



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ

ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

# **Ηλεκτρολυτική εναπόθεση λεπτών υμενίων Τελλουριούχου Καδμίου σε υπόστρωμα Νικελίου**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Στέφανος-Πλάτων Μαυρόπουλος**

**Επιβλέπων:** Κωνσταντίνος Δέρβος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2013





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ

ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

## Ηλεκτρολυτική εναπόθεση λεπτών υμενίων Τελλουριούχου Καδμίου σε υπόστρωμα Νικελίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Στέφανος-Πλάτων Μαυρόπουλος

**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.

.....

Η. Αβραμόπουλος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2013

.....  
Στέφανος-Πλάτων Μαυρόπουλος

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

Copyright © Στέφανος-Πλάτων Μαυρόπουλος, 2013.

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.

## Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ηλεκτρολυτική εναπόθεση λεπτών υμενίων τελλουριούχου καδμίου (CdTe) σε υπόστρωμα νικελίου (Ni) και ο χαρακτηρισμός των δοκιμίων με βάση τις ηλεκτρικές ιδιότητές τους.

Τα κεφάλαια 1 έως 5 αποτελούν το θεωρητικό μέρος της εργασίας. Στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζονται βασικές έννοιες της Επιστήμης των Υλικών όπως οι χημικοί δεσμοί, οι ενεργειακές ζώνες και η ηλεκτρική αγωγιμότητα που είναι απαραίτητες για την κατανόηση της συμπεριφοράς των ημιαγωγών άρα και των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο αναλύονται οι ημιαγωγοί ενώ στο 3<sup>ο</sup> οι ημιαγωγίμες διατάξεις όπως η δίοδος Schottky και η δίοδος p-n. Στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο γίνεται μία εισαγωγή στην ηλιακή ενέργεια και ακτινοβολία, περιγράφεται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο και αναλύονται φωτοβολταϊκές διατάξεις που έχουν ως βάση τους ημιαγωγούς. Στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο περιγράφονται θεωρητικά η ηλεκτρόλυση και η ηλεκτρολυτική εναπόθεση ενώ επιπλέον δίνονται πληροφορίες για το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe).

Τα κεφάλαια 6 και 7 αποτελούν το πειραματικό μέρος της εργασίας. Στο 6<sup>ο</sup> κεφάλαιο περιγράφεται ο εξοπλισμός που είναι διαθέσιμος στο εργαστήριο και η πορεία της πειραματικής διαδικασίας. Συγκεκριμένα στην ηλεκτρολυτική εναπόθεση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα νερού και θεικού καδμίου με pH 2,2 σε θερμοκρασίες 65°C έως 95°C. Ετοιμάστηκαν 5 δοκίμια και μέσω μετρήσεων προσδιορίστηκε το ρεύμα ηλεκτρόλυσης, η χαρακτηριστική I-V και η κρυσταλλική δομή του στρώματος που αναπτύχθηκε. Τέλος, έγιναν παρατηρήσεις για τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία και δόθηκαν συστάσεις για μελλοντικά πειράματα ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης τελλουριούχου καδμίου (CdTe) σε υπόστρωμα νικελίου.

## Λέξεις κλειδιά

Ενεργειακές ζώνες, ενεργειακό διάκενο, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενέργεια Fermi, ημιαγωγοί, δίοδος Schottky, δίοδος p-n, ωμική επαφή, φωτοβολταϊκό φαινόμενο, φωτοβολταϊκό στοιχείο, ηλεκτρολυτική εναπόθεση, τελλουριούχο κάδμιο, νικέλιο, XRD

# Abstract

The topic of this Diploma thesis is the electrolytic deposition of cadmium telluride (CdTe) thin films in nickel (Ni) substrate and their characterization based on their electrical properties.

Chapters 1 to 5 consist of the theoretical part of the Diploma thesis. The 1<sup>st</sup> chapter is an introduction to the fundamentals of Material Science such as chemical bonds, energy bands and electrical conductivity which are necessary to understand the behavior of semiconductors and photovoltaics. The 2<sup>nd</sup> chapter presents an overview of semiconductors and the 3<sup>rd</sup> chapter analyses specific semiconductor devices such as the Schottky diode and p-n junction. The 4<sup>th</sup> chapter provides information on solar energy and radiation, describes the photovoltaic effect and presents an analysis for photovoltaic devices based on semiconductors. In the 5<sup>th</sup> chapter electrolysis and electrolytic deposition are described and information on cadmium telluride is also provided.

Chapters 6 and 7 demonstrate the experimental part of the Diploma thesis. The laboratory equipment and the experimental process are shown in chapter 6. The solution used for the electrolytic deposition, consisted of water and cadmium sulfate of pH 2.2 and the experiment was repeated over the temperature range from 65°C to 95°C. Five samples were prepared. The current flowing during the electrolysis process, their I-V characteristics and the attained crystal structure of the overlayers were determined. Finally, the results are discussed and advice for future experiments is given regarding the electrolytic deposition of cadmium telluride thin films in nickel substrate.

## Key Words

Energy bands, energy gap, electrical conductivity, Fermi level, semiconductors, Schottky diode, p-n junction, ohmic contact, photovoltaic effect, solar cell, electrolytic deposition, cadmium telluride, nickel, XRD

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου προς τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Δέρβο, Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π. , για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με αυτό το πολύ ενδιαφέρον αντικείμενο και για τη καθοδήγησή του στη μελέτη αυτή.

Επιπλέον, ευχαριστώ ιδιαίτερα τη Μαριάννα Αθανασοπούλου, Διδάκτωρα Ηλεκτρολόγο Μηχανικό και Μηχανικό Υπολογιστών Ε.Μ.Π. , που χωρίς την βοήθειά και καθοδήγησή της δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί το πειραματικό μέρος της εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Θεόδωρο Αργυρόπουλο, Διδάκτωρα Ναυπηγό Μηχανολόγο, την Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. και το προσωπικό των εργαστηρίων των Χημικών Μηχανικών για τη βοήθειά τους.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την οικονομική και ψυχολογική υποστήριξη σε όλη αυτή τη διαδρομή αλλά και την υπόλοιπη οικογένειά μου και τους φίλους μου.





# Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 .....	13
Βασικές έννοιες της Επιστήμης των Υλικών.....	13
1.1 Εισαγωγή.....	13
1.2 Δομή του Ατόμου .....	13
1.3 Χημικοί Δεσμοί.....	15
1.4 Ενεργειακές Ζώνες .....	17
1.5 Ηλεκτρική Αντίσταση και Αγωγιμότητα.....	19
1.6 Ενεργός μάζα ηλεκτρονίου .....	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 .....	24
Ημιαγωγοί .....	24
2.1 Εισαγωγή.....	24
2.2 Πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων σε μία ενεργειακή ζώνη.....	24
2.3 Αριθμός φορέων σε μία ζώνη και συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac .....	26
2.4 Αμιγείς Ημιαγωγοί .....	28
2.5 Θερμοδυναμική ισορροπία και στάθμη Fermi στους αμιγείς ημιαγωγούς.....	28
2.6 Ημιαγωγοί προσμίξεων.....	30
2.7 Στάθμη Fermi στους ημιαγωγούς πρόσμιξης και εκφυλισμένοι ημιαγωγοί.....	33
2.8 Θερμοκρασιακή εξάρτηση αγωγιμότητας.....	34
2.8.1 Θερμοκρασιακή εξάρτηση συγκέντρωσης φορέων .....	34
2.8.2 Εξάρτηση κινητικότητας ολίσθησης από θερμοκρασία .....	36
2.9 Επανασύνδεση και έγχυση φορέων μειονότητας .....	40
2.9.1 Άμεση επανασύνδεση.....	40
2.9.2 Έμμεση επανασύνδεση .....	43
2.9.3 Επανασύνδεση τύπου Auger.....	45
2.10 Εξισώσεις ρεύματος και εξισώσεις συνέχειας φορέων μειονότητας.....	45
2.10.1 Ρεύμα ολίσθησης .....	46
2.10.2 Ρεύμα διάχυσης .....	47
2.10.3 Συνολικό ρεύμα.....	47
2.10.4 Εξισώσεις συνέχειας .....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 .....	51
Ημιαγωγίμες διατάξεις .....	51
3.1 Εισαγωγή.....	51

3.2 Επαφή μετάλλου – ημιαγωγού .....	51
3.2.1 Ανορθωτική επαφή μετάλλου – ημιαγωγού (Δίοδος Schottky) .....	51
3.2.2 Ροή ρεύματος στη δίοδο Schottky .....	53
3.2.3 Χαρακτηριστικές ιδανικής και πραγματικής διόδου .....	56
3.2.4 Ωμικές Επαφές .....	58
3.3 Δίοδος επαφής p-n.....	59
3.3.1 Ανοιχτοκύκλωμα στην επαφή p-n.....	59
3.3.2 Ορθή πόλωση στην επαφή p-n και ρεύμα διάχυσης.....	61
3.3.3 Ανάστροφη πόλωση στην επαφή p-n και ρεύμα διάχυσης.....	66
3.3.4 Διάσπαση επαφής p-n σε ανάστροφη πόλωση.....	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 .....	69
Φωτοβολταϊκή μετατροπή και διατάξεις .....	69
4.1 Εισαγωγή.....	69
4.2 Φως .....	71
4.3 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο .....	74
4.4 Ανάλυση ισοδύναμου κυκλώματος φωτοβολταϊκού στοιχείου σε μόνιμη κατάσταση .....	77
4.4.1 Ιδανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο .....	78
4.4.2 Πραγματικό φωτοβολταϊκό στοιχείο .....	80
4.5 Απόδοση φωτοβολταϊκού στοιχείου .....	81
4.6 Κατασκευαστικοί παράγοντες φωτοβολταϊκών στοιχείων και απόδοση .....	86
4.7 Κατηγορίες φωτοβολταϊκών στοιχείων .....	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 .....	92
Κατασκευαστικές μέθοδοι φωτοβολταϊκών στοιχείων και φωτοβολταϊκά στοιχεία τελλουριούχου καδμίου (CdTe).....	92
5.1 Εισαγωγή.....	92
5.2 Ηλεκτρόλυση .....	92
5.3 Τελλουριούχο Κάδμιο (CdTe) και φωτοβολταϊκή τεχνολογία CdTe .....	94
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 .....	97
Πειραματική διαδικασία.....	97
6.1 Εισαγωγή.....	97
6.2 Πειραματική διάταξη .....	97
6.2.1 Ηλεκτρολυτικό κελί .....	97
6.2.2 Κυκλοφορητής.....	98
6.2.3 Ηλεκτρόδια.....	99

