ , είναι μικρότερο από την ηλεκτροσυγγένεια,  $X_s$ . Υπάρχουν περισσότερα ενεργά ηλεκτρόνια στο μέταλλο παρά στη ζώνη αγωγιμότητας, γεγονός που σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια θα μεταβούν, χάρη στο φαινόμενο σήραγγας, στον ημιαγωγό αναζητώντας χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3-10, καταλαμβάνουν τις στάθμες γύρω από το  $E_c$ . Με τον τρόπο αυτό στην περιοχή της ένωσης συσσωρεύονται πολλά ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Όταν τα συσσωρευμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού εμποδίζουν την περαιτέρω συσσώρευση ηλεκτρονίων, τότε έχει επιτευχθεί ισορροπία. Εναλλακτικά μπορούμε να πούμε ότι, ισορροπία αποκαθίσταται όταν το επίπεδο Fermi είναι ενιαίο σε όλο το σύστημα.



**Σχήμα 3-10** Όταν ένα μέταλλο έρχεται σε επαφή με τον ημιαγωγό τύπου-n με μεγαλύτερο έργο εξόδου, τότε η ένωση που δημιουργείται είναι μια ωμική επαφή, η οποία δεν περιορίζει την ροή του ρεύματος.

Η περιοχή του ημιαγωγού που βρίσκεται κοντά στην επαφή, και στην οποία υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων, ονομάζεται *περιοχή συσσώρευσης*. Για να δείξουμε την αύξηση του  $n$  σχεδιάζουμε τις ενεργειακές ζώνες των ημιαγωγών καμπυλωμένες προς τα κάτω, ελαττώνοντας έτσι το μέγεθος  $E_c - E_{Fn}$ , και αυξάνοντας το  $n$ . Από τη μεταλλική μέχρι την ημιαγώγιμη πλευρά, υπάρχουν συνέχεια ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Αντίθετα, η περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος της διόδου Schottky διαχωρίζει πλήρως τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας του μετάλλου από αυτά του ημιαγωγού. Στο *Σχήμα 3-10* μπορούμε να δούμε ότι τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας που βρίσκονται στις δύο πλευρές της επαφής έχουν περίπου την ίδια δυναμική ενέργεια. Έτσι, όταν, υπό την επίδραση ενός πεδίου, διασχίζουν την επαφή, είτε τη διασχίζουν προς το μέταλλο είτε προς τον ημιαγωγό, δεν είναι αναγκασμένα να υπερπηδήσουν κάποιο φράγμα δυναμικού.

Τα επιπλέον ηλεκτρόνια στην περιοχή συσσώρευσης αυξάνουν την αγωγιμότητα της περιοχής αυτής του ημιαγωγού. Όταν στην διάταξη εφαρμοσθεί μια τάση, τότε η πτώση τάσης λαμβάνει χώρα στην περιοχή υψηλής αντίστασης, δηλαδή στην ημιαγώγιμη περιοχή. Το μέταλλο και η περιοχή συσσώρευσης έχουν υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρονίων σε σχέση με το σώμα του ημιαγωγού. Επομένως, το ρεύμα καθορίζεται από την αντίσταση του κυρίως υποστρώματος του ημιαγωγού. Η πυκνότητα ρεύματος θα δίνεται από τη μαθηματική σχέση  $J = \sigma E$ , όπου  $\sigma$  είναι η *αγωγιμότητα όγκου* του ημιαγωγού και  $E$  το *εφαρμοζόμενο πεδίο* στην περιοχή αυτή.<sup>13</sup>

---

<sup>13</sup> 'Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων', S.O Kasap, Παπασωτηρίου

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

---

### Φωτοβολταϊκές Διατάξεις

**Η** παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας γίνεται συνήθως σε μεγάλους θερμοηλεκτρικούς και υδροηλεκτρικούς σταθμούς, ισχύος δεκάδων, εκατοντάδων ή χιλιάδων MW, που καταναλώνουν πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κάρβουνο ή ουράνιο και άλλα σχάσιμα υλικά ή χρησιμοποιούν υδατοπτώσεις. Όλες όμως αυτές οι ενεργειακές πηγές έχουν περιορισμένες σχετικά προοπτικές, αφού τα συμβατικά και τα πυρηνικά καύσιμα εξαντλούνται βαθμιαία αλλά και η υδραυλική ενέργεια είναι ποσοτικά καθορισμένη και γεωγραφικά εντοπισμένη. Είναι επομένως φανερό η ύπαρξη ενός ενεργειακού προβλήματος, τουλάχιστον ως προς τη μελλοντική αντιμετώπιση των αναγκών της ανθρωπότητας σε ηλεκτρισμό.

Στις εναλλακτικές πηγές περιλαμβάνονται η ενέργεια των ανέμων, των κυμάτων ή ακόμα και των σεισμών, η ηλιακή ενέργεια, η γεωθερμία, η θερμότητα των ωκεανών, η καύση φυτικών προϊόντων ή οργανικών αποβλήτων και άλλες πολλές. Από αυτές άλλες βρίσκονται στο στάδιο των πρακτικών εφαρμογών, άλλες σε ανάπτυξη και άλλες έχουν περιοριστεί σε ερευνητικές μελέτες.



Μια από τις σημαντικότερες πηγές ενέργειας, που φαίνεται να συνδυάζει ιδανικά τις απαιτήσεις για νέες ενεργειακές εφαρμογές, και που η ενδεχόμενη αξιοποίηση της βρήκε ανεπιφύλακτη αποδοχή στη διεθνή κοινή γνώμη, είναι η ηλιακή ακτινοβολία. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε σε σημαντική κλίμακα, και παρουσιάζει απεριόριστες μελλοντικές προοπτικές, για την παραγωγή θερμότητας με σκοπό την θέρμανση του νερού. Το ενδιαφέρον για την ηλιακή ενέργεια εντάθηκε όταν χάρη στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, διαπιστώθηκε η πρακτική δυνατότητα της εύκολης, άμεσης και αποδοτικής μετατροπής της σε ηλεκτρική ενέργεια, με την κατασκευή φωτοβολταϊκών γεννητριών.

#### 4.1 Εισαγωγή – Ιστορική αναδρομή

Τα κύρια στοιχεία των φωτοβολταϊκών γεννητριών και η καρδιά κάθε φωτοβολταϊκού συστήματος μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια είναι τα *φωτοβολταϊκά στοιχεία*, δηλαδή δίοδοι ημιαγωγών σε μορφή δίσκου, που καθώς δέχονται στην επιφάνεια τους την ηλιακή ακτινοβολία, εκδηλώνουν μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην εμπρός και πίσω όψη τους. Ανάλογα με το υλικό κατασκευής του και την ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται, ένα ηλιακό στοιχείο μπορεί να δώσει τάση μέχρι  $0.5-1.0V$  και πυκνότητα ρεύματος μέχρι  $20-40mA/cm^2$  της επιφάνειάς του. Η παρατήρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου ανάγεται στο μακρινό έτος 1839. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι σταθμοί στην εξέλιξη των φωτοβολταϊκών σταθμών ηλεκτρικής ενέργειας.



1839

Παρατήρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε μεταλλικά ηλεκτρόδια βυθισμένα σε ηλεκτρολύτες.

1937

Κατασκευή ηλιακού φωτοβολταϊκού στοιχείου από PbS (Fischer & Godden)

1939

Κατασκευή ηλιακού στοιχείου από Se, με απόδοση 1%.

1941

Κατασκευή του πρώτου ηλιακού στοιχείου από Si

*Αρχές 1950*

Αναπτύχθηκε η μέθοδος Czochralski για την μαζική παραγωγή κρυσταλλικού πυριτίου υψηλής καθαρότητας, απαραίτητου για την κατασκευή φωτοβολταϊκών κυψελών υψηλής απόδοσης.

1954

Η εταιρεία Bell Telephone Laboratories κατασκεύασε φωτοβολταϊκή κυψέλη πυριτίου με απόδοση 4%. Αργότερα η απόδοση αυξήθηκε στο 11%.

1958, 1959, 1960

Κατασκευή φωτοβολταϊκών κυψελών με αποδόσεις 9, 10 και 14% από την εταιρεία Hoffman Electronics.

1962

Τίθεται σε τροχιά από την εταιρεία Bell Telephone Laboratories ο πρώτος τηλεπικοινωνιακός δορυφόρος (Telstar) με φωτοβολταϊκά στοιχεία ισχύος 14 W.

1963

Μαζική παραγωγή φωτοβολταϊκών στοιχείων πυριτίου από την Ιαπωνική εταιρεία Sharp Corporation.

1963

Εγκαθίσταται στην Ιαπωνία η μεγαλύτερη φωτοβολταϊκή διάταξη στον κόσμο ισχύος 242 W για την ηλεκτροδότηση ενός φάρου.

1972

Γάλλοι επιστήμονες εγκαθιστούν σε χωριό του Νίγηρα φωτοβολταϊκό σύστημα Θείουχου Καδμίου (CdS) για την τροφοδοσία εκπαιδευτικής τηλεόρασης ενός σχολείου. Στο μέλλον, οι κυψέλες CdS υπόσχονται πολλά στη μείωση του κόστους παραγωγής και στην αύξηση των αποδόσεων.

1973-74

Η πρώτη ενεργειακή κρίση ώθησε το Υπουργείο Ενέργειας των Η.Π.Α. στην ίδρυση του Ομοσπονδιακού Προγράμματος για την Εκμετάλλευση του Φωτοβολταϊκού φαινομένου (Federal Photovoltaic Utilization Program). Πολλά από τα 3.100 συστήματα, το οποία εγκαταστάθηκαν στα πλαίσια του προγράμματος αυτού, εξακολουθούν ακόμα και σήμερα να λειτουργούν.

1976

Οι πρώτες φωτοβολταϊκές κυψέλες άμορφου πυριτίου κατασκευάζονται από τον David Carlson και τον Christopher Wronski των RCA Laboratories. Οι κυψέλες άμορφου πυριτίου επέτρεψαν την ανάπτυξη των τεχνολογιών λεπτής μεμβράνης.

1970-90

Λόγω μειωμένου ενδιαφέροντος εκ μέρους των Η.Π.Α. για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τον ήλιο, πολλές εταιρείες των Η.Π.Α. εξαγοράστηκαν από Γερμανικά και Ιαπωνικά συμφέροντα.

1990

Ο Α' πόλεμος του Κόλπου πυροδότησε εκ νέου το ενδιαφέρον των Η.Π.Α. για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.

*Μέσον της δεκαετίας 1990*

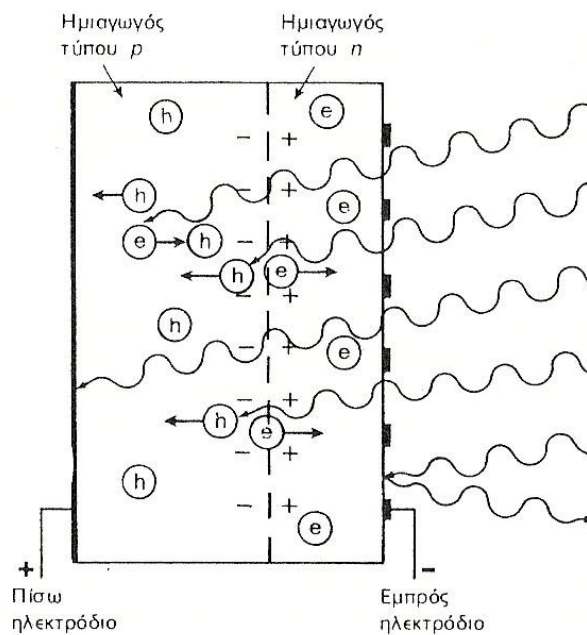
Αρχή ραγδαίας ανάπτυξης της αγοράς των φωτοβολταϊκών συστημάτων.<sup>14</sup>

---

<sup>14</sup> 'Παραγωγή και Χαρακτηρισμός Ηλεκτρολυτικών Εναποθέσεων Σεληνιούχου Καδμίου για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές' Ευγενία Ι. Δουβόγιαννη, Διπλωματική Εργασία.

## 4.2 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα ηλιακά στοιχεία είναι δίοδοι με τη μορφή ενός δίσκου, που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία. Κάθε φωτόνιο της 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 ηλεκτρόνιο. Δημιουργείται έτσι, όσο διαρκεί η ακτινοβολήση, μια περίσσεια από ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) πέρα από τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις ισορροπίας. Οι φορείς αυτοί, καθώς κυκλοφορούν στο στερεό (και εφόσον δεν επανασυνδεθούν με φορείς αντίθετου προσήμου) μπορεί να βρεθούν στην περιοχή της ένωσης p-n οπότε θα δεχτούν την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου *Σχήμα 4-1*.



*Σχήμα 4-1* Ο μηχανισμός της εκδήλωσης του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε ένα ηλιακό στοιχείο. Τα φωτόνια της ακτινοβολίας, που δέχεται το στοιχείο στην εμπρόσθια όψη, τύπου n στο παράδειγμα του σχήματος, παράγουν ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές). Ένα μέρος από τους φορείς αυτούς διαχωρίζεται με την επίδραση του ενσωματωμένου πεδίου της διόδου και εκτρέπεται προς τα εμπρός (τα ελεύθερα  $e^-$ ) ή προς τα πίσω (οι οπές  $h^+$ ), δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου. Οι υπόλοιποι φορείς επανασυνδέονται και εξαφανίζονται. Επίσης ένα μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου, ενώ ένα άλλο μέρος της διέρχεται από το στοιχείο χωρίς να απορροφηθεί, μέχρι να συναντήσει το πίσω ηλεκτρόδιο.

Έτσι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου  $n$  και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου  $p$ , με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μία διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Δηλαδή, η διάταξη αποτελεί μία πηγή ηλεκτρικού ρεύματος, που διατηρείται όσο διαρκεί η πρόσπτωση του ηλιακού φωτός πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου.

Η εκδήλωση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του φωτιζόμενου δίσκου, η οποία αντιστοιχεί σε ορθή πόλωση της διόδου, ονομάζεται *φωτοβολταϊκό φαινόμενο*. Η αποδοτική λειτουργία των ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στηρίζεται στην πρακτική εκμετάλλευση του παραπάνω φαινομένου. Εκτός από τις προσμίξεις των τμημάτων  $p$  και  $n$  μίας ομοένωσης, δηλαδή υλικού από το ίδιο βασικά ημιαγωγό, το ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο, που είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση ενός ηλιακού στοιχείου, αλλά και κάθε φωτοβολταϊκής διάταξης, μπορεί να προέρχεται επίσης και από διόδους άλλων ειδών. Όπως για παράδειγμα από διόδους ετεροενώσεων  $p$ - $n$  διαφορετικών στοιχείων ή από διόδους Schottky, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3.

#### **4.3 Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στα φωτοβολταϊκά στοιχεία.**

Στα φωτοβολταϊκά κύτταρα δεν είναι δυνατή η μετατροπή σε ηλεκτρική ενέργεια του συνόλου της ηλιακής ακτινοβολίας που δέχονται στην επιφάνεια τους. Ένα μέρος από την ακτινοβολία ανακλάται πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου και διαχέεται πάλι προς το περιβάλλον. Στη συνέχεια, από την ακτινοβολία που διεισδύει στον ημιαγωγό, προφανώς δεν μπορεί να απορροφηθεί το μέρος εκείνο που αποτελείται από φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού. Για τα φωτόνια αυτά, ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται ως διαφανές σώμα. Έτσι, η αντίστοιχη ακτινοβολία διαπερνά χωρίς απορρόφηση το ημιαγωγικό υλικό του στοιχείου και απορροφάται τελικά στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο που καλύπτει την πίσω όψη του, με αποτέλεσμα να το θερμάνει. Αλλά και από τα φωτόνια που απορροφά ο

ημιαγωγός, μόνο το μέρος εκείνο της ενέργειας τους που ισούται με το ενεργειακό διάκενο συμβάλλει στην εκδήλωση του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Το υπόλοιπο μεταφέρεται, σαν κινητική ενέργεια, στο ηλεκτρόνιο που ελευθερώθηκε από τον δεσμό, και τελικά μετατρέπεται επίσης σε θερμότητα. Όπως θα αναλυθεί και ακολούθως, η αύξηση της θερμοκρασίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων επιδρά αρνητικά στην απόδοσή τους.

Η ενέργεια ενός φωτονίου  $E$  συνδέεται με τη συχνότητα της ακτινοβολίας  $\nu$  και με το μήκος κύματος  $\lambda$  με τις σχέσεις:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4-1)$$

$h$ : η σταθερά δράσης του Planck  $h = 6,3 \times 10^{-34} \text{ Js}$

$c$ : είναι η ταχύτητα του φωτός  $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ .

Επομένως αν το ενεργειακό διάκενο είναι σε μονάδες ηλεκτρονιοβόλτ (eV) και το μήκος κύματος σε μικρόμετρα ( $\mu\text{m}$ ), τότε το μέγιστο χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας σε έναν ημιαγωγό, ενεργειακού διακένου  $E_g$ , θα είναι:

$$\lambda_g = \frac{1,238}{E_g} \quad (4-2)$$

Αν θεωρήσουμε ότι στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού διεισδύει μια μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας από όμοια φωτόνια ενέργειας  $h\nu$ , που έχει ροή (ή ένταση ή πυκνότητα ισχύος) ίση με  $H$  μονάδες ισχύος ανά μονάδα επιφανείας, η ροή των φωτονίων ( $\Phi$ ), δηλαδή το πλήθος των φωτονίων ανά μονάδα επιφανείας και χρόνου είναι:

$$\Phi = \frac{H}{h\nu} = \frac{H \cdot \lambda}{hc} \quad (4-3)$$

Βλέπουμε, όπως άλλωστε είναι αυτονόητο, ότι για σταθερά  $H$ , η ροή  $\Phi$  είναι αντίστροφα ανάλογα με την ενέργεια του φωτονίου, ενώ αυξάνει γραμμικά με το  $\lambda$ .

Συμβολίζουμε στη συνέχεια με  $\Phi_0$  την αρχική τιμή της ροής φωτονίων στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού, με  $x$  την απόσταση που διανύει η ακτινοβολία μέσα στον ημιαγωγό, αρχίζοντας από την επιφάνειά του, και με  $\Phi(x)$  την τιμή της ροής των φωτονίων στο βάθος αυτό. Η ευκολία με την οποία πραγματοποιείται η απορρόφηση των φωτονίων, που είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα για τη χρησιμοποίηση του ημιαγωγού ως υλικού κατασκευής ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, θα δίνεται από το ρυθμό της μεταβολής της  $\Phi$  με την αύξηση της απόστασης που διανύει η ακτινοβολία. Ο ρυθμός αυτός έχει αρνητική τιμή, αφού η  $\Phi$  μειώνεται με την αύξηση του  $x$ , και είναι προφανώς αναλόγως με τη συγκεκριμένη τιμή της  $\Phi$  στο βάθος  $x$ , δηλαδή με τη  $\Phi(x)$ . Ισχύει λοιπόν:

$$\frac{-d\Phi}{dx} = \alpha\Phi \quad x \quad (4-4)$$

$\alpha$ : σταθερά που ονομάζεται συντελεστής απορρόφησης

Με δεδομένο ότι για  $x=0$  η  $\Phi(x)$  παίρνει την τιμή  $\Phi_0$ , η λύση της διαφορικής εξίσωσης είναι:

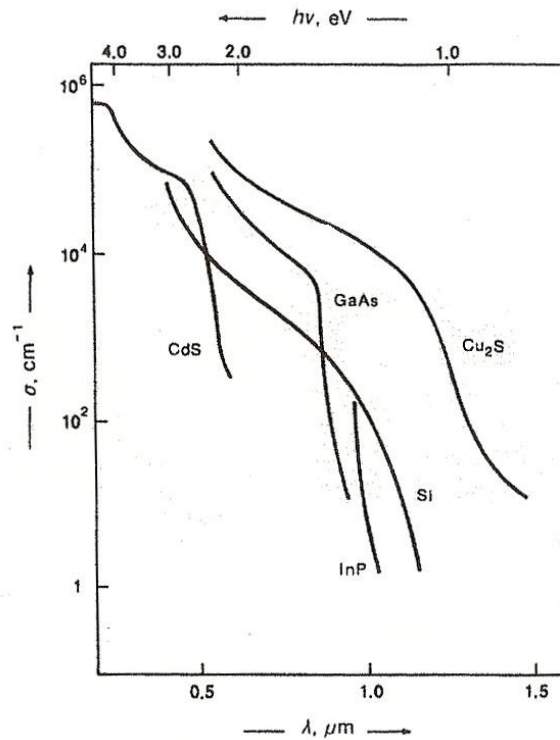
$$\Phi \quad x = \Phi_0 \exp -\alpha x \quad (4-5)$$

Συμπεραίνουμε ότι ο ρυθμός απορρόφησης των φωτονίων, επομένως και της δημιουργίας των φορέων από την ακτινοβολία που δέχεται ο ημιαγωγός, είναι μεγαλύτερος κοντά στην επιφάνεια του και εξασθενίζει εκθετικά με την απόσταση αυτή.

Όπως φαίνεται και στο *σχήμα 4-2* η τιμή του συντελεστή απορρόφησης, μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, μηδενίζεται όταν το  $\lambda$  υπερβαίνει το  $\lambda_g$  του ημιαγωγού, αφού για αυτά τα μήκη κύματος δεν πραγματοποιείται καμία απορρόφηση φωτονίων. Αντίθετα, παίρνει μεγάλες τιμές προς την πλευρά των μικρών μήκων κύματος, που σημαίνει ότι η απορρόφηση



πρακτικά όλων των αντιστοίχων φωτονίων γίνεται πολύ κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού.



**Σχήμα 4-2** Η μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης ( $\alpha$ ) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) ή την ενέργεια των φωτονίων ( $h\nu$ ) της ακτινοβολίας για τους κυριότερους ημιαγωγούς των φωτοβολταϊκών διατάξεων

#### 4.4 Η δημιουργία φωτορεύματος

Όταν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο δέχεται μία κατάλληλη ακτινοβολία, διεγείρεται παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα, το φωτόρρευμα  $I_{\Phi}$ , που η τιμή του θα είναι ανάλογη προς τα φωτόνια που απορροφά το στοιχείο. Τότε, για την πυκνότητα του φωτορεύματος ισχύει η σχέση:

$$I_{\Phi} = e g L_n + L_p \quad (4-6)$$

$e$ : το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο

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

$L_n, L_p$ : είναι τα μέσα μήκη διάχυσης των ηλεκτρονίων και των οπών, αντίστοιχα.

Ένα μέγεθος αρκετά χρήσιμο για τον υπολογισμό του φωτορεύματος είναι η φασματική απόκλιση  $S$ , που ορίζεται ως το πλήθος των φορέων που συλλέγονται στα ηλεκτρόδια του φωτοβολταϊκού στοιχείου, σε σχέση με τη φωτονική ροή  $\Phi$ , δηλαδή με το πλήθος των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται το στοιχείο ανά μονάδα επιφανείας και χρόνου. Για ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda$ , η φασματική απόκλιση  $S(\lambda)$  θα είναι:

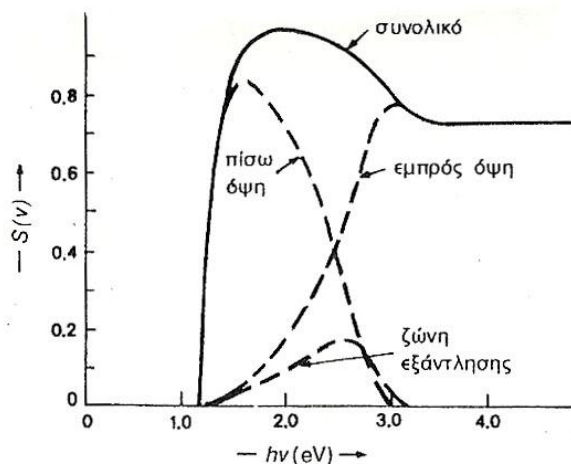
$$S \lambda = \frac{I_{\Phi} \lambda}{e \Phi \lambda} \quad (4-7)$$

$\Phi(\lambda)$ : το πλήθος των φωτονίων με ενέργεια που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος από  $\lambda$  μέχρι και  $\lambda+d\lambda$

Επομένως το συνολικό φωτόρρευμα του στοιχείου, όταν δέχεται πολυχρωματική ακτινοβολία, θα είναι:

$$I_{\Phi} = e \int_0^{\lambda_g} S \lambda \Phi \lambda d\lambda \quad (4-8)$$

Η τιμή της φασματικής απόκρισης και συνεπώς του φωτορρεύματος ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, εξαρτάται από πολλούς κατασκευαστικούς παράγοντες, όπως ο συντελεστής απορρόφησης και το πάχος του ημιαγωγού και το πλήθος των επανασυνδέσεων των φορέων. Στο Σχήμα 4-3 δείχνεται η μεταβολή της φασματικής απόκρισης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου του εμπορίου, σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται.



**Σχήμα 4-3** Η μεταβολή της φασματικής απόκρισης  $S(\nu)$  σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας, στις 3 περιοχές ενός φωτοβολταϊκού ηλιακού στοιχείου πυριτίου: έμπορος όψη τύπου n, ζώνη εξάντλησης, και πίσω όψη τύπου p.

Όταν το ποσοστό της ακτινοβολίας που ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου δεν είναι αμελητέο, η παραπάνω σχέση γράφεται:

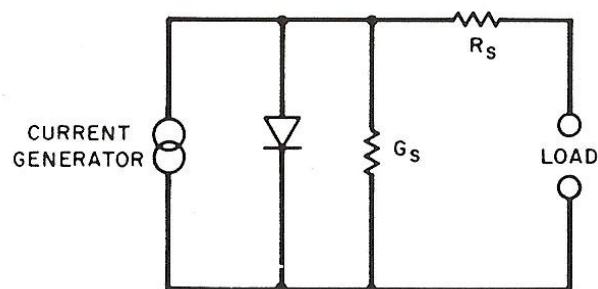
$$I_{\Phi} = e \int_0^{\lambda_g} S \lambda [1 - R \lambda] \Phi \lambda d\lambda \quad (4-9)$$

$R(\lambda)$ : ο δείκτης ανάκλασης για την ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda$ .

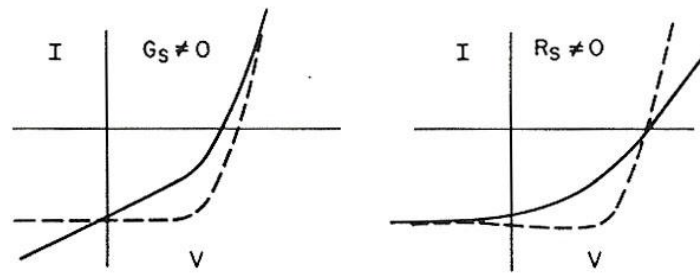
#### 4.5 Ισοδύναμο Κύκλωμα Φωτοβολταϊκού στοιχείου

Σε ένα πραγματικό φωτοβολταϊκό στοιχείο τα δεδομένα που έχουν ενδιαφέρον είναι οι τιμές του ρεύματος βραχυκύκλωσης ( $I_{sc}$ -short circuit), της τάσης ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ -open circuit), του συντελεστή πλήρωσης ( $FF$ -fill factor), και φυσικά ο συντελεστής απόδοσης. Κατά κύριο λόγο, ο πραγματικός συντελεστής απόδοσης είναι κατά πολύ μικρότερος από ότι ο θεωρητικός. Ακόμη σε συνδυασμό με τα παραπάνω δεδομένα σημαντικό ρόλο παίζει και η χαρακτηριστική  $I$ - $V$  χωρίς και με ακτινοβολία του υλικού. Τα μεγέθη αυτά δεν θα αναλυθούν περαιτέρω στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Το ισοδύναμο κύκλωμα για ένα μη ιδανικό στοιχείο είναι αυτό του Σχήματος 4-4, που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις  $R_s$  (series resistance) που παρεμβάλλεται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό (κυρίως στο εμπρός επιφανειακό στρώμα του) και στις επαφές με τα ηλεκτρόδια. Ακόμα επειδή η αντίσταση διαμέσου της διόδου δεν έχει άπειρη τιμή, αφού λόγω επίσης αναπόφευκτων κατασκευαστικών ελαττωμάτων γίνονται διαρροές ρεύματος, το ισοδύναμο κύκλωμα περιέχει και την παράλληλη αντίσταση  $R_{sh}$  η οποία ισούται με το ανάστροφο της αγωγιμότητας  $G_s$  (Shunt resistance- Shunt conductance). Οι επιπτώσεις των αντιστάσεων αυτών στη  $I$ - $V$  χαρακτηριστική παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-5 που ακολουθεί.



**Σχήμα 4-4** Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις σειράς  $R_s$ , καθώς και τις παράλληλες αγωγιμότητες  $G_s$ .



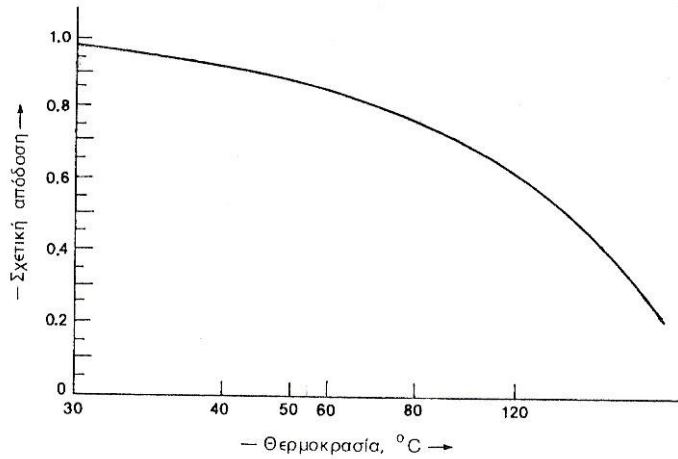
**Σχήμα 4-5** Χαρακτηριστικές I-V που δείχνουν την επίδραση της αγωγιμότητας  $G_s$ , και της αντίστασης  $R_s$ , που προκαλούν μείωση του συντελεστή πλήρωσης σε σχέση με το ιδανικό στοιχείο.

Ένας ακόμα παράγοντας που επιδρά αρνητικά στην απόδοση των φωτοβολταϊκών είναι η *θερμοκρασία*. Με την αύξηση της θερμοκρασίας προκαλείται αντίστοιχη αύξηση της ενδογενούς συγκέντρωσης των φορέων του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται περισσότερες επανασυνδέσεις φορέων. Έτσι εκδηλώνεται ισχυρότερο ρεύμα διαρροής διαμέσου της διόδου, που συνεπάγεται μείωση της  $V_{oc}$  και του FF. Αν ο συντελεστής απόδοσης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου με μια θερμοκρασία αναφοράς είναι  $n$ , η τιμή του σε διαφορετική θερμοκρασία  $\theta$  θα είναι:

$$n_{\theta} = n \times \sigma_{\theta} \quad (4-10)$$

$\sigma_{\theta}$ : αδιάστατος συντελεστής της θερμοκρασιακής διόρθωσης της απόδοσης.

Στη θερμοκρασία αναφοράς, ο  $\sigma_{\theta}$  είναι ίσος με τη μονάδα, και μειώνεται κατά περίπου 0,005 ανά βαθμό αύξησης της θερμοκρασίας, για τα συνηθισμένα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου του εμπορίου. Στο Σχήμα 4-6 παρουσιάζεται η σχέση απόδοσης-θερμοκρασίας.



**Σχήμα 4-6** Τυπική απόκλιση της μεταβολής της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων πυριτίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία τους. Η κλίμακα του άξονα των τεταμένων δίνει το ποσοστό της απόδοσης του στοιχείου σε σχέση με την απόδοση του στη συμβατική θερμοκρασία 20°C. Η κλίμακα της θερμοκρασίας στον άξονα των τεταμένων είναι λογαριθμική.

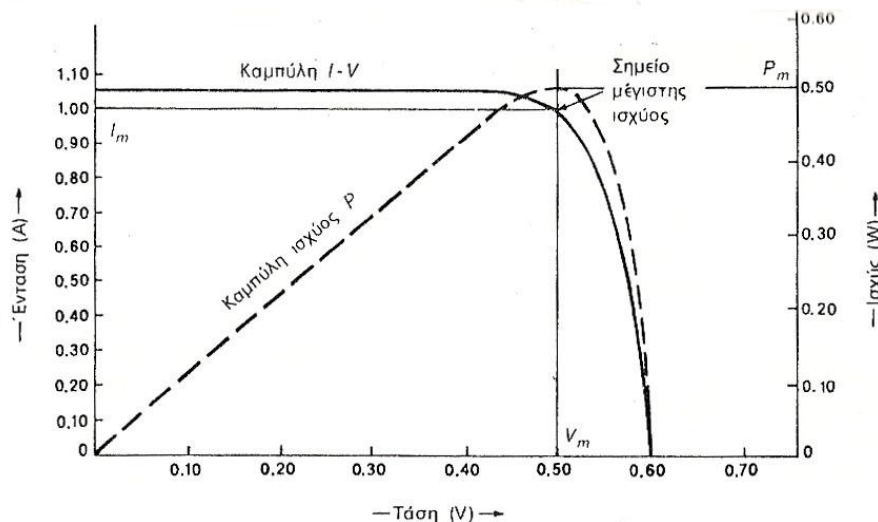
#### 4.6 Απόδοση φωτοβολταϊκού στοιχείου

Ως πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας το φωτοβολταϊκό στοιχείο έχει μια αρκετά ασυνήθιστη συμπεριφορά. Δηλαδή σε αντίθεση με τις περισσότερες κοινές ηλεκτρικές πηγές (συσσωρευτές, ξηρά στοιχεία, ηλεκτροπαραγωγά ζεύγη, μεγάλα δίκτυα διανομής), οι οποίες διατηρούν την τάση περίπου σταθερή στην κανονικής τους λειτουργία, η τάση των φωτοβολταϊκών στοιχείων μεταβάλλεται ριζικά (και μη γραμμικά) σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος που παρέχουν στο κύκλωμα, έστω και αν η ακτινοβολία που δέχονται παραμένει σταθερή.

Στην κατάσταση βραχυκύκλωσης, η ένταση του ρεύματος παίρνει τη μέγιστη τιμή  $I_{sc}$ , ενώ η τάση θα μηδενιστεί. Αντίθετα, όταν η τιμή της αντίστασης τείνει στο άπειρο, δηλαδή στην ανοιχτοκυκλωμένη κατάσταση, μηδενίζεται η ένταση του ρεύματος αλλά η τάση παίρνει την οριακή τιμή  $V_{oc}$ . Επομένως, στη βραχυκυκλωμένη και στην ανοιχτοκυκλωμένη κατάσταση η ηλεκτρική ισχύς που παράγει το στοιχείο ( $P=IV$ ) είναι μηδενική, αφού αντίστοιχα είναι μηδενική η τάση,

στην πρώτη περίπτωση, και η ένταση του ρεύματος στη δεύτερη περίπτωση.

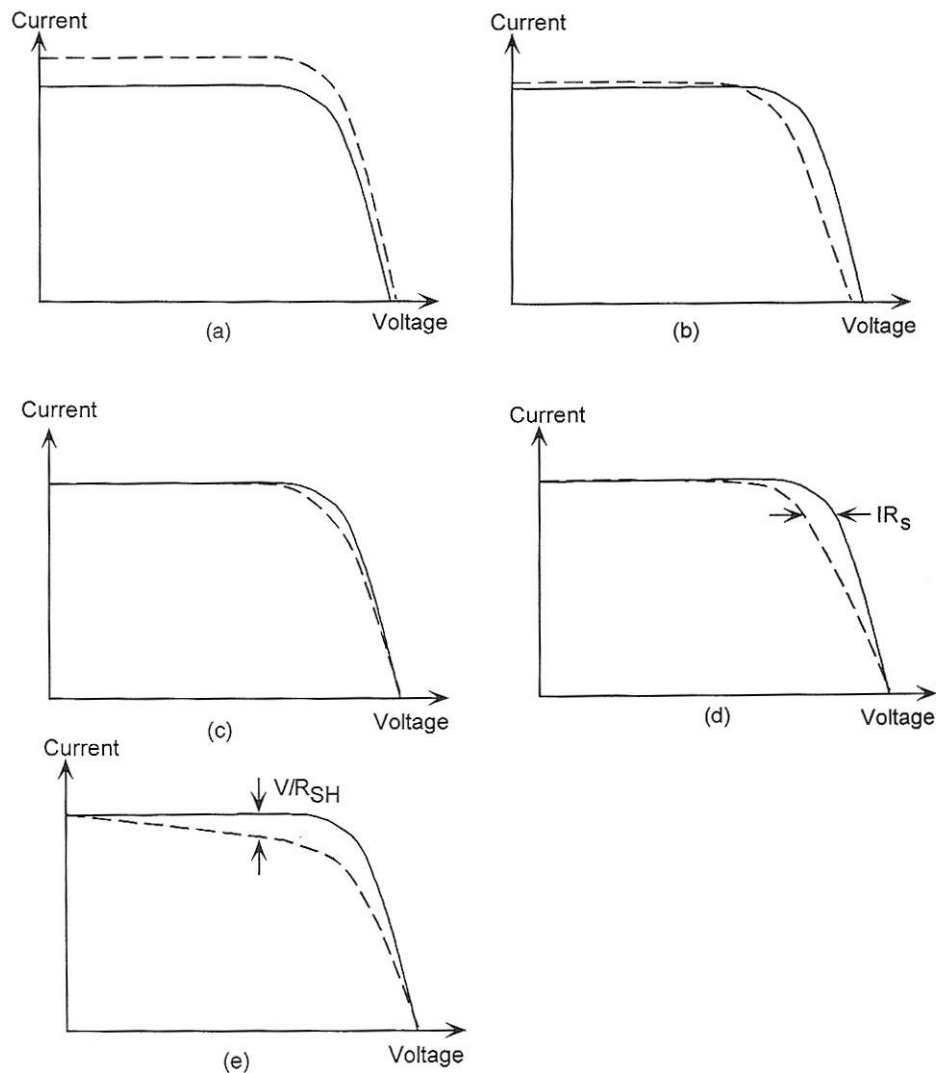
Για σταθερές συνθήκες ακτινοβολίας αλλά μεταβαλλόμενες τιμές της αντίστασης φορτίου, ανάμεσα στις παραπάνω ακραίες καταστάσεις, η τάση και η ένταση του ρεύματος παίρνουν ενδιάμεσες τιμές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-7. Παράλληλα μεταβάλλεται ομαλά και η ισχύς που παράγει το στοιχείο, με μέγιστη  $P_m$  σε ένα ορισμένο ζεύγος τιμών τάσης  $V_m$  και έντασης  $I_m$ . Το ζεύγος αυτό καθορίζει, σε σχέση με το ζεύγος των τιμών  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ , τον συντελεστή απόδοσης του στοιχείου. Επομένως είναι πολύ σημαντικό η αντίσταση του κυκλώματος που τροφοδοτείται από ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο να έχει κατάλληλη τιμή, ώστε στις συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβολίας να παράγεται από το στοιχείο η μεγαλύτερη δυνατή ηλεκτρική ισχύς.



**Σχήμα 4-7** Η συνεχής καμπύλη δείχνει ένα παράδειγμα της μεταβολής της τάσης ( $V$ ) σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος ( $I$ ) που παράγει ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο πυριτίου, σε συνθήκες σταθερής ακτινοβολίας και θερμοκρασίας, και για μεταβαλλόμενη αντίσταση του κυκλώματος από μηδέν (όπου  $V=0$ ) μέχρι άπειρη (όπου  $I=0$ ). Η ασυνεχής καμπύλη δείχνει την αντίστοιχη μεταβολή της ηλεκτρικής ισχύος που παράγει το φωτοβολταϊκό στοιχείο (η κλίμακα της ισχύος είναι στον δεξιό άξονα του διαγράμματος).  $V_m$  και  $I_m$  είναι η τάση και η ένταση που αντιστοιχούν στη μέγιστη παραγόμενη ισχύ  $P_m$ .



Στο Σχήμα 4-8 φαίνονται οι μεταβολές των χαρακτηριστικών I-V σε περίπτωση αυξημένης πρόσπτωσης ηλιακής ακτινοβολίας, αυξημένης θερμοκρασίας του στοιχείου, αυξημένου συντελεστή ποιότητας, αυξημένης αντίστασης σειράς  $R_s$ , και μειωμένης παράλληλης αντίστασης  $R_{sh}$  ( $=1/G_s$ ).

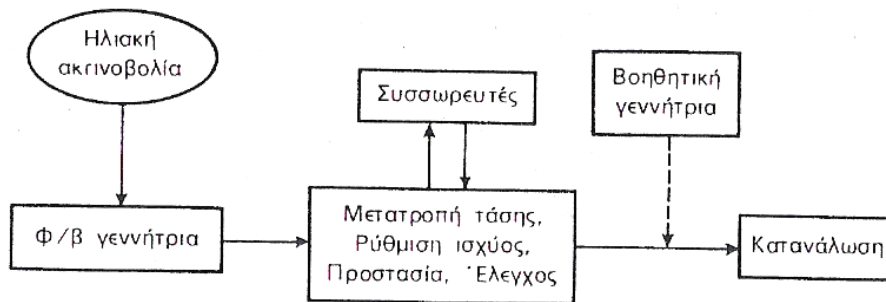


**Σχήμα 4-8** Αλλαγή της χαρακτηριστικής I-V σε σχέση με (a) αυξημένη πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας, (b) αυξημένη θερμοκρασία στοιχείου, (c) αυξημένος συντελεστής ποιότητας, (d) αυξημένα αντίσταση σειράς  $R_s$ , (e) μειωμένη παράλληλη αντίσταση  $R_{sh}$ .

#### 4.7 Συγκρότηση Φωτοβολταϊκού συστήματος

Θα κλείσουμε το κεφάλαιο αυτό αναφέροντας περιληπτικά τη συγκρότηση ενός *αυτόνομου φωτοβολταϊκού συστήματος*, το οποίο αποτελεί τη συνηθέστερη και πληρέστερη εφαρμογή της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας. Εγκαταστάσεις, δηλαδή, που λειτουργούν αυτοδύναμα για την τροφοδότηση καθορισμένων καταναλώσεων, χωρίς να συνδέονται με μεγάλα ηλεκτρικά δίκτυα διανομής, από τα οποία θα μπορούσαν να αντλούν συμπληρωματική ηλεκτρική ενέργεια ή να στέλνουν την ενδεχόμενη περίσσεια της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας.

Το βασικό συστατικό ενός αυτόνομου φωτοβολταϊκού συστήματος είναι η *φωτοβολταϊκή γεννήτρια*, στους ηλιακούς συλλέκτες της οποίας γίνεται η μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική.



**Σχήμα 4-9** Παράδειγμα γενικού διαγράμματος ενός αυτόνομου φωτοβολταϊκού συστήματος

Ένα τέτοιο σύστημα συνήθως περιλαμβάνει *συσσωρευτές* για την αποθήκευση της περίσσειας της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, ώστε να χρησιμοποιηθεί όταν η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι ανεπαρκής ή ανύπαρκτη, *διατάξεις για τη ρύθμιση και μετατροπή της τάσης και τη ρύθμιση της ισχύος* της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, ώστε να αυξηθεί η απόδοση του συστήματος, *άλλες διατάξεις προστασίας και ελέγχου* και, συχνά, μια *βοηθητική γεννήτρια*, συνήθως ένα

ηλεκτροπαραγωγό ζεύγος που να λειτουργεί με καύση βενζίνης ή πετρελαίου ντίζελ για την αντιμετώπιση εκτάκτων περιστάσεων.

Παράγοντας κόστους	Συμβολή στο συνολικό κόστος
Φ/β πλαίσια ή πανέλα για τη Φ/β γεννήτρια	65%
Στηρίγματα των Φ/β συλλεκτών και ηλεκτρικές καλωδιώσεις των Φ/β στοιχείων	5%
Συσσωρευτές αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας	15%
Διατάξεις ρυθμίσεων τάσης και ισχύος, μετατροπής τάσης, προστασίας, ελέγχου κλπ.	12%
Βοηθητική γεννήτρια	3%

*Σχήμα 4-10 Παράδειγμα διαμόρφωσης του κόστους ενός αυτόνομου φωτοβολταϊκού συστήματος*

Ολοκληρώνοντας την σύντομη αυτή περιγραφή να τονίσουμε πως, η μελέτη και ο σχεδιασμός ενός αυτόνομου φωτοβολταϊκού συστήματος στοχεύει στον βέλτιστο συσχετισμό των προβλέψεων για τα μεγέθη της ηλεκτρικής ζήτησης από το σύστημα και της ηλιακής ακτινοβολίας που θα δέχονται οι συλλέκτες του. Δηλαδή, επιδιώκεται η αποφυγή των υπερβολικών δαπανών που θα συνεπάγονταν ο υπερεκτιμημένος σχεδιασμός του συστήματος. Για τον προκαταρτικό σχεδιασμό ενός αυτόνομου φωτοβολταϊκού συστήματος απαιτείται η ύπαρξη μιας καλής εκτίμησης της ζήτησης που πρέπει να ικανοποιήσει και μιας αξιόπιστης πληροφόρησης σχετικά με την ένταση και την διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας στην περιοχή. Στην περίπτωση που το σύστημα σχεδιάζεται για να λειτουργεί ολόκληρη τη διάρκεια του έτους, τα μεγέθη των συλλεκτών και των άλλων συστατικών και διατάξεων προσαρμόζονται στις συνθήκες του μήνα με τη μικρότερη ηλιακή ακτινοβολία και ακολουθεί διερεύνηση για τον έλεγχο της επάρκειάς τους στους υπόλοιπους μήνες του έτους.<sup>15</sup>

<sup>15</sup> 'Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία', Κ.Καγκαράκης



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

---

# Ηλεκτρολυτικές Μέθοδοι Εναπόθεσης Λεπτών Υμενίων σε Μεταλλικό Υπόστρωμα

**Η** πρώτη ύλη για την βιομηχανία ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών υλικών παρέχεται από τις τεχνολογίες ανάπτυξης ημιαγωγίμων κρυστάλλων. Ιδιαίτερα σημαντική για την παραγωγή ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων, κρίθηκε η ανάπτυξη των τεχνολογιών απόθεσης των ημιαγωγών σε κατάλληλα υποστρώματα, καθώς και η ανάπτυξη των διεργασιών εμπλουτισμού τους με προσμίξεις δοτών ή αποδεκτών. Μεγάλο πλεονέκτημα των τεχνολογιών απόθεσης είναι η πολύ μεγάλη ποικιλία των υλικών που μπορούν να παρασκευαστούν, με εξέχουσας σημασίας εφαρμογή την παρασκευή πολυκρυσταλλικών υμενίων ημιαγωγών, των οποίων οι επιφανειακές ιδιότητες χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στον τομέα της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της εφαρμογής τεχνολογιών εναπόθεσης 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 πολυκρυσταλλικών και άμορφων υλικών. Ο μεγάλος αριθμός των μεθόδων και των τεχνικών εναπόθεσης προσφέρει πολλές δυνατότητες επιλογής, ανάλογα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα, της κάθε περίπτωσης. Μια από τις διαδικασίες αυτές είναι η ηλεκτρολυτική εναπόθεση. Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση είναι μια διαδικασία παραγωγής λεπτού επιστρώματος, συνήθως μεταλλικής, πάνω σε μία επιφάνεια άλλου υλικού (υποστρώματος) με την χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Η εναπόθεση του μεταλλικού στρώματος επιτυγχάνεται φορτίζοντας αρνητικά το προς επίστρωση υλικό και βυθίζοντας το σε διάλυμα που περιέχει άλας του προς εναπόθεση μετάλλου (κάθοδος εντός ηλεκτρολυτικού κελιού). Τα μεταλλικά ιόντα του άλατος είναι φορτισμένα θετικά και συνεπώς έλκονται από το υλικό. Μόλις έρθουν σε επαφή με τον προς επίστρωση υλικό, τότε αυτό προσφέρει ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) για να εξουδετερώσει τα θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα.

Κάνοντας μια σύντομη ιστορική αναδρομή παρατηρούμε ότι, η ιστορία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης ξεκινάει από το 1800 περίπου. Ο *Luigi Brugnatelli*, καθηγητής πανεπιστημίου, θεωρείται ο πρώτος άνθρωπος που εφάρμοσε την διαδικασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Στη συνέχεια εφαρμόζοντας ηλεκτρική τάση μπόρεσε να πειραματιστεί με διάφορα διαλύματα. Μέχρι το 1805 είχε πειραματιστεί αρκετά ώστε να εναποθέσει ένα λεπτό στρώμα χρυσού πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες.

Μέχρι το 1850 η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης είχε εφαρμογή σε μηχανικούς και εμπορικούς σκοπούς, με σημαντικές παράλληλες εξελίξεις στα τροφοδοτικά συνεχούς ρεύματος που χρησιμοποιούνταν έναντι των μπαταριών. Αργότερα, η χρήση όξινων λουτρών επέτρεψε την εφαρμογή της διαδικασίας για ένα ευρύτερο φάσμα εμπορικών κατασκευών.<sup>16</sup>

---

<sup>16</sup> 'Παραγωγή και Χαρακτηρισμός Ηλεκτρολυτικών Εναποθέσεων Σεληνιούχου Καδμίου για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές' Ευγενία Ι. Δουβόγιαννη, Διπλωματική Εργασία.

## 5.1 Κάδμιο

Το κάδμιο είναι ένα χημικό στοιχείο με το *σύμβολο Cd* και ατομικό αριθμό 48. Το μέταλλο αυτό είναι χημικά παρόμοιο με τα δύο άλλα μέταλλα της ομάδας 12 του περιοδικού πίνακα, τον ψευδάργυρο και υδράργυρο. Το κάδμιο είναι ένα στοιχείο σχετικά άφθονο σε ποσότητα. Ανακαλύφθηκε το 1817 από τον *Friedrich Stromeyer* ως μια πρόσμιξη του ψευδαργύρου, αλλά χρησιμοποιήθηκε σπάνια έως το 1940. Στις αρχές του 1990, το κάδμιο χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορα προϊόντα και βιομηχανικές διαδικασίες.

Εμφανίζεται ως δευτερεύον συστατικό στα περισσότερα μεταλλεύματα ψευδαργύρου και ως εκ τούτου είναι ένα υποπροϊόν της παραγωγής ψευδαργύρου. Για μεγάλο χρονικό διάστημα χρησιμοποιήθηκε ως προστατευτική ουσία στην επιφάνεια του χάλυβα ενισχύοντας τον αντιδιαβρωτικά. Με εξαίρεση την χρήση του σε *μπαταρίες Νικελίου-Καδμίου* και σε *ηλιακούς συλλέκτες Τελλουριούχου Καδμίου*, η χρήση του καδμίου τείνει να μειώνεται σε όλες τις άλλες εφαρμογές. Η μείωση αυτή οφείλεται στην υψηλή τοξικότητα του καδμίου, η οποία προκαλεί περιβαλλοντικές ανησυχίες καθώς και σε θέματα υγείας αφού είναι υπεύθυνο για την δημιουργία καρκινογενέσεων. Ακολουθούν ορισμένες από τις εφαρμογές του<sup>17</sup>:

### **-Μπαταρίες Νικελίου-Καδμίου (Ni – Cd)**

Το υπεροξείδιο του καδμίου χρησιμοποιείται ως ένα από τα κύρια συστατικά στις μπαταρίες νικελίου- καδμίου οι οποίες έχουν πολύ ευρύ φάσμα εφαρμογών στους σιδηροδρόμους, στην βιομηχανία αεροσκαφών για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε περίπτωση ανάγκης. Σε καταναλωτικές εφαρμογές η χρήση του βρίσκεται στα κινητά τηλέφωνα, στους φορητούς υπολογιστές ακόμη και σε παιχνίδια. Οι μπαταρίες Ni – Cd είναι οικονομικές για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή πυκνότητα ενέργειας και έχουν υψηλό κύκλο ζωής και εξαιρετική απόδοση τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τις άλλες μπαταρίες.

---

<sup>17</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium>



### **-Χρωστικές ουσίες**

Θειούχο και σεληνιούχο κάδμιο χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες σε πλαστικά, κεραμικά, γυαλιά. Είναι γνωστά για την ικανότητά τους να αντέχουν σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση χωρίς να ξεθωριάζουν ή να παραμορφώνονται και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου η μακρόχρονη και μηχανική καταπόνηση είναι απαραίτητη.

### **- Επιστρώσεις Καδμίου**

Επιστρώσεις καδμίου χρησιμοποιούνται σε ατσάλι, αλουμίνιο και σε άλλους μη σιδηρούχους μεταλλικούς συνδέσμους για την προστασία των υλικών από την διάβρωση κυρίως από τα άλατα και τα αλκαλικά διαλύματα. Εφαρμογές τους σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές όπου απαιτείται αντιδιαβρωτική προστασία.

### **-Κράματα Καδμίου και Χρήσεις δευτερεύουσας σημασίας**

Τα κράματα καδμίου περιλαμβάνουν (α) κράματα με ηλεκτρική αγωγιμότητα, (β) κράματα με θερμική αγωγιμότητα (γ) κράματα επαφής σε ηλεκτρικές συσκευές. Άλλες εφαρμογές μικρότερης κλίμακος περιλαμβάνουν τελλουριούχο κάδμιο και θειούχο κάδμιο στα ηλιακά κύτταρα καθώς και άλλες ημιαγώγιμες ενώσεις καδμίου σε ποικιλία ηλεκτρονικών εφαρμογών.<sup>18</sup>

---

<sup>18</sup> 'Παραγωγή και Χαρακτηρισμός Ηλεκτρολυτικών Εναποθέσεων Σεληνιούχου Καδμίου για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές' Ευγενία Ι. Δουβόγιαννη, Διπλωματική Εργασία.

## 5.2 Σελήνιο

Το σελήνιο είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 34, συμβολίζεται ως *Se* με ατομική μάζα 78.96 g/mol. 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 ιδιότητες τόσο μετάλλων όσο και αμετάλλων και είναι ταξινομημένο ως μεταλλοειδές. Οι πολλές εμπορικές χρήσεις του εξαρτώνται από την ασυνήθιστη συμπεριφορά του να παράγει ηλεκτρικό ρεύμα, όταν ακτινοβολείται με φως.

Χρησιμοποιείται ευρέως στα φωτοβολταϊκά στοιχεία, φωτόμετρα, στα φωτοτυπικά μηχανήματα και σε άλλα ηλεκτρικά συστήματα. Ακόμη θειούχες ενώσεις σεληνιούχου καδμίου είναι πολύ σταθερά πιγμέντα και χρησιμοποιούνται ως χρωστική ουσία σε κεραμικά και γυαλιά. Έχει, επίσης, την ικανότητα να μειώνει την μεταφορά θερμότητας από τον ήλιο διαμέσου των υαλοπινάκων.<sup>19</sup>

## 5.3 Σεληνιούχο Κάδμιο

Το σεληνιούχο κάδμιο είναι ένα στερεό, ημιαγώγιμο υλικό, το οποίο αποτελείται από τα δύο στοιχεία σελήνιο και κάδμιο, όπως εξάλλου υποδηλοί και το όνομά του. Συμβολίζεται ως *CdSe* και ανήκει στην ομάδα των II-VI ημιαγωγών, ενώ εμφανίζει εξαγωνική κρυσταλλική δομή. Η πυκνότητα του είναι 5,816 gr/cm<sup>3</sup>. το ενεργειακό του διάκενο είναι 1,74 eV στους 300 K. Πολλές τρέχουσες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στα *νανοσωματίδια* και ιδιαίτερα στην ανάπτυξη ελεγχόμενων *νανοσωματιδίων* CdSe. Εξαιτίας του κατάλληλου ενεργειακού διακένου και της υψηλής φωτοευαισθησίας του στο ορατό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές χαμηλού κόστους. Είναι ημιαγωγός τύπου n και δύσκολα είναι εφικτή η p-νόθευση, αν και έχει επιτευχθεί με άζωτο (nitrogen).

---

<sup>19</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Selenium>

Το σεληνιούχο κάδμιο αναπτύχθηκε για χρήση στις οπτικο-ηλεκτρονικές συσκευές, διόδους Laser και βιοϊατρικές απεικονίσεις. Έχουν δοκιμαστεί για χρήση σε υψηλής ποιότητας φωτοβολταϊκά στοιχεία. Σήμερα η μεγαλύτερη πρακτική χρησιμότητα του σεληνιούχου καδμίου απορρέει από τα νανοσωματίδια, σωματίδια δηλαδή με μέγεθος μικρότερο των 100nm.<sup>20</sup>

Μια εφαρμογή αρκετά διαδεδομένη τα τελευταία χρόνια και η οποία σε ευρεία κλίμακα χρησιμοποιεί αποκλειστικά το σεληνιούχο κάδμιο είναι τα '*Quantum Dots*'. Ως Quantum Dot ή κβαντικό σημείο ορίζεται αυστηρά μια κουκίδα σε μια έκταση αρκετών νανομέτρων, κατασκευασμένη από μεταλλικό ή ημιαγωγικό υλικό που περιγράφει ένα αντικείμενο σχεδόν μηδένικών διαστάσεων. Αυτά τα κβαντικά σημεία έχουν μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αποθηκεύσουν ηλεκτρόνια για παράδειγμα, ή να μεταβάλλουν το χρώμα του φωτός. Το κβαντικό σημείο θεωρείται ότι έχει μεγαλύτερη ευκαμψία από άλλα φθορίζοντα υλικά, που το κάνει ικανό να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία πληροφορίας. Είναι φτιαγμένα από πολλά και διάφορα συστατικά όπως το σεληνιούχο κάδμιο.<sup>21</sup>

Ουσιαστικά, λοιπόν, τα *quantum dots* είναι ημιαγώγιμα σωματίδια της κλίμακας του νανόμετρου φτιαγμένα από σεληνιούχο κάδμιο (CdSe), θειούχο κάδμιο (CdS) και τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) με μια αδρανή πολυμερική επένδυση. Το ημιαγώγιμο υλικό που χρησιμοποιείται για τον πυρήνα επιλέγεται βάσει της εκπομπής μιας γκάμας μηκών κύματος που στοχεύουν: CdS για μπλε-UV, CdSe για το σύνολο του ορατού φάσματος. CdTe για το μακρινό ερυθρό και το κοντινό υπέρυθρο. Το μέγεθος του σωματιδίου ορίζει το ακριβές χρώμα ενός δεδομένου κβαντικού σημείου. Η πολυμερής επένδυση προφυλάσσει τα κύτταρα από την τοξικότητα του καδμίου αλλά έχει και τη δυνατότητα να επιτεθεί κατά μιας σειράς στοχευτικών μορίων, περιλαμβανομένων των μονοκλωνικών αντισωμάτων που κατευθύνονται στους ειδικούς βιοκατασκευαστές όγκων. Εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους, τα κβαντικά σημεία μπορούν να λειτουργήσουν ως ειδικοί σημειωτές κυττάρων - ακόμα και μορίων - που δεν θα παρέμβουν στην κανονική

---

<sup>20</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium\\_selenide](http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_selenide)

<sup>21</sup> [http://www.nano.gr/nanotechnology\\_glossary.asp?letter=Q](http://www.nano.gr/nanotechnology_glossary.asp?letter=Q)

εργασία ενός κυττάρου. Επιπλέον η διαθεσιμότητα κβαντικών κουκίδων διαφόρων χρωμάτων παρέχει ένα ισχυρό εργαλείο για την παρακολούθηση της δράσης πολλών κυττάρων και μορίων ταυτόχρονα.

Τον Αύγουστο του 2004, ερευνητές ανακοίνωσαν την επιτυχή ετοιμασία υδατοδιαλυόμενων κβαντικών σημείων χρυσού που μπορούν να αξιοποιηθούν και για να εκπέμπουν φως σε μια ποικιλία μηκών κύματος. Αυτά τα επενδεδυμένα με πολυμερές υλικό, κβαντικά σημεία μπορεί να αποδειχτούν πιο κατάλληλα για τη χρήση σε ανθρώπινες κλινικές εφαρμογές.<sup>22</sup>

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι δημιουργίας των quantum dots. Σε γενικές γραμμές, προέρχονται από ανεπτυγμένες τεχνικές πάνω σε νανοκρυστάλλους που παράγονται από χημικές μεθόδους ή με εμφύτευση ιόντων ή μέσα σε νανοσυσκευές οι οποίες έχουν δημιουργηθεί με λιθογραφικές διαδικασίες.

Εφαρμογή βρίσκουν στους τομείς της πληροφορικής, της βιολογίας, της ηλεκτρονικής και των φωτοβολταϊκών συστημάτων, αφού είναι σε θέση να αυξήσουν την αποτελεσματικότητα και να μειώσουν το κόστος των σημερινών φωτοβολταϊκών κυττάρων από πυρίτιο. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι, σε πολλές περιοχές του κόσμου υπάρχει περιορισμός ή ακόμα και απαγόρευση στη χρήση βαρέων μετάλλων, με αποτέλεσμα όσα quantum dots είναι φτιαγμένα από κάδμιο να είναι ακατάλληλα για οικιακή χρήση. Ως αποτέλεσμα γίνεται προσπάθεια προκειμένου να αναπτυχθεί μια σειρά νέων κβαντικών σημείων, απαλλαγμένων από βαρέα μέταλλα (*CFQD- Cadmium Free Quantum Dots*) η οποία θα έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα στο ορατό και υπέρυθρο φάσμα, ενώ οι οπτικές ιδιότητες θα παραμένουν παρεμφερείς με αυτές των κβαντικών σημείων CdSe.<sup>23,24</sup>

---

<sup>22</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum\\_dot](http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_dot)

<sup>23</sup> <http://www.evidenttech.com/quantum-dots-explained/how-quantum-dots-work.html>

<sup>24</sup> [www.physics4u.gr/faq/quantum\\_dot.html](http://www.physics4u.gr/faq/quantum_dot.html)

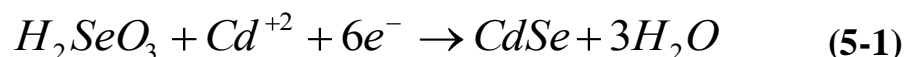
## 5.4 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση Σεληνιούχου Καδμίου

Η πρώτη ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου έγινε το 1968 από Λιθουανούς ερευνητές. Το λουτρό που χρησιμοποίησαν ήταν όξινο υδατικό διάλυμα με  $\text{pH}=0$ , και περιείχε θειϊκό κάδμιο ( $\text{CdSO}_4$ ) και σεληνιώδες οξύ ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) σε θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$ . Ως υπόστρωμα (substrate) χρησιμοποίησαν χαλκό (Cu) και μόλυβδο (Pb) και τα αποθέματα παρουσίαζαν  $n$  ή  $p$  αγωγιμότητα ανάλογα με την σύσταση του Cd:Se.

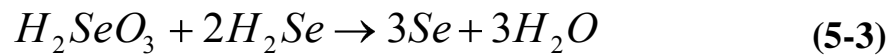
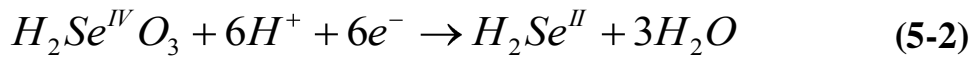
Αργότερα, το 1976, οι Hodes et. Al. υπέβαλλαν ημιαγωγία φιλμ σεληνιούχου καδμίου σε θερμική κατεργασία μέσα σε αδρανή ατμόσφαιρα για την απομάκρυνση της περίσσειας σεληνίου και τα χρησιμοποίησαν σε φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο (Photo-electrochemical cell-PEC) χωρίς όμως ικανοποιητικά αποτελέσματα αφού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

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

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



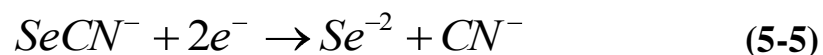
Ο μηχανισμός αυτός της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης, μελετήθηκε από τους Skyllas-Kazacos- Miller σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου και σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου-δακτυλίου. Σύμφωνα με αυτούς οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



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

Αργότερα, οι Hiouston et. al., βελτίωσαν χημικά τα υποστρώματα και διερευνώντας το δυναμικό απόθεσης με ποτενσιοστατική καθοδική ηλεκτροαπόθεση, κατάφεραν να παράγουν ημιαγωγίμο φιλμ σεληνιούχου καδμίου σε φωτοχημικό κελί, με απόδοση έως 4,2 % . Οι Chandra και Panday, ερεύνησαν την καθοδική ηλεκτροαπόθεση του σεληνιούχου καδμίου και προσδιόρισαν την αξία του οξειδίου του σεληνίου ( $SeO_2$ ) στο λουτρό, καθώς και τη σημασία της καθοδικής επιφάνειας στις ιδιότητες που ανταπτύσσονται στα ημιαγωγίμο φιλμ.

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

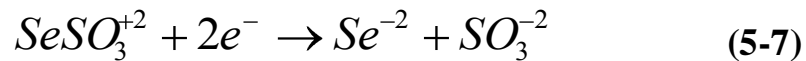






Σε αυτήν την τεχνική, αποφεύγεται η παρουσία των ιόντων  $Se^{+IV}$  υψηλού αριθμού οξείδωσης και η πιθανή αναγωγή τους σε Se. Ωστόσο, οι αποδόσεις των φιλμ σε φωτοχημικό κελί είναι πολύ χαμηλές (περίπου 0,2 %).

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



Καθώς το κανονικό δυναμικό του καδμίου είναι ηλεκτροθετικότερο από τα κανονικά δυναμικά των εξισώσεων (5.6) και (5.7), υπάρχει πιθανότητα ύπαρξης στοιχειακού καδμίου στην κάθοδο. Αυτό το γεγονός, αποφεύγεται με την προσθήκη συμπλόκου, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση των κατιόντων καδμίου και μετατοπίζοντας το κανονικό δυναμικό αναγωγής του καδμίου πιο ηλεκτραρνητικά. Οι αποδόσεις της τεχνικής αυτής σε PEC είναι 1 %. Με την βελτίωση που υπέστη από τον Cocivera, η απόδοση έφτασε το 5,9 %, χρησιμοποιώντας τριοξικό νιτρίλιο για την συμπλοκοποίηση των ιόντων του καδμίου.

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

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



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

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

Τέλος, οι Lade, Uplane και Lokhande έκαναν ηλεκτροχημική απόθεση σεληνιούχου καδμίου, θείουχου 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.<sup>25</sup>

## 5.5 Νικέλιο

Το χημικό στοιχείο νικέλιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 28, ατομικό βάρος 58.71gr/mol, ειδικό βάρος 8.9gr/mol, θερμοκρασία τήξης 1453°C, θερμοκρασία βρασμού 2732°C και συμβολίζεται ως Ni. Το Ni είναι αργυρόλευκο και κάτω από τους 385°C είναι ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό όπως ο σίδηρος ή και σκληρότερο, ενώ στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη. Διαλύεται στο νιτρικό οξύ και παρουσία υδροχλωρικού οξέως διαλύεται αργά και «εν βρασμό». Επειδή σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο

---

<sup>25</sup> 'Παραγωγή και Χαρακτηρισμός Ηλεκτρολυτικών Εναποθέσεων Σεληνιούχου Καδμίου για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές' Ευγενία Ι. Δουβόγιαννη, Διπλωματική Εργασία.

του, χρησιμοποιείται ευρύτατα και ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στην παρασκευή λιπών.

Κυριότερα μεταλλεύματα του νικελίου είναι το ορυκτό γαρνιερίτης, ένυδρο πυριτικό άλας, που απαντάται κυρίως στη Νέα Καληδόνια και οι σιδηροπυρίτες του Καναδά που περιέχουν 3% νικέλιο. Στην Ελλάδα απαντάται ο γαρνιερίτης με 1-3% νικέλιο στην περιοχή της Λάρυμνας όπου από το 1953 βρίσκονται εγκαταστάσεις παρασκευής σιδηρονικελίου με ταυτόχρονη εκμετάλλευση και του σιδηρούχου μεταλλεύματος μέσα στο οποίο απαντάται το νικέλιο.

Εκτός της καταλυτικής χρήσης του, σε μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως στα κράματα χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την επαύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται π.χ. πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση. Άλλες χρήσεις του είναι στη κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, στην χημεία ως καταλύτης και, τέλος, στη παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου. Χρησιμοποιείται, επίσης, για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου (διαλύεται στο νικέλιο), ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο.

Κλείνοντας, σε θέματα υγείας το νικέλιο ενδέχεται να προκαλεί στον άνθρωπο δερματικά προβλήματα όταν περιέχεται σε κοσμήματα και άλλα αντικείμενα που έρχονται σε επαφή με το ανθρώπινο δέρμα. Συμβάλλει στην ανάπτυξη της δερματίτιδος, μπορεί να προκαλέσει κνησμό, ερεθισμό της περιοχής επαφής και συμπτώματα ερυθρότητας του δέρματος τα οποία όταν δεν αντιμετωπιστούν έγκαιρα ταλαιπωρούν τον παθόντα.<sup>26</sup>

---

<sup>26</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

---

### Πειραματική Διαδικασία

Στο τελευταίο κεφάλαιο της διπλωματικής εργασίας παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία. Προβάλλεται η μέθοδος παρασκευής των δοκιμίων με υπόστρωμα νικελίου και ημιαγωγό από σεληνιούχο κάδμιο και περιγράφεται λεπτομερειακά η προετοιμασία των δοκιμίων και των διαλυμάτων, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των λεπτών υμενίων και οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εναπόθεση των υμενίων σεληνιούχου καδμίου είναι η προετοιμασία των δοκιμίων. Η προετοιμασία των δοκιμίων περιελάμβανε την λείανση αυτών σε ειδικό τροχό με γυαλόχαρτα (*grid: 220,400 800, 1000,1200*) και με βελούδο. Χρησιμοποιήθηκε επίσης φούρνος στον οποίο εισήλθαν τα δοκίμια, για τη δημιουργία μονωτικού στρώματος, οξείδιο του νικελίου, στην επιφάνεια τους. Στη συνέχεια για τη διαδικασία της εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκαν: *ηλεκτροχημικό κελί, διποτενσιοστάτης, ρότορας με ρυθμιστή στροφών, κυκλοφορητής, ηλεκτρόδια, θερμοσυστελλόμενο για τη*

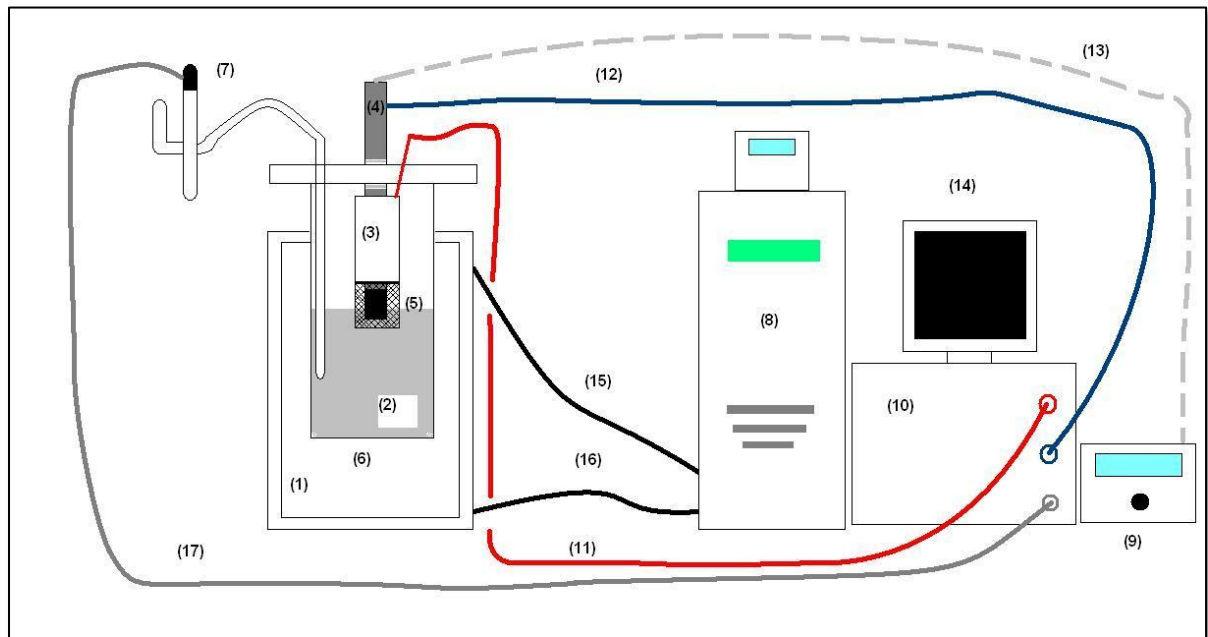
στεγανοποίηση του ηλεκτροδίου εργασίας, υδραργυρικό θερμόμετρο ανώτερης ένδειξης  $150^{\circ}\text{C}$ , πολύμετρο, ειδικό pH-μετρο .