6.2.4 Ρότορας και ρυθμιστής στροφών .....	100
6.2.5 Πηγή DC τάσης .....	101
6.2.7 Μαγνητικός αναδευτήρας .....	102
6.2.8 Μετρητής pH .....	102
6.2.9 Φούρνος.....	103
6.3 Πειραματική διαδικασία .....	103
6.3.1 Δοκίμια .....	103
6.3.2 Προετοιμασία διαλύματος.....	104
6.3.3 Πειράματα.....	105
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 .....	107
Μετρήσεις και συμπεράσματα .....	107
7.1 Ρεύμα ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.....	107
7.2 Χαρακτηριστικές I-V .....	111
Δοκίμιο ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης με διάλυμα στους 65 °C: .....	112
Δοκίμιο ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης με διάλυμα στους 75 °C: .....	114
Δοκίμιο ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης με διάλυμα στους 85 °C: .....	115
Δοκίμιο ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης με διάλυμα στους 95 °C: .....	116
7.3 Μετρήσεις XRD.....	117
7.4 Σχολιασμός και συμπεράσματα.....	122
Βιβλιογραφία .....	124



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Βασικές έννοιες της Επιστήμης των Υλικών

### 1.1 Εισαγωγή

Η Επιστήμη των Υλικών ερευνά και ασχολείται με τη σχέση μεταξύ της ατομικής και μοριακής δομής των υλικών και των μακροσκοπικών τους ιδιοτήτων όπως ηλεκτρικές, οπτικές, μηχανικές, θερμικές κτλ.

Από τα αρχαία χρόνια τα υλικά παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο. Πολλές περιόδους της ανθρώπινης προϊστορίας και ιστορίας παίρνουν τα ονόματά τους από υλικά όπως Εποχή του Λίθου, Χαλκού, Μπρούντζου και Σιδήρου. Μέχρι τα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα η Επιστήμη των Υλικών κυρίως αναφερόταν στα μέταλλα (μεταλλουργία), στα κεραμικά και τα γυαλιά (υαλουργία). Από τότε μέχρι σήμερα προστέθηκαν πολλά ακόμα πεδία έρευνας και κατηγορίες στην Επιστήμη των Υλικών όπως πολυμερή, ημιαγωγοί, σύνθετα, λεπτά υμένα, νανοτεχνολογία, βιο-υλικά κτλ

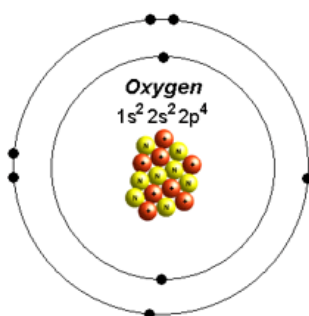
### 1.2 Δομή του Ατόμου

Σύμφωνα με το απλοποιημένο μοντέλο Bohr ή μοντέλο στοιβάδων, το μεγαλύτερο μέρος της μάζας του ατόμου βρίσκεται στο πυρήνα ο οποίος αποτελείται από τα νουκλεόνια δηλαδή πρωτόνια (θετικά φορτισμένα) και νετρόνια (ηλεκτρικά ουδέτερα). Τα πρωτόνια έχουν ελάχιστα μικρότερη μάζα από τα νετρόνια. Τα πρωτόνια απωθούνται μεταξύ τους γιατί είναι θετικά φορτισμένα αλλά συγκρατούνται στο πυρήνα λόγω της ισχυρής πυρηνικής δύναμης που δρα σε πολύ μικρές αποστάσεις. Ο αριθμός των πρωτονίων του πυρήνα λέγεται ατομικός αριθμός  $Z$  και καθορίζει την ονομασία του στοιχείου. Για παράδειγμα το άτομο με 1 πρωτόνιο στο πυρήνα, λέγεται Υδρογόνο (H) ενώ αυτό με 6 λέγεται Άνθρακας (C). Το άθροισμα του ατομικού αριθμού  $Z$  με τον αριθμό των νετρονίων  $N$  μας δίνει τον μαζικό αριθμό  $A$  ενός ατόμου. Ο μαζικός αριθμός χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των διαφορετικών ισotόπων ενός στοιχείου. Για παράδειγμα το άτομο με 1 πρωτόνιο και κανένα νετρόνιο ονομάζεται

Υδρογόνο 1 ( $^1\text{H}$ ) ή Υδρογόνο επειδή είναι το πιο συχνά εμφανίσιμο Υδρογόνο. Το άτομο με 1 πρωτόνιο και 1 νετρόνιο ονομάζεται Υδρογόνο 2 ( $^2\text{H}$ ).

Για να είναι ένα άτομο ηλεκτρικά ουδέτερο πρέπει να έχει ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων και πρωτονίων. Τα **ηλεκτρόνια** είναι στοιχειώδη σωματίδια, αρνητικά φορτισμένα (ίσο και αντίθετο φορτίο με τα πρωτόνια) και με πολύ μικρότερη μάζα από τα πρωτόνια και τα νετρόνια. Αντίθετα με τα νουκλεόνια που βρίσκονται συγκεντρωμένα στο πυρήνα (εξού και το όνομα νουκλεόνια), τα ηλεκτρόνια κινούνται σε τροχιές γύρω από το πυρήνα. Μόνο τροχιές συγκεκριμένης ακτίνας είναι σταθερές. Το ηλεκτρόνιο δεν πρέπει να θεωρείται διακριτό σωματίδιο που βρίσκεται σε συγκεκριμένο σημείο (ούτε καταλαμβάνει όλο το χώρο γύρω από το πυρήνα) αλλά σαν σφαιρικό κέλυφος γύρω από το πυρήνα στις καθορισμένες τροχιές. Τα ηλεκτρόνια κατανομούνται σε στοιβάδες και υποστοιβάδες. Η στοιβάδα χαρακτηρίζεται από τον κύριο κβαντικό αριθμό  $n$  (θετικός ακέραιος αριθμός: 1,2,3,4,5...) και ονομάζεται, αντίστοιχα με τον κύριο κβαντικό αριθμό, ως K,L,M,N,P,...

Η υποστοιβάδα χαρακτηρίζεται από τον δευτερεύον κβαντικό αριθμό  $\ell$  (μη αρνητικός ακέραιος μικρότερος του κύριου κβαντικού αριθμού: 0,1,...,n-1) και ονομάζεται s,p,d,f,... ανάλογα με τον αριθμό  $\ell$ . Ο μέγιστος αριθμός των ηλεκτρονίων που μπορεί να βρίσκεται σε κάθε υποστοιβάδα είναι περιορισμένος και δίνεται από το τύπο:  $2 \cdot (2\ell + 1)$ . Έτσι, στις υποστοιβάδες  $\ell=0,1,2,3$  μπορούν να βρίσκονται μέχρι 2,6,10,14 ηλεκτρόνια αντίστοιχα. Αν μία υποστοιβάδα καταληφθεί πλήρως από ηλεκτρόνια τότε λέμε ότι έρχεται σε σταθερή κατάσταση. Μια υποστοιβάδα με  $n=2$  και  $\ell=1$  γράφεται ως 2p. Για την ηλεκτρονική δομή ενός ατόμου ,για παράδειγμα του οξυγόνου (O), γράφεται αναλυτικά:  $1s^2 2s^2 2p^4$



**Σχήμα 1.1:** Ηλεκτρονική δομή του ατόμου του Οξυγόνου.

Αν ένα άτομο ή σύνολο ατόμων δεν είναι ηλεκτρικά ουδέτερο τότε ονομάζεται **ión**. Συγκεκριμένα χαρακτηρίζεται ανιόν σε περίπτωση που το συνολικό φορτίο του είναι αρνητικό (περισσότερα ηλεκτρόνια από πρωτόνια) και κατιόν σε περίπτωση που το συνολικό φορτίο είναι θετικό (λιγότερα ηλεκτρόνια από πρωτόνια).

### 1.3 Χημικοί Δεσμοί

Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην εξωτερική υποστοιβάδα ονομάζονται **ηλεκτρόνια σθένους**. Τα ηλεκτρόνια σθένους παίζουν το πιο σημαντικό ρόλο στις ατομικές αλληλεπιδράσεις άρα και στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των ατόμων, ιόντων και μορίων (ηλεκτρικά ουδέτερο σύνολο ατόμων που συγκρατούνται μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς). Ο λόγος ανάπτυξης χημικών δεσμών είναι ότι ένα σύνολο ατόμων με δεσμούς μεταξύ τους έχει χαμηλότερη ενέργεια (άρα αποτελεί σταθερότερη κατάσταση) απ' ό,τι το ίδιο σύνολο χωρίς δεσμούς.

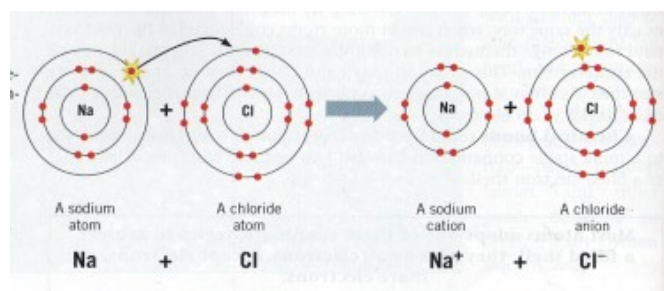
Υπάρχουν τρεις κύριοι χημικοί δεσμοί:

α) Ετεροπολικό ή Ιοντικό Δεσμοί:

Είναι οι δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ ηλεκτραρνητικών και ηλεκτροθετικών ατόμων. Υψηλή ηλεκτραρνητικότητα έχει ένα άτομο όταν έχει τη τάση να έλκει ηλεκτρόνια- χαρακτηριστικό των ατόμων με πολλά ηλεκτρόνια σθένους τα οποία θέλουν να συμπληρώσουν την εξωτερική στοιβάδα. Αντίθετα, ηλεκτροθετικότητα είναι η τάση ενός ατόμου να δίνει ηλεκτρόνια, χαρακτηριστικό των περισσότερων στοιχείων με λίγα ηλεκτρόνια σθένους (πχ μέταλλα).