*Σχήμα 6-1 (α) Πειραματική διάταξη*



*Σχήμα 6-1 (β) Πειραματική διάταξη*



Σχήμα 6-2 Συνδεσμολογία Πειραματικής Διάταξης

- (1) Δοχείο με διπλό τοίχωμα εντός του οποίου ρέει θερμαινόμενο έλαιο. Μέσα στο δοχείο υπάρχει νερό το οποίο θερμαίνεται με τη βοήθεια του ελαίου.
- (2) Διάλυμα Σεληνιούχου Καδμίου
- (3) Βοηθητικό ηλεκτρόδιο από τεφλόν και πλατίνα γύρω από το δοκίμιο
- (4) Ρότορας
- (5) Δοκίμιο
- (6) Ηλεκτρολυτικό κελί
- (7) Ηλεκτρόδιο αναφοράς
- (8) Κυκλοφορητής
- (9) Ρυθμιστής στροφών του ρότορα
- (10) Διποτενσιοστάτης
- (11) (Κόκκινο Καλώδιο) Σύνδεση Διποτενσιοστάτη με βοηθητικό ηλεκτρόδιο
- (12) (Μπλε Καλώδιο) Σύνδεση Διποτενσιοστάτη με ηλεκτρόδιο εργασίας
- (13) Σύνδεση Ρυθμιστή στροφών με ρότορα
- (14) Υπολογιστής μέσω του οποίου χειρίζεται ο Διποτενσιοστάτης

(15) Εξόδος Κυκλοφορητή-Δοχείου

(16) Είσοδος Κυκλοφορητή-Δοχείου

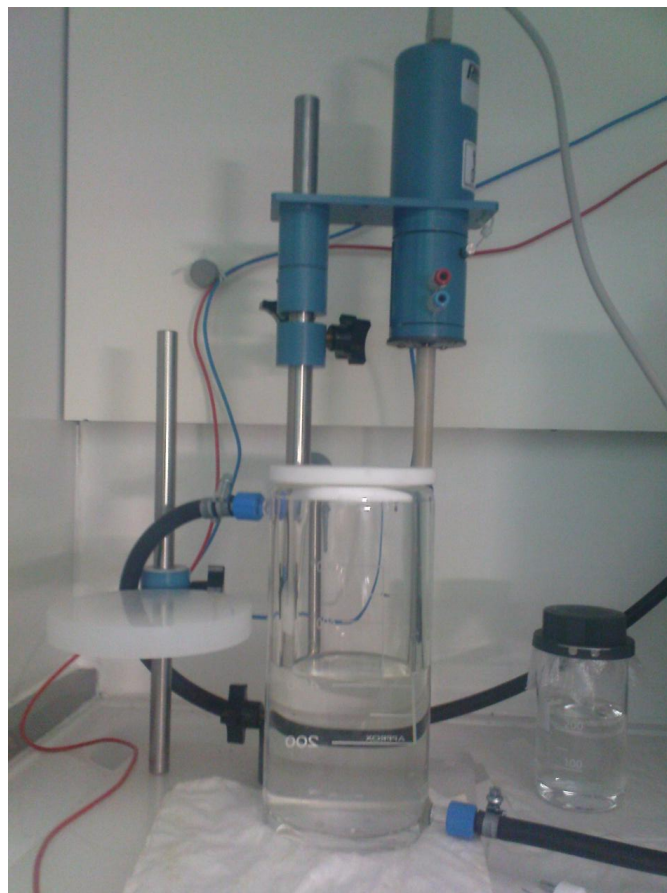
(17) Γκρίζο Καλώδιο) Σύνδεση Διποτενσιοστάτη με ηλεκτρόδιο αναφοράς



## 6.1 Ηλεκτροχημικό κελί - Ρότορας με ρυθμιστή στροφών

Το ηλεκτροχημικό κελί του πειράματος, στο οποίο και πραγματοποιήθηκε η ηλεκτρόλυση, είναι ένα γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος και όγκου ανώτατης ένδειξης 500ml. Το κελί κλείνει με καπάκι κατασκευασμένο από τεφλόν, το οποίο επιτρέπει στο κέντρο να τοποθετείται το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Επίσης έχει δύο ακόμα εισόδους, μία για την εισαγωγή του υδραργυρικού θερμομέτρου με όρια μέτρησης θερμοκρασίας τους  $150^{\circ}\text{C}$  και άλλη μία για το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Ο ρότορας με ρυθμιστή στροφών αποτελεί το όργανο το οποίο στρέφει το δοκίμιο με ταχύτητα ανάλογη με τις υπάρχουσες απαιτήσεις, για το συγκεκριμένο πείραμα 500RPM(Rounds Per Minute), ενώ ταυτόχρονα αναδεύει το διάλυμα ώστε η εναπόθεση του ηλεκτρολυτικού στρώματος να γίνεται όσο το δυνατόν ομοιόμορφα σε όλο το εύρος της επιφάνειας του δοκιμίου.

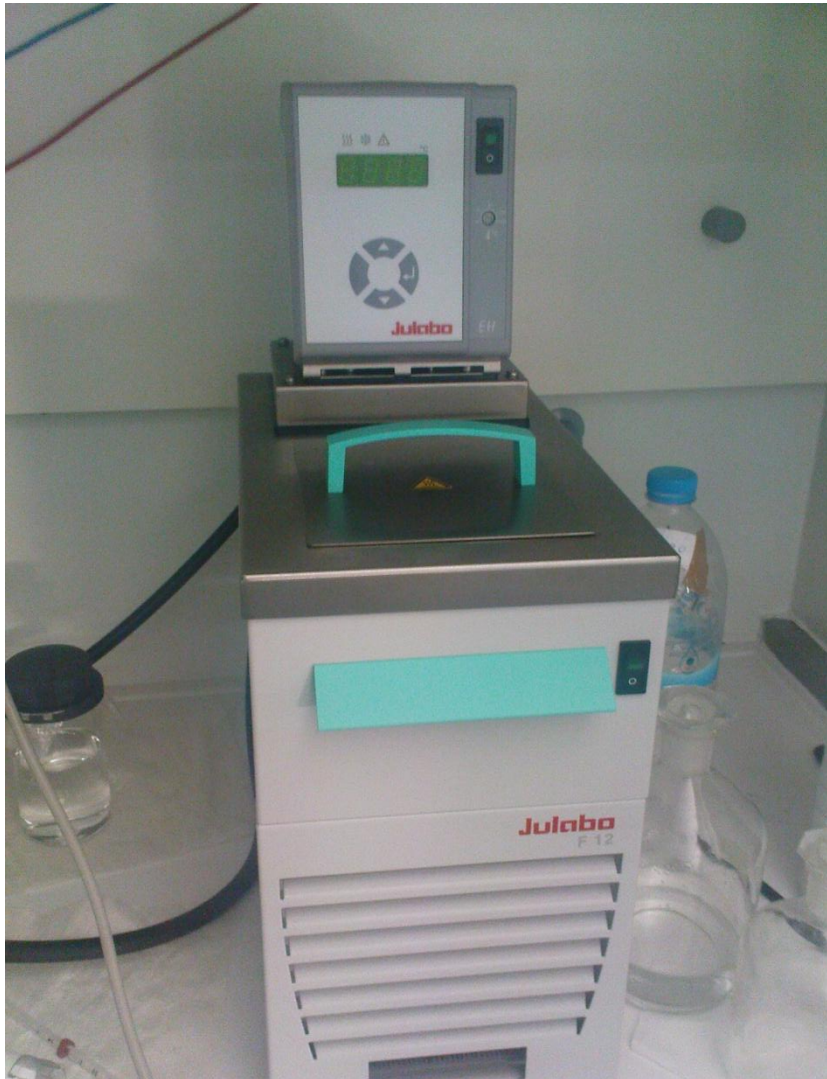


*Σχήμα 6-3 Ρότορας-Ηλεκτρολυτικό κελί*



## 6.2 Κυκλοφορητής

Ο κυκλοφορητής προκαλεί την κυκλοφορία ειδικού ελαίου σιλικονούχου βάσης μέσα στα διπλά τοιχώματα της φιάλης, στην οποία βρίσκεται το ηλεκτροχημικό κελί. Το έλαιο θερμαίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, η οποία ελέγχεται από τον κυκλοφορητή, ώστε η θερμοκρασία του διαλύματος να διατηρείται σταθερή και να καταγράφεται με ακρίβεια  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Προς επιβεβαίωση της σωστής λειτουργίας του κυκλοφορητή χρησιμοποιήσαμε επιπροσθέτως υδραργυρικό θερμόμετρο ανώτερης ένδειξης  $150^{\circ}\text{C}$  εντός του ηλεκτροχημικού κελιού.



*Σχήμα 6-4(α) Κυκλοφορητής*

### 6.3 Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είναι: το ηλεκτρόδιο εργασίας, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode-WE) αποτελεί την κάθοδο στην διάταξη. Αποτελεί τον άξονα του ρότορα, ο οποίος περιστρέφεται. Στην άκρη του υπάρχει οπή με κατάλληλο αριθμό σπειρών ώστε να εφαρμόζει η ορειχάλκινη, μονωμένη εξωτερικά με θερμοσυστελλόμενο, υποδοχή που κατασκευάστηκε ειδικά για να δέχεται τα δοκίμια. Έτσι μέσω του άξονα και της υποδοχής υπάρχει αγωγίμη σύνδεση ανάμεσα στο καλώδιο που συνδέει τον διποτενσιοστάτη με το ρότορα και το δοκίμιο.

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



*Σχήμα 6-5 Βοηθητικό ηλεκτρόδιο και κυλινδρική κατασκευή από τεφλόν*

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι αυτό ως προς το οποίο μετράται το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς. Στη διάταξη χρησιμοποιείται υδράργυρος / θειικός υδράργυρος σε ηλεκτρολύτη κορεσμένου υδατικού διαλύματος θειικού καλίου ( $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{κορεσμένο διάλυμα } \text{K}_2\text{SO}_4$ ).

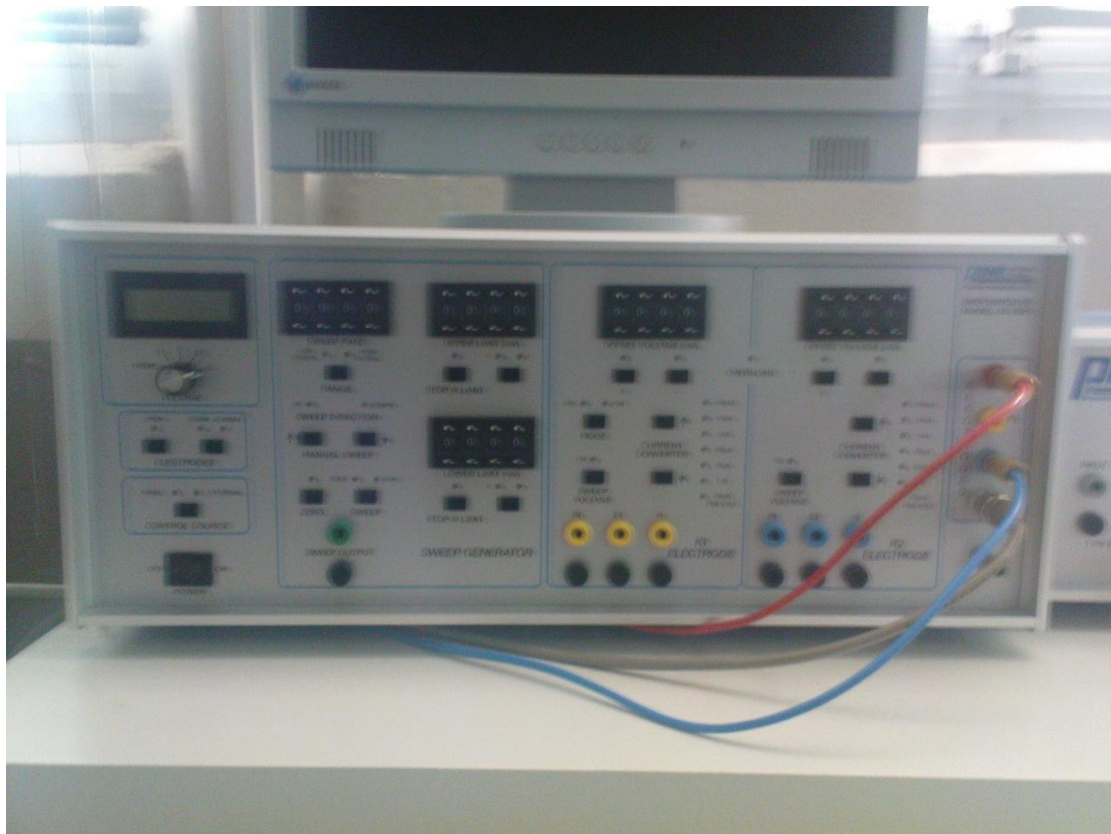


*Σχήμα 6-6 Ηλεκτρόδιο αναφοράς*



## 6.4 Διποτενσιοστάτης

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



*Σχήμα 6-7 Διποτενσιοστάτης*

## 6.5 Φούρνος Nabertherm HTC 03/15 με ελεγκτή B170

Ο φούρνος χρησιμοποιήθηκε για τη θερμική κατεργασία των δοκιμίων νικελίου. Μέσω του ελεγκτή (controller) ο χρήστης μπορεί να ορίσει την μέγιστη επιθυμητή θερμοκρασία, τον χρόνο ανόδου, τον χρόνο παραμονής στην μέγιστη θερμοκρασία και την χρονοκαυστέρηση εκκίνησης της διαδικασίας. Τα δοκίμια αφού εισήχθησαν με μεγάλη προσοχή σε ειδική κεραμική πλάκα, παρέμειναν για χρονικό διάστημα 12 ωρών στους 500°C, σχηματίζοντας τη μονωτική επίστρωση (οξείδιο νικελίου) πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου. Κατόπιν με τη βοήθεια πολυμέτρου ελέγχθηκε διεξοδικά η επιτυχής ή μη, δημιουργία οξειδίου.



*Σχήμα 6-8 Φούρνος της Nabertherm*

## 6.6 Προετοιμασία δοκιμών

Αρχικά η πλάκα νικελίου δόθηκε προς κοπή των δοκιμών. Τα δοκίμια στην συνέχεια υπέστησαν λείανση με τη βοήθεια ειδικού τροχού και λειαντικών χαρτιών grid: 220, 400, 800, 1000, 1200, ενώ με τη χρήση βελούδου απέκτησαν γυαλιστερή επιφάνεια (mirror finish).



*Σχήμα 6-9* Ειδικός τροχός λείανσης



*Σχήμα 6-10* Τελική εικόνα δοκιμών, μετά τη λείανση, έχοντας αποκτήσει mirror finish

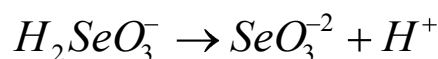
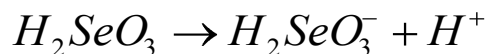


Ακολούθησε η τοποθέτηση των δοκιμίων στο φούρνο της Nabertherm προς δημιουργία οξειδίου και κατόπιν η προσαρμογή σε αυτά θερμοσυστελλόμενου με σκοπό την ηλεκτρική μόνωση της περιφερειακής περιοχής του δοκιμίου στην υποδοχή του ηλεκτροδίου εργασίας. Τέλος, τα δοκίμια πλύθηκαν καλά στην επιφάνεια με απιονισμένο νερό για αφαίρεση τυχόν λιπών και τοποθετήθηκαν στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Τα δοκίμια είχαν *διάμετρο 1.54cm* και *ύψος 1.2cm*

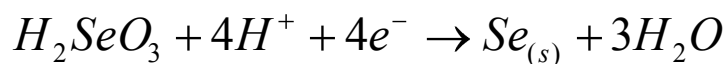
## 6.7 Προετοιμασία λουτρού – Παρασκευή διαλύματος $CdSO_4 - SeO_2$

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει *θειϊκό κάδμιο* ( $CdSO_4$ ) και *οξείδιο του σεληνίου* ( $SeO_2$ ) με τυπικές συγκεντρώσεις 0.2M και 1mM αντίστοιχα, ενώ έχει οξυνθεί με *θειϊκό 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 θειϊκού καδμίου (η οποία περιέχει και νερό) σε υπερκαθαρό νερό (σε 300 mL υπερκαθαρού νερού προσθέτουμε 15.39gr  $CdSO_4$ ) και στη συνέχεια προστίθενται 3mL διαλύματος  $SeO_2$  με συγκέντρωση 0.1 M (σε 0,1  $dm^3$  υπερκαθαρού νερού προστίθενται 1,11 gr). Στη συνέχεια προσθέτουμε  $H_2SO_4$  (αναλογία 1:5) για να ρυθμιστεί το pH του διαλύματος, το οποίο μετράται με ειδικό pH-μετρο.

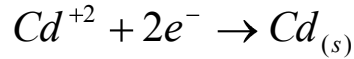
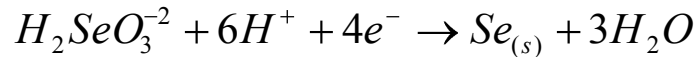
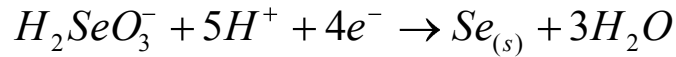
Το οξείδιο του σεληνίου εντός του διαλύματος παίρνει την μορφή σεληνιώ-δους οξέος, το οποίο με τη σειρά του δίσταται κατά τα ακόλουθα στάδια:



Έτσι στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:

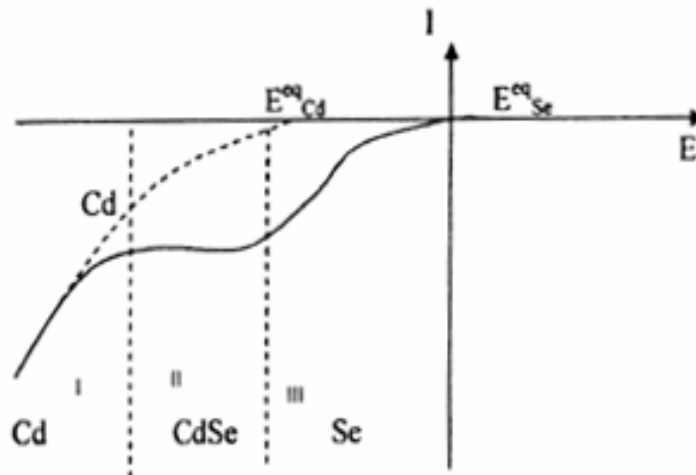






Η δράση αναγωγής του  $H^+$  αγνοείται διότι δεν ευνοείται κινητικά σε σχέση με τις λοιπές αντιδράσεις. Επίσης λαμβάνει χώρα η αυθόρμητη, μη ηλεκτρολυτική δράση του σχηματισμού εξαγωνικού σεληνιούχου καδμίου (CdSe). Η ενέργεια που απελευθερώνεται από την παραπάνω δράση, καταναλώνεται για τις δύο μη αυθόρμητες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

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει μια τυπική καμπύλη πόλωσης (Σχήμα 6-12). Στο σχήμα απεικονίζονται τρεις περιοχές απόθεσης: στην περιοχή I αποτίθεται μόνο Cd, στην περιοχή III αποτίθεται μόνο Se, ενώ στην περιοχή II συναποτίθεται το Cd και το Se, προς σχηματισμό του ημιαγώγιμου φιλμ σεληνιούχου καδμίου.



Σχήμα 6-11 Βολτογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού

## 6.8 Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων X Siemens 5000 (XRD)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων X για το χαρακτηρισμό των υλικών από τα οποία αποτελούνταν τα ολοκληρωμένα, πλέον, δοκίμια.

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

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



*Σχήμα 6-12 Φασματοόμετρο Περίθλασης Ακτίνων X Siemens 5000 (XRD)*

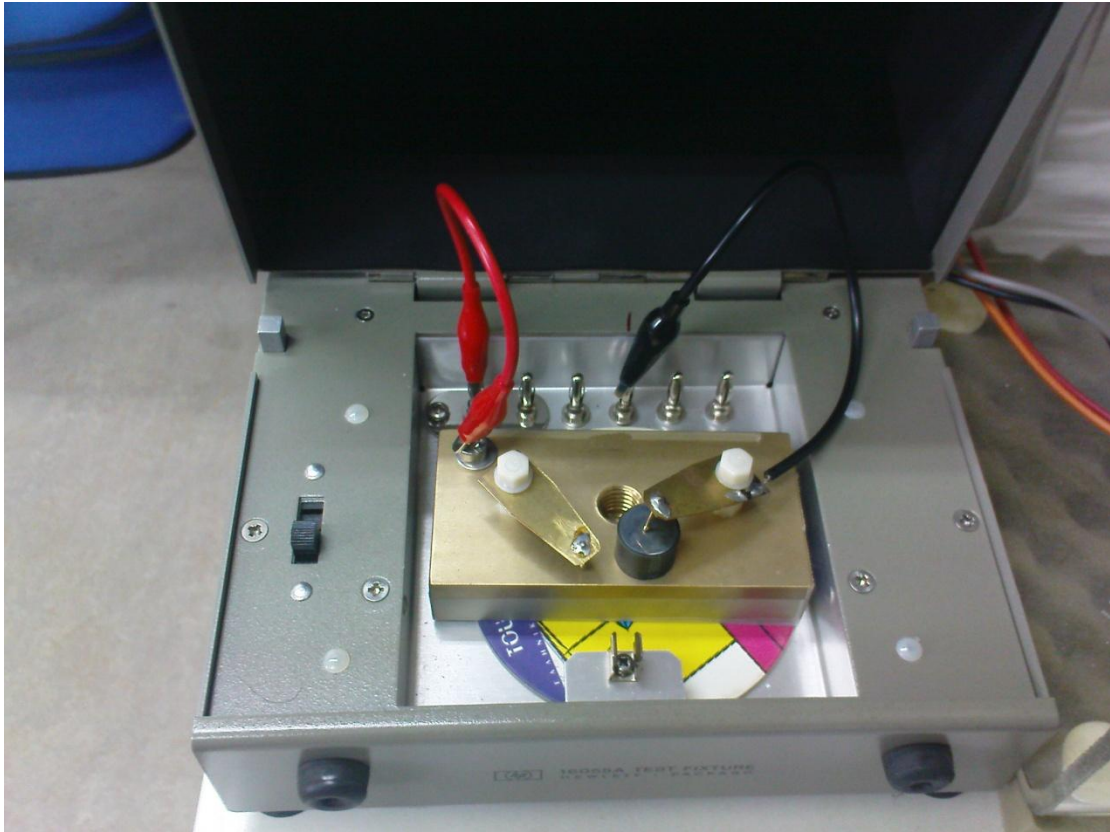
## 6.9 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίων

Η κατασκευή των I-V χαρακτηριστικών προέκυψε από διάταξη, τα μέρη της οποίας ελέγχονται από υπολογιστή στο εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών.

*Κλωβός Faraday*, Hewlett Packard 16055A test fixture, χρησιμοποιήθηκε για την περιβαλλοντική απομόνωση και ηλεκτρική τροφοδοσία της διάταξης και τη διατήρηση σταθερών συνθηκών κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Ο κλωβός αποτελείται από ορειχάλκινη βάση διαστάσεων (10cm) • (5cm) • (2cm) με σπειροειδή οπή διαμέτρου 1.2cm και βάθους 1.5cm στο κέντρο για προσάρτηση του κάθε δοκιμίου. Ακόμα, διαθέτει δύο οπές διαμέτρου 0.9cm κατά μήκος της σε απόσταση 1.6cm από κάθε ακμή για τη στήριξη και προσαρμογή probe. Η επαφή επιτυγχάνεται με πολύ ελαφριά πίεση του probe στο τοποθετημένο προς μέτρηση δοκίμιο. Η τροφοδοσία παρέχεται μέσω καλωδίου σε οπή διαμέτρου 0.5cm που βρίσκεται σε μια από τις γωνίες της βάσης και σε απόσταση 0.6cm από τις ακμές αυτής της γωνίας.



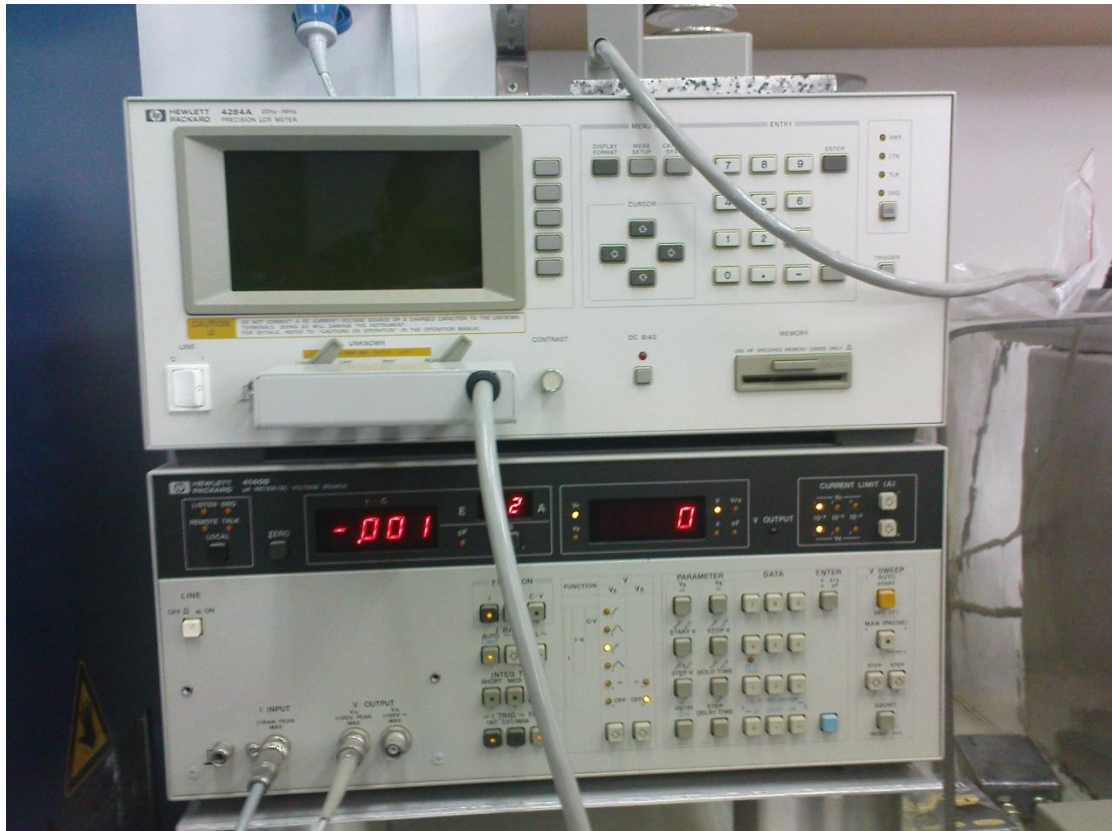
*Σχήμα 6-13 Κλωβός Faraday*



*Σχήμα 6-14* Εσωτερικό κλωβού Faraday

Η εφαρμογή της τάσης και η μέτρηση των ρευμάτων πραγματοποιήθηκε από ειδικό όργανο, το οποίο έχει τη δυνατότητα να μετράει πολύ χαμηλές τιμές έντασης ρεύματος με μεγάλη ακρίβεια και να ελέγχεται μέσω υπολογιστή με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού. Αναφέρεται ότι το όργανο αυτό είναι τύπου *pA METER/DC VOLTAGE SOURCE (Hewlett Packard 4140B)*.





Σχήμα 6-15 pA meter/DC voltage source (Hewlett Packard 4140B)

## 6.10 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

Στη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάστηκαν συνολικά 12 δοκίμια υμενίου σεληνιούχου καδμίου (CdSe) σε υπόστρωμα νικελίου (Ni). Από αυτά εξετάζονται 9 τα οποία ολοκλήρωσαν επιτυχώς την διαδικασία της εναπόθεσης και διερευνάται αν στη διεπιφάνεια τους σχηματίζονται ωμικές ή ανορθωτικές επαφές.

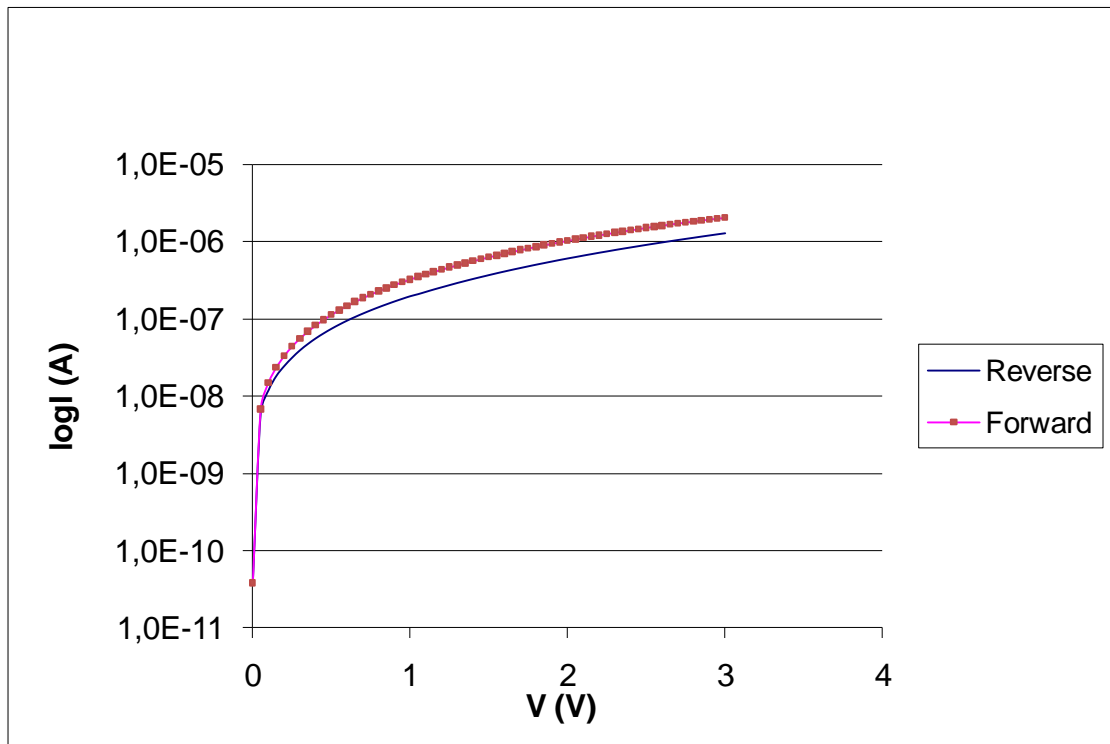
Οι εναποθέσεις στα δοκίμια νικελίου (Ni), διαμέτρου 12mm, πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε θειικό κάδμιο ( $\text{CdSO}_4$ ) και υδροξείδιο του σεληνίου ( $\text{SeO}_2$ ) με τυπικές συγκεντρώσεις 0.2M και 0.1mM αντίστοιχα. Το διάλυμα είχε οξυνθεί με θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) μέχρι να αποκτήσει όξινο pH περίπου ίσο με 2.2. Η θερμοκρασία του λουτρού κατά την εναπόθεση κυμάνθηκε από 65°C έως και 75°C και αναφέρεται σε κάθε δοκίμιο ξεχωριστά. Συγκεκριμένα έγιναν εναποθέσεις στους 65°C, 70°C και στους 75°C.

Τα δείγματα που παρήχθησαν χαρακτηρίστηκαν από μηχανήμα περίθλασης ακτίνων-X (XRD), το οποίο πραγματοποίησε στοιχειακή ανάλυση των δοκιμίων. Στη συνέχεια ακολούθησε ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων με χρήση κλωβού *Faraday*, σε συνθήκες σκότους καθώς η επιβαλλόμενη τάση μεταβαλλόταν με σταθερό βήμα 0.05V, ενώ έγινε απεικόνιση των αποτελεσμάτων με γραφικές παραστάσεις I-V και μελετήθηκε η ηλεκτρική τους συμπεριφορά.