Παράδειγμα ιοντικού δεσμού είναι το Αλάτι (NaCl): Αν το νάτριο(Na) χάσει το ένα ηλεκτρόνιο σθένους του και γίνει κατιόν, και το Χλώριο (Cl) αποσπάσει το ηλεκτρόνιο και γίνει ανιόν τότε και τα δύο αυτά ιόντα θα ομοιάζουν με αδρανή αέρια (θα έχουν γεμάτες τις εξωτερικές στοιβάδες) με τη διαφορά ότι θα είναι θετικά και αρνητικά φορτισμένα αντίστοιχα. Έτσι λόγω ηλεκτροστατικής δύναμης θα έλκονται μεταξύ τους ώσπου ισορροπήσουν σε μια μικρή απόσταση το ένα με το άλλο.

Τα ιοντικά στερεά έχουν χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και μεγάλες θερμοκρασίες τήξης.



**Σχήμα 1.2:** Ιοντικός δεσμός NaCl

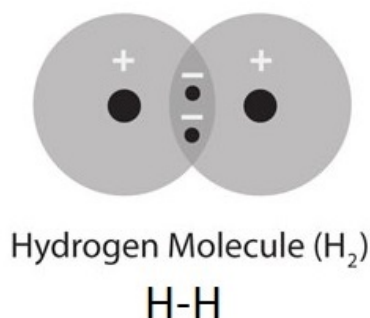
β) Ομοιοπολικοί Δεσμοί:

Δύο άτομα μπορούν να μοιραστούν δύο ή περισσότερα ηλεκτρόνια μαζί ώστε να συμπληρώνουν τις εξωτερικές τους στιβάδες. Αν το ένα άτομο προσφέρει δύο ηλεκτρόνια τότε ο δεσμός ονομάζεται ημι-πολικός ενώ αν και τα δύο άτομα προσφέρουν από δύο ηλεκτρόνια τότε ο δεσμός ονομάζεται διπλός.

Παραδείγματα ομοιοπολικών δεσμών είναι: το μόριο του νερού ( $H_2O$ ), το υδρογόνο ( $H_2$ ), το οξυγόνο ( $O_2$ ) κτλ

Τα ηλεκτρόνια που μοιράζονται συγκεντρώνονται ανάμεσα στους πυρήνες των ατόμων. Έτσι ο ομοιοπολικός δεσμός είναι πολύ ισχυρός.

Τα ομοιοπολικά στερεά (πχ Διαμάντι) είναι μη όλκιμα, πολύ σκληρά, έχουν μεγάλο σημείο τήξης και μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα.



**Σχήμα 1.3:** Ομοιοπολικός δεσμός  $H_2$

γ) Μεταλλικοί Δεσμοί:

Τα μέταλλα επειδή έχουν λίγα ηλεκτρόνια σθένους (ένα ή δύο), επιτρέπουν στα ηλεκτρόνια αυτά να αποσπαστούν αρκετά εύκολα και να κινούνται ελεύθερα μέσα στο



στερεό. Οι μεταλλικοί δεσμοί οφείλονται στις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ελεύθερων ηλεκτρονίων και των μεταλλικών κατιόντων.

Τα μέταλλα είναι όλκιμα και ηλεκτρικά αγωγιμα.

Επιπλέον υπάρχουν δευτερεύοντες χημικοί δεσμοί:

δ) Δεσμός Υδρογόνου:

Αναπτύσσεται μεταξύ μορίων τα οποία αποτελούνται από άτομα υδρογόνου σε δεσμό με ηλεκτραρνητικό άτομο όπως Άζωτο(N), Οξυγόνο(O), Φθόριο(F). Ουσιαστικά πρόκειται για ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ δίπολων. Ο δεσμός αυτός είναι λιγότερο ισχυρός από τους κύριους δεσμούς αλλά ισχυρότερος της δύναμης van der Waals.

ε) Δυνάμεις van der Waals:

Οι δυνάμεις van der Waals είναι όλες οι ασθενείς ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις μεταξύ μορίων εκτός από αυτές των κυρίων δεσμών, του δεσμού του Υδρογόνου και των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ ιόντων ή ιόντων με άλλα μόρια.

Συνήθως πρόκειται για αλληλεπιδράσεις μεταξύ δίπολων – μοριακών αλυσίδων.

Οι δυνάμεις van der Waals είναι ασθενέστερες των κυρίων δεσμών ή του δεσμού του Υδρογόνου.

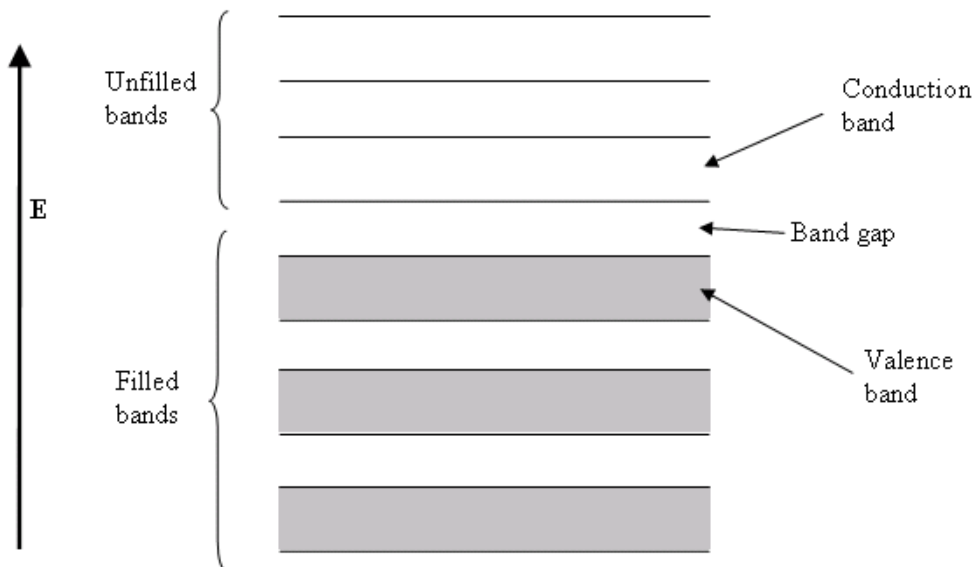
Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι οι χημικοί δεσμοί ατόμων πολλές φορές αποτελούν σύνθεση διάφορων τύπων δεσμού. Αυτοί είναι οι μικτοί δεσμοί.

## 1.4 Ενεργειακές Ζώνες

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να πάρουν οποιαδήποτε τιμή ενέργειας αλλά μόνο συγκεκριμένες διακριτές τιμές. Ακόμα, λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli, δεν μπορούν πάνω από δύο ηλεκτρόνια στο ίδιο άτομο ή στο σύμπλεγμα ατόμων να καταλαμβάνουν την ίδια ενεργειακή στάθμη και αν δύο ηλεκτρόνια την καταλαμβάνουν τότε πρέπει να έχουν αντίθετο spin. Στην περίπτωση ενός απομονωμένου ατόμου τα ηλεκτρόνια του ατόμου αυτού καταλαμβάνουν ατομικά

τροχιακά και έχουν διακριτές τιμές ενέργειας. Στην περίπτωση όμως ενός συνόλου ατόμων τα ατομικά τροχιακά διαχωρίζονται σε μοριακά τροχιακά το καθένα με ελάχιστα διαφορετικές τιμές ενέργειας. Αν έχουμε μεγάλο αριθμό ατόμων, οι διαφορετικές αυτές τιμές ενέργειας, σχηματίζουν **ενεργειακές ζώνες** τόσο πυκνές σε στάθμες που φαίνονται σαν να είναι συνεχείς ζώνες αλλά στη πραγματικότητα είναι ασυνεχείς με πολύ μικρά κενά ανάμεσα στο πλήθος των διακριτών τιμών ενέργειας. Ανάμεσα σε δύο ζώνες υπάρχουν συνήθως μεγάλα εμφανή κενά απαγορευμένων ενεργειακά περιοχών. Ως αναφορά τα μη-ελεύθερα ηλεκτρόνια, δηλαδή αυτά που είναι εντοπισμένα σε ένα άτομο, η **ζώνη σθένους** είναι η ενεργειακή ζώνη με τη μεγαλύτερη ενέργεια και καταλαμβάνεται από τα ηλεκτρόνια σθένους. Η **ζώνη αγωγιμότητας** είναι η ενεργειακή ζώνη, όπου τα ηλεκτρόνια έχουν αρκετή ενέργεια για να κινούνται ελεύθερα στο υλικό και αυτά ονομάζονται **ελεύθερα ηλεκτρόνια**. Αργότερα όταν θα αναφερόμαστε σε συγκέντρωση ηλεκτρονίων ή σε ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, θα εννοούμε ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Ανάμεσα στις δύο ζώνες αυτές υπάρχει ένα κενό ενεργειακά απαγορευμένης περιοχής. Το κενό αυτό ονομάζεται **ενεργειακό διάκενο (band gap)**, συμβολίζεται με  $E_g$ , και έχει πολύ μεγάλη σημασία στην Επιστήμη των Υλικών. Στο ενεργειακό διάκενο δεν μπορεί να υπάρξει ελεύθερος φορέας ηλεκτρικού φορτίου. Στους μονωτές το ενεργειακό διάκενο είναι μεγάλο, στους ημιαγωγούς είναι μικρότερο και στα μέταλλα είναι μηδενικό.



**Σχήμα 1.4:** Ενεργειακές ζώνες και ενεργειακό διάκενο

Το ενεργειακό επίπεδο που είναι η κορυφή της Ζώνης Σθένους συμβολίζεται  $E_V$  (valence band), ενώ το επίπεδο του πυθμένα της Ζώνης Αγωγιμότητας συμβολίζεται  $E_C$  (conduction band). Το πλάτος της Ζώνης Αγωγιμότητας ονομάζεται ηλεκτρονική συγγένεια  $\chi$ . Σε μεγαλύτερα επίπεδα από  $E_C + \chi$  βρίσκεται το κενό, δηλαδή το ηλεκτρόνιο βρίσκεται εκτός του υλικού.

## 1.5 Ηλεκτρική Αντίσταση και Αγωγιμότητα

**Ηλεκτρικό ρεύμα** είναι η προσανατολισμένη κίνηση ηλεκτρικών φορτίων ή φορέων ηλεκτρικού φορτίου, κατά μήκος ενός υλικού.

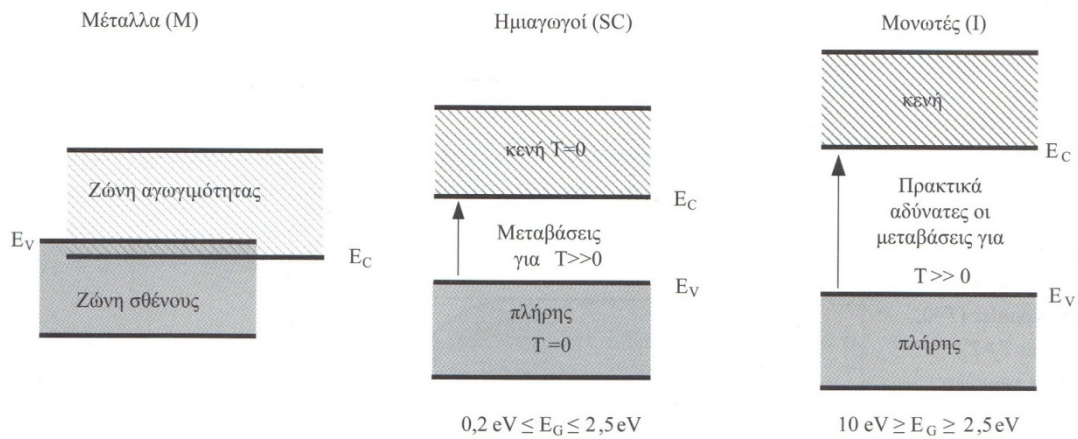
**Ηλεκτρική αντίσταση** είναι το μέγεθος που δείχνει πόσο ισχυρά αντιστέκεται ένα υλικό στη ροή ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από αυτό. Μικρή ηλεκτρική αντίσταση σημαίνει εύκολη ροή ηλεκτρικού ρεύματος, ενώ μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση σημαίνει δύσκολη ροή ηλεκτρικού ρεύματος. **Ηλεκτρική αγωγιμότητα** είναι το αντίστροφο μέγεθος από την ηλεκτρική αντίσταση, δηλαδή υποδηλώνει την δυνατότητα ενός υλικού να επιτρέπει την εύκολη ροή ηλεκτρικού ρεύματος.

Ο κύριος **φορέας ηλεκτρικού φορτίου** είναι τα ηλεκτρόνια και συγκεκριμένα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Ελεύθερο ηλεκτρόνιο είναι το ηλεκτρόνιο που έχει τόση ενέργεια ώστε να μην είναι δεσμευμένο σε ένα άτομο, δηλαδή βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Η ζώνη αγωγιμότητας στη πραγματικότητα ονομάζεται έτσι, ακριβώς επειδή τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε αυτήν συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού.

Στα μέταλλα, όπου το ενεργειακό διάκενο είναι μηδενικό (ή σχεδόν μηδενικό), τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται ελεύθερα στο μέταλλο. Μόνο τα μέταλλα εμφανίζουν αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες πολύ κοντά στο μηδέν. Η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την αγωγιμότητα του μετάλλου. Γενικά τα μέταλλα έχουν υψηλή αγωγιμότητα.

Στους **ημιαγωγούς** αλλά και στους μονωτές το ενεργειακό διάκενο είναι μη μηδενικό και πρέπει τα ηλεκτρόνια σθένους να διεγερθούν στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε χαμηλότερες ζώνες δεν συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού. Ο τρόπος διέγερσης ενός ηλεκτρονίου μπορεί να είναι είτε η προσφορά σε αυτό, ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού διακένου είτε μέσω θερμικής διέγερσης. Η **θερμική διέγερση** ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας στους ημιαγωγούς μέχρι

βέβαια ένα σημείο. Το ενεργειακό διάκενο στους ημιαγωγούς είναι μικρότερο από 2,5eV ενώ στους μονωτές μεγαλύτερο. Όσο μεγαλύτερο το ενεργειακό διάκενο τόσο πιο δύσκολη η μετάβαση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από το στερεό ονομάζεται **έργο εξόδου**. Το μέγεθος αυτό είναι στατιστικό.



**Σχήμα 1.5:** Ενεργειακές ζώνες μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Αν διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο ( $e^-$ ) σε μία ανώτερη στάθμη τότε δημιουργείται στη θέση του ένα κενό που το ονομάζουμε **οπή** και συμβολίζεται με  $h^+$ . Η περιοχή της δημιουργίας της οπής είναι θετικά φορτισμένη. Ένα ηλεκτρόνιο από γειτονικό άτομο μπορεί, δια του **φαινομένου σήραγγας**, να καταλάβει τη θέση αυτή και τότε λέμε ότι η οπή μετατοπίστηκε στη θέση από την οποία το ηλεκτρόνιο προήλθε. Δηλαδή, φορείς του ηλεκτρικού φορτίου εκτός από τα ηλεκτρόνια είναι και οι οπές. Μέσω της θερμικής διέγερσης γίνεται δημιουργία **ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής**. Επιπλέον ας σημειωθεί ότι στα διαλύματα η αγωγιμότητα δεν οφείλεται σε μετακίνηση ηλεκτρονίων ή οπών αλλά σε ιόντα που μεταφέρουν ηλεκτρικό φορτίο.

Παρά το γεγονός ότι φορείς ηλεκτρικού φορτίου βρίσκονται σε συνεχή θερμική κίνηση λόγω θερμοκρασίας του υλικού, δεν εμφανίζεται ηλεκτρικό ρεύμα, επειδή η κίνηση αυτή γίνεται με τυχαία κατεύθυνση. Αν όμως εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο έντασης  $\mathcal{E}$  τότε θα εμφανιστεί ηλεκτρικό ρεύμα.

Έστω ότι εφαρμόζεται **διαφορά δυναμικού**  $V$  (μονάδες Volts(V)) σε ένα σύρμα με μήκος  $L$ (cm) τότε η **ένταση ηλεκτρικού πεδίου**  $\mathcal{E}$  είναι ίση με:

$$\mathcal{E} = \frac{V}{L} \quad (1.1)$$

Λόγω του ηλεκτρικού πεδίου ασκείται μία δύναμη στους φορείς:

$$F = e \cdot \mathcal{E} = m \cdot a \quad (1.2)$$

όπου  $e$  είναι το φορτίου του ηλεκτρονίου (αρνητικός αριθμός),  $m$  είναι η μάζα του και  $a$  η επιτάχυνσή του λόγω της άσκησης της δύναμης.

Λόγω της συνισταμένης κίνησης των φορέων δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα  $I$  σε Amperes:

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{B \cdot q}{t} \quad (1.3)$$

όπου  $q$  το ηλεκτρικό φορτίου του φορέα,  $B$  ο αριθμός φορέων που διέρρευσαν το σύρμα σε χρόνο  $t$ . Αν υπάρχουν περισσότεροι από ένας φορείς, τότε τα ρεύματα προστίθενται.

Με τη προϋπόθεση ότι η θερμοκρασία μένει περίπου σταθερή και ότι η τάση δεν είναι πολύ υψηλή, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η σχέση που συνδέει το ηλεκτρικό ρεύμα με τη πτώση τάσης είναι γραμμική:

$$V = I \cdot R \quad (1.4)$$

όπου  $R$  η αντίσταση του υλικού σε μονάδες Ohm ( $\Omega$ )

Η σχέση 1.4 αποτελεί το νόμο του Ohm. Στη περίπτωση που η σχέση του ρεύματος και της τάσης είναι γραμμική τότε λέμε ότι το υλικό εμφανίζει ωμική συμπεριφορά.

Η ηλεκτρική αντίσταση του υλικού, δίνεται από το τύπο:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} = \frac{L}{\sigma \cdot A} \quad (1.5)$$

όπου  $A$  το εμβαδόν της διατομής του σύρματος,  $\rho$  η ειδική αντίσταση ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) και  $\sigma$  η ειδική αγωγιμότητα ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> (ισχύει προφανώς  $\sigma=1/\rho$ )

Η αγωγιμότητα του υλικού είναι:  $G = 1/R$  (1.6)

Η πυκνότητα ρεύματος σε (A/m<sup>2</sup>) είναι:  $J = \sigma \cdot \mathcal{E}$  (1.7)

Για την πυκνότητα ρεύματος ισχύει:  $J = q \cdot N \cdot u_d$  (1.8)

όπου N η συγκέντρωση των ηλεκτρικών φορέων ανά όγκο (φορείς/cm<sup>3</sup>) και  $u_d$  η μέση ταχύτητα των φορέων (cm/s)

Επιπλέον,  $u_d = \alpha \cdot \tau$ , όπου  $\tau$  ο μέσος χρόνος ολίσθησης του φορέα μέχρι να σκεδαστεί ή συγκρουστεί. Λέγεται επίσης χρόνος χαλάρωσης. Οπότε:

$$q \cdot N \cdot u_d = \sigma \cdot \mathcal{E} \Rightarrow \sigma = \frac{u_d}{\mathcal{E}} \cdot q \cdot N = \frac{\alpha \cdot \tau}{m \cdot a} \cdot q \cdot N = \frac{q \cdot \tau}{m} \cdot q \cdot N \Rightarrow$$

$$\sigma = \mu \cdot q \cdot N \quad (1.9)$$

$$\text{όπου: } \mu = \frac{q \cdot \tau}{m} \quad (1.10)$$

Το μέγεθος  $\mu$  το ονομάζουμε **κινητικότητα ολίσθησης** και είναι διαφορετικό για το ηλεκτρόνιο και την οπή και διαφέρει επίσης ανά υλικό και ανά θερμοκρασία. Στο υποκεφάλαιο 2.8 θα αναλυθεί η εξάρτηση του μεγέθους αυτού από τη θερμοκρασία.