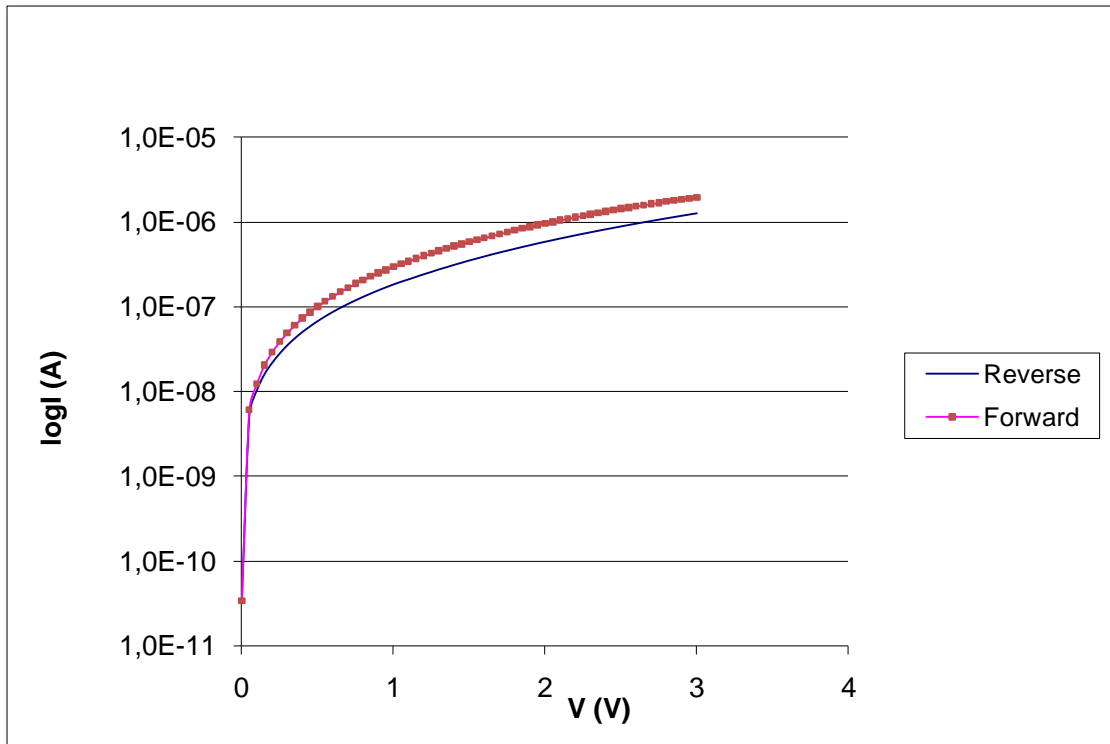


• Δοκίμιο N<sub>o</sub>2

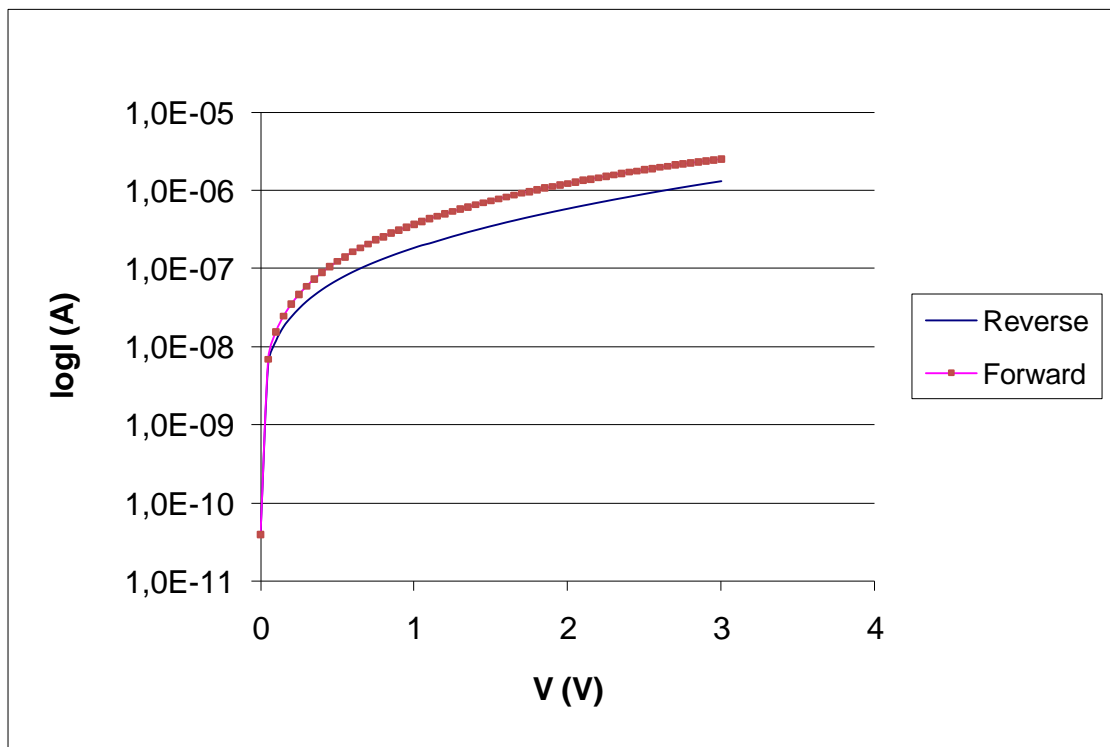
Στο δοκίμιο N<sub>o</sub>2 έγινε ηλεκτρολυτική εναπόθεση στους 65°C. Προηγήθηκε αυτού η κατάλληλη οξείδωση του νικελίου η οποία και ελέγχτηκε με τη βοήθεια πολύμετρου, βεβαιώνοντας την ύπαρξη της επιθυμητού μονωτικού στρώματος. Στο σημείο αυτό να σημειώσουμε ότι η θερμοκρασία στον κυκλοφορητή ήταν κοντά στους 67°C και λόγω απωλειών στο κελί έφτανε τους 65°C, όπου και ελέγχτηκε με υδραργυρικό θερμόμετρο. Η τάση η οποία επιλέχτηκε στον διποτενσιοστάτη ήταν -1V σταθερή και εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ni). Ο ρότορας, στη συνέχεια, ρυθμίστηκε στις 500RPM και το δοκίμιο παρέμεινε εντός του διαλύματος για 2 ώρες. Τα αποτελέσματα, στον υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος στον διποτενσιοστάτη, έδειξαν φορτίο 3.717C, ενώ η επιφάνεια του δοκιμίου είχε αποκτήσει γκρίζο ομοιόμορφο χρώμα. Ακολουθώς παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V σε ένα σύνολο σημείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, καθώς και η στοιχειακή ανάλυση μέσω XRD.



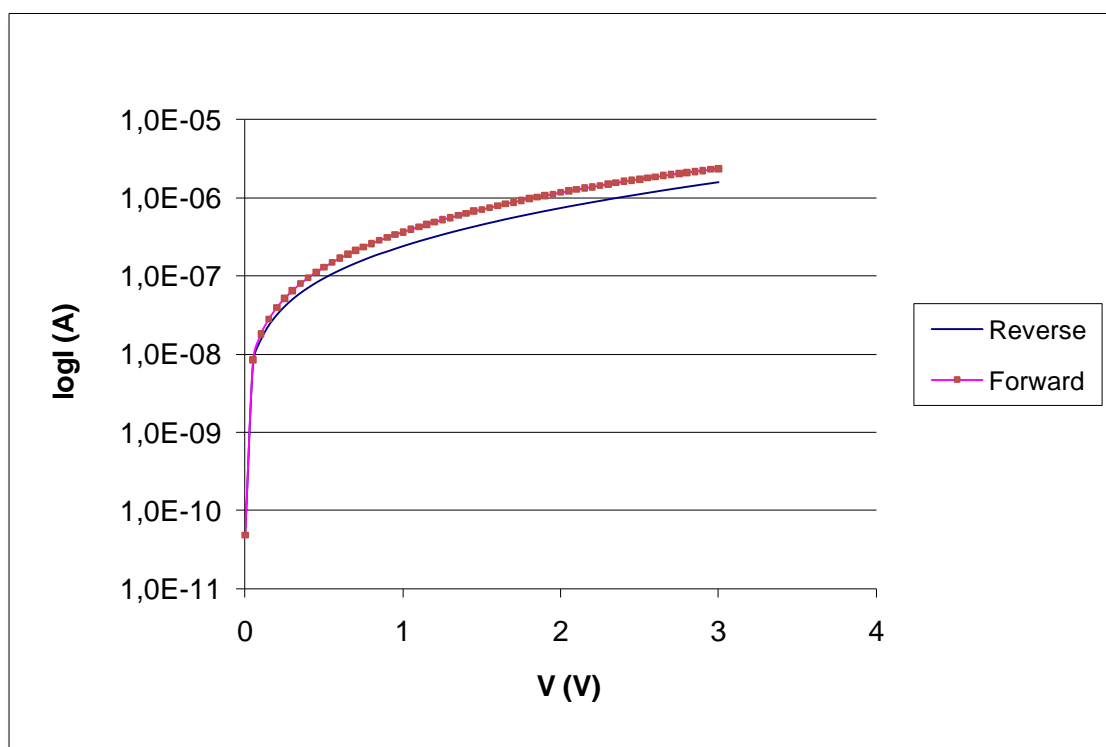
Σχήμα 6-16 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 2 σε σημείο της επιφάνειας



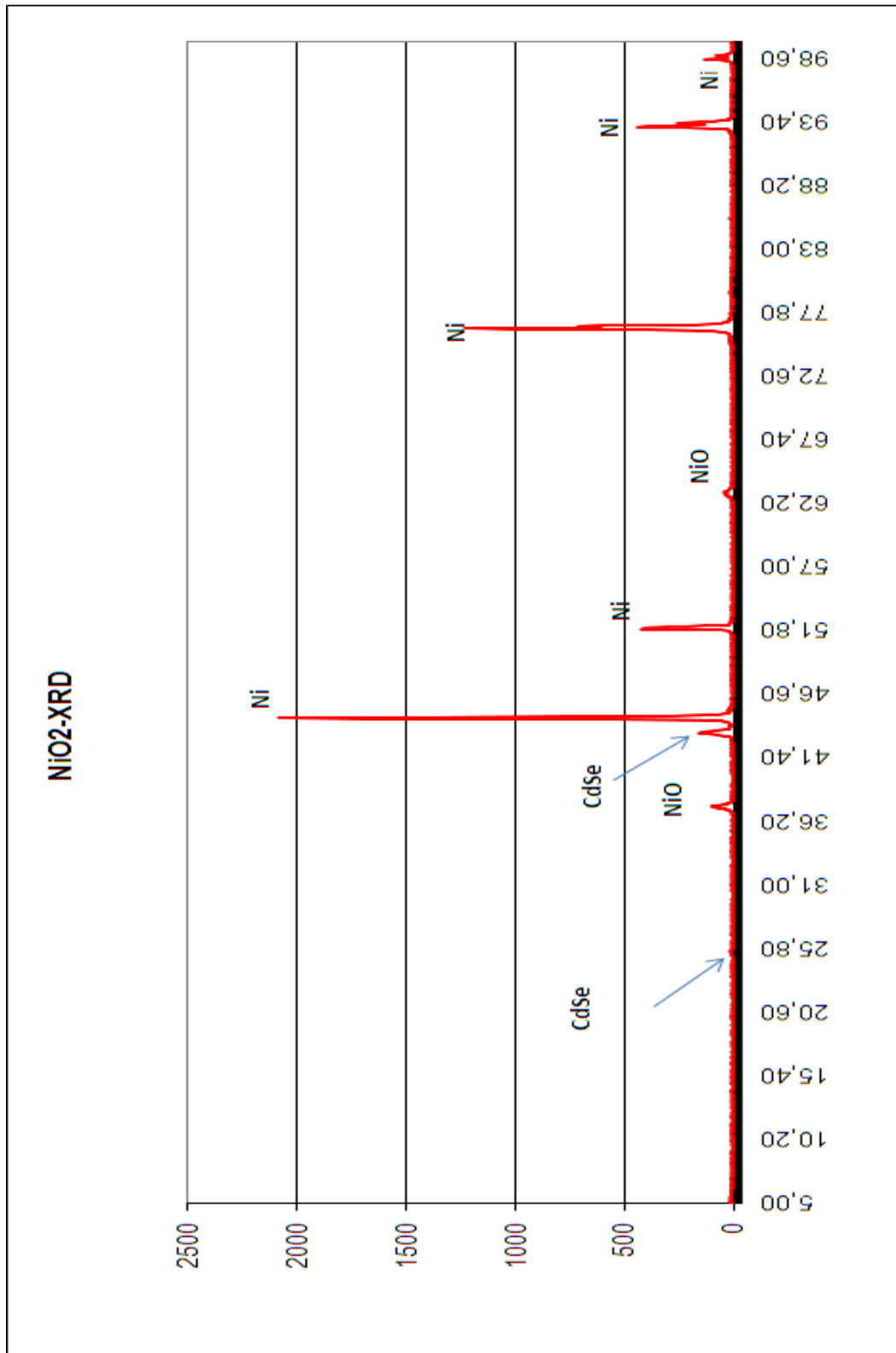
Σχήμα 6-17 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 2 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-18 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 2 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-19 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 2 σε σημείο της επιφάνειας

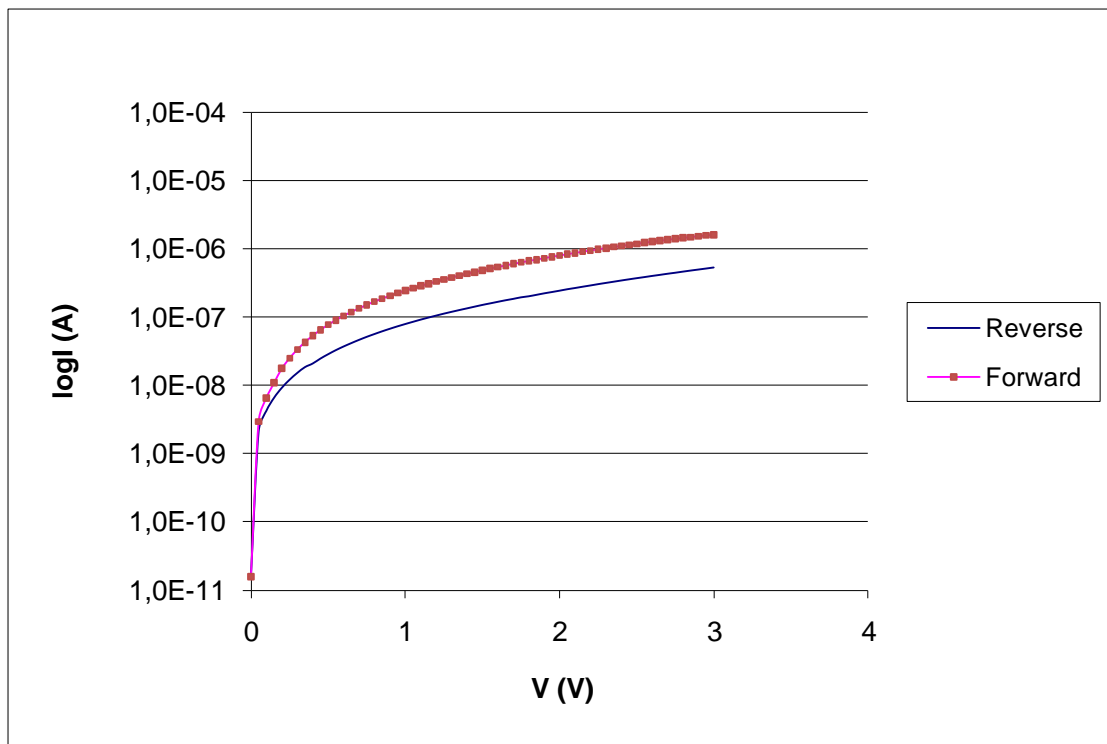


## Παρατηρήσεις για δοκίμιο N<sub>o</sub>2

Όπως παρατηρείται από τις χαρακτηριστικές I-V το δοκίμιο δεν παρουσίασε ανορθωτική συμπεριφορά, καθώς η ορθή από την ανάστροφη πόλωση δεν είχαν καμίας τάξης μεγέθους διαφορά. Αντίστοιχα, και από το XRD φαίνεται καθαρά ότι η πρώτη κορυφή σεληνιούχου καδμίου είναι σχεδόν ανύπαρκτη, ενώ η δεύτερη είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με εκείνη του νικελίου, υποδηλώνοντας ότι έχουμε ένα πολύ λεπτό στρώμα σεληνιούχου καδμίου. Παρατηρούνται επίσης κορυφές οξειδίου του νικελίου (NiO), βεβαιώνοντας την ύπαρξη μονωτικού φίλμ ανάμεσα σε υπόστρωμα και ημιαγωγό. Το δοκίμιο 2, λοιπόν, δείχνει συμπεριφορά ωμικής επαφής, χωρίς να παρουσιάζει κάποια ανορθωτική συμπεριφορά.

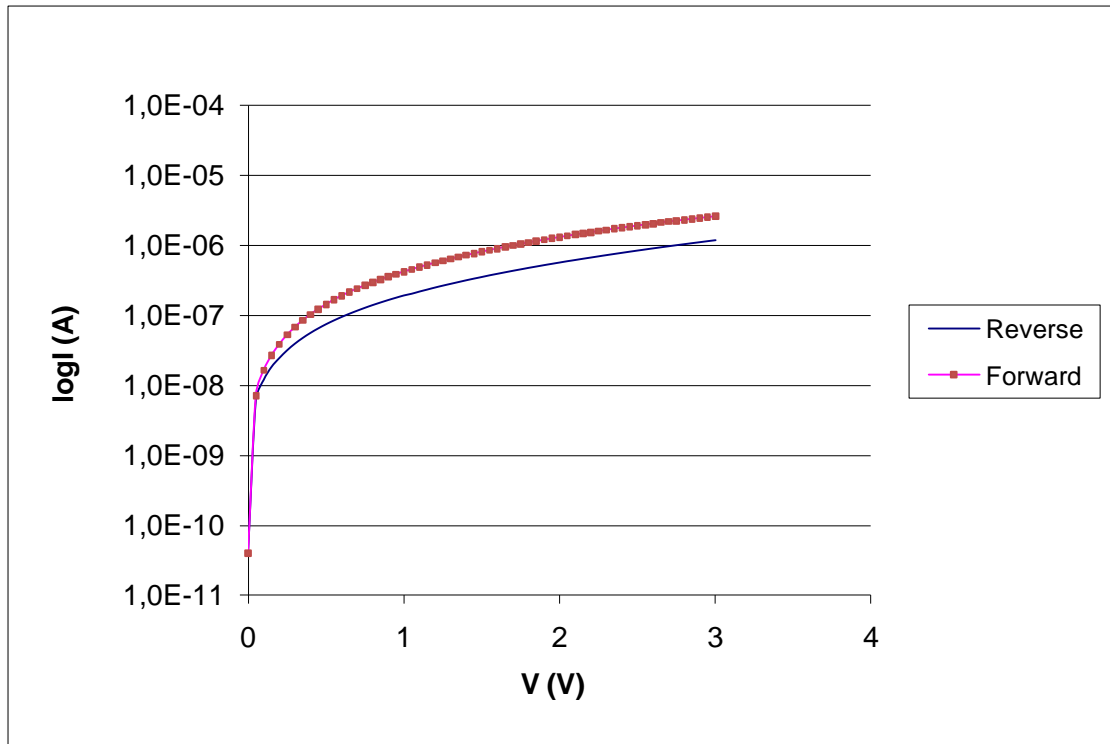
• **Δοκίμιο N<sub>03</sub>**

Στο δοκίμιο N<sub>03</sub> έγινε ηλεκτρολυτική εναπόθεση στους 65°C. Προηγήθηκε αυτού η κατάλληλη οξείδωση του νικελίου η οποία και ελέγχτηκε με τη βοήθεια πολύμετρου, βεβαιώνοντας την ύπαρξη της επιθυμητού μονωτικού στρώματος. Στο σημείο αυτό να σημειώσουμε ότι η θερμοκρασία στον κυκλοφορητή ήταν κοντά στους 67°C και λόγω απωλειών στο κελί έφτανε τους 65°C, όπου και ελέγχτηκε με υδραργυρικό θερμόμετρο. Η τάση η οποία επιλέχτηκε στον διποτενσιοστάτη ήταν -1V σταθερή και εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ni). Ο ρότορας, στη συνέχεια, ρυθμίστηκε στις 500RPM και το δοκίμιο παρέμεινε εντός του διαλύματος για 4 ώρες. Τα αποτελέσματα, στον υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος στον διποτενσιοστάτη, έδειξαν φορτίο 7.657C, ενώ η επιφάνεια του δοκιμίου είχε αποκτήσει *αρκετά σκούρο γκρίζο-μαύρο χρώμα προς το κέντρο και πιο ανοιχτό στην περιφέρεια*. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V σε ένα σύνολο σημείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, καθώς και η στοιχειακή ανάλυση μέσω XRD.

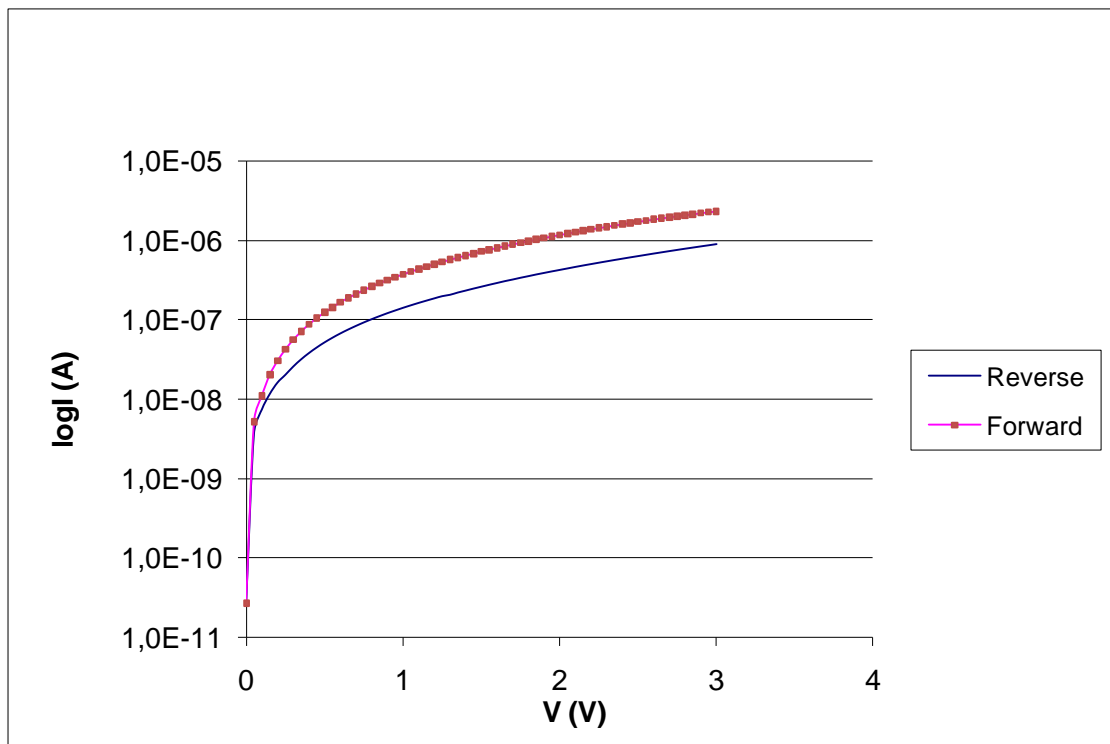


*Σχήμα 6-20 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 3 σε σημείο της επιφάνειας*

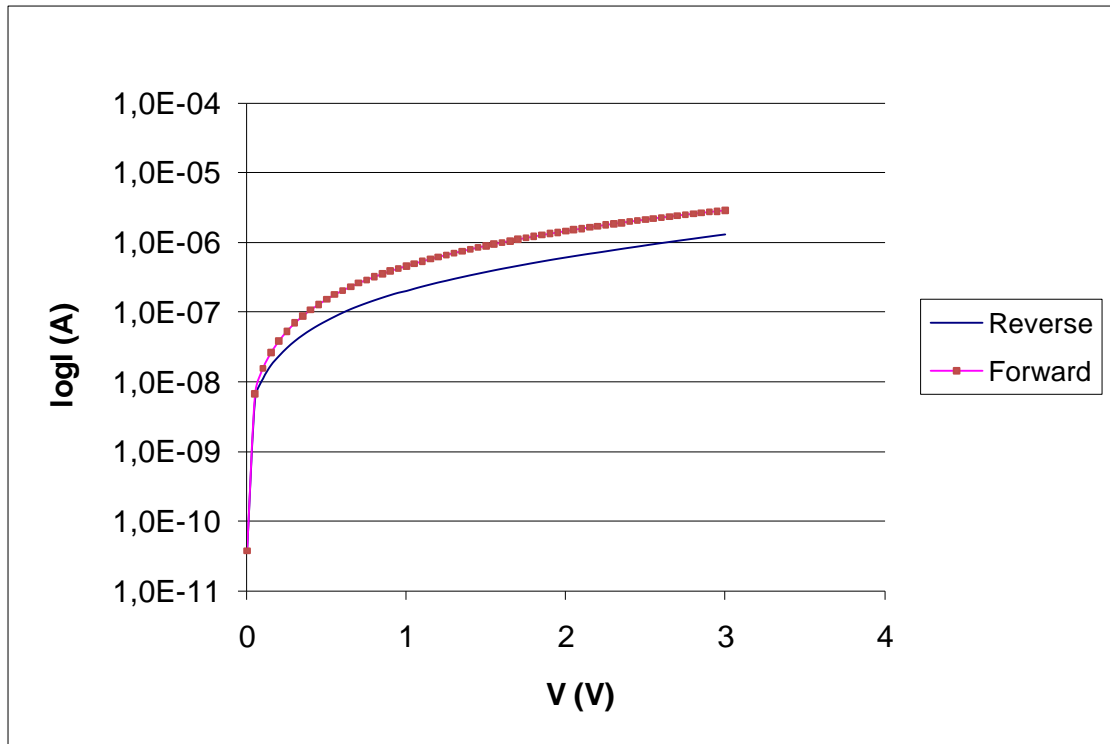




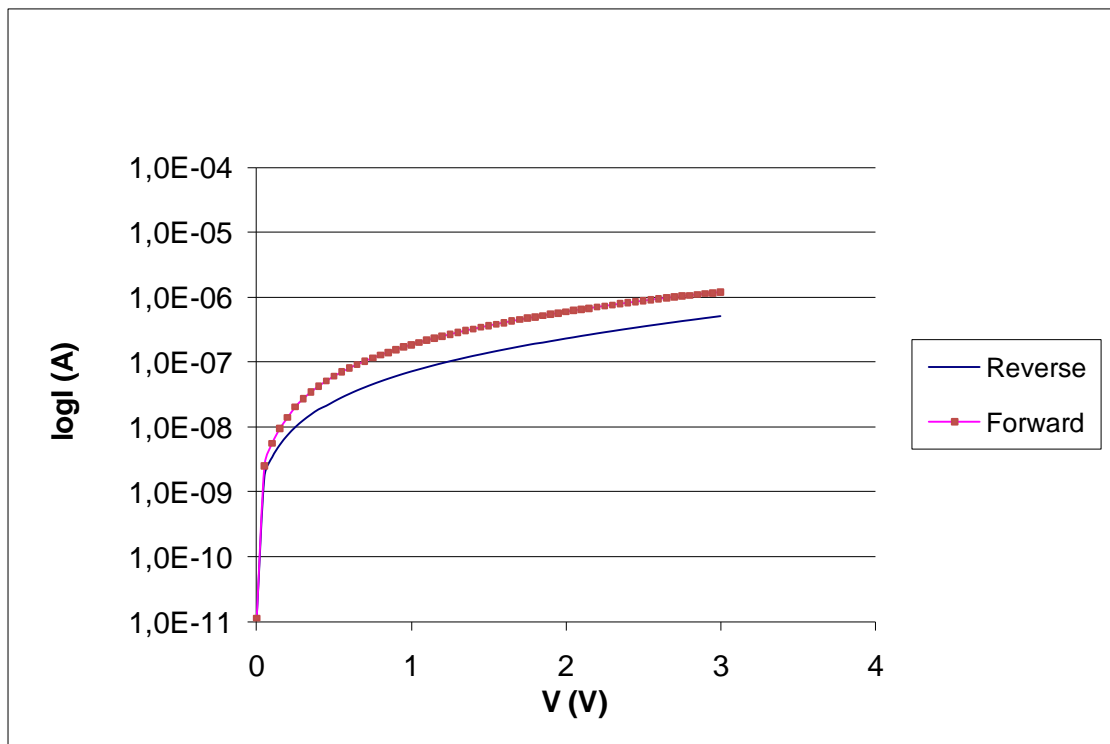
Σχήμα 6-21 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 3 σε σημείο της επιφάνειας



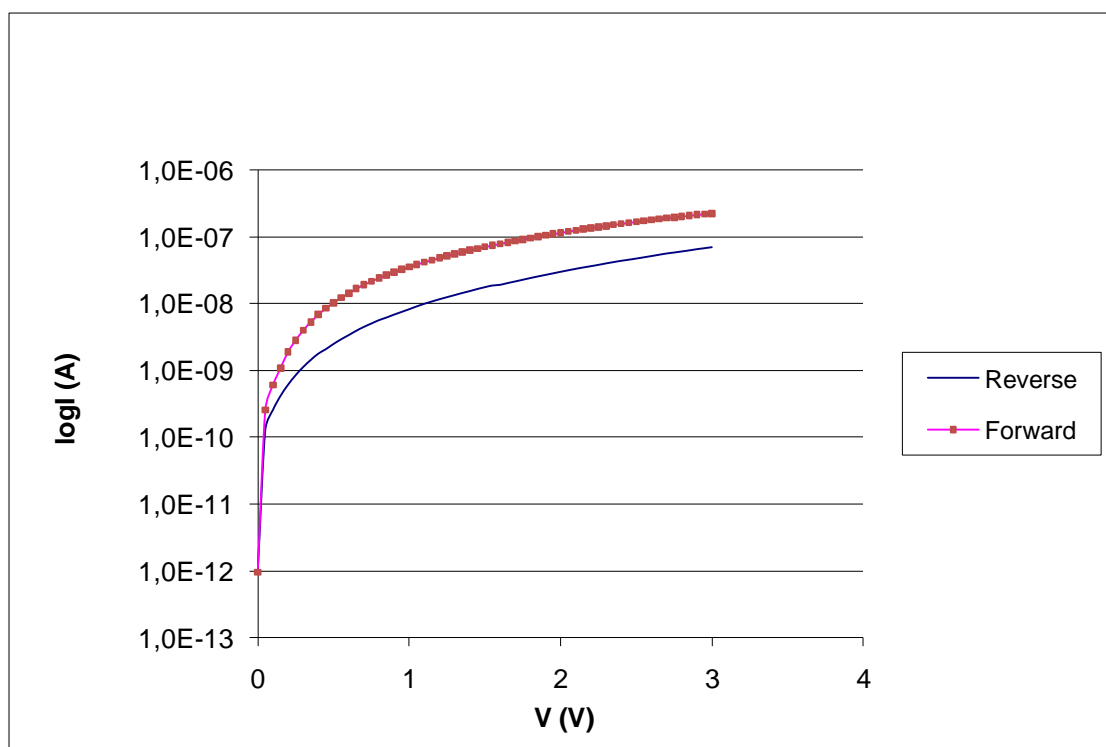
Σχήμα 6-22 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 3 σε σημείο της επιφάνειας



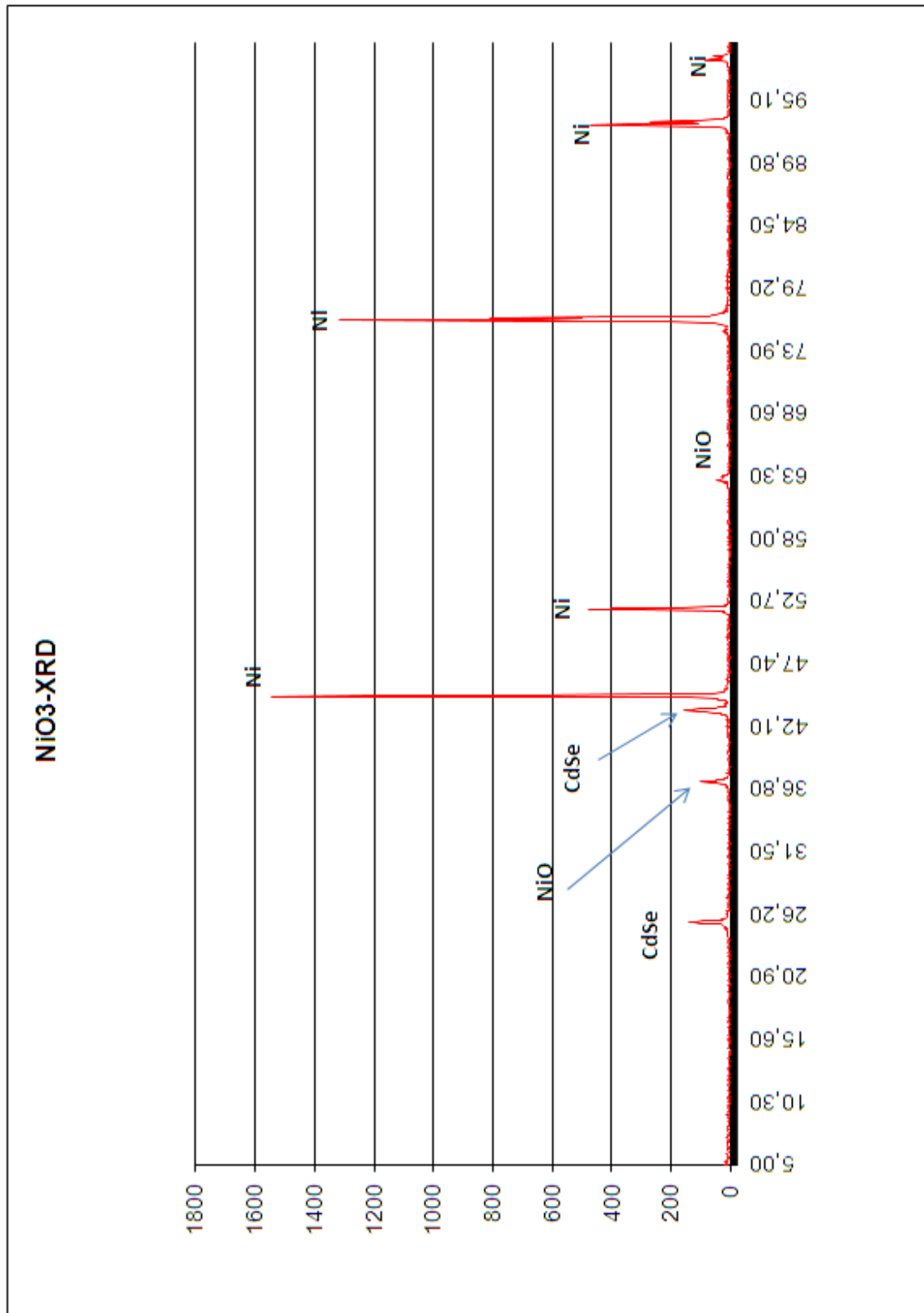
Σχήμα 6-23 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 3 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-24 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 3 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-25 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 3 σε σημείο της επιφάνειας

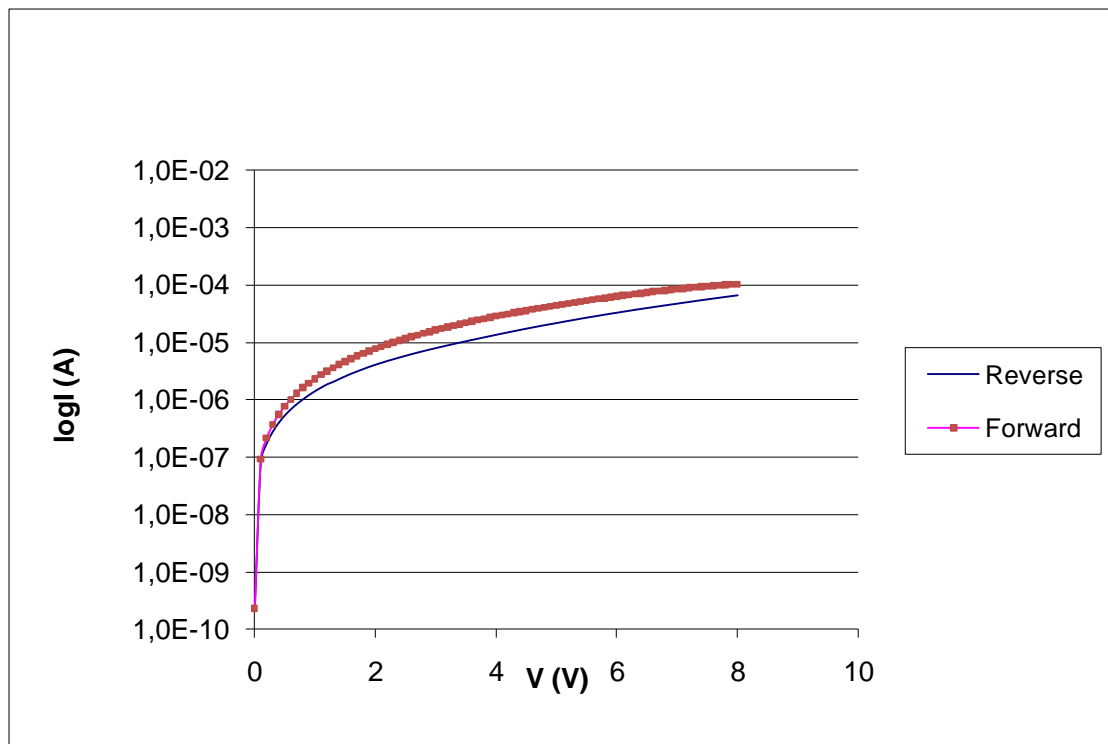


## Παρατηρήσεις για δοκίμιο N<sub>o</sub>3

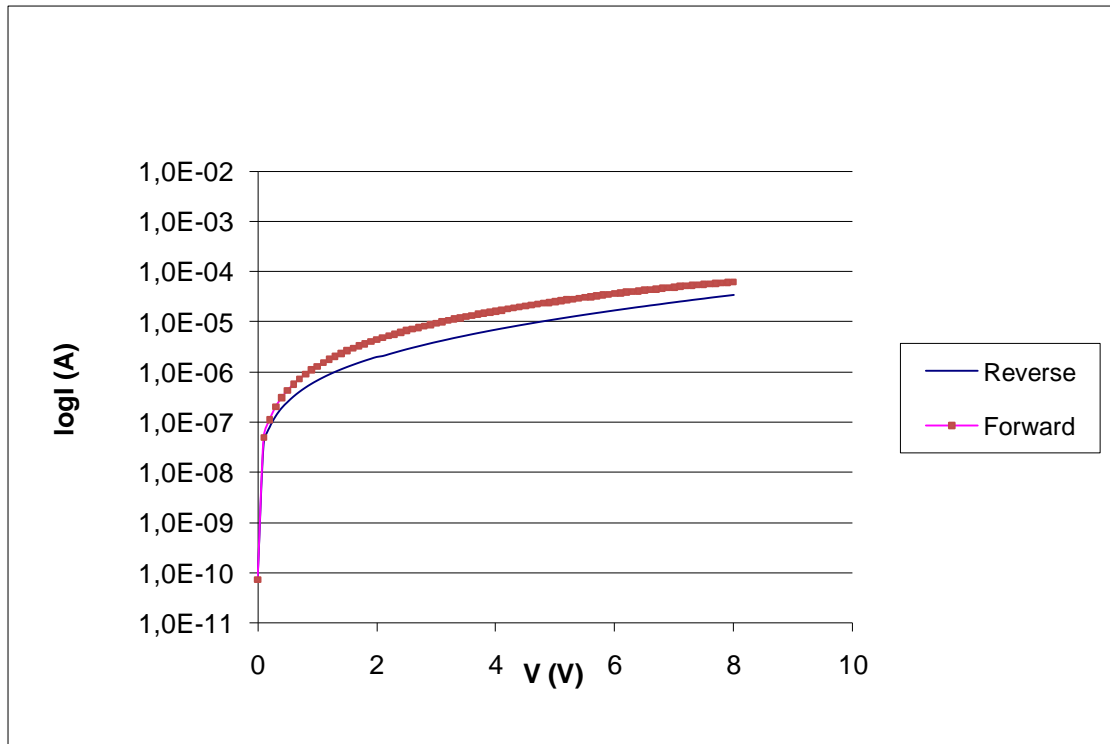
Όπως παρατηρείται από τις χαρακτηριστικές I-V το δοκίμιο παρουσίασε ελαφρή ανορθωτική συμπεριφορά, καθώς η ορθή από την ανάστροφη πόλωση παρουσίασαν σε 3 από τα 6 σημεία μιας τάξης μεγέθους διαφορά. Στα υπόλοιπα 3 σημεία υπήρξε καθαρά ωμική συμπεριφορά, εφόσον δεν είχαμε καμία τάξη μεγέθους διαφορά. Το παραπάνω μπορεί να οφείλεται σε κρυσταλλικές ανομοιομορφίες στην επιφάνεια του δοκιμίου, με το φιλμ σεληνιούχου κάδμιου σε αυτά τα δύο σημεία να είναι εξαιρετικά λεπτό. Σε αντίθεση με το προηγούμενο δείγμα, και από το XRD φαίνεται καθαρά, αυτή τη φορά, η πρώτη κορυφή σεληνιούχου καδμίου, ενώ η δεύτερη είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με εκείνη του νικελίου, αλλά αρκετές μονάδες μεγαλύτερη από του δοκιμίου No1, ως αποτέλεσμα ενός καλύτερου στρώματος σεληνιούχου καδμίου. Παρατηρούνται επίσης κορυφές οξειδίου του νικελίου (NiO), βεβαιώνοντας την ύπαρξη μονωτικού φιλμ ανάμεσα σε υπόστρωμα και ημιαγωγό. Το δοκίμιο 3, λοιπόν, δείχνει συμπεριφορά ελαφρώς ανορθωτική, χωρίς να όμως απουσιάζει και η συμπεριφορά ωμικής επαφής.