Σε περίπτωση που έχουμε δύο ή περισσότερους διαφορετικούς ηλεκτρικούς φορείς τότε προσθέτουμε τις ειδικές αγωγιμότητες τους και όχι τις αντιστάσεις. Για παράδειγμα αν η συγκέντρωση ηλεκτρονίων είναι  $n$  και η συγκέντρωση οπών  $p$ :

$$\sigma_{ολ} = \sigma_e + \sigma_h = \mu_e \cdot q \cdot n + \mu_h \cdot q \cdot p \quad (1.11)$$

Ενδεικτικά δίνεται ότι η ειδική αγωγιμότητα των μετάλλων είναι της τάξης του  $10^7 (\Omega \cdot m)^{-1}$  ενώ των μονωτών  $10^{-12}$  έως  $10^{-25} (\Omega \cdot m)^{-1}$ .

## 1.6 Ενεργός μάζα ηλεκτρονίου

Ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στο κενό δέχεται μια εξωτερική δύναμη  $F_{εξωτ}$  τότε η επιτάχυνσή του είναι:  $\alpha_{κενό} = \frac{F_{εξωτ}}{m_e}$ . Όταν ένα ηλεκτρόνιο κινείται μέσα σε στερεό, δέχεται εκτός από τις εξωτερικές δυνάμεις και εσωτερικές λόγω της αλληλεπιδράσεις με ιόντα.

Δηλαδή η επιτάχυνση του ηλεκτρονίου μέσα στο κρύσταλλο είναι:  $\alpha_{κρυστ} = \frac{F_{εξωτ} + F_{εσωτ}}{m_e}$

Η ενεργός μάζα  $m_e^*$ , είναι η μάζα που θα είχε το ηλεκτρόνιο για να έχει την ίδια επιτάχυνση  $\alpha_{\kappa\rho\nu\sigma\tau}$  με ασκούμενη μόνο την εξωτερική δύναμη και όχι τις εσωτερικές. Δηλαδή:

$$\alpha_{\kappa\rho\nu\sigma\tau} = \frac{F_{\varepsilon\xi\omega\tau} + F_{\varepsilon\sigma\omega\tau}}{m_e} = \frac{F_{\varepsilon\xi\omega\tau}}{m_e^*} \quad (1.12)$$

Η ενεργός μάζα υπολογίζεται θεωρητικά από την λύση της εξίσωσης Schrödinger αλλά μετράται και πειραματικά.

Η ενεργός μάζα σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να είναι σχεδόν ίδια με την μάζα (Ag,Cu) ενώ σε άλλες περιπτώσεις είναι πολύ μεγαλύτερη (Ni) ή πολύ μικρότερη (Bi).

Αντίστοιχα με την ενεργό μάζα ηλεκτρονίου, υπάρχει και ενεργός μάζα οπής που είναι διαφορετική από αυτή του ηλεκτρονίου.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## Ημιαγωγοί

### 2.1 Εισαγωγή

Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα στοιχεία και τα υλικά χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες, τα μέταλλα με υψηλή αγωγιμότητα, τους μονωτές με πολύ μικρή αγωγιμότητα και τους ημιαγωγούς με βαθμό αγωγιμότητας ανάμεσα στα μέταλλα και τους μονωτές. Κάποια από τα μέταλλα ως καλοί αγωγοί χρησιμοποιούνται για την μεταφορά ηλεκτρικής ισχύος, ενώ μονωτικά υλικά χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρομονωτές (για παράδειγμα καλωδίων ή διακοπών). Τα ημιαγωγικά υλικά είναι επίσης απαραίτητα σήμερα, και χρησιμοποιούνται ευρέως στην ηλεκτρονική (πχ δίοδοι, τρανζίστορ) και στα φωτοβολταϊκά κελιά.

Παραδείγματα ημιαγωγικών υλικών:

Στοιχειακοί ημιαγωγοί: Si, Ge

Σύνθετοι ημιαγωγοί: SiC-α, GaAs, InP, CdS, CdSe, CdTe

Ο διαχωρισμός των ημιαγωγών γίνεται σε δύο βασικές κατηγορίες: στους **ενδογενείς (αμιγείς) ημιαγωγούς** και τους **εξωγενείς ημιαγωγούς (προσμίξεων)**. Οι αμιγείς ημιαγωγοί αποτελούνται από καθαρά μονοκρυσταλλικά υλικά και έχουν ίσο αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών. Οι ημιαγωγοί προσμίξεων περιέχουν προσμίξεις (νοθεύσεις) και εμφανίζουν διαφορετικό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών. Παρακάτω θα αναφερθούν και οι δύο κατηγορίες πιο αναλυτικά.

### 2.2 Πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων σε μία ενεργειακή ζώνη

Σε κάθε ενεργειακή ζώνη μπορεί να υπάρχει ένας τεράστιος αριθμός ενεργειακών καταστάσεων. Μπορούμε να εκτιμήσουμε τον αριθμό των ενεργειακών καταστάσεων και της πυκνότητας τους ανά ενέργεια.



Έστω πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων είναι  $N(E)$ . Ο αριθμός ενεργειακών καταστάσεων μέχρι μία ενέργεια  $E'$ , είναι ανά μονάδα όγκου:

$$S_v(E') = \int_0^{E'} N(E) dE \quad (2.1)$$

Η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε ένα πηγάδι δυναμικού με μήκος  $L$  είναι:

$$E = \frac{h^2}{8 \cdot m_e \cdot L^2} \cdot (r_x^2 + r_y^2 + r_z^2) = \frac{h^2}{8 \cdot m_e \cdot L^2} \cdot r^2 \quad (2.2)$$

Σε όγκο σφαίρας με ακτίνα  $r$  είναι:  $S(r) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$

Όμως, οι επιτρεπόμενες διευθύνσεις είναι προς τα θετικά των αξόνων  $r_x, r_y, r_z$  άρα ο παραπάνω αριθμός πρέπει να διαιρεθεί με 8.

Επιπλέον επειδή δύο ηλεκτρόνια επιτρέπεται να καταλαμβάνουν την ίδια ενεργειακή κατάσταση αν έχουν αντίθετο σπιν, πρέπει ο αριθμός να πολλαπλασιαστεί με 2.

$$\text{Οπότε: } S(r) = \frac{1}{8} \cdot 2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (2.3)$$

Οπότε από τις σχέσεις 2.2 και 2.3 έχουμε:

$$S(E) = \frac{\pi}{3} \cdot \left( \frac{8 \cdot m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot (E')^{\frac{3}{2}} \cdot L^3 \quad (2.4)$$

$$\text{ενώ ανα μονάδα όγκου: } S_v(E) = \frac{\pi}{3} \cdot \left( \frac{8 \cdot m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot (E')^{3/2} \quad (2.5)$$

Παραγωγίζοντας την εξίσωση (2.5) παίρνουμε την πυκνότητα καταστάσεων  $N$ :

$$N(E) = \frac{\pi}{2} \cdot \left( \frac{8 \cdot m_e^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot (E')^{1/2} \quad (2.6)$$

Η ενέργεια  $E$  μετράται από το πυθμένα της ζώνης. Δηλαδή  $E' = E - E_C$

Επειδή η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων φτάνει το μέγιστο στο μέσο της ενεργειακής ζώνης και μετά μειώνεται, θα πρέπει από το μέσο και πάνω είναι:  $E' = E_{\text{κορυφής}} - E$  ή  $E' = E_C + \chi - E$ . Επιπλέον, η μάζα  $m_e$  αντικαταστάθηκε με την ενεργό μάζα  $m_e^*$ .

## 2.3 Αριθμός φορέων σε μία ζώνη και συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac

Πριν, υπολογίστηκε η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων αλλά όχι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που τις καταλαμβάνουν. Αν  $f(E)$  είναι η πιθανότητα να καταλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο μια ενεργειακή κατάσταση και  $N(E)$  είναι η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων τότε ο αριθμός ηλεκτρονίων σε μια ενεργειακή ζώνη είναι το ολοκλήρωμα του γινομένου τους για τις ενέργειες από το πυθμένα μέχρι τη κορυφή της ζώνης:

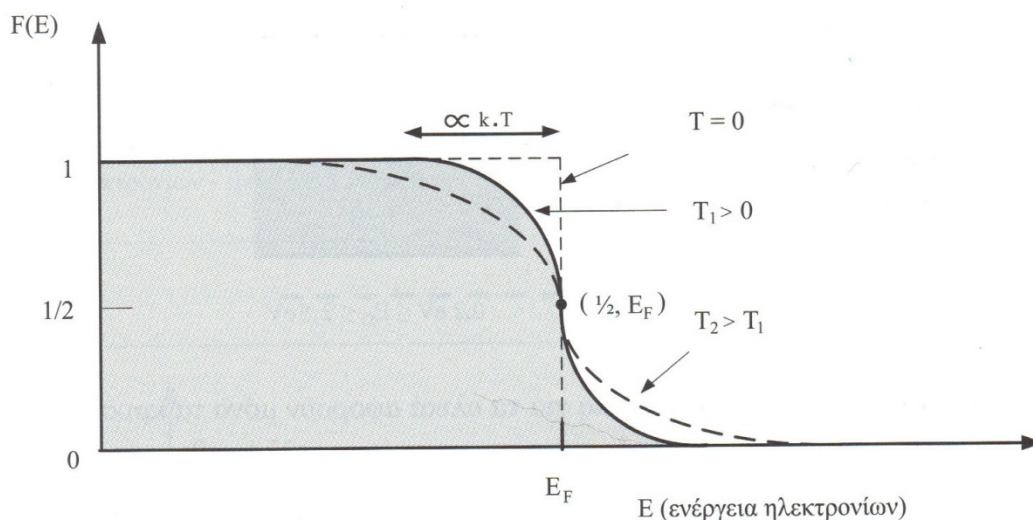
$$n = \int_{E_{\text{πυθ}}}^{E_{\text{κορ}}} f(E) \cdot N(E) dE \quad (2.7)$$

Λόγω του μεγάλου αριθμού των ενεργειακών καταστάσεων και φορέων μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε στατιστικές μεθόδους για τη πιθανότητα  $f(E)$  και συγκεκριμένα τη **συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac**:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k \cdot T}\right)} \quad (2.8)$$

όπου  $k$  σταθερά Boltzmann,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία (Kelvin)

Ονομάζουμε **στάθμη Fermi ( $E_F$ )** την ενεργειακή στάθμη για την οποία η  $f(E)=1/2$ .