• **Δοκίμιο N<sub>05</sub>**

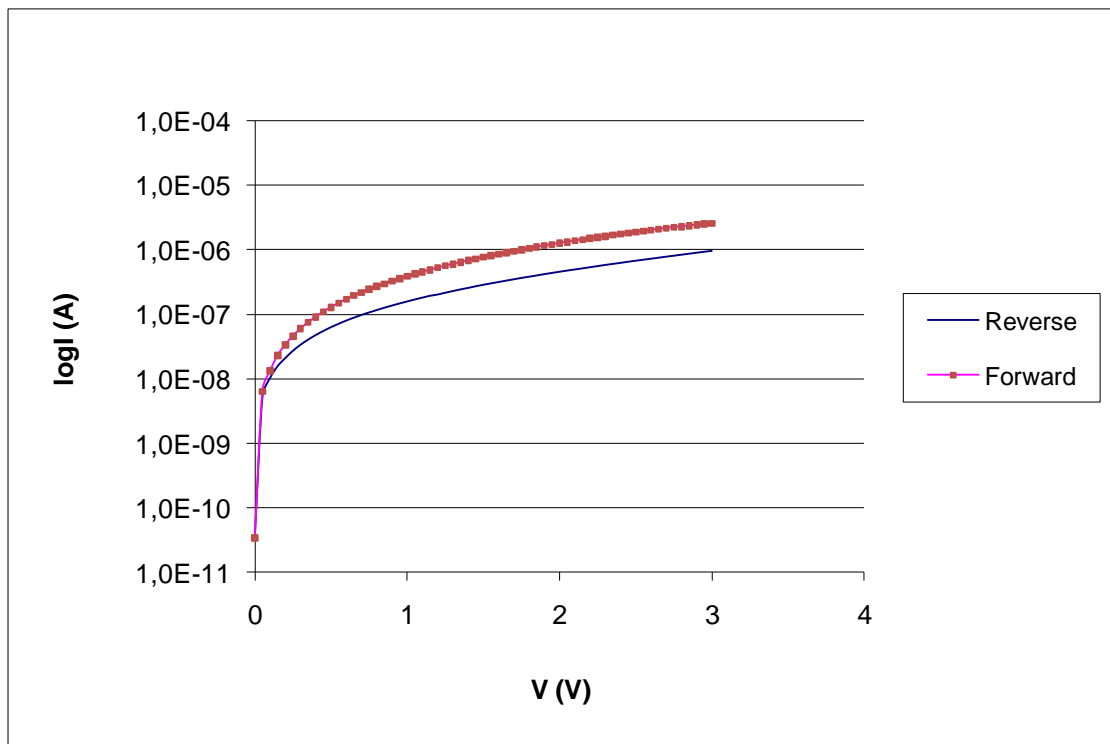
Στο δοκίμιο N<sub>05</sub> έγινε ηλεκτρολυτική εναπόθεση στους 70°C, ενώ προσθέσαμε και 0.5mM οξείδιο του σεληνίου στο διάλυμα. Προηγήθηκε αυτού η κατάλληλη οξείδωση του νικελίου η οποία και ελέγχτηκε με τη βοήθεια πολύμετρου, βεβαιώνοντας την ύπαρξη της επιθυμητού μονωτικού στρώματος . Στο σημείο αυτό να σημειώσουμε ότι η θερμοκρασία στον κυκλοφορητή ήταν κοντά στους 72°C και λόγω απωλειών στο κελί έφτανε τους 70°C, όπου και ελέγχτηκε με υδραργυρικό θερμόμετρο. Η τάση η οποία επιλέχτηκε στον διποτενσιοστάτη ήταν -1V σταθερή και εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ni). Ο ρότορας, στη συνέχεια, ρυθμίστηκε στις 500RPM και το δοκίμιο παρέμεινε εντός του διαλύματος για 4 ώρες. Τα αποτελέσματα, στον υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος στον διποτενσιοστάτη, έδειξαν φορτίο 9.279C, ενώ η επιφάνεια του δοκιμίου είχε αποκτήσει ομοιόμορφη επίστρωση σκούρου χρώματος. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V σε ένα σύνολο σημείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, καθώς και η στοιχειακή ανάλυση μέσω XRD.



Σχήμα 6-26 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 5 σε σημείο της επιφάνειας

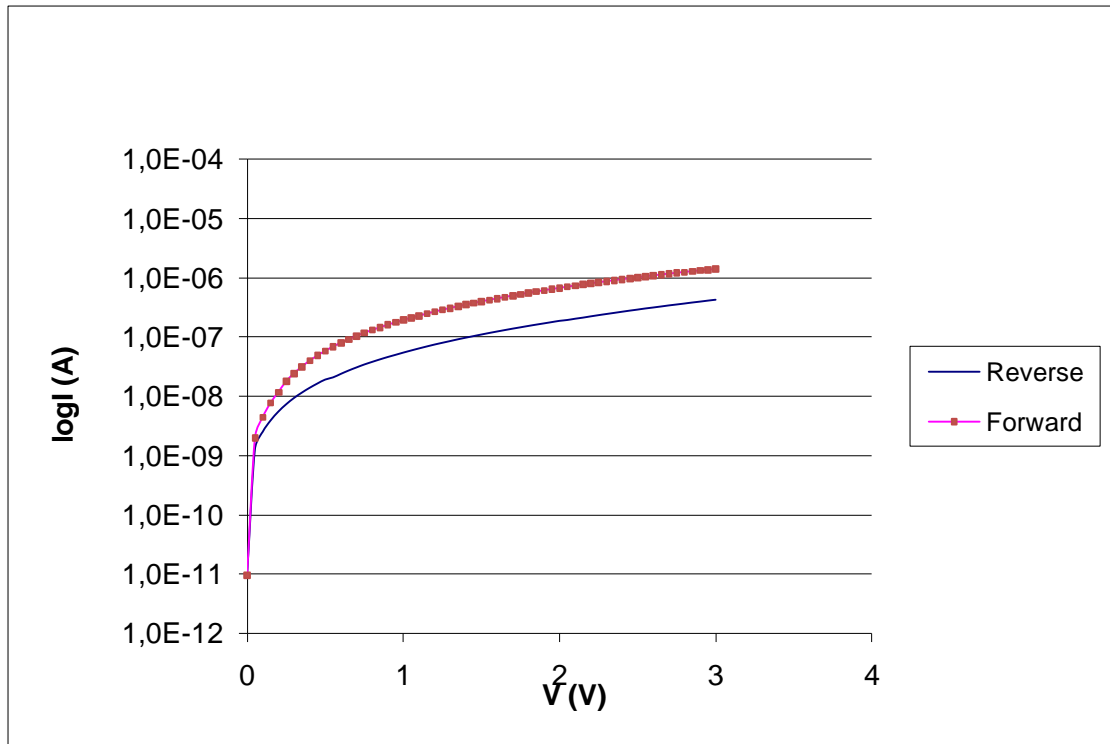


Σχήμα 6-27 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 5 σε σημείο της επιφάνειας

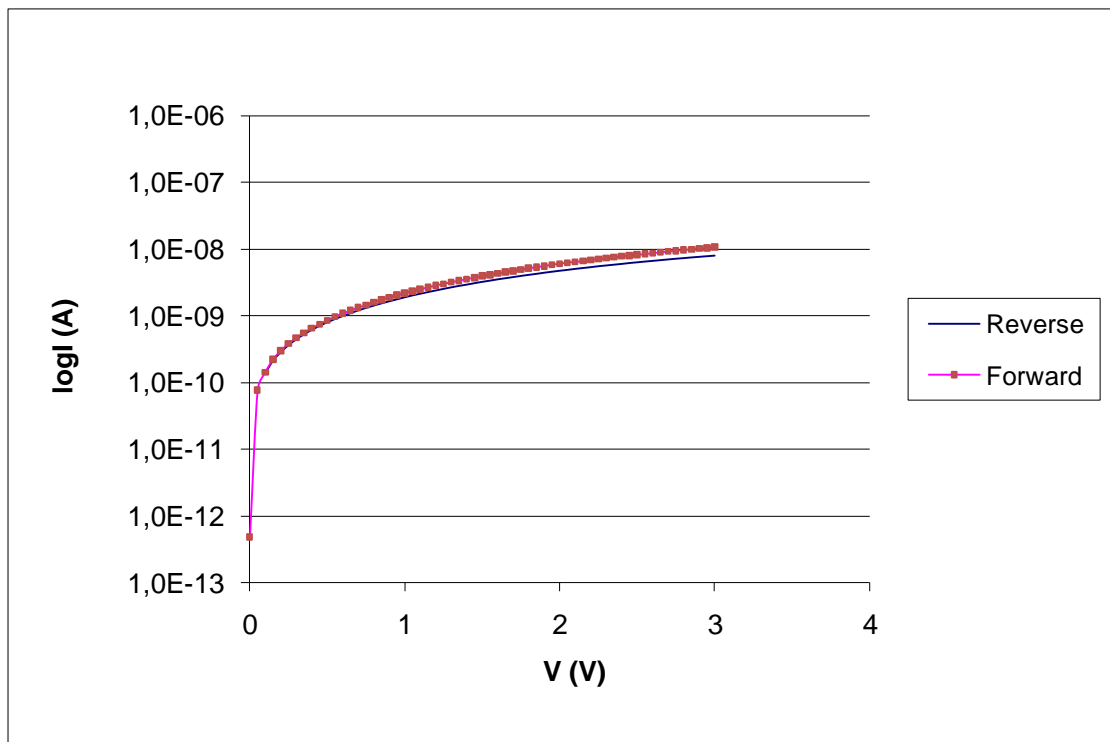


Σχήμα 6-28 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 5 σε σημείο της επιφάνειας

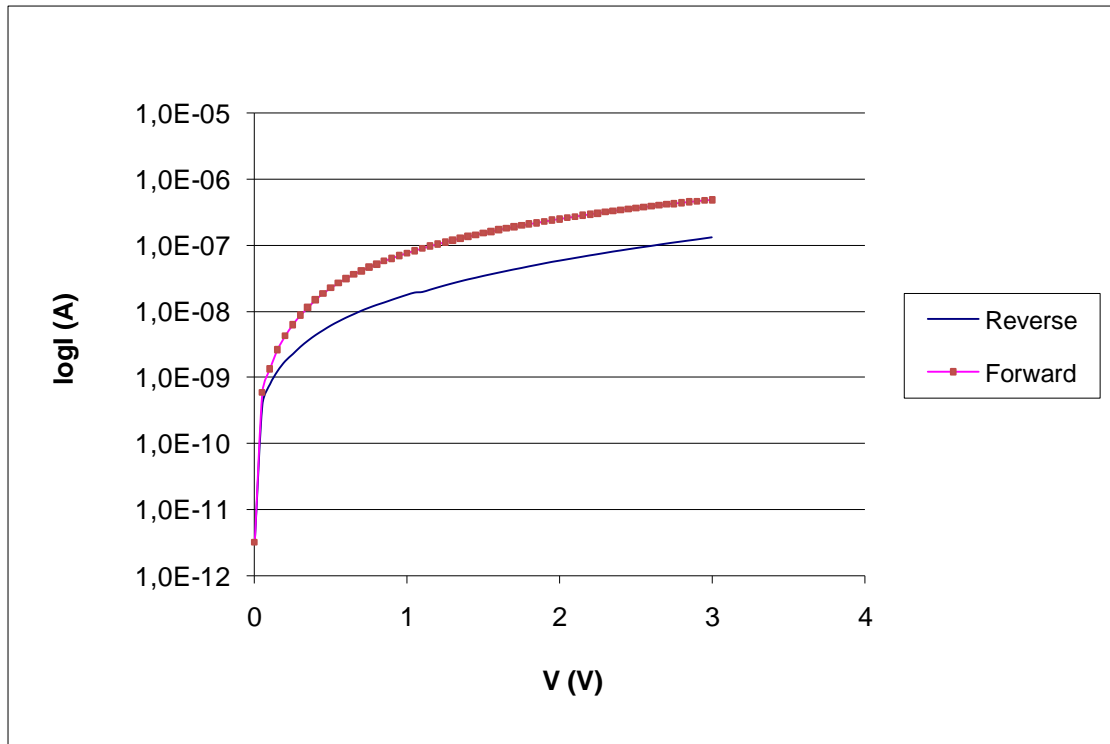




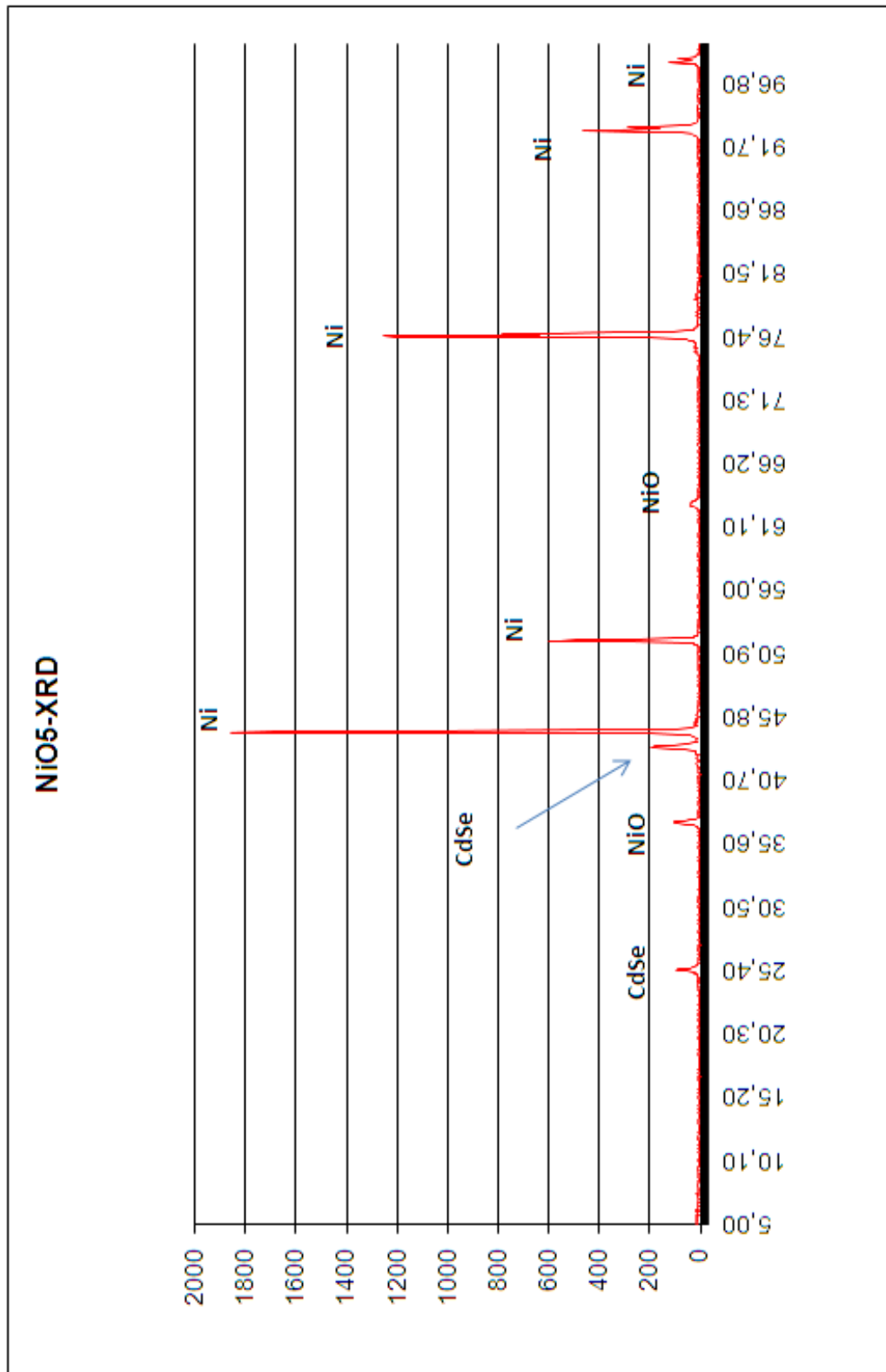
Σχήμα 6-29 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 5 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-30 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 5 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-31 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 5 σε σημείο της επιφάνειας

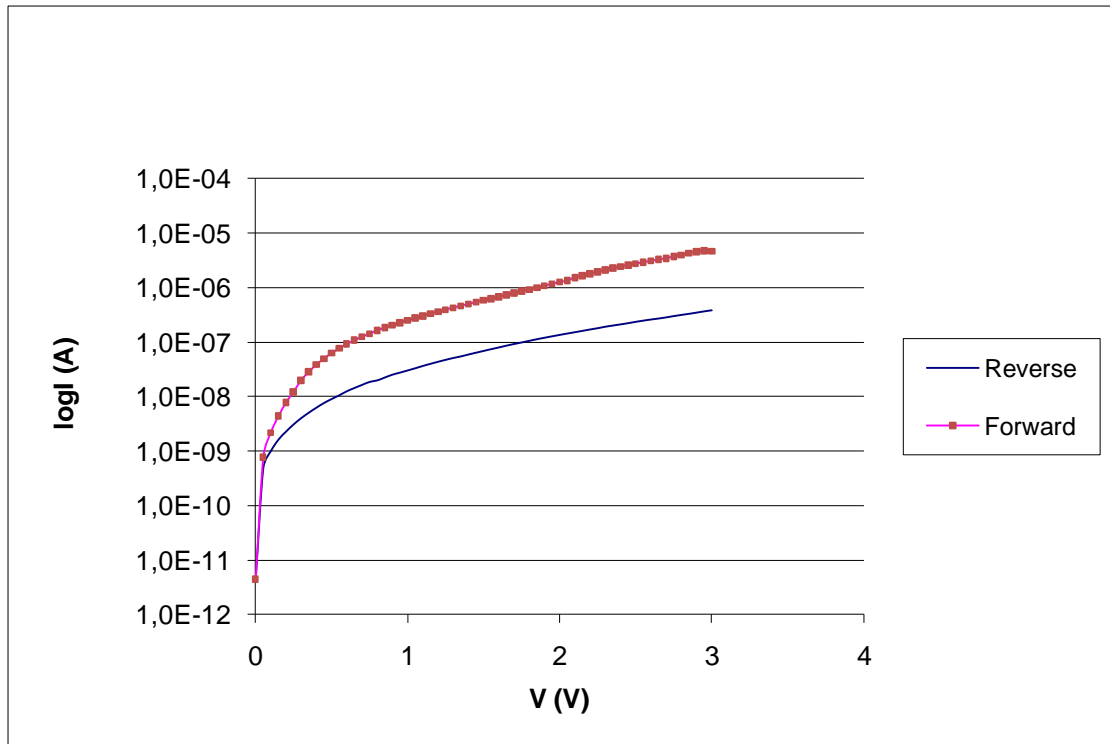


## Παρατηρήσεις για δοκίμιο N<sub>o</sub>5

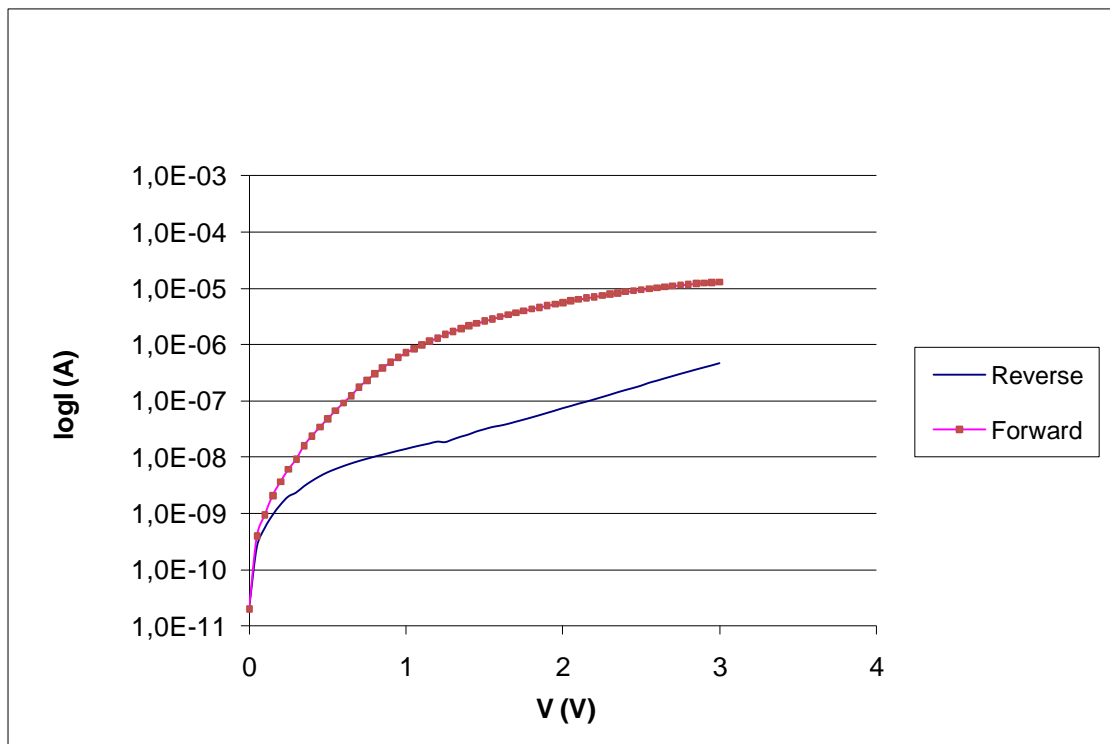
Όπως παρατηρείται από τις χαρακτηριστικές I-V το δοκίμιο παρουσίασε ελαφρή ανορθωτική συμπεριφορά, καθώς η ορθή από την ανάστροφη πόλωση παρουσίασαν, σε 3 από τα 6 σημεία, μιας τάξης μεγέθους διαφορά. Στα υπόλοιπα 3 σημεία υπήρξε καθαρά ωμική συμπεριφορά, εφόσον δεν είχαμε καμία τάξη μεγέθους διαφορά. Το παραπάνω μπορεί να οφείλεται σε κρυσταλλικές ανομοιομορφίες στην επιφάνεια του δοκιμίου, με το φιλμ σεληνιούχου κάδμιου σε αυτά τα τρία σημεία να είναι εξαιρετικά λεπτό. Όπως εύκολα παρατηρείται τα δοκίμια Νο5 και Νο3 έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Από το XRD φαίνεται καθαρά η πρώτη κορυφή σεληνιούχου καδμίου, ενώ η δεύτερη είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με εκείνη του νικελίου. Παρατηρούνται επίσης κορυφές οξειδίου του νικελίου (NiO), βεβαιώνοντας την ύπαρξη μονωτικού φιλμ ανάμεσα σε υπόστρωμα και ημιαγωγό. Το δοκίμιο 5, λοιπόν, δείχνει συμπεριφορά ελαφρώς ανορθωτική, χωρίς να όμως απουσιάζει και η συμπεριφορά ωμικής επαφής.

## • Δοκίμιο N<sub>6</sub>

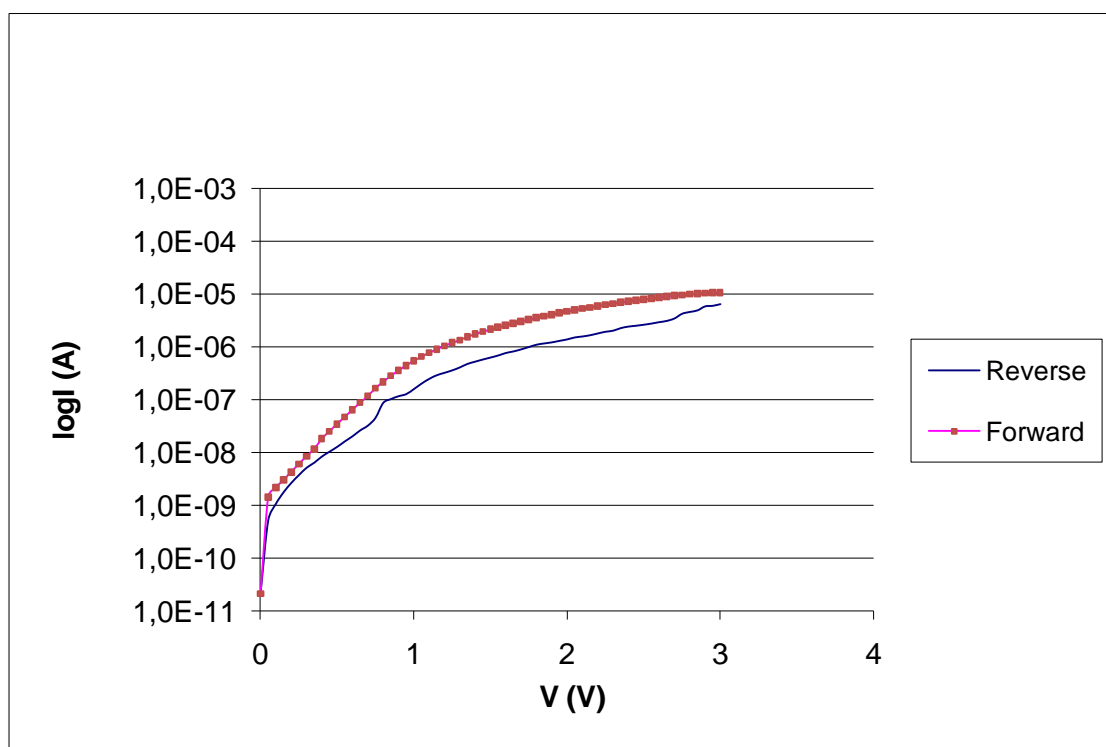
Στο δοκίμιο N<sub>6</sub> έγινε ηλεκτρολυτική εναπόθεση στους 65°C. Προηγήθηκε αυτού η κατάλληλη οξείδωση του νικελίου η οποία και ελέγχτηκε με τη βοήθεια πολύμετρου, βεβαιώνοντας την ύπαρξη της επιθυμητού μονωτικού στρώματος. Στο σημείο αυτό να σημειώσουμε ότι η θερμοκρασία στον κυκλοφορητή ήταν κοντά στους 67°C και λόγω απωλειών στο κελί έφτανε τους 65°C, όπου και ελέγχτηκε με υδραργυρικό θερμόμετρο. Η τάση η οποία επιλέχτηκε στον διποτενσιοστάτη ήταν *-1,15V σταθερή* και εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ni). Ο ρότορας, στη συνέχεια, ρυθμίστηκε στις *500RPM* και το δοκίμιο παρέμεινε εντός του διαλύματος για *45 λεπτά*. Τονίζεται στο σημείο αυτό, ότι η πειραματική διαδικασία διακόπηκε (για αυτό και διήρκεσε μικρό χρονικό διάστημα) διότι παρατηρήθηκαν στον πάτο του ηλεκτροχημικού κελιού μαύρα τρίμματα, τα οποία πιθανολογείται ότι προέρχονταν από το διάλυμα σε συνδυασμό με την υψηλότερη, σε σχέση με τα άλλα πειράματα, τάση. Τα αποτελέσματα, στον υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος στον διποτενσιοστάτη, έδειξαν πολύ μεγάλο φορτίο της τάξης των *33C*, ενώ η επιφάνεια του δοκιμίου είχε αποκτήσει *σκούρο χρώμα με αρκετά μαύρα τρίμματα*. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V σε ένα σύνολο σημείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, καθώς και η στοιχειακή ανάλυση μέσω XRD.



Σχήμα 6-32 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 6 σε σημείο της επιφάνειας

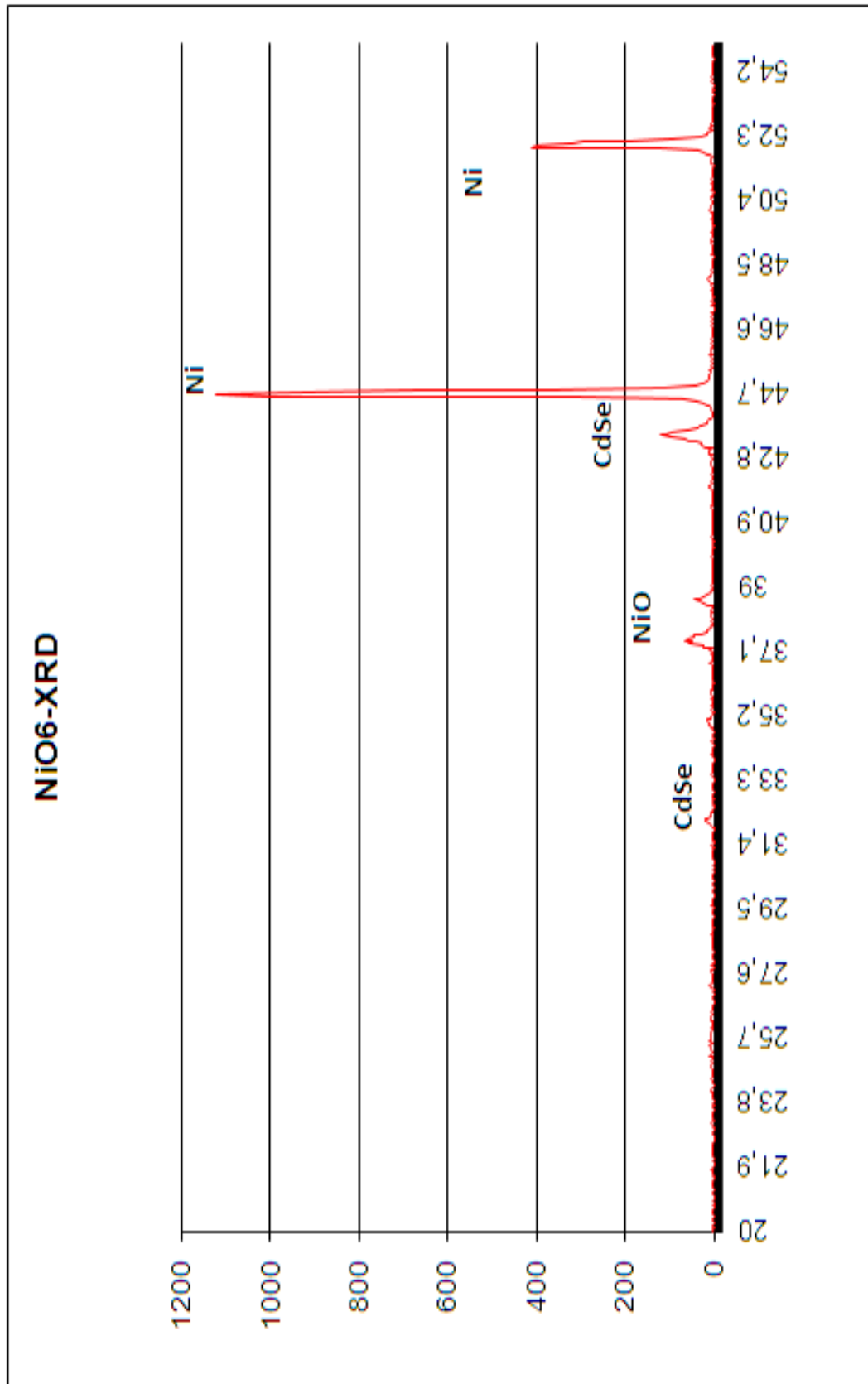


Σχήμα 6-33 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 6 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-34 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 6 σε σημείο της επιφάνειας



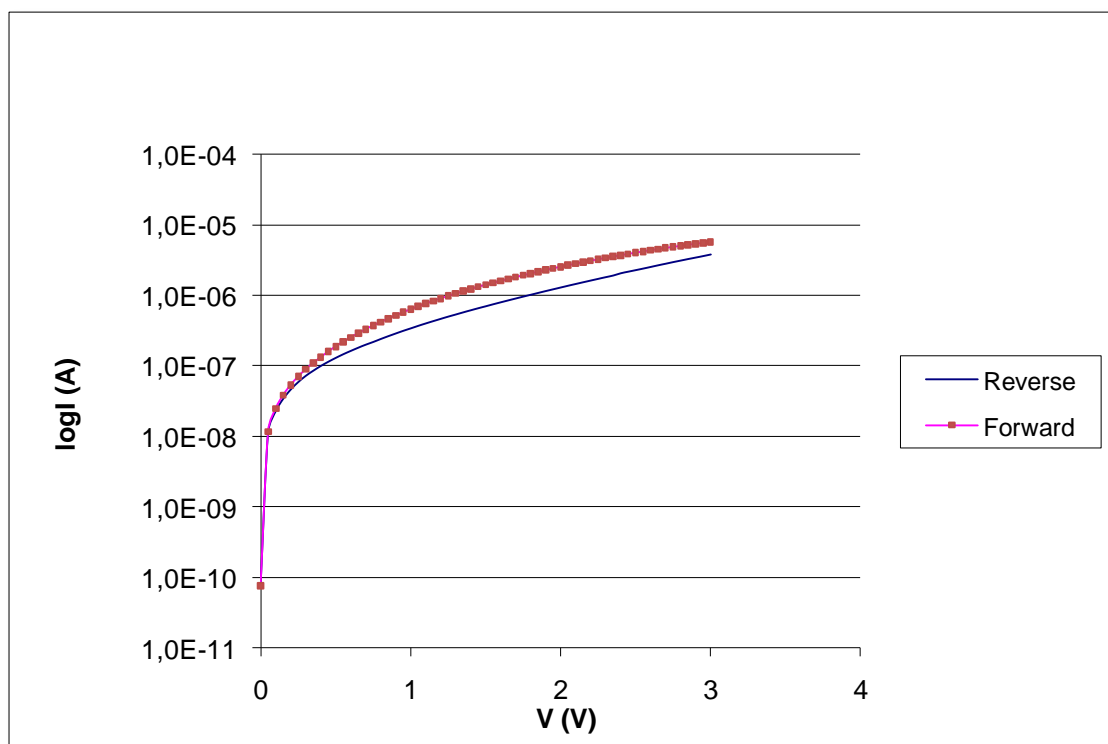


## Παρατηρήσεις για δοκίμιο N<sub>o</sub>6

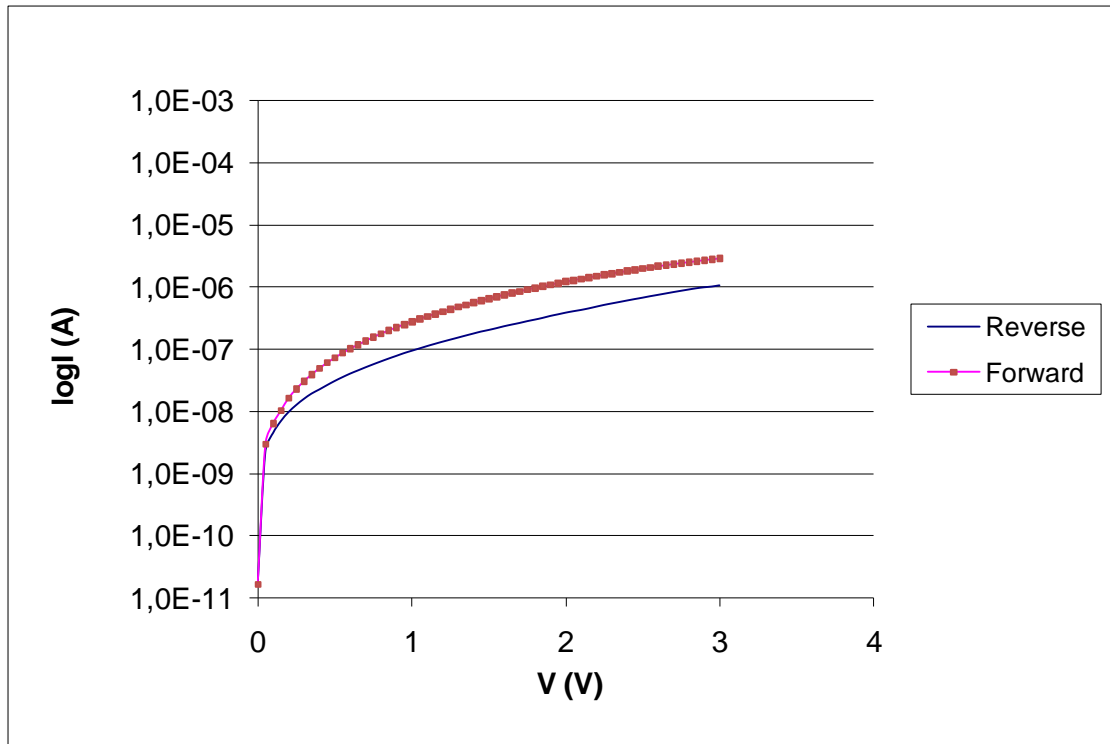
Όπως παρατηρείται από τις χαρακτηριστικές I-V το δοκίμιο παρουσίασε πολύ καλή ανορθωτική συμπεριφορά, καθώς η ορθή από την ανάστροφη πόλωση παρουσίασαν, σε 2 από τα 3 σημεία, δύο τάξης μεγέθους διαφορά. Στο 3<sup>ο</sup> σημείο παρατηρούμε ότι ορθή και ανάστροφη πόλωση ταυτίζονται επακριβώς. Από το XRD δεν φαίνεται καθαρά η πρώτη κορυφή σεληνιούχου καδμίου, ενώ η δεύτερη είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με εκείνη του νικελίου. Παρατηρούνται επίσης κορυφές οξειδίου του νικελίου (NiO), βεβαιώνοντας την ύπαρξη μονωτικού φιλμ ανάμεσα σε υπόστρωμα και ημιαγωγό. Το δοκίμιο 6 δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι πραγματοποίησε με επιτυχία την πειραματική διαδικασία, εξαιτίας της ανομοιομορφης επιφάνειάς του, του υψηλού φορτίου που το διαπέρασε και των ακραίων τιμών των χαρακτηριστικών I-V. Αποτελεί ένα από τα 4 δοκίμια τα οποία δεν ολοκλήρωσαν επιτυχώς το πείραμα, αλλά τα αποτελέσματα αυτού επισυνάπτονται στη διπλωματική εργασία, για να βοηθήσουν τον αναγνώστη να κατανοήσει τις διαφορές ανάμεσα σε ολοκληρωμένα και μη δοκίμια.

• **Δοκίμιο N<sub>0</sub>9**

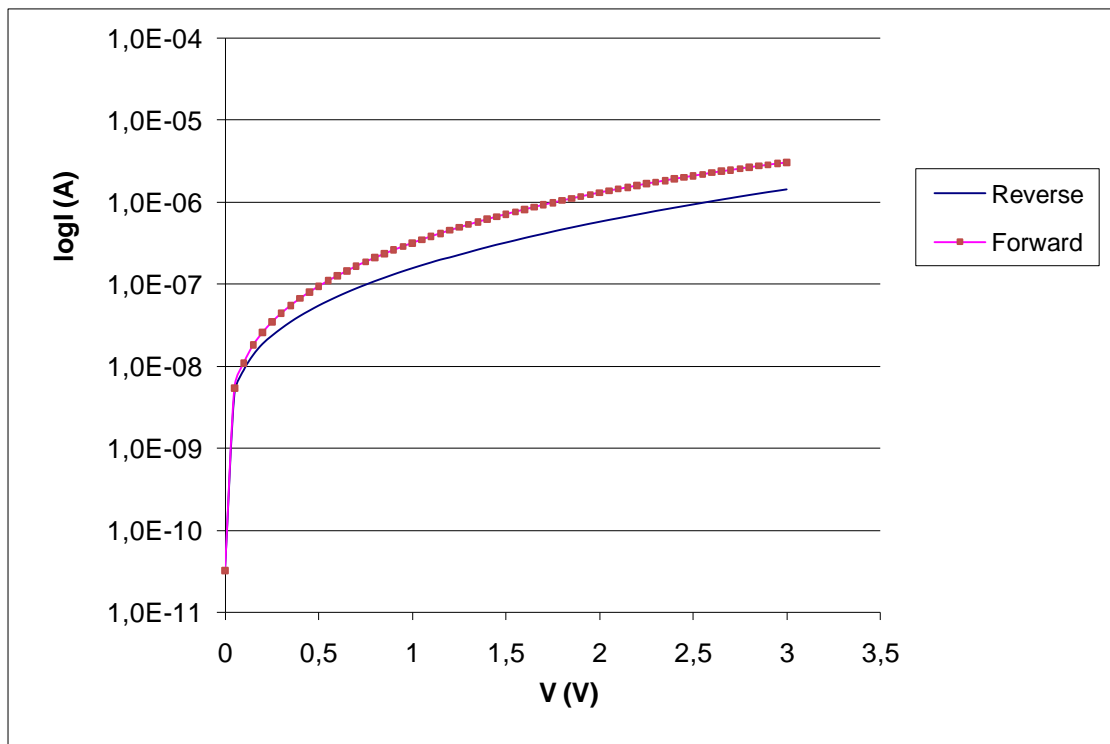
Στο δοκίμιο N<sub>0</sub>9 έγινε ηλεκτρολυτική εναπόθεση στους 65°C, ενώ χρησιμοποιήθηκε καινούργιο διάλυμα. Προηγήθηκε αυτού η κατάλληλη οξείδωση του νικελίου η οποία και ελέγχτηκε με τη βοήθεια πολύμετρου, βεβαιώνοντας την ύπαρξη της επιθυμητού μονωτικού στρώματος. Στο σημείο αυτό να σημειώσουμε ότι η θερμοκρασία στον κυκλοφορητή ήταν κοντά στους 67°C και λόγω απωλειών στο κελί έφτανε τους 65°C, όπου και ελέγχτηκε με υδραργυρικό θερμόμετρο. Η τάση η οποία επιλέχτηκε στον διποτενσιοστάτη ήταν *-1V σταθερή* και εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ni). Ο ρότορας, στη συνέχεια, ρυθμίστηκε στις *500RPM* και το δοκίμιο παρέμεινε εντός του διαλύματος για *4 ώρες*. Τα αποτελέσματα, στον υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος στον διποτενσιοστάτη, έδειξαν φορτίο *14.24C*, ενώ η επιφάνεια του δοκιμίου είχε αποκτήσει *ομοιόμορφο γκρίζο ανοιχτό χρώμα*. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V σε ένα σύνολο σημείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, καθώς και η στοιχειακή ανάλυση μέσω XRD.



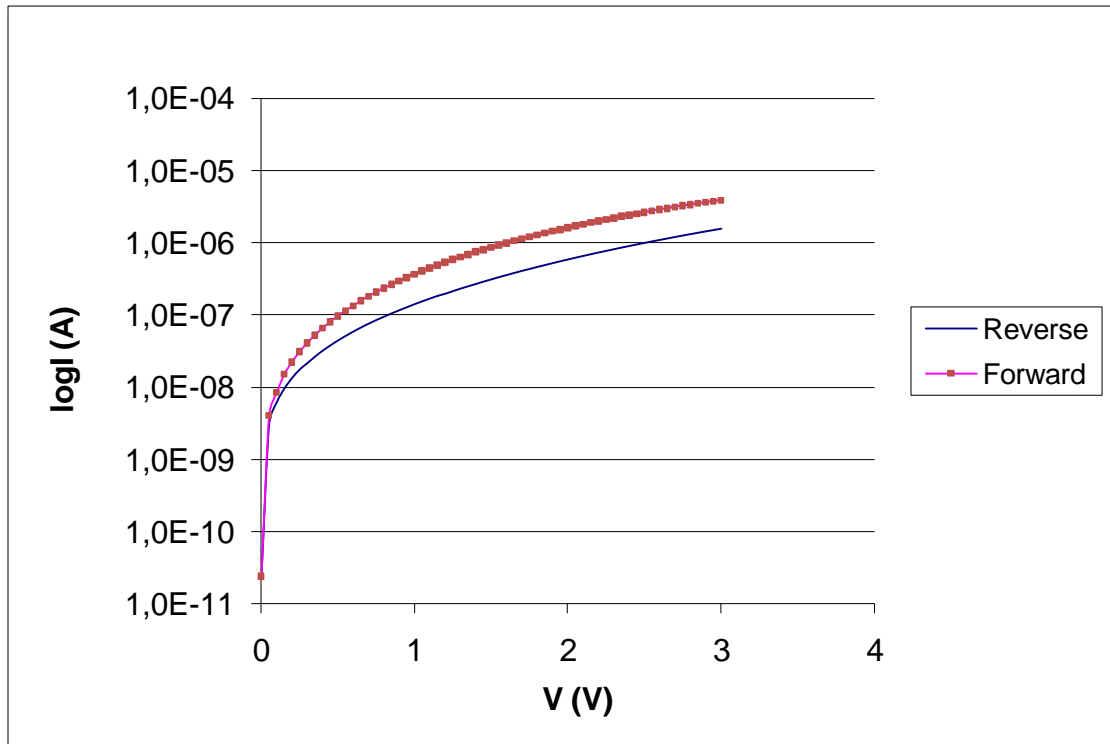
*Σχήμα 6-35 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 9 σε σημείο της επιφάνειας*



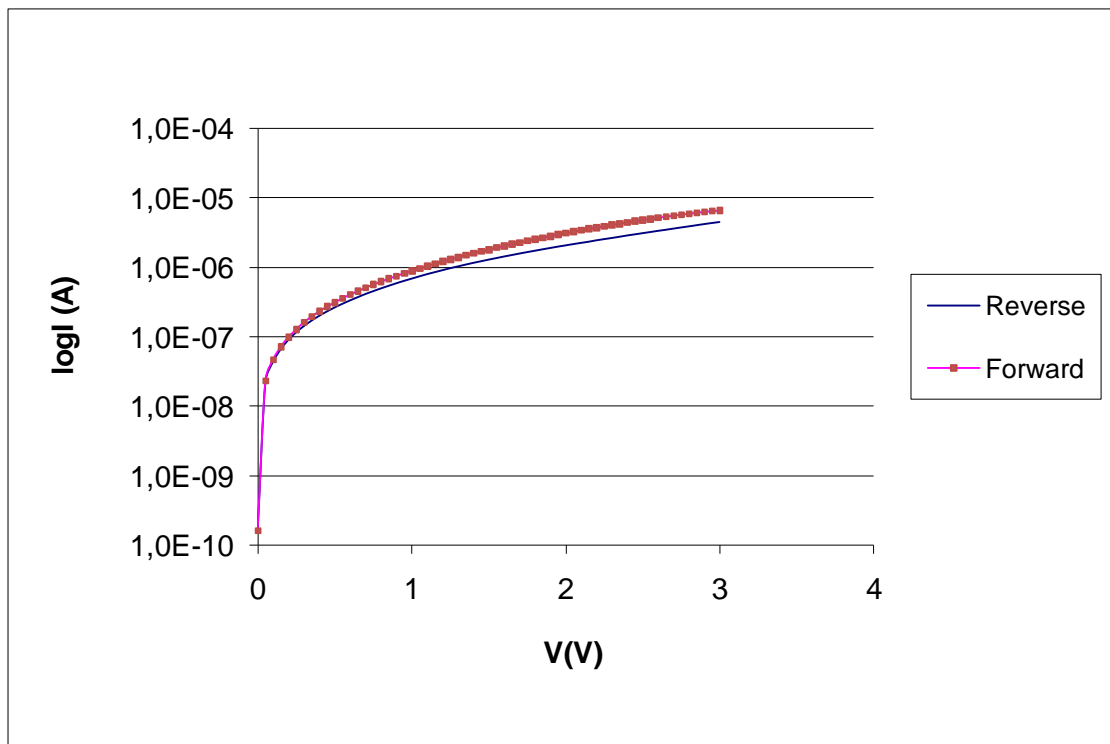
Σχήμα 6-36 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 9 σε σημείο της επιφάνειας



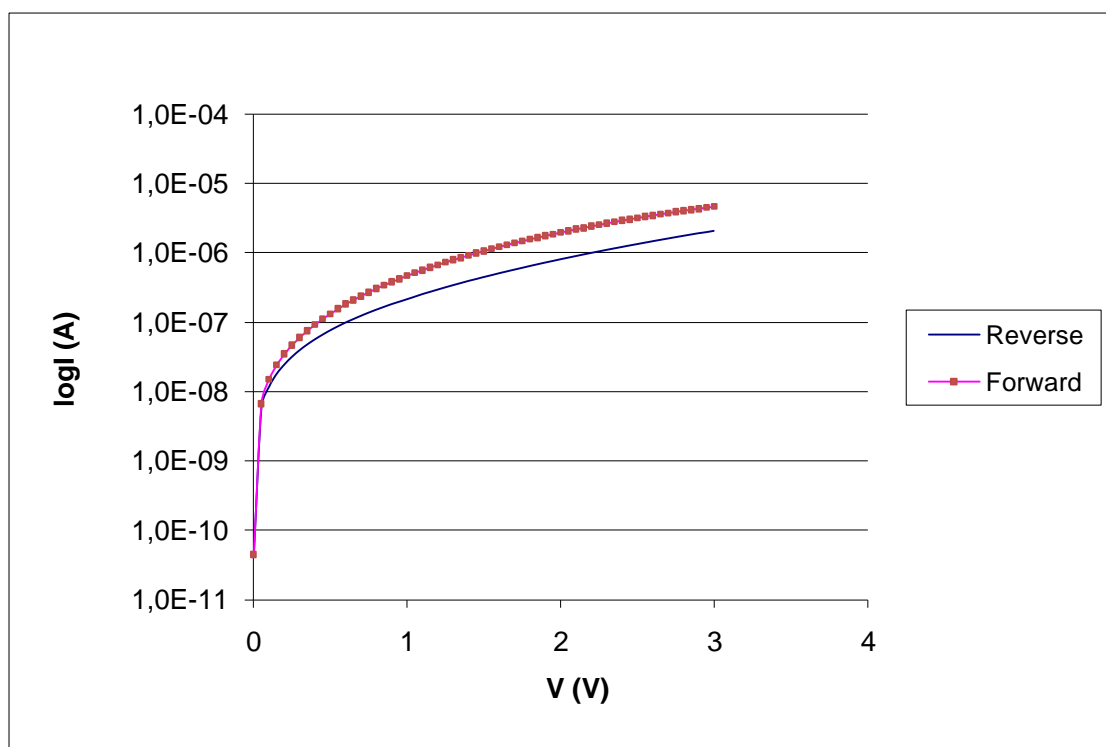
Σχήμα 6-37 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 9 σε σημείο της επιφάνειας



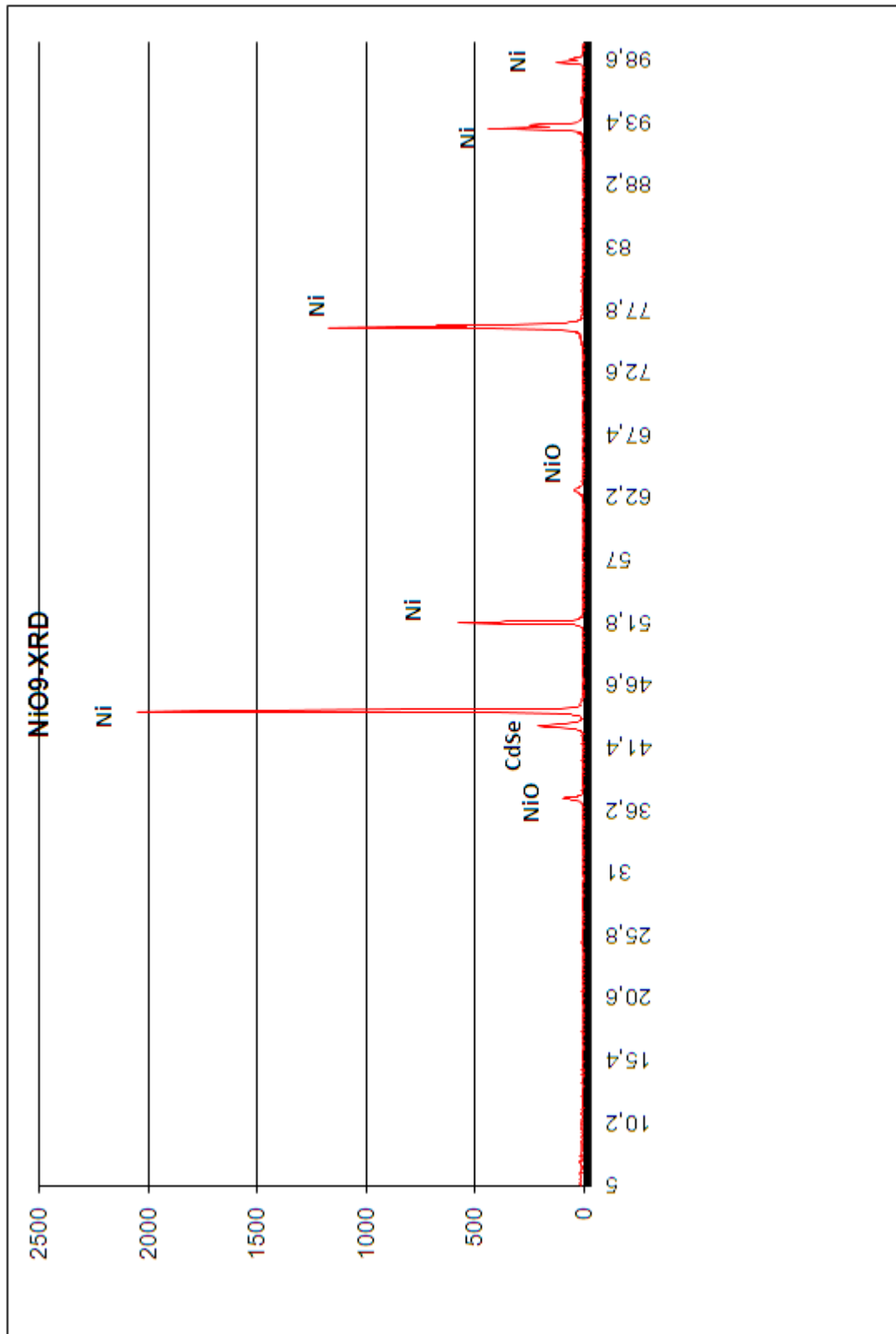
Σχήμα 6-38 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 9 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-39 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 9 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-40 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 9 σε σημείο της επιφάνειας



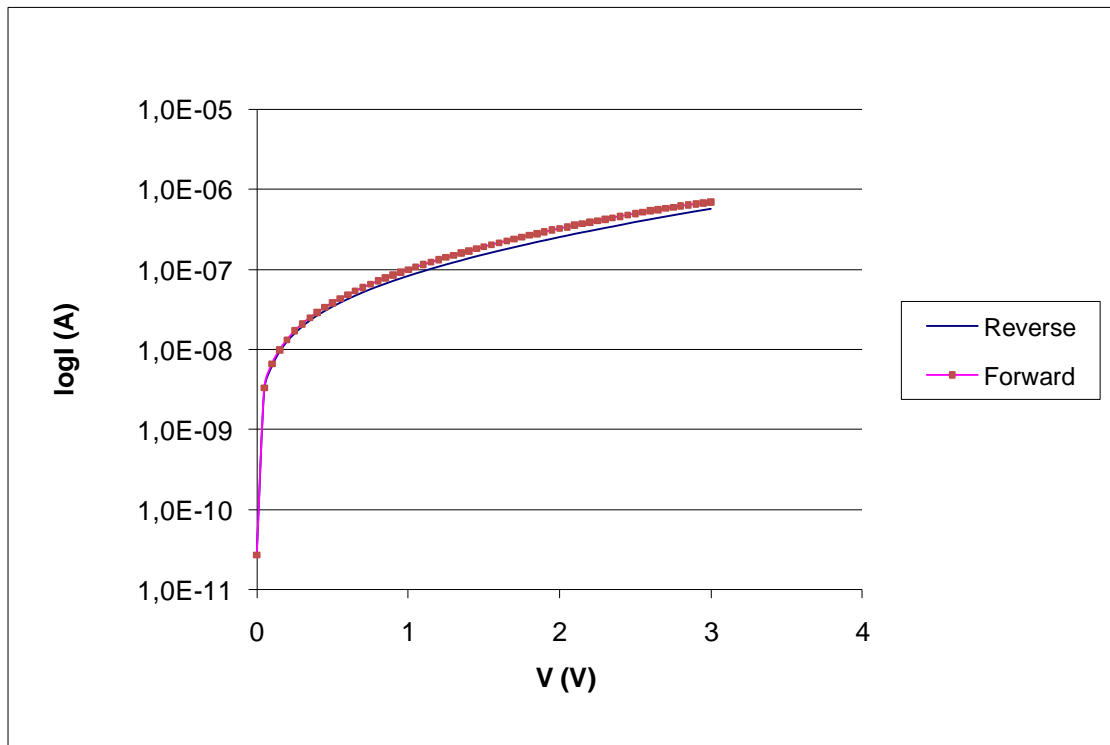


## Παρατηρήσεις για δοκίμιο N<sub>9</sub>

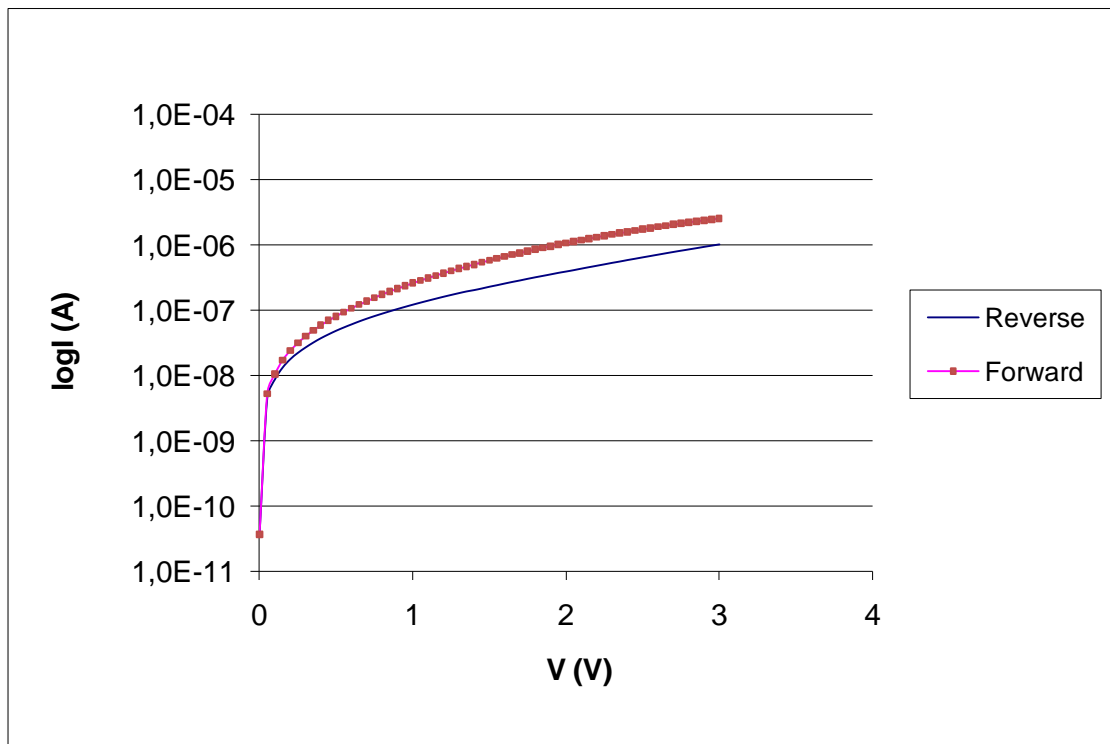
Όπως παρατηρείται από τις χαρακτηριστικές I-V το δοκίμιο δεν παρουσίασε ανορθωτική συμπεριφορά, καθώς η ορθή από την ανάστροφη πόλωση δεν είχαν καμίας τάξης μεγέθους διαφορά. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε ένα διάγραμμα I-V, είχαμε οριακά μιας τάξης μεγέθους διαφορά. Αντίστοιχα, και από το XRD φαίνεται καθαρά ότι η πρώτη κορυφή σεληνιούχου καδμίου είναι σχεδόν ανύπαρκτη, ενώ η δεύτερη πολύ μικρότερη σε σχέση με εκείνη του νικελίου, υποδηλώνοντας ότι έχουμε ένα πολύ λεπτό στρώμα σεληνιούχου καδμίου. Παρατηρούνται επίσης κορυφές οξειδίου του νικελίου (NiO), βεβαιώνοντας την ύπαρξη μονωτικού φιλμ ανάμεσα σε υπόστρωμα και ημιαγωγό. Το δοκίμιο 2, λοιπόν, δείχνει συμπεριφορά ωμικής επαφής, χωρίς να παρουσιάζει κάποια ανορθωτική συμπεριφορά και παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το δοκίμιο N<sub>2</sub>.

• Δοκίμιο N<sub>o</sub>10

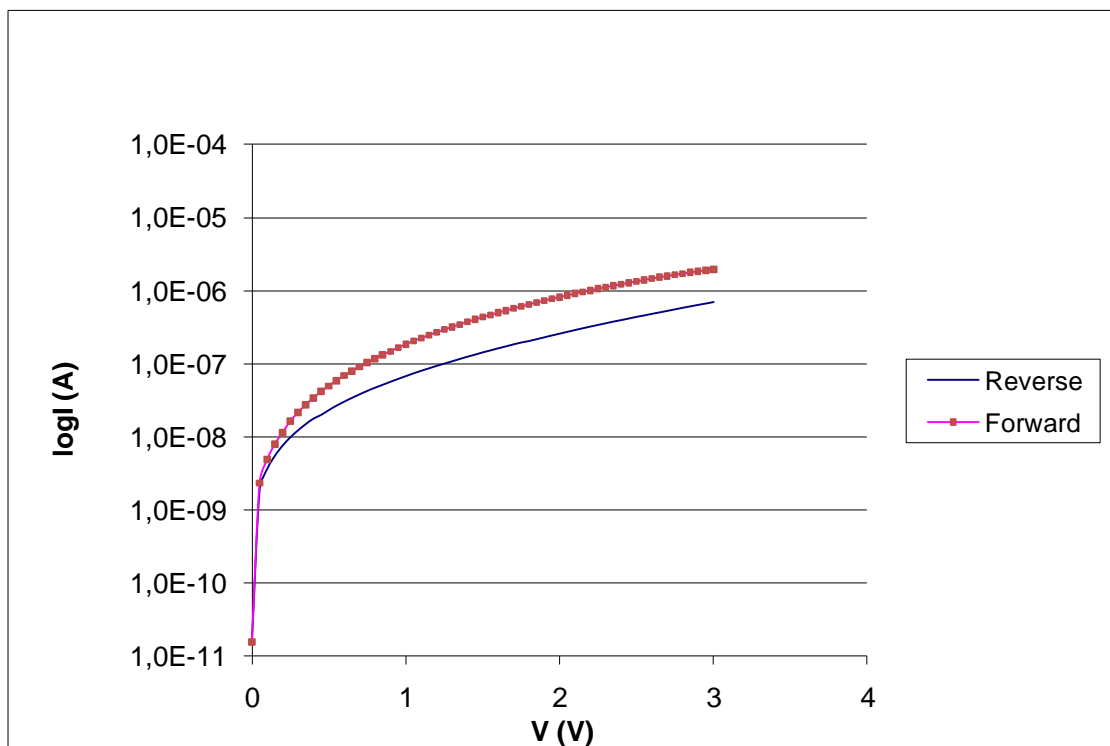
Στο δοκίμιο N<sub>o</sub>10 έγινε ηλεκτρολυτική εναπόθεση στους 65°C, ενώ η πλατίνα του βοηθητικού ηλεκτροδίου, ύστερα από 9 πειράματα, πυρακτώθηκε ώστε να καθαριστεί από τυχόν υπολείμματα σεληνιούχου καδμίου. Προηγήθηκε, της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης, η κατάλληλη οξείδωση του νικελίου η οποία και ελέγχτηκε με τη βοήθεια πολύμετρου, βεβαιώνοντας την ύπαρξη της επιθυμητού μονωτικού στρώματος . Στο σημείο αυτό να σημειώσουμε ότι η θερμοκρασία στον κυκλοφορητή ήταν κοντά στους 67°C και λόγω απωλειών στο κελί έφτανε τους 65°C, όπου και ελέγχτηκε με υδραργυρικό θερμοόμετρο. Η τάση η οποία επιλέχτηκε στον διποτενσιοστάτη ήταν *-1V σταθερή* και εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ni). Ο ρότορας, στη συνέχεια, ρυθμίστηκε στις *500RPM* και το δοκίμιο παρέμεινε εντός του διαλύματος για *4 ώρες*. Τα αποτελέσματα, στον υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος στον διποτενσιοστάτη, έδειξαν φορτίο *5.757C*, ενώ η επιφάνεια του δοκιμίου είχε αποκτήσει *ομοιόμορφο γκρίζο ανοιχτό χρώμα*. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V σε ένα σύνολο σημείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, καθώς και η στοιχειακή ανάλυση μέσω XRD.