**Σχήμα 2.1:** Συνάρτηση κατανομής  $F(E)$  για διαφορετικές θερμοκρασίες

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Η **συνάρτηση κατανομής Boltzmann** περιγράφει συστήματα με πολύ περισσότερες ενεργειακές καταστάσεις από φορείς και δίνει:

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{k \cdot T}\right) \quad (2.9)$$

Για  $E - E_F \gg k \cdot T$ , η  $f(E)$  της στατιστικής Fermi-Dirac, δηλαδή η σχέση 2.8 προσεγγίζει την παραπάνω σχέση (2.9). Οπότε χρησιμοποιώντας την προσέγγιση αυτή επιλύουμε το ολοκλήρωμα 2.7 και έχουμε για τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων:

$$n = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k \cdot T}\right) \quad (2.10)$$

Όπου  $N_C$  ονομάζεται ενεργός πυκνότητα ενεργειακών σταθμών στη ζώνη αγωγιμότητας και είναι:

$$N_C = 2 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot m_e^* \cdot k \cdot T}{h^2}\right)^{3/2} \cong 10^{25} m^{-3} \quad (2.11)$$

Αντίστοιχα για τις οπές, θεωρούμε ξανά  $E - E_F \gg k \cdot T$ , οπότε χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Boltzmann, η πιθανότητα  $g(E)$  μία οπή να καταλαμβάνει μια ενεργειακή στάθμη στη ζώνη σθένους είναι:

$$g(E) = 1 - f(E) = 1 - \exp\left(-\frac{E - E_F}{k \cdot T}\right) \quad (2.12)$$

Κάνοντας την ολοκλήρωση για τις ενέργειες της ζώνης σθένους η συγκέντρωση οπών είναι:

$$p = N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k \cdot T}\right) \quad (2.13)$$

Όπου  $N_V$  ονομάζεται ενεργός πυκνότητα ενεργειακών σταθμών στη ζώνη σθένους και είναι:

$$N_V = 2 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot m_h^* \cdot k \cdot T}{h^2}\right)^{3/2} \cong 10^{25} m^{-3} \quad (2.14)$$

Να σημειωθεί ότι η προσέγγιση Boltzmann (που απαιτεί  $E - E_F \gg k \cdot T$ ) δεν ισχύει αν η  $E$  πλησιάσει πολύ την  $E_F$  δηλαδή αν η στάθμη Fermi βρίσκεται πολύ κοντά ή μέσα στην ζώνη αγωγιμότητας (για τα ηλεκτρόνια) ή στη ζώνη σθένους (για τις οπές).

## 2.4 Αμιγείς Ημιαγωγοί

Αμιγής (ή ενδογενής) ημιαγωγός είναι καθαρός ημιαγωγίμος κρύσταλλος (χωρίς προσμίξεις και ατέλειες) όπου η συγκέντρωση ηλεκτρονίων είναι ίση με των οπών. Η ενδογενής συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και οπών συμβολίζεται με  $n_i$  και  $p_i$  αντίστοιχα και ισχύει  $n_i = p_i$ .

Οι συγκεντρώσεις δίνονται από τους τύπους (2.10), (2.13) του προηγούμενου υποκεφαλαίου. Πολλαπλασιάζουμε τις συγκεντρώσεις μεταξύ τους και:

$$n \cdot p = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k \cdot T}\right) \cdot N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k \cdot T}\right) = N_C \cdot N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{k \cdot T}\right)$$

Έτσι παίρνουμε τη σχέση που ονομάζουμε **Νόμο δράσης των Μαζών**:

$$n \cdot p = n_i^2 = N_C \cdot N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{k \cdot T}\right) \quad (2.15)$$

Η παραπάνω εξίσωση δεν ισχύει μόνο για ενδογενείς ημιαγωγούς αλλά και για εξωγενείς.

$$\text{Από την (2.15) παίρνουμε: } n_i = \sqrt{N_V \cdot N_C} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k \cdot T}\right) \quad (2.16)$$

## 2.5 Θερμοδυναμική ισορροπία και στάθμη Fermi στους αμιγείς ημιαγωγούς

Εφόσον, δεν υπάρχει προσφορά ενέργειας στον ημιαγωγό (πχ μέσω οπτικής διέγερσης, θερμικής διέγερσης, επιβολή εξωτερικής τάσης), η διέγερση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας γίνεται αποκλειστικά μέσω θερμικής διέγερσης. Έστω ο **ρυθμός διέγερσης G**:

$$G \propto N_C \cdot N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{k \cdot T}\right) \quad (2.17)$$

Επίσης, η οπή, όπως έχει αναφερθεί, αποτελεί ένα κενό που δημιουργείται λόγω της απομάκρυνσης ενός ηλεκτρονίου από τη θέση του. Έτσι αν μία οπή συναντηθεί με ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο τότε επανασυνδέονται, και το ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει τη θέση που βρισκόταν η οπή. Η **επανασύνδεση**, καταστρέφει το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής που είχε δημιουργηθεί.

Ο ρυθμός επανασύνδεσης  $R$  εξαρτάται από το πόσο συχνά ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο συναντιέται με μία οπή, δηλαδή από το γινόμενο των συγκεντρώσεών τους. Οπότε ισχύει:

$$R \propto n \cdot p \quad (2.18)$$

Ας αποσαφηνιστεί, ότι σε περίπτωση που η θέση της οπής καταληφθεί από μη-ελεύθερο ηλεκτρόνιο τότε υπάρχει μετακίνηση οπής και όχι επανασύνδεση.

Σε συνθήκες **θερμοδυναμικής ισορροπίας**, οι συγκεντρώσεις  $n, p$  δεν μεταβάλλονται χρονικά οπότε ισχύει  $G=R$ . Αν υπάρξει κάποια διαταραχή, το σύστημα δεν θα είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία και η σχέση αυτή δεν θα ισχύει. Αν η διαταραχή σταματήσει, μετά από λίγο χρόνο, η θερμοδυναμική ισορροπία θα αποκατασταθεί και η σχέση θα ισχύει ξανά.

Ο λόγος που οι συγκεντρώσεις είναι ίσες στους αμιγείς ημιαγωγούς είναι ότι η δημιουργία φορέων, από θερμική διέγερση, γίνεται σε ζεύγη, δηλαδή κάθε φορά που ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνει πίσω του μία οπή. Επίσης κάθε φορά που γίνεται επανασύνδεση ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής καταστρέφεται. Έτσι από τη στιγμή που δεν υπάρχουν προσμίξεις ή ατέλειες στο κρύσταλλο, οι συγκεντρώσεις είναι αρχικά ίσες και παραμένουν ίσες.

Ο υπολογισμός της στάθμης Fermi για τους αμιγείς ημιαγωγούς γίνεται αν εξισώσουμε τις εκφράσεις για το  $p$  και  $n_i$  και λύσουμε ως προς  $E_{Fi}$  :

$$N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_{Fi} - E_V}{k \cdot T}\right) = \sqrt{N_V \cdot N_C} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k \cdot T}\right) \Rightarrow$$

$$E_{Fi} = E_V + \frac{1}{2} E_g - \frac{1}{2} \cdot k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{N_C}{N_V}\right) = E_V + \frac{1}{2} E_g - \frac{3}{4} \cdot k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{m_e^*}{m_h^*}\right) \quad (2.19)$$

Δηλαδή στους αμιγείς ημιαγωγούς, σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, η στάθμη Fermi βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού διακένου  $\pm$  μία ποσότητα ενέργειας ανάλογη με τη θερμοκρασία και την αναλογία των ενεργών μαζών ηλεκτρονίου και οπής για το συγκεκριμένο υλικό. Αν η θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλή ή/και η αναλογία των ενεργών μαζών είναι κοντά στο 1:1 τότε μπορούμε να πούμε ότι η στάθμη Fermi είναι στο μέσο του ενεργειακού διακένου. Επιπλέον σε θερμοδυναμική ισορροπία η στάθμη Fermi είναι ίδια-σταθερή σε όλο το υλικό.

Αποδεικνύεται ότι η μέση κινητική ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι  $\frac{3}{2}kT$  οπότε η μέση ενέργεια των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας είναι:

$$\overline{E_{e,ZA}} = E_C + \frac{3}{2}kT \quad (2.20)$$

## 2.6 Ημιαγωγοί προσμίξεων

Σε ένα αρχικώς καθαρό ημιαγωγό μπορούν να εισαχθούν μικρές ποσότητες προσμίξεων ώστε να δημιουργηθεί ένας ημιαγωγός με πολύ διαφορετικές συγκεντρώσεις των δύο φορέων (ηλεκτρονίων και οπών). Οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί προσμίξεων ή εξωγενείς.

Υπάρχουν δύο τύπου νοθεύσεις: με την εισαγωγή ατόμων δοτών που οδηγούν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση ηλεκτρονίων ( $n$ ) και την εισαγωγή ατόμων αποδεκτών που οδηγούν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση οπών ( $p$ ). Όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του ενός φορέα λόγω του αυξημένου ρυθμού επανασύνδεσης θα μειώνεται πάντα η συγκέντρωση του άλλου φορέα. Δηλαδή, η σχέση  $G = R$  είναι ισοδύναμη με το νόμο δράσης των μαζών  $n \cdot p = n_i^2$ .