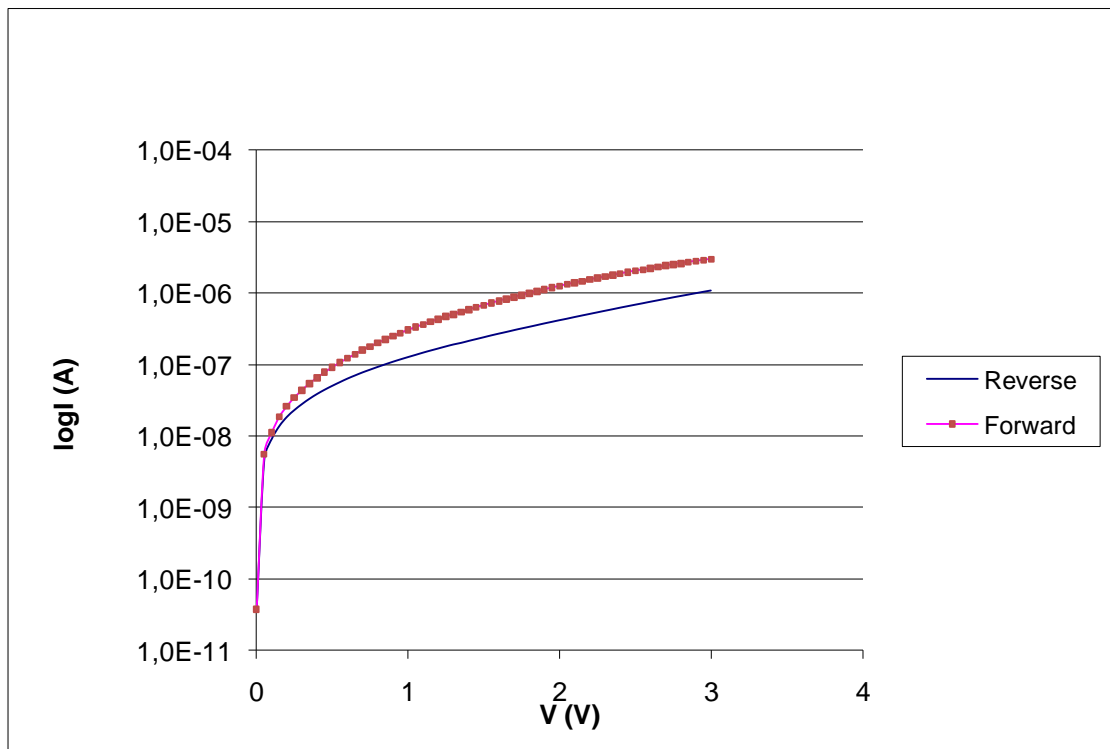
Σχήμα 6-41 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 10 σε σημείο της επιφάνειας



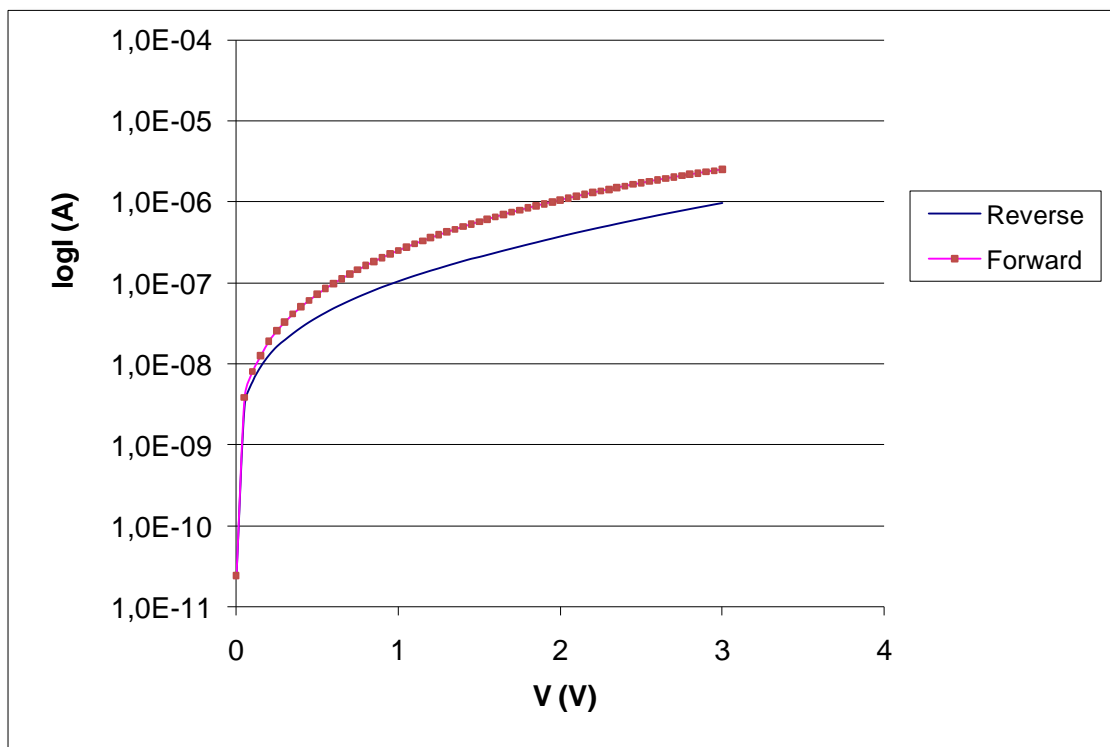
Σχήμα 6-42 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 10 σε σημείο της επιφάνειας



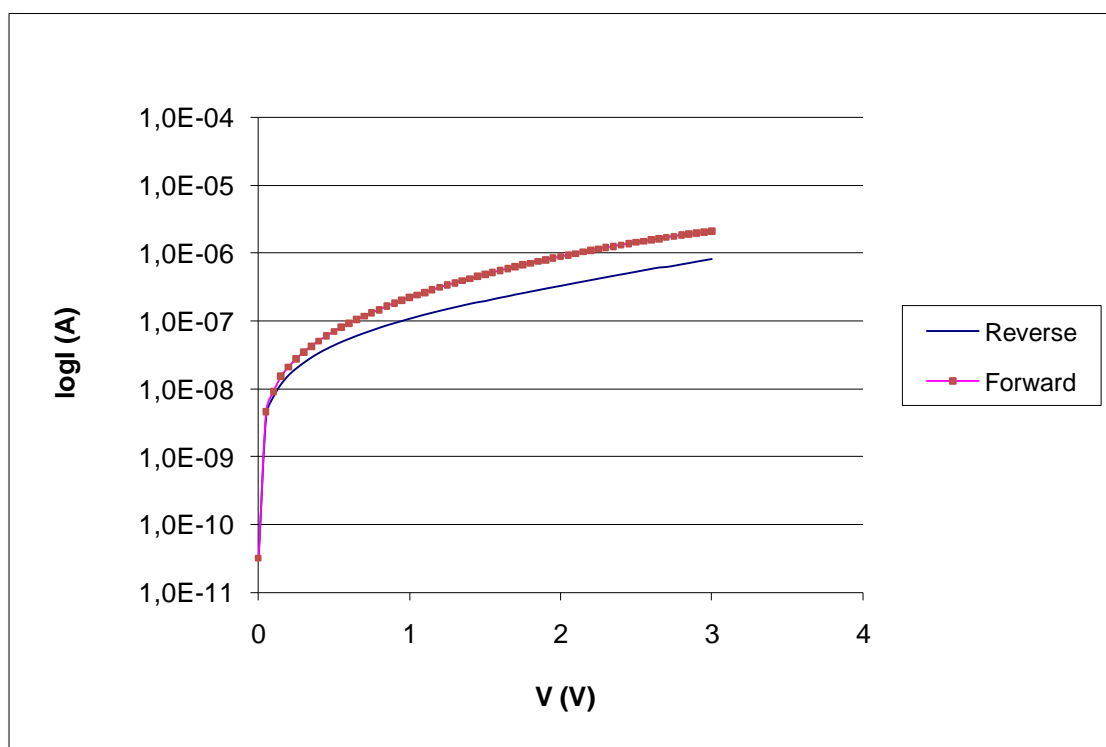
Σχήμα 6-43 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 10 σε σημείο της επιφάνειας



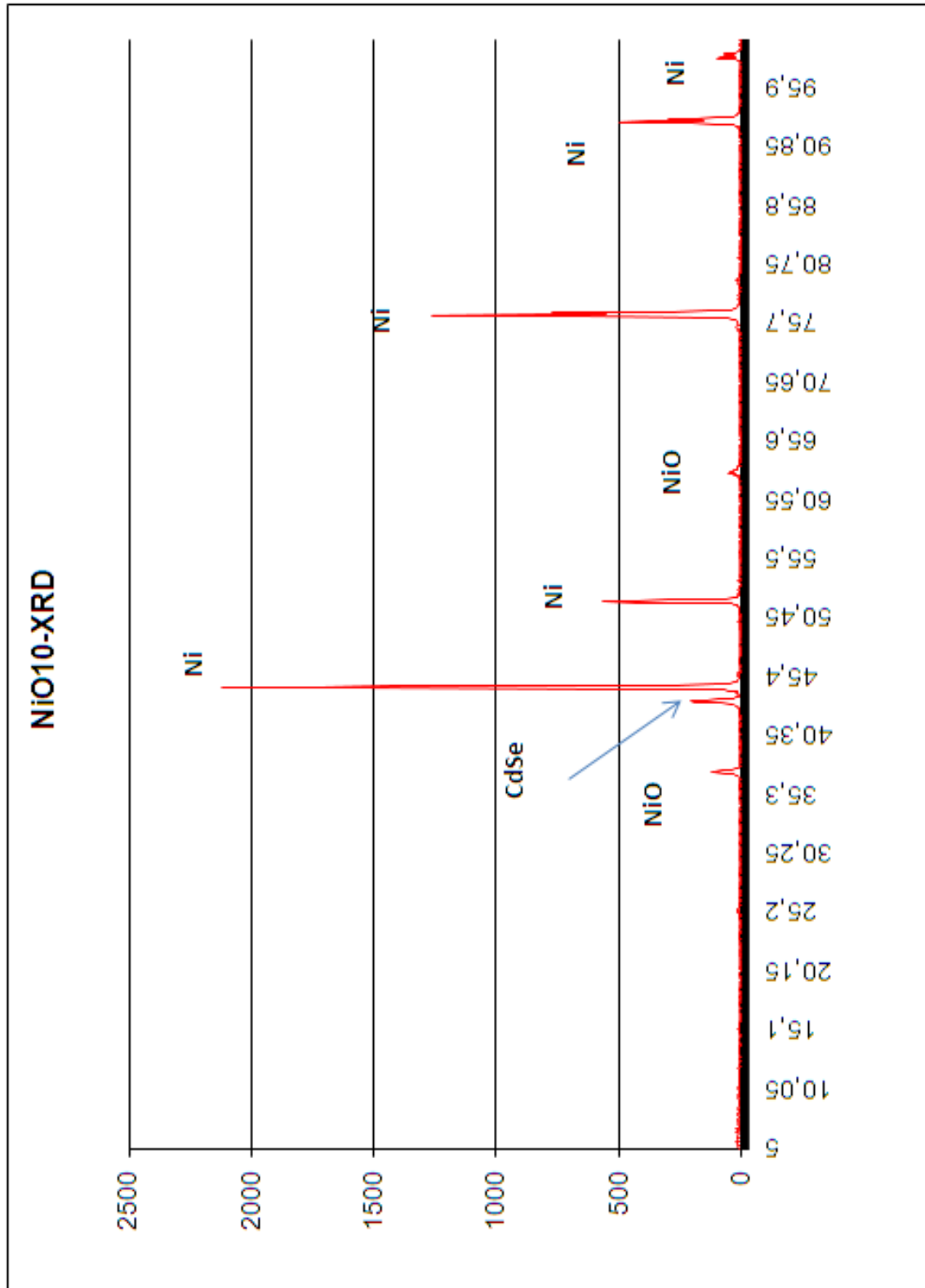
Σχήμα 6-44 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 10 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-45 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 10 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-46 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 10 σε σημείο της επιφάνειας



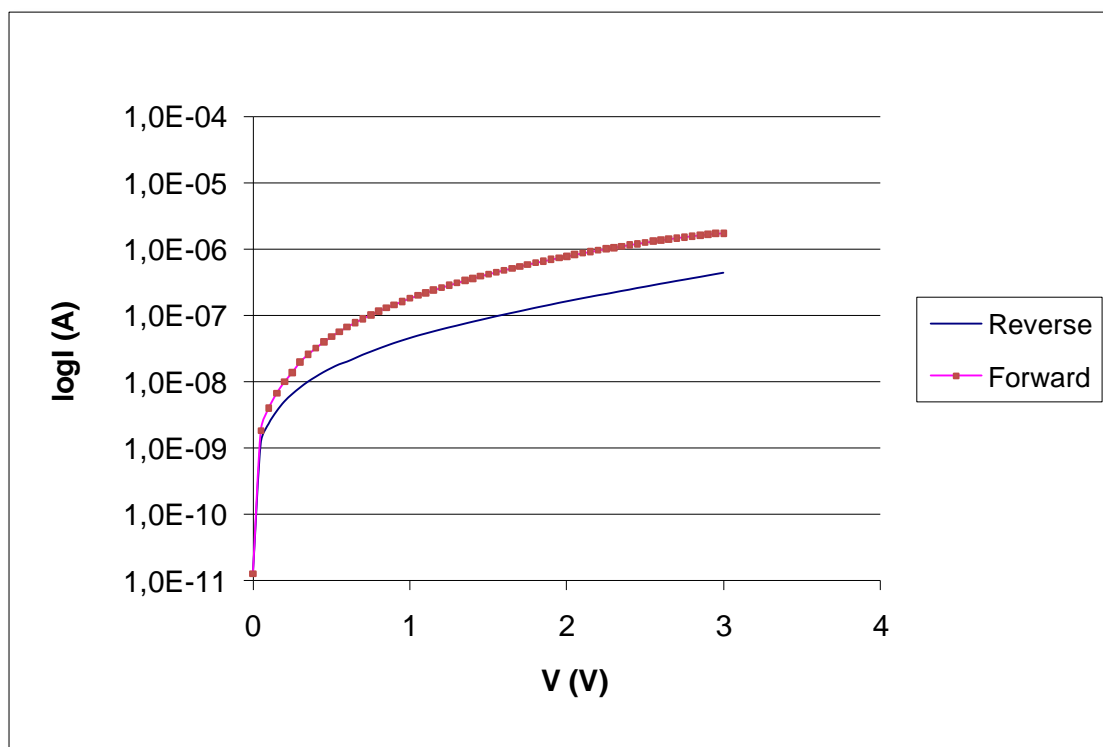
## Παρατηρήσεις για δοκίμιο N<sub>o</sub>10

Όπως παρατηρείται από τις χαρακτηριστικές I-V το δοκίμιο παρουσίασε ανορθωτική συμπεριφορά, καθώς η ορθή από την ανάστροφη πόλωση παρουσίασαν, σε 5 από τα 6 σημεία, μιας τάξης μεγέθους διαφορά. Σε ένα μόνο σημείο υπήρξε καθαρά ωμική συμπεριφορά, εφόσον ορθή και ανάστροφη πόλωση ταυτίζονταν. Το παραπάνω μπορεί να οφείλεται σε κρυσταλλικές ανομοιομορφίες στην επιφάνεια του δοκιμίου, με το φιλμ σεληνιούχου κάδμιου στο σημείο αυτό να είναι εξαιρετικά λεπτό ή πιθανώς και ανύπαρκτο. Όπως εύκολα παρατηρείται τα δοκίμια N<sub>o</sub>5 και N<sub>o</sub>3 έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Από το XRD δεν παρατηρείται η συνηθισμένη πρώτη κορυφή σεληνιούχου καδμίου, ενώ η δεύτερη είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με εκείνη του νικελίου και παρεμφερής με όλων των προηγούμενων δειγμάτων. Παρατηρούνται επίσης κορυφές οξειδίου του νικελίου (NiO), βεβαιώνοντας την ύπαρξη μονωτικού φιλμ ανάμεσα σε υπόστρωμα και ημιαγωγό. Το δοκίμιο 10, λοιπόν, χωρίς να ξεπερνάει τη μια τάξη μεγέθους, δείχνει συμπεριφορά ανορθωτική, ενώ θα θεωρήσουμε ότι δεν εμφανίζει ωμικά στοιχεία.

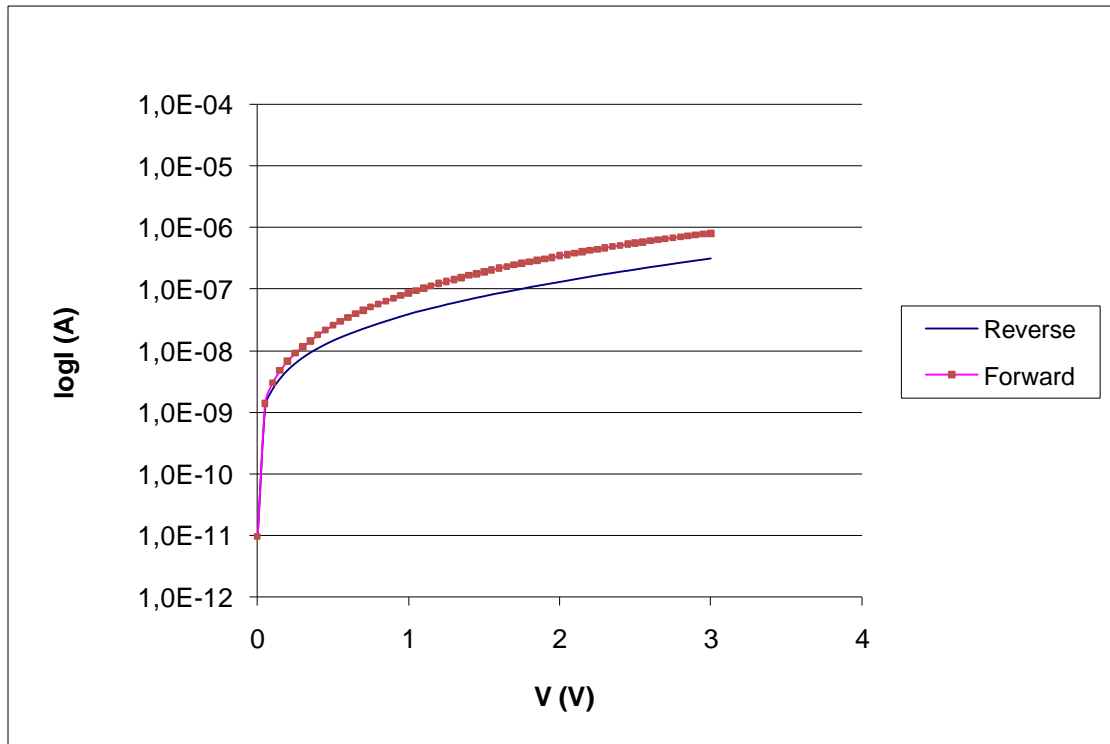


• **Δοκίμιο N<sub>0</sub>11**

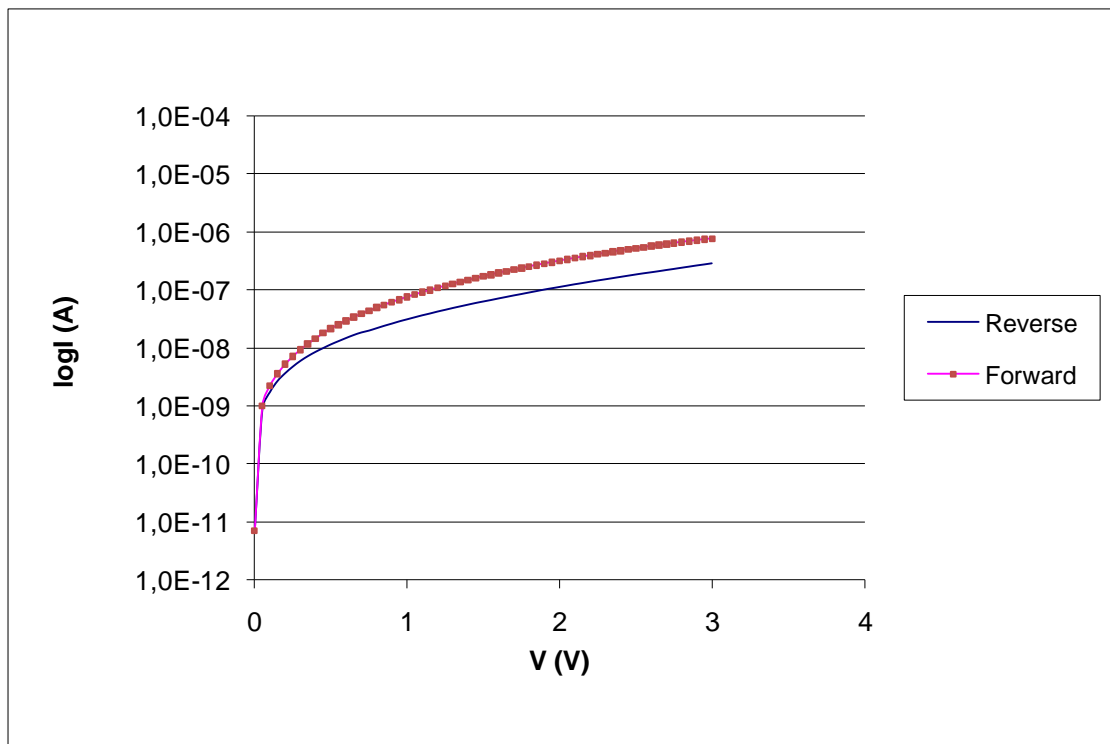
Στο δοκίμιο N<sub>0</sub>11 έγινε ηλεκτρολυτική εναπόθεση στους 70°C. Προηγήθηκε, της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης, η κατάλληλη οξείδωση του νικελίου η οποία και ελέγχτηκε με τη βοήθεια πολύμετρου, βεβαιώνοντας την ύπαρξη της επιθυμητού μονωτικού στρώματος . Στο σημείο αυτό να σημειώσουμε ότι η θερμοκρασία στον κυκλοφορητή ήταν κοντά στους 72°C και λόγω απωλειών στο κελί έφτανε τους 70°C, όπου και ελέγχτηκε με υδραργυρικό θερμόμετρο. Η τάση η οποία επιλέχτηκε στον διποτενσιοστάτη ήταν *-1V σταθερή* και εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ni). Ο ρότορας, στη συνέχεια, ρυθμίστηκε στις *500RPM* και το δοκίμιο παρέμεινε εντός του διαλύματος για *4 ώρες*. Τα αποτελέσματα, στον υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος στον διποτενσιοστάτη, έδειξαν φορτίο *8.944C*, ενώ η επιφάνεια του δοκιμίου είχε αποκτήσει *ομοιόμορφο γκρίζο σκούρο χρώμα*. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V σε ένα σύνολο σημείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, καθώς και η στοιχειακή ανάλυση μέσω XRD.



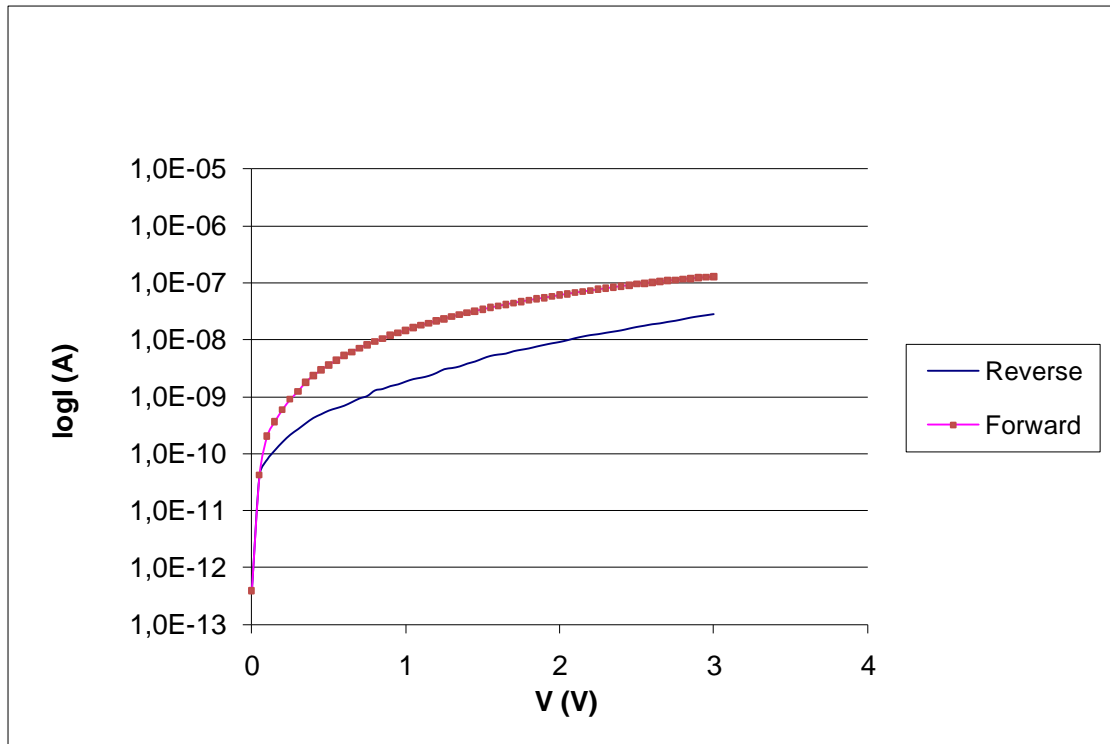
*Σχήμα 6-47* Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 11 σε σημείο της επιφάνειας



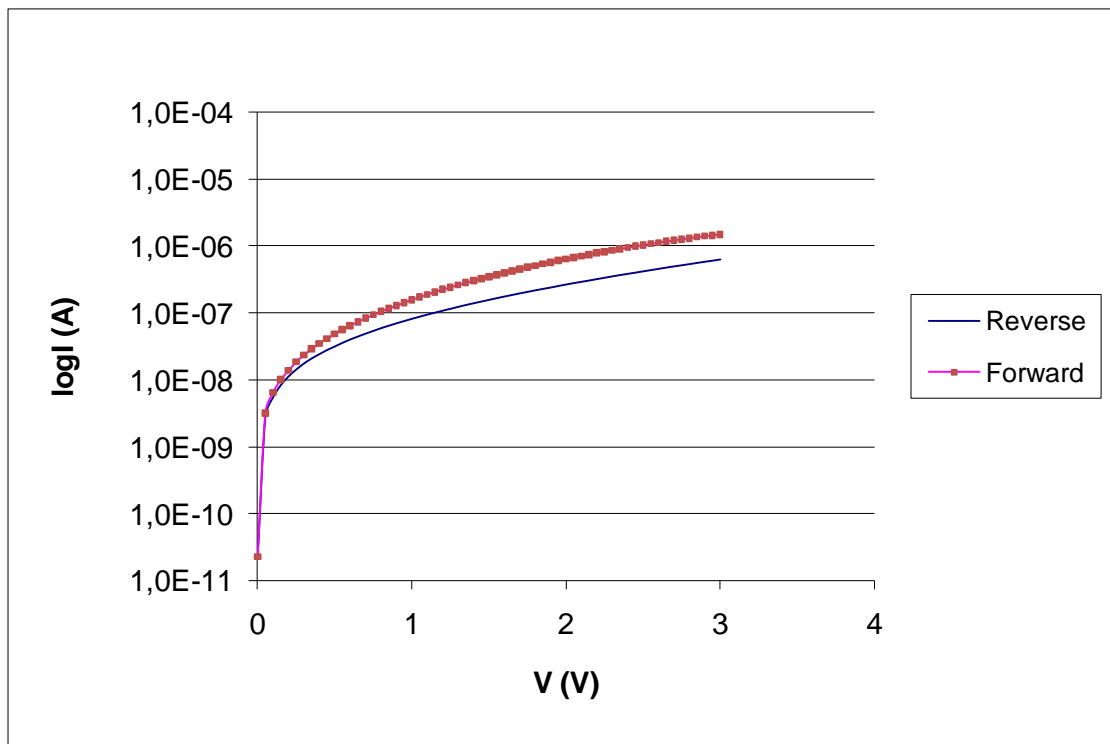
Σχήμα 6-48 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 11 σε σημείο της επιφάνειας



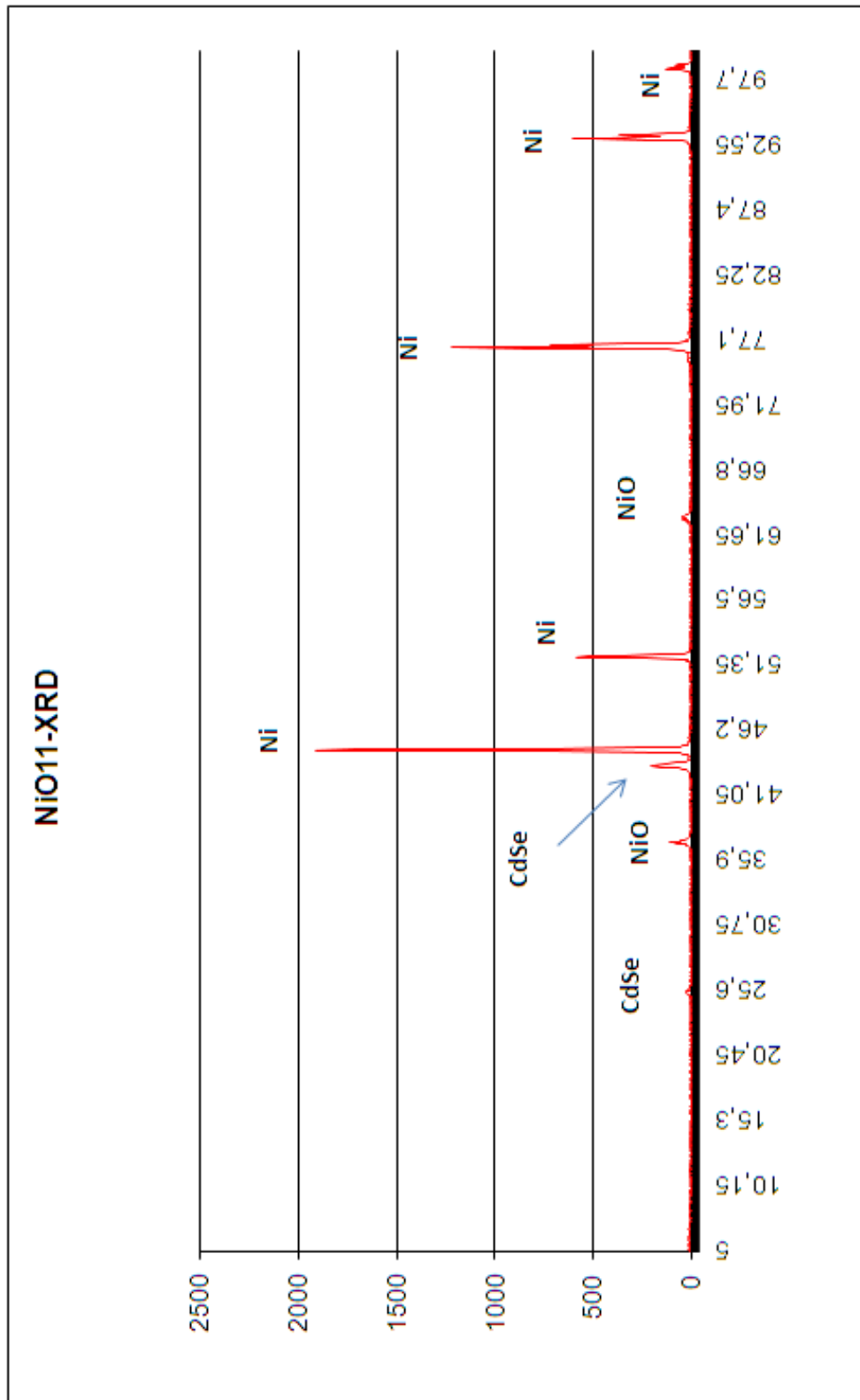
Σχήμα 6-49 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 11 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-50 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 11 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-51 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 11 σε σημείο της επιφάνειας

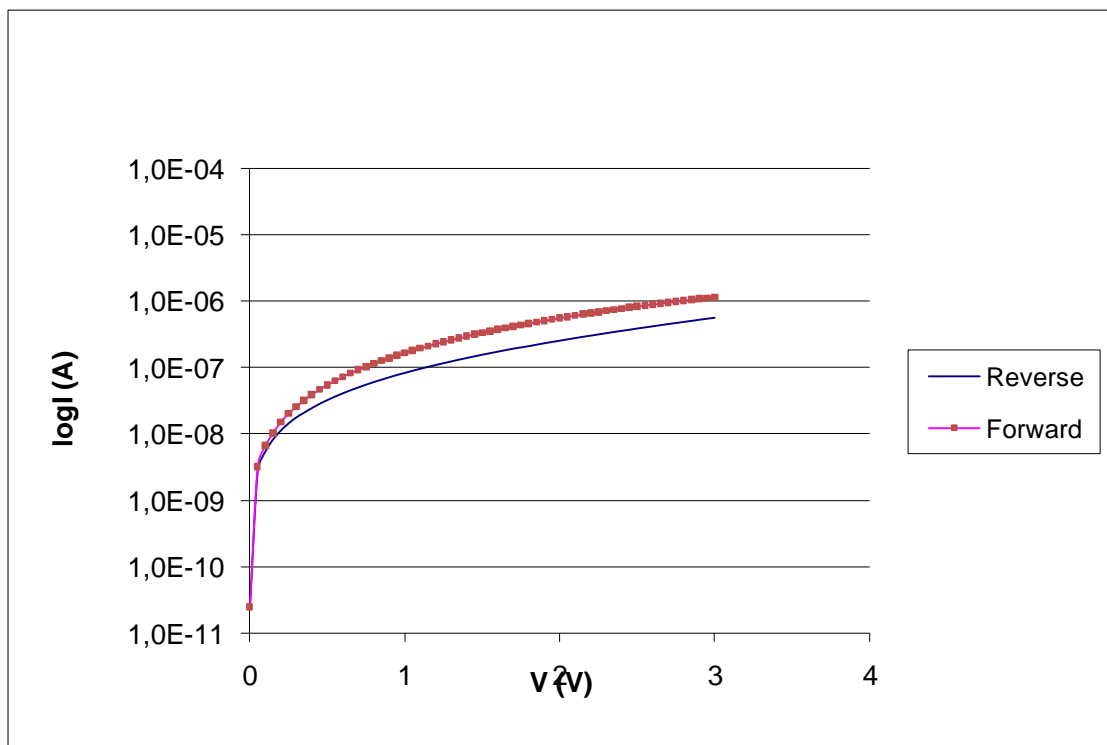


## Παρατηρήσεις για δοκίμιο N<sub>o</sub>11

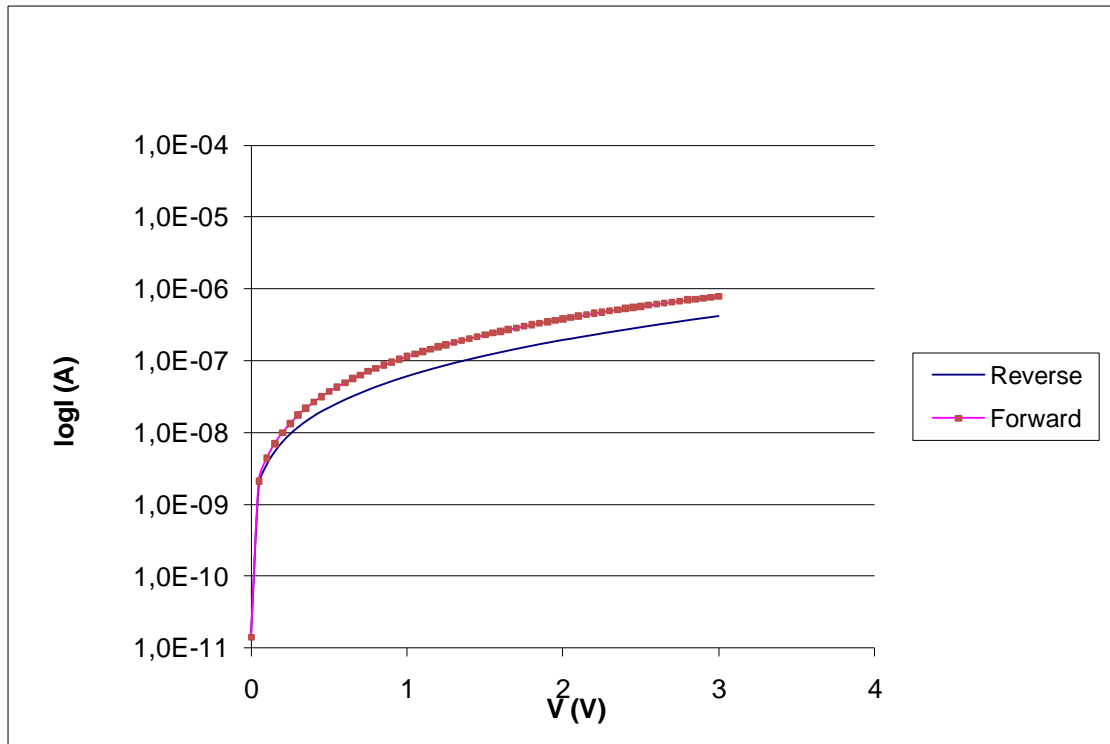
Όπως παρατηρείται από τις χαρακτηριστικές I-V το δοκίμιο παρουσίασε ελαφρώς ανορθωτική συμπεριφορά, καθώς η ορθή από την ανάστροφη πόλωση παρουσίασαν, σε 3 από τα 5 σημεία, μιας τάξης μεγέθους διαφορά. Σε 2 σημεία του δοκιμίου υπήρξε καθαρά ωμική συμπεριφορά, εφόσον ορθή και ανάστροφη πόλωση είχαν διαφορά μικρότερη της μιας τάξης. Το παραπάνω μπορεί να οφείλεται σε κρυσταλλικές ανομοιομορφίες στην επιφάνεια του δοκιμίου, με το φιλμ σεληνιούχου κάδμιο στο σημείο αυτό να είναι εξαιρετικά λεπτό. Από το XRD παρατηρείται μια μικρή πρώτη κορυφή σεληνιούχου καδμίου, ενώ η δεύτερη είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με εκείνη του νικελίου και παρεμφερής με όλων των προηγούμενων δειγμάτων. Παρατηρούνται επίσης κορυφές οξειδίου του νικελίου (NiO), βεβαιώνοντας την ύπαρξη μονωτικού φιλμ ανάμεσα σε υπόστρωμα και ημιαγωγό. Το δοκίμιο 11, λοιπόν, παρουσιάζει συμπεριφορά ελαφρώς ανορθωτική σε 3 σημεία, ενώ στα υπόλοιπα 2 ωμική.