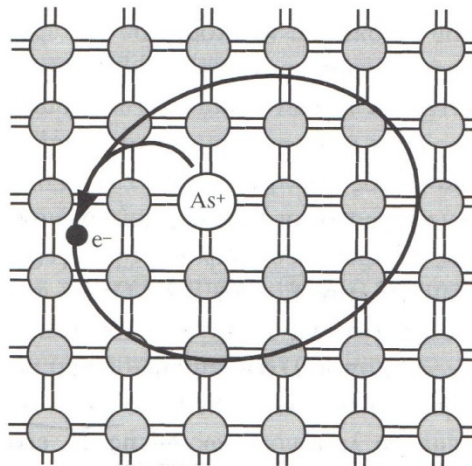
**Άτομα δότες** είναι τα στοιχεία που έχουν περισσότερα ηλεκτρόνια σθένους από τα άτομα του κρυστάλλου. Για παράδειγμα σε ένα κρύσταλλο πυριτίου (Si) που είναι τετρασθενές στοιχείο, τα πεντασθενή στοιχεία όπως P, As, Sb αν εισαχθούν αποτελούν δότες ηλεκτρονίων. Τα άτομα πρόσμιξης πρέπει να είναι πολύ λιγότερα από τα άτομα του κρυστάλλου (Si) ώστε τα άτομα πρόσμιξης να αναγκάζονται να δημιουργούν δεσμούς μόνο με τα άτομα Si και να διατηρείται η ίδια κρυσταλλική δομή που είχε το υλικό πριν. Η αναλογία ατόμων πρόσμιξης προς τα άτομα Si έχει βρεθεί ότι πρέπει να είναι περίπου  $1:10^6$ . Το άτομο πρόσμιξης πρέπει να έχει περίπου την ίδια ακτίνα με το άτομο του κρυστάλλου ώστε να ελαχιστοποιείται η εισαγωγή κρυσταλλικών ατελειών και ώστε οι ενεργειακές στάθμες των δοτών να εισάγονται ενεργειακά στη κορυφή του διακένου (για να γίνεται εύκολα ο ιοντισμός των ατόμων πρόσμιξης).

Στη περίπτωση του πεντασθενούς ατόμου πρόσμιξης, 4 από τα ηλεκτρόνια σθένους του θα δημιουργήσουν δεσμούς με τα γειτονικά άτομα (Si) ενώ το πέμπτο ηλεκτρόνιο δεν θα μπορεί να σχηματίσει κανένα δεσμό άρα θα περιστρέφεται γύρω από το άτομο πρόσμιξης. Το ηλεκτρόνιο αυτό θα μπορεί με πολύ μικρή προσφορά ενέργειας να

διεγερθεί στην ζώνη αγωγιμότητας. Η απαιτούμενη ενέργεια αυτή είναι συνήθως τόσο μικρή ώστε ακόμα και θερμοκρασία δωματίου διεγείρεται και αποδεσμεύεται από το άτομο πρόσμιξης. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο χωρίς την αντίστοιχη δημιουργία οπής αφήνοντας στο πλέγμα ένα θετικό ιόν. Κάθε άτομο πρόσμιξης δημιουργεί ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Αν η συγκέντρωση ατόμων δοτών είναι  $N_D$  και η συγκέντρωση ηλεκτρονίων  $n_i$  του αμιγούς ημιαγωγού τότε ισχύει  $N_D \gg n_i$  οπότε η συνολική συγκέντρωση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι  $n \cong N_D$ . Ο νόμος δράσης των μαζών όπως αναφέρθηκε προηγουμένως ισχύει και για ημιαγωγούς πρόσμιξης οπότε:

$$n \cdot p = n_i^2 \Rightarrow p \cong \frac{n_i^2}{N_D} \quad (2.21)$$

Επειδή ισχύει  $p \ll n$ , σε έναν τέτοιο ημιαγωγό, οι οπές ονομάζονται **φορείς μειονότητας** ενώ τα ηλεκτρόνια **φορείς πλειονότητας**. Λέμε ότι αυτός ο ημιαγωγός είναι **τύπου n**, δηλαδή τον χαρακτηρίζουμε από τους φορείς πλειονότητας.



**Σχήμα 2.2:** Κρύσταλλος Πυριτίου (Si) νοθευμένος με το πεντασθενές άτομο αρσενικό (As) και το ελεύθερο ηλεκτρόνιο

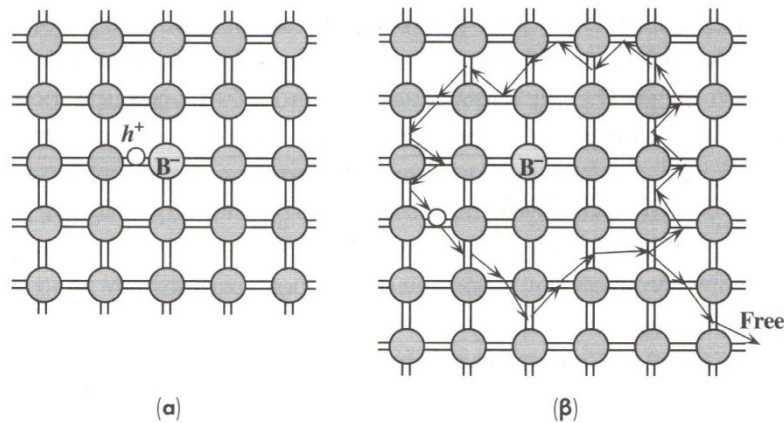
Πηγή: «Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων» S.O. Kasap (ελληνική έκδοση)

Αντίστοιχα μπορούμε να εισάγουμε **άτομα αποδέκτες** δηλαδή άτομα με λιγότερα ηλεκτρόνια σθένους από αυτά των ατόμων του κρυστάλλου (πχ Si). Παραδείγματα τέτοιων ατόμων αποδεκτών είναι τα B, Al, Ga, In που είναι τρισθενή. Όταν ένα τέτοιο

άτομο εισαχθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα θα πρέπει να σχηματίσει 4 δεσμούς με τα γειτονικά Si, όμως ο ένας από αυτούς τους δεσμούς θα έχει ένα ηλεκτρόνιο λιγότερο. Δηλαδή θα υπάρχει μία οπή. Η οπή αυτή δεν θα μείνει στην ίδια θέση αλλά μπορεί να μετατοπίζεται, αφού ένα ηλεκτρόνιο από γειτονικό δεσμό μπορεί να πάρει τη θέση της (φαινόμενο σήραγγας). Αν η συγκέντρωση ατόμων αποδεκτών είναι  $N_A$ , και επειδή  $N_A \gg n_i$  η συγκέντρωση οπών είναι:  $p \cong N_A$ . Αυτή τη φορά φορείς μειονότητας είναι  $n$  και έχουν συγκέντρωση:

$$n = \frac{n_i^2}{p} \cong \frac{n_i^2}{N_A} \quad (2.22)$$

Σε αυτή τη περίπτωση οι οπές είναι φορείς πλειονότητας και έτσι ο ημιαγωγός ονομάζεται **τύπου p**.



**Σχήμα 2.3:** Κρυστάλλος Πυριτίου (Si) νοθευμένος με το τρισθενές άτομο Βορίου (B) και ελευθέρωση της οπής στο υλικό

Πηγή: «Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων» S.O. Kasap (ελληνική έκδοση)

Να σημειωθεί ότι από εδώ και στο εξής ότι σε ημιαγωγούς τύπου  $n$  θα γράφουμε τη συγκέντρωση των οπών  $p_n$  και τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων  $n_n$ , ενώ στους ημιαγωγούς τύπου  $p$  θα γράφουμε  $p_p$  και  $n_p$  αντίστοιχα.

Σε ένα ημιαγωγό μπορούν να εισαχθούν και δότες και αποδέκτες, και τη διαδικασία αυτή ονομάζουμε **νόθευση αντιστάθμισης**. Είτε η συγκέντρωση των δοτών ή η συγκέντρωση των αποδεκτών πρέπει να είναι μεγαλύτερη της άλλης. Αν για παράδειγμα ισχύει  $N_D \gg N_A$  και  $N_D - N_A \gg n_i$  τότε για η συγκέντρωση ηλεκτρονίων θα



είναι:  $n = N_D - N_A$ , και η συγκέντρωση οπών:  $p = \frac{n_i^2}{N_D - N_A}$  ενώ ο ημιαγωγός θα είναι τύπου n. Αντίστοιχα για του τύπου p:  $p = N_A - N_D$  και  $n = \frac{n_i^2}{N_A - N_D}$

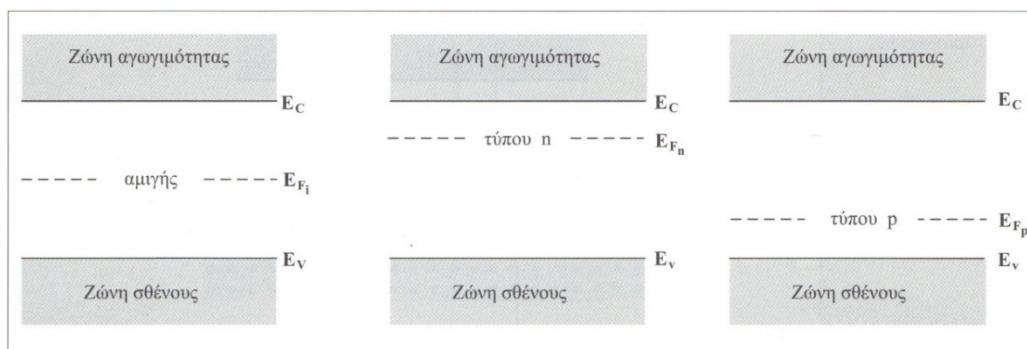
## 2.7 Στάθμη Fermi στους ημιαγωγούς πρόσμιξης και εκφυλισμένοι ημιαγωγοί

Στους ημιαγωγούς πρόσμιξης δεν ισχύει πλέον  $n = p = \sqrt{N_V \cdot N_C} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k \cdot T}\right)$  αλλά ισχύει ότι  $n \approx N_D$  στους ημιαγωγούς τύπου n ή  $p \approx N_A$  στους ημιαγωγούς τύπου p. Έτσι αν λύσουμε τις εξισώσεις (2.10, 2.22) και (2.13, 2.21) για τύπου n και τύπου p αντίστοιχα, ως προς τη στάθμη Fermi έχουμε:

$$\text{για τους ημιαγωγούς τύπου n: } E_F = E_C - k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (2.23)$$

$$\text{για τους ημιαγωγούς τύπου p: } E_F = E_V + k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right) \quad (2.24)$$

Ενώ στους αμιγείς ημιαγωγούς η στάθμη Fermi βρίσκεται περίπου στο μέσο του ενεργειακού διακένου, στους ημιαγωγούς τύπου n η στάθμη Fermi βρίσκεται πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ( $E_C$ ), ενώ στους ημιαγωγούς τύπου p η στάθμη Fermi βρίσκεται πολύ κοντά στη ζώνη σθένους ( $E_V$ ).