• **Δοκίμιο N<sub>0</sub>12**

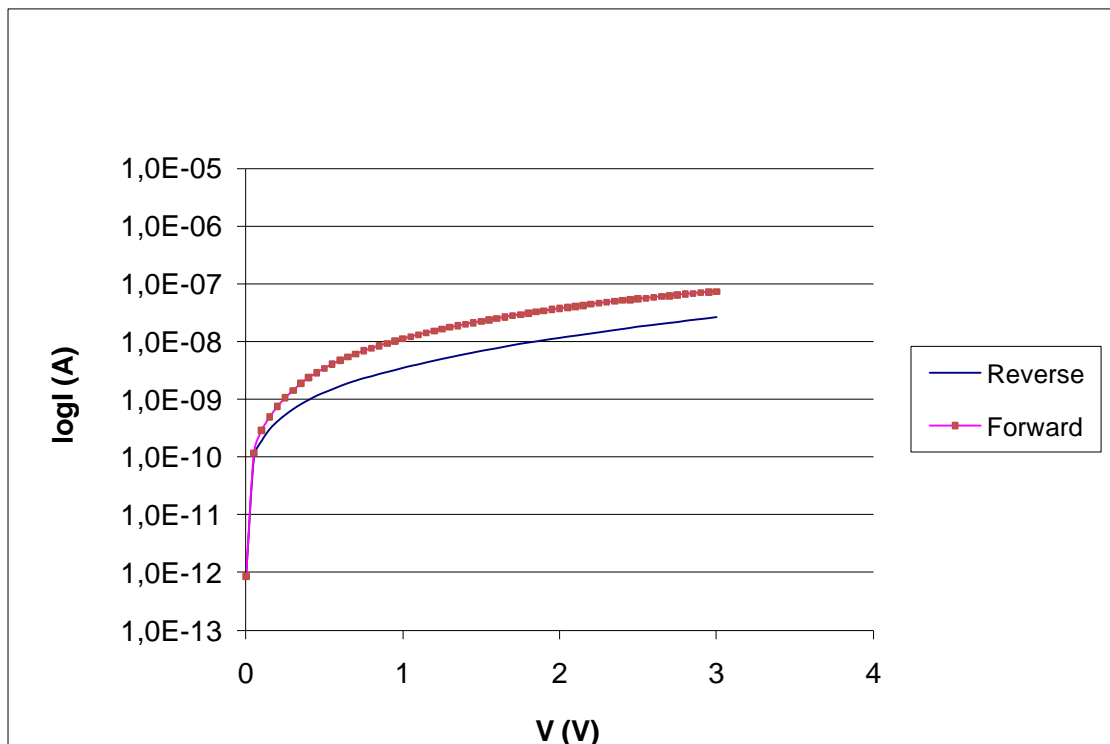
Στο δοκίμιο N<sub>0</sub>12 έγινε ηλεκτρολυτική εναπόθεση στους 75°C. Προηγήθηκε, της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης, η κατάλληλη οξείδωση του νικελίου η οποία και ελέγχτηκε με τη βοήθεια πολύμετρου, βεβαιώνοντας την ύπαρξη της επιθυμητού μονωτικού στρώματος . Στο σημείο αυτό να σημειώσουμε ότι η θερμοκρασία στον κυκλοφορητή ήταν κοντά στους 77°C και λόγω απωλειών στο κελί έφτανε τους 75°C, όπου και ελέγχτηκε με υδραργυρικό θερμόμετρο. Η τάση η οποία επιλέχτηκε στον διποτενσιοστάτη ήταν *-1V σταθερή* και εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ni). Ο ρότορας, στη συνέχεια, ρυθμίστηκε στις *500RPM* και το δοκίμιο παρέμεινε εντός του διαλύματος για *4 ώρες*. Τα αποτελέσματα, στον υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος στον διποτενσιοστάτη, έδειξαν φορτίο *13.91 C*, ενώ η επιφάνεια του δοκιμίου είχε αποκτήσει *ομοιόμορφο γκρίζο σκούρο χρώμα*. Ακολούθως παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V σε ένα σύνολο σημείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, καθώς και η στοιχειακή ανάλυση μέσω XRD.



*Σχήμα 6-52 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 12 σε σημείο της επιφάνειας*

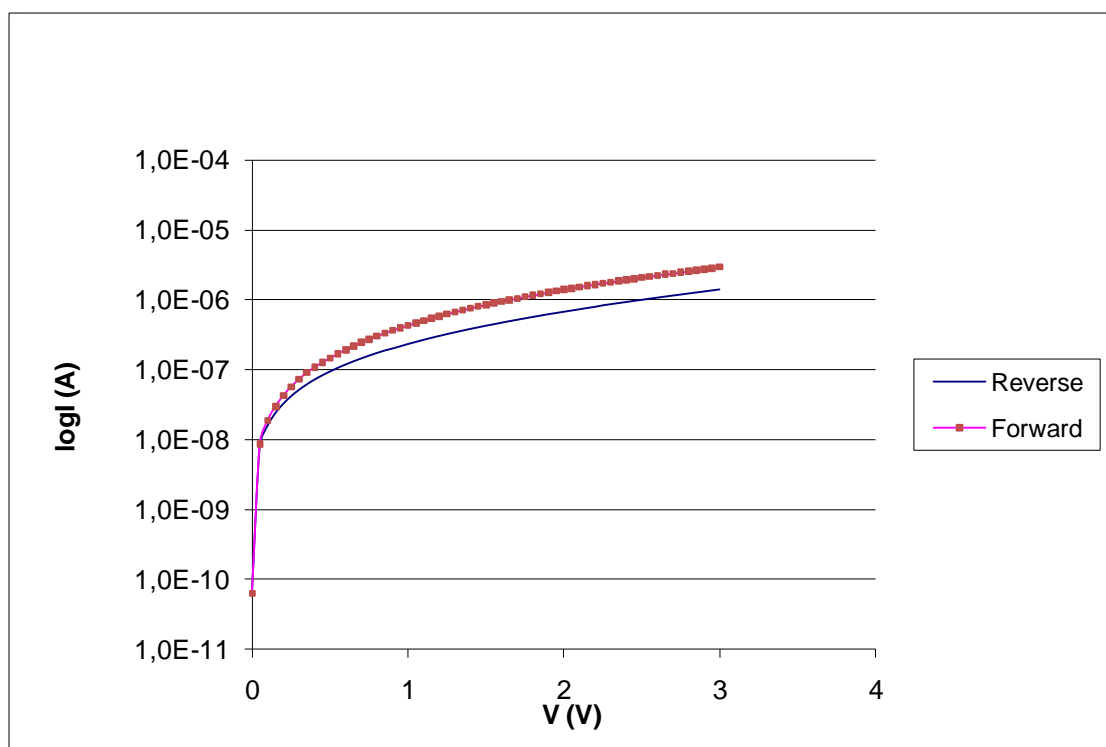


Σχήμα 6-53 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 12 σε σημείο της επιφάνειας

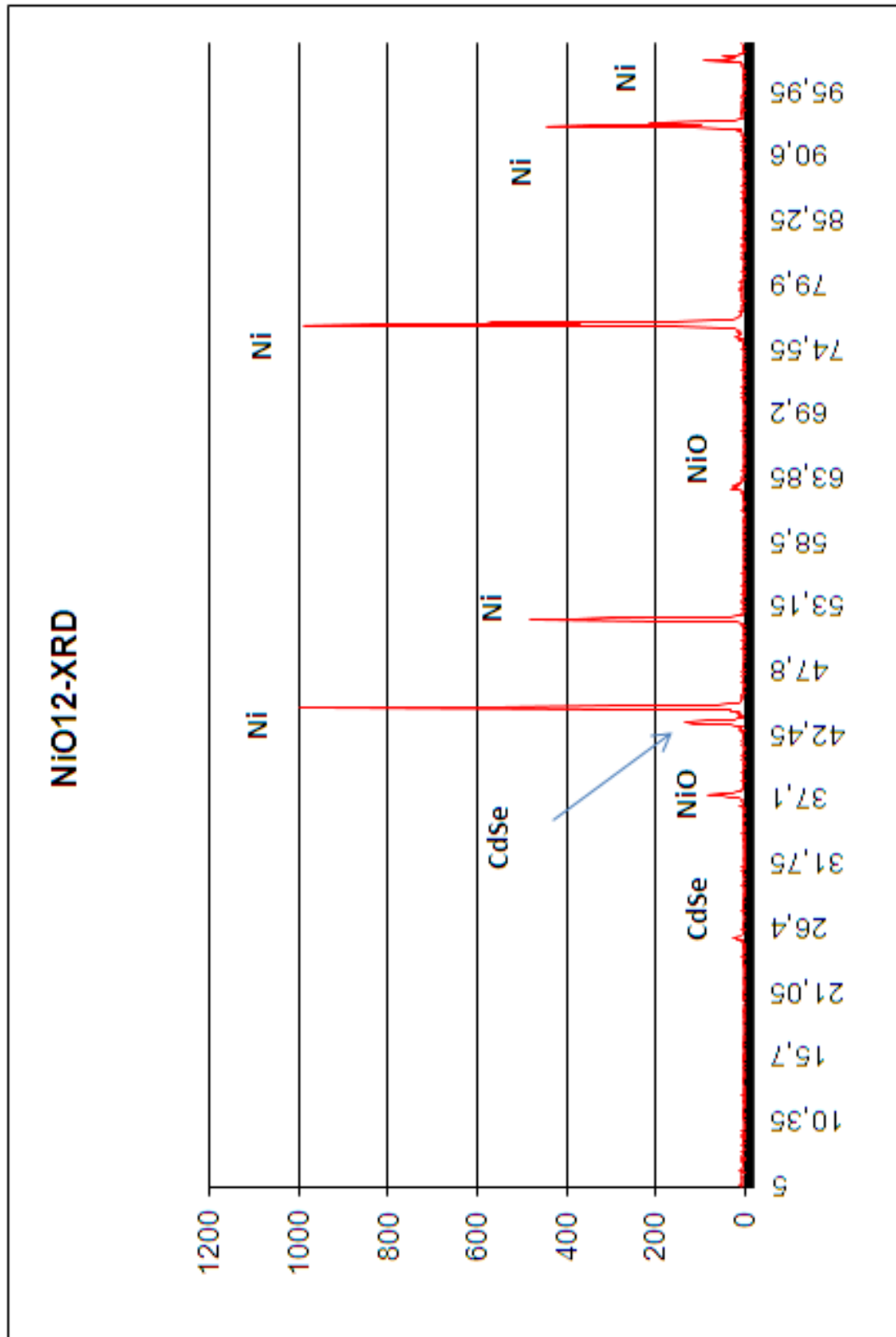


Σχήμα 6-54 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 12 σε σημείο της επιφάνειας





Σχήμα 6-55 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 12 σε σημείο της επιφάνειας

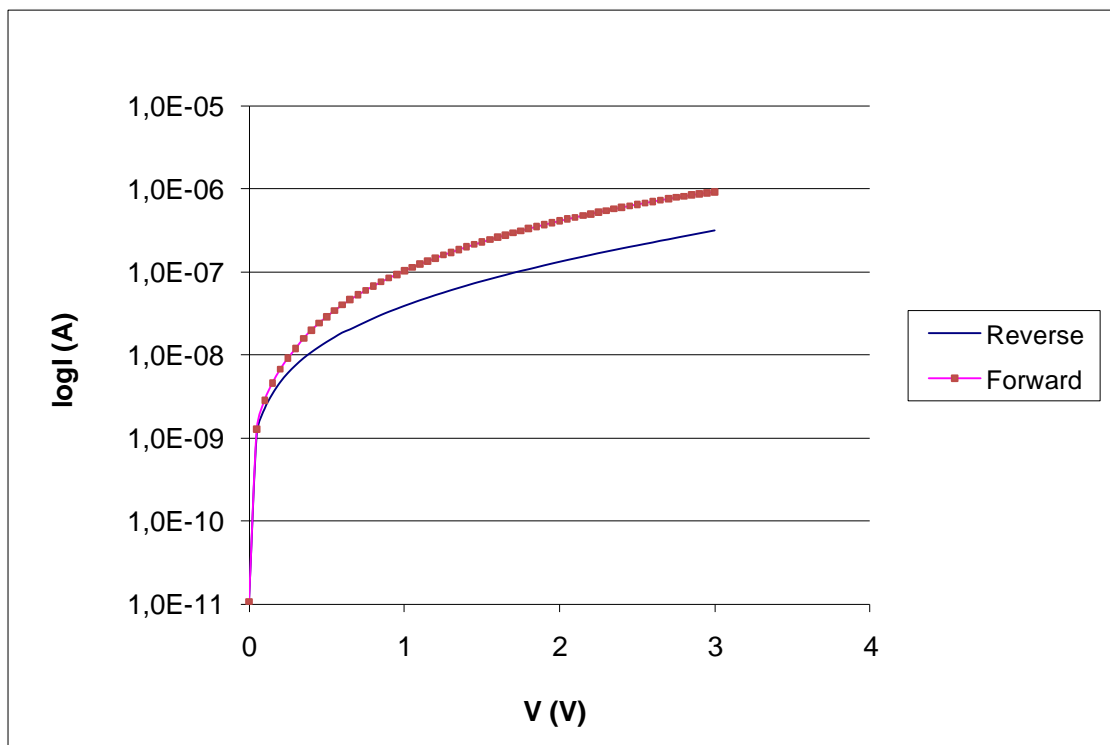


## Παρατηρήσεις για δοκίμιο N<sub>o</sub>12

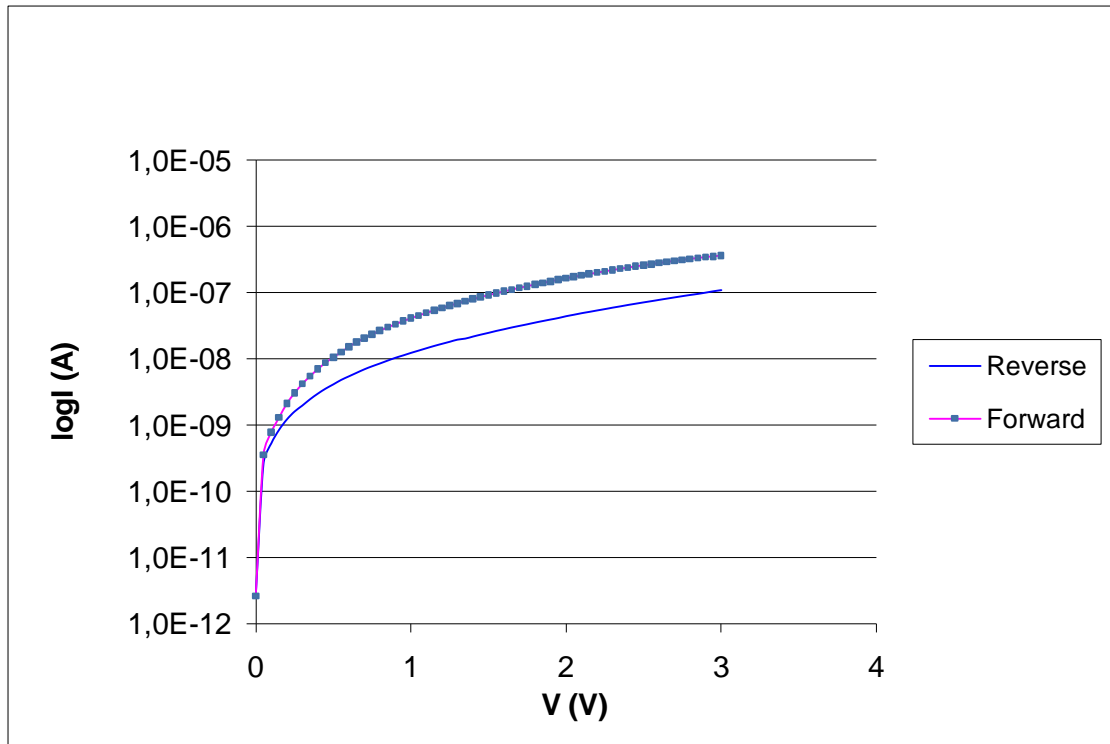
Όπως παρατηρείται από τις χαρακτηριστικές I-V το δοκίμιο παρουσίασε καθαρά ωμική συμπεριφορά, καθώς η ορθή από την ανάστροφη πόλωση δεν παρουσίασαν καμίας τάξης μεγέθους διαφορά. Από το XRD παρατηρείται μια μικρή πρώτη κορυφή σεληνιούχου καδμίου, ενώ η δεύτερη είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με εκείνη του νικελίου και αρκετά μικρότερη όλων των προηγούμενων δειγμάτων. Παρατηρούνται επίσης κορυφές οξειδίου του νικελίου (NiO), βεβαιώνοντας την ύπαρξη μονωτικού φιλμ ανάμεσα σε υπόστρωμα και ημιαγωγό.

• **Δοκίμιο N<sub>0</sub>14**

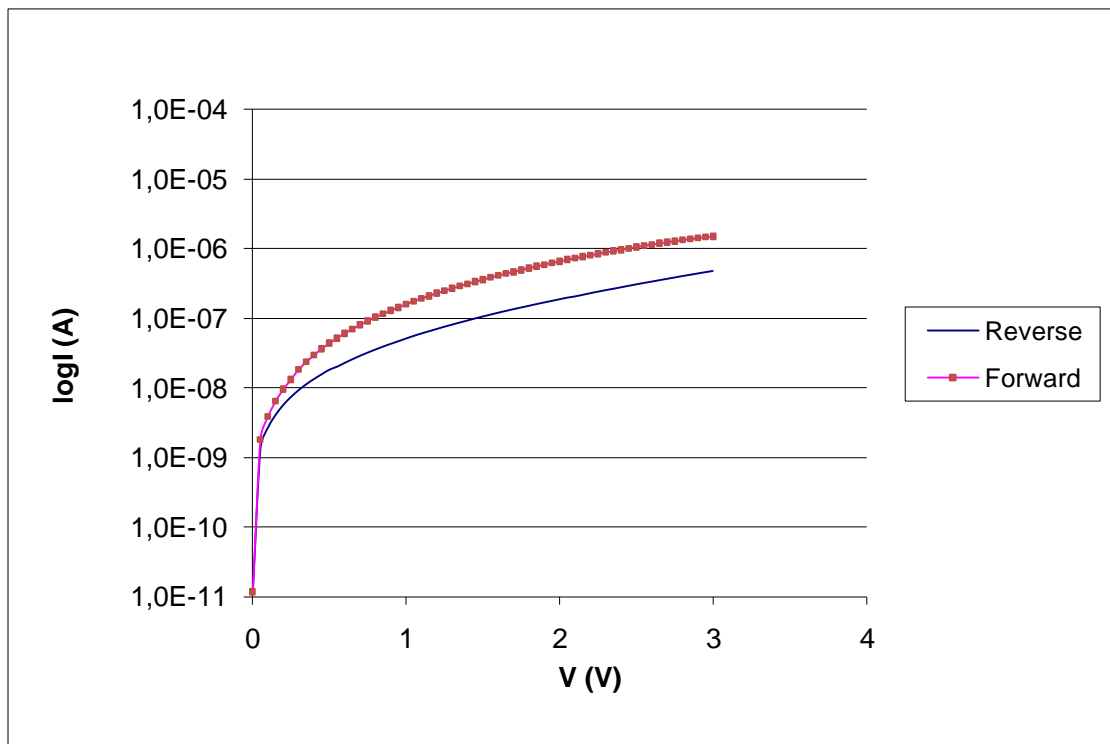
Στο δοκίμιο N<sub>0</sub>14 έγινε ηλεκτρολυτική εναπόθεση στους 65°C. Προηγήθηκε, της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης, η κατάλληλη οξείδωση του νικελίου η οποία και ελέγχτηκε με τη βοήθεια πολύμετρου, βεβαιώνοντας την ύπαρξη της επιθυμητού μονωτικού στρώματος. Στο σημείο αυτό να σημειώσουμε ότι η θερμοκρασία στον κυκλοφορητή ήταν κοντά στους 67°C και λόγω απωλειών στο κελί έφτανε τους 65°C, όπου και ελέγχτηκε με υδραργυρικό θερμόμετρο. Η τάση η οποία επιλέχτηκε στον διποτενσιοστάτη ήταν *-1V σταθερή* και εφαρμόστηκε στην κάθοδο (Ni). Ο ρότορας, στη συνέχεια, ρυθμίστηκε στις *500RPM* και το δοκίμιο παρέμεινε εντός του διαλύματος για *4 ώρες*. Τα αποτελέσματα, στον υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος στον διποτενσιοστάτη, έδειξαν φορτίο *9.65 C*, ενώ η επιφάνεια του δοκιμίου είχε αποκτήσει *ομοιόμορφο γκρίζο-καφέ σκούρο χρώμα*. Ακολουθώς παρατίθενται οι χαρακτηριστικές I-V σε ένα σύνολο σημείων στην επιφάνεια του δοκιμίου, καθώς και η στοιχειακή ανάλυση μέσω XRD.



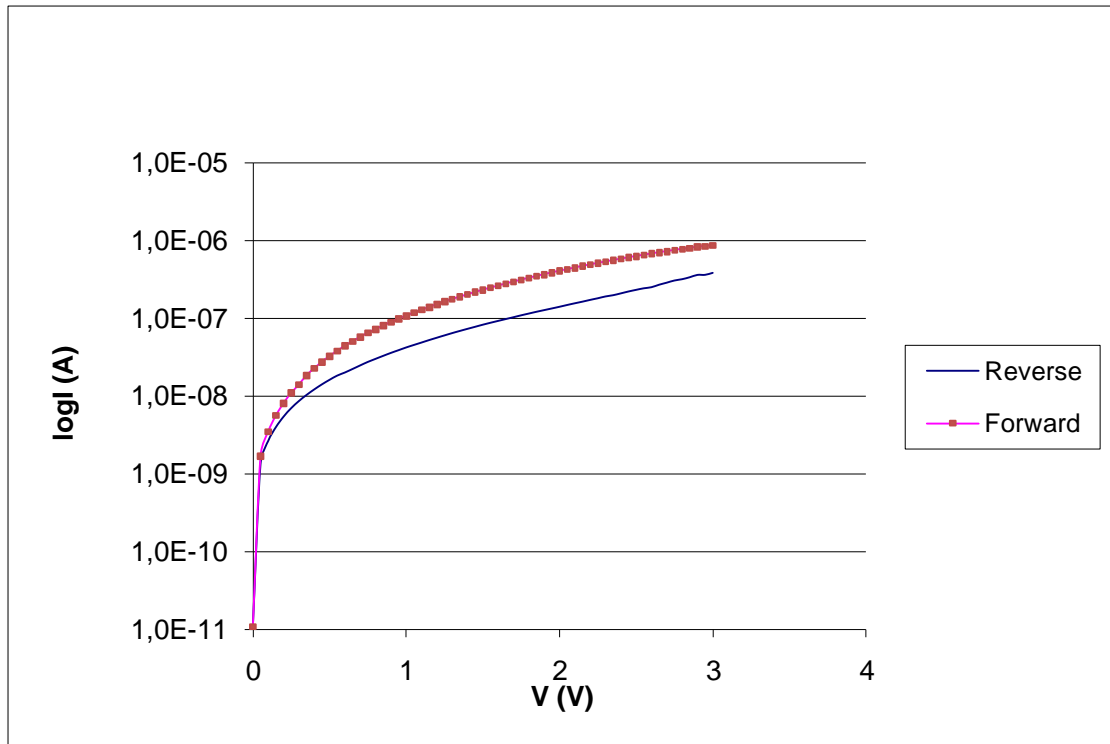
*Σχήμα 6-56 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 14 σε σημείο της επιφάνειας*



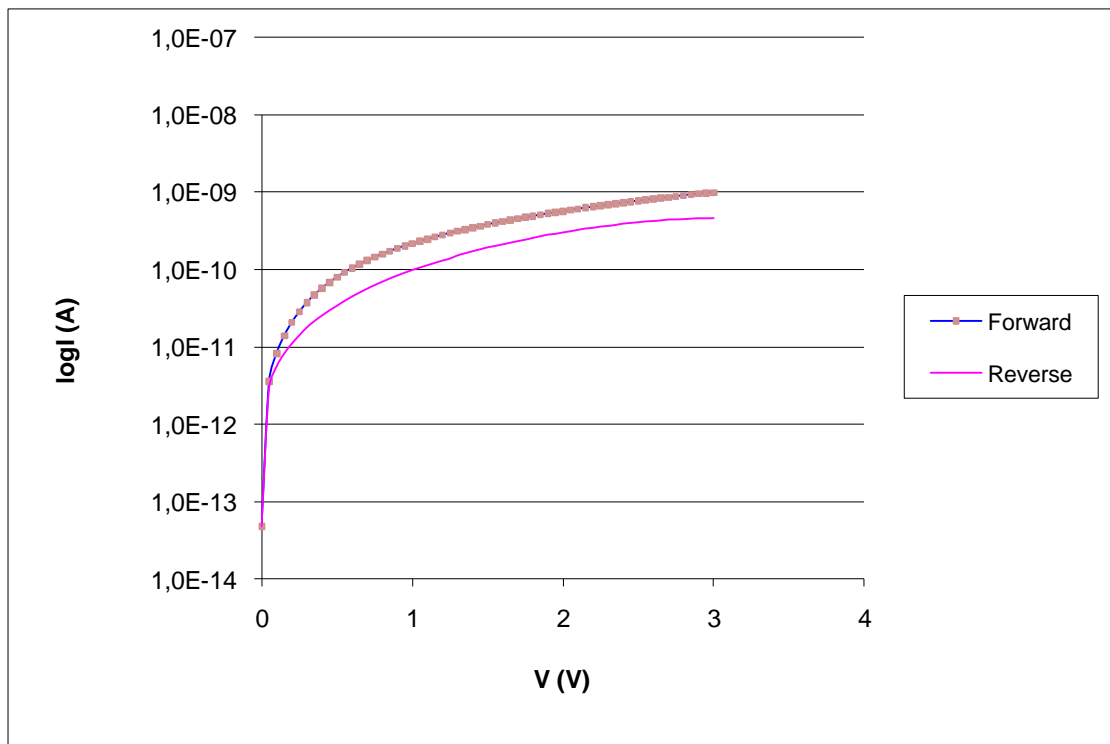
Σχήμα 6-57 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 14 σε σημείο της επιφάνειας



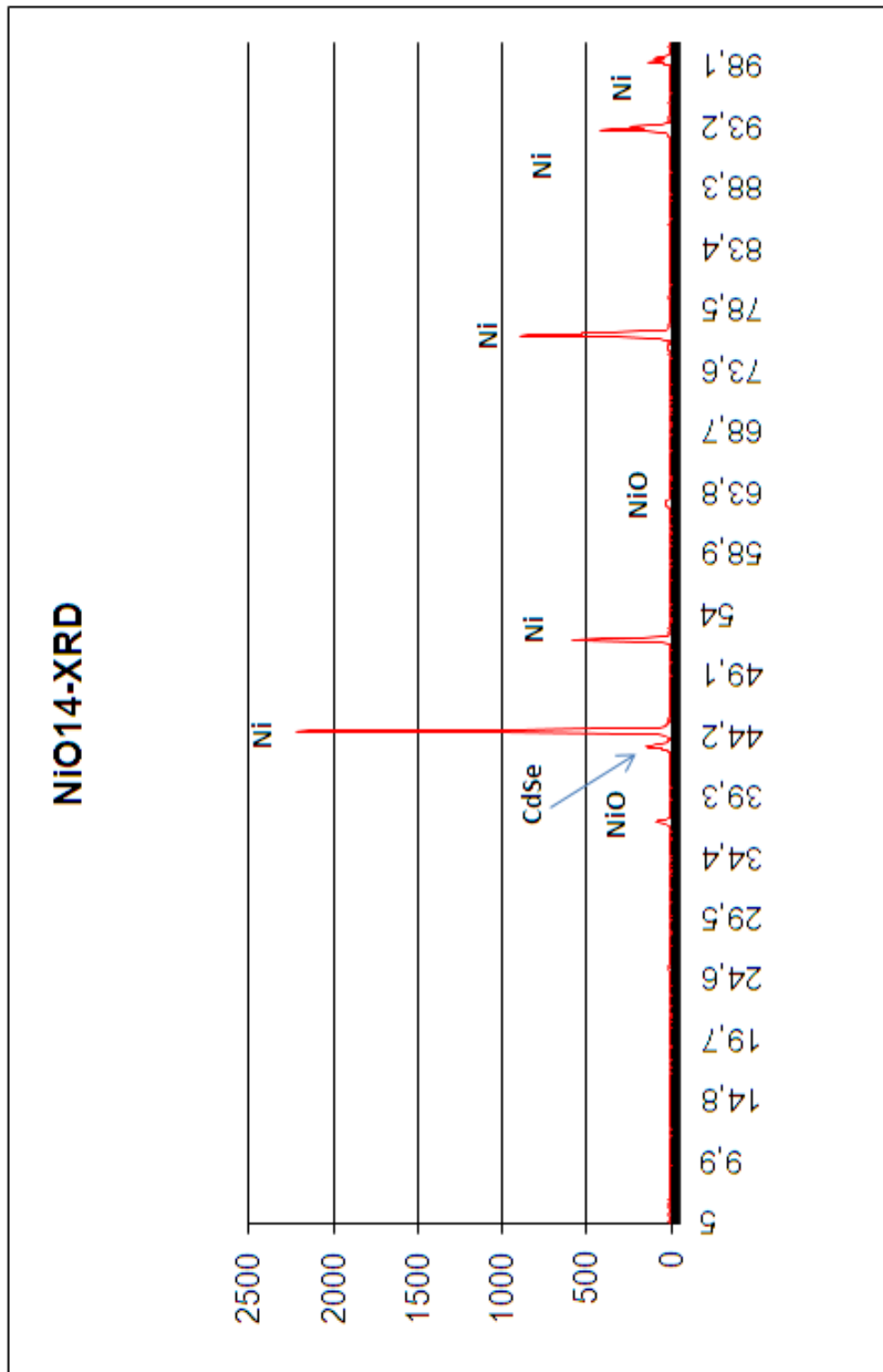
Σχήμα 6-58 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 14 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-59 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 14 σε σημείο της επιφάνειας



Σχήμα 6-60 Χαρακτηριστική I-V δοκιμίου 14 σε σημείο της επιφάνειας



## Παρατηρήσεις για δοκίμιο N<sub>o</sub>14

Όπως παρατηρείται από τις χαρακτηριστικές I-V το δοκίμιο παρουσίασε καθαρά ωμική συμπεριφορά, καθώς η ορθή από την ανάστροφη πόλωση δεν παρουσίασαν καμίας τάξης μεγέθους διαφορά. Σε ένα μόνο σημείο παρατηρήθηκε κακή ανορθωτική συμπεριφορά. Από το XRD παρατηρείται μια μικρή πρώτη κορυφή σεληνιούχου καδμίου, ενώ η δεύτερη είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με εκείνη του νικελίου και αρκετά μικρότερη όλων των προηγούμενων δειγμάτων. Τα δοκίμια 12 και 14 είναι παρεμφερή. Παρατηρούνται επίσης κορυφές οξειδίου του νικελίου (NiO), βεβαιώνοντας την ύπαρξη μονωτικού φίλμ ανάμεσα σε υπόστρωμα και ημιαγωγό.



## 6.11 Γενικές παρατηρήσεις – Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια να επιτευχθούν δύο αποτελέσματα. Αρχικά θελήσαμε να μονώσουμε το υπόστρωμα από τον ημιαγωγό σε μια δίοδο τύπου Schottky, το οποίο και πραγματοποιήθηκε με την επιτυχή οξείδωση του μετάλλου. Όπως προαναφέρθηκε και στην εισαγωγή σκοπός της όλης διαδικασίας ήταν ο προσδιορισμός του τύπου του ημιαγωγού που εναποθέτουμε στο δοκίμιο. Ως αποτέλεσμα, δεν γίνεται δυνατή η διέλευση ρεύματος στο υπόστρωμα και οδηγούμαστε, θεωρητικά, στον επιτυχή χαρακτηρισμό του ημιαγωγού. Η επιβεβαίωση μονωτικού στρώματος υπεράνω του μετάλλου έγινε εφικτή με τη βοήθεια πολυμέτρου σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου.

Στη συνέχεια, με τα δοκίμια οξειδωμένα και με την εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου στην επιφάνεια τους, προσπαθήσαμε να δημιουργήσουμε διόδους οι οποίες θα παρουσίαζαν καλή ανορθωτική συμπεριφορά. Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι οποιαδήποτε σύγκριση με παλαιότερες διπλωματικές εργασίες κρίνεται άσκοπη. Το υπόστρωμα νικελίου έχει χρησιμοποιηθεί μόνο σε μια διπλωματική εργασία στο παρελθόν (όπου και τα αποτελέσματα ήταν άκρως ικανοποιητικά), η πειραματική διάταξη είναι καινούργια και έχει χρησιμοποιηθεί μόλις σε δύο διπλωματικές εργασίες, ενώ εναπόθεση σε οξειδωμένα δοκίμια πραγματοποιείται για πρώτη φορά.

Βάσει των δοκιμίων, τα οποία ολοκλήρωσαν με επιτυχία την πειραματική διαδικασία, παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα. Σε θερμοκρασίες  $65^{\circ}\text{C}$  -  $70^{\circ}\text{C}$  το φορτίο το οποίο διαπερνούσε το δοκίμιο κυμαίνονταν από  $5.5\text{C}$  -  $9.2\text{C}$ . Εξαίρεση αποτελεί το δοκίμιο N<sub>9</sub> το οποίο και διαπέρασαν  $14.24\text{C}$ , λόγω πιθανώς της χρήσης καινούργιου διαλύματος. Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας του δοκιμίου N<sub>9</sub> παρατηρήθηκε μπρονζέ χρώμα επάνω στην πλατίνα, το οποίο σημαίνει ότι μεγάλο μέρος του φορτίου διαπέρασε την πλατίνα και ιόντα σεληνιούχου καδμίου επικάθισαν σε αυτήν και όχι στο δοκίμιο δικαιολογώντας έτσι το μεγάλο αριθμό Coulomb. Η πλατίνα καθαρίστηκε και τα υπόλοιπα πειράματα συνεχίστηκαν κανονικά. Σε θερμοκρασία ανώτερη των  $70^{\circ}\text{C}$ , και συγκεκριμένα  $75^{\circ}\text{C}$ , πέρασε

μεγαλύτερο φορτίο της τάξης των 13.91C. Δεν θα ήταν άτοπο να συσχετίσουμε, με βάση τα αποτελέσματα αυτά, την υψηλότερη θερμοκρασία με μεγαλύτερο φορτίο.

Σε ότι αφορά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμίων με βάση τις I-V γραφικές, παρατηρείται ελαφρώς ανορθωτική συμπεριφορά στα δοκίμια N<sub>0</sub>3, N<sub>0</sub>5, N<sub>0</sub>11 χωρίς να απουσιάζουν σημεία τα οποία συμπεριφέρονται ως ωμικές επαφές. Στα δοκίμια N<sub>0</sub>9, N<sub>0</sub>12, N<sub>0</sub>14 παρατηρήθηκε μόνο συμπεριφορά ωμικής επαφής. Τα παραπάνω επαληθεύονται πλήρως και από το μηχάνημα περίθλασης ακτίνων-X (XRD), όπου οι κορυφές σεληνιούχου καδμίου ήταν πολύ μικρότερες εκείνων του νικελίου, υποδηλώνοντας πολύ μικρό στρώμα εναπόθεσης ή κακή εναπόθεση. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για το δοκίμιο N<sub>0</sub>10, του οποίου όμως οι χαρακτηριστικές υποδείκνυαν ανορθωτική συμπεριφορά, σε όλη σχεδόν την επιφάνεια του, όχι όμως τόσο καλής ποιότητας. Τέλος, τα αποτελέσματα των δοκιμίων N<sub>0</sub>2 και N<sub>0</sub>6 δεν μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα καθώς το πρώτο παρέμεινε ελάχιστη ώρα εντός του λουτρού, ενώ στο δεύτερο η διαδικασία σταμάτησε πρόωρα.

Συμπερασματικά, λοιπόν, μπορούμε να πούμε ότι παρόλο που πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η δημιουργία οξειδίου-μονωτικού στρώματος υπεράνω της επιφάνειας του μετάλλου, ταυτόχρονα δυσχεράνθηκε η επικάλυψη σεληνιούχου καδμίου σε αυτό. Το αποτέλεσμα ήταν δημιουργία διόδων, σε κάποια δείγματα, κακής ποιότητας. Ως περαιτέρω μελέτη, σε επόμενες διπλωματικές εργασίες, θα προτεινόταν η χρήση άλλου τύπου μονωτικού στρώματος.