**Σχήμα 2.4:** Ενεργειακή στάθμη Fermi μέσα στο ενεργειακό διάκενο για αμιγή, τύπου n και τύπου p ημιαγωγό

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Οι παραπάνω τύποι ισχύουν για έναν ημιαγωγό με τη προϋπόθεση ότι μπορεί να χρησιμοποιείται η στατιστική Boltzmann δηλαδή όταν οι συγκεντρώσεις φορέων δεν είναι τόσο μεγάλες, ώστε η αρχή του αποκλεισμού του Pauli να μας επιβάλλει την χρήση της στατιστικής Fermi-Dirac. Όσο τηρείται αυτή η προϋπόθεση η στάθμη Fermi παραμένει εντός του ενεργειακού διακένου και ο ημιαγωγός αυτός είναι ένας μη εκφυλισμένος ημιαγωγός.

Όταν όμως ένας ημιαγωγός νοθευτεί πολύ έντονα τότε η στάθμη Fermi βρίσκεται εντός της ζώνης αγωγιμότητας ή σθένους για τους ημιαγωγούς τύπου n και p αντίστοιχα. Ένας τέτοιος ημιαγωγός ονομάζεται **εκφυλισμένος ημιαγωγός**. Οι τύποι που δόθηκαν σε αυτό αλλά και στα προηγούμενα υποκεφάλαια δεν ισχύουν στους εκφυλισμένους ημιαγωγούς. Οι εκφυλισμένοι ημιαγωγοί λειτουργούν περισσότερο σαν μέταλλα παρά σαν ημιαγωγοί. Έχουν πολλές εφαρμογές στην ηλεκτρονική αλλά ξεφεύγουν από το θέμα της παρούσας εργασίας και δεν θα αναλυθούν περαιτέρω.

## 2.8 Θερμοκρασιακή εξάρτηση αγωγιμότητας

Η αγωγιμότητα εξαρτάται από την θερμοκρασία στο βαθμό που η συγκέντρωση των φορέων και η κινητικότητα ολίσθησής τους εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Όπως είχαμε δείξει στο εισαγωγικό κεφάλαιο με τον τύπο (1.11) ισχύει:

$$\sigma_{ολ} = \sigma_e + \sigma_h = \mu_e \cdot q \cdot n + \mu_h \cdot q \cdot p$$

### 2.8.1 Θερμοκρασιακή εξάρτηση συγκέντρωσης φορέων

Στο υποκεφάλαιο 2.4 δείξαμε την εξάρτηση της αμιγούς συγκέντρωσης φορέων από τη θερμοκρασία:  $n_i = \sqrt{N_V \cdot N_C} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k \cdot T}\right)$ . Παρατηρούμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε εκθετική αύξηση της αμιγούς συγκέντρωσης και των δύο φορέων.

Στο υποκεφάλαιο 2.6 αναφέραμε ότι λόγω της νόθευσης ενός ημιαγωγού με άτομα δότες ή αποδέκτες αυξάνεται η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων ή των οπών αντίστοιχα. Σε θερμοκρασία δωματίου η συγκέντρωση του φορέα είναι σχεδόν ίση με τη συγκέντρωση των ατόμων πρόσμιξης ή σε περίπτωση αντιστάθμισης με τη διαφορά των

συγκεντρώσεων των ατόμων δοτών/αποδεκτών. Σε περίπτωση όμως χαμηλότερων θερμοκρασιών δεν θα έχουν ιοντιστεί όλα τα άτομα πρόσμιξης για να δημιουργήσουν ένα φορέα το καθένα. Ο αριθμός των ιονισμένων δοτών και αποδεκτών, σε ημιαγωγός τύπου n και p αντίστοιχα, ως προς τη θερμοκρασία T δίνεται από τους τύπους:

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + \frac{N_D}{N_C} \cdot \exp\left(\frac{E_b}{k \cdot T}\right)} \quad (2.25)$$

$$N_A^+ = \frac{N_A}{1 + \frac{N_A}{N_V} \cdot \exp\left(\frac{E_b}{k \cdot T}\right)} \quad (2.26)$$

όπου  $E_b$  η ενέργεια δεσμού (bond energy) του δότη και του αποδέκτη.

Για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της συγκέντρωσης του φορέα πλειονότητας, για παράδειγμα τα ηλεκτρόνια σε έναν ημιαγωγό τύπου n, μπορούμε να διαχωρίσουμε 3 θερμοκρασιακές περιοχές:

### 1) Περιοχή Ιονισμού ( $T < T_s$ )

Για θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν η συγκέντρωση φορέων είναι μηδενική. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία όλο και περισσότεροι δότες ιονίζονται με αποτέλεσμα την πολύ γρήγορη αύξηση των  $N_D^+$ . Το  $n_i$  ασφαλώς και αυξάνεται εκθετικά σε αυτή τη περιοχή αλλά είναι ακόμα πολύ μικρότερο του  $N_D^+$  με αποτέλεσμα να μπορούμε να γράψουμε:  $n \cong N_D^+$ .

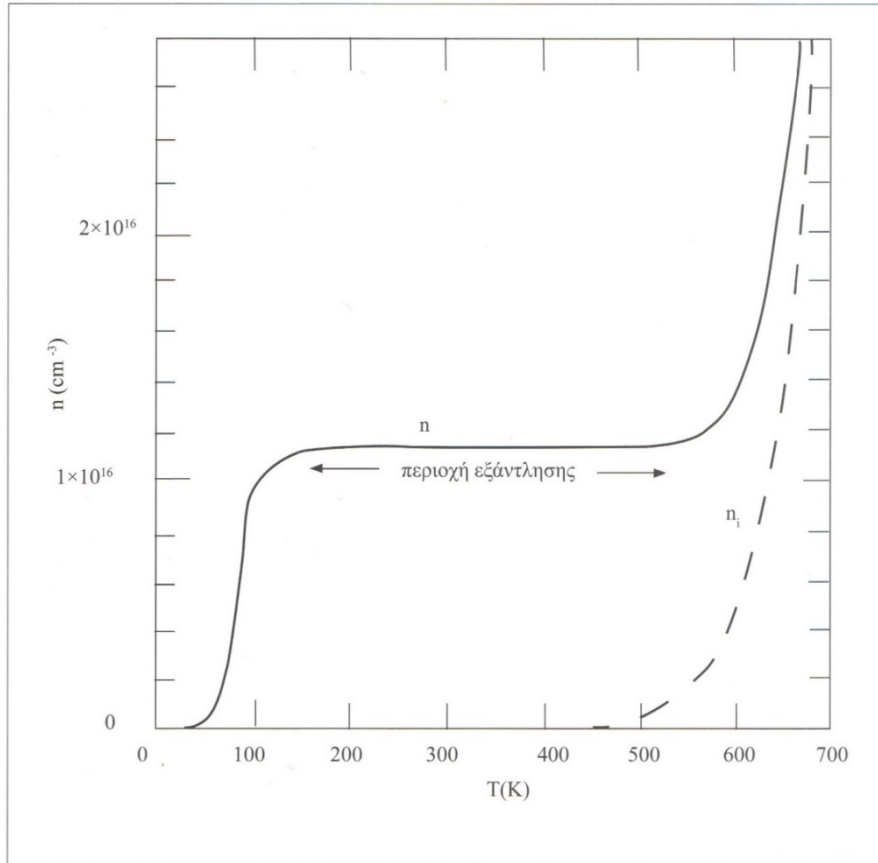
### 2) Εξωγενής περιοχή ή Εξάντλησης ( $T_s < T < T_i$ )

Η αύξηση του  $N_D^+$  συνεχίζεται, μέχρι τη θερμοκρασία κορεσμού  $T_s$  ( $\approx 150K$ ), όπου  $N_D^+ \cong N_D$ . Στη θερμοκρασία αυτή όλοι σχεδόν οι δότες έχουν ιοντιστεί. Το  $n_i$  συνεχίζει την εκθετική αύξηση αλλά συνεχίζει να ισχύει  $n_i \ll N_D$ . Αυτή η περιοχή χαρακτηρίζεται από σχεδόν σταθερή συγκέντρωση ( $n \cong N_D$  ή  $n \cong N_D - N_A$ ) και ονομάζεται περιοχή εξάντλησης.

### 3) Ενδογενής περιοχή ( $T > T_i$ )

Μετά από κάποια θερμοκρασία  $T_i$  ( $\approx 500K$ ) η συγκέντρωση  $n_i$  γίνεται τόσο μεγάλη που δεν ισχύει πλέον  $n_i \ll N_D$  και μάλιστα σε λίγο ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες αρχίζει να ισχύει  $n_i \gg N_D$  και η συγκέντρωση ηλεκτρονίων πλέον είναι:  $n \cong n_i$ . Επειδή η συγκέντρωση ηλεκτρονίων οφείλεται σε αύξηση του  $n_i$  λόγω θερμικής διέγερσης θα

είναι  $p = \frac{n_i^2}{n} \cong n_i$ . Δηλαδή η νόθευση δεν επηρεάζει πλέον την συγκέντρωση φορέων αλλά ο ημιαγωγός λειτουργεί ως αμιγής. Στη θερμοκρασιακή περιοχή το υλικό βρίσκεται σε **θερμική φυγή** (thermal runaway).



**Σχήμα 2.5:** Μεταβολή της συγκέντρωσης ηλεκτρονίων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία σε νοθευμένο ημιαγωγό (τύπου n)

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

### 2.8.2 Εξάρτηση κινητικότητας ολίσθησης από θερμοκρασία

Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 1.5 η κινητικότητα ολίσθησης δίνεται από το τύπο:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*}$$

Ο χρόνος χαλάρωσης του φορέα ( $\tau$ ) μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία λόγω κάποιων μηχανισμών που δρουν παράλληλα ο ένας με τον άλλο. Ο κάθε μηχανισμός καθορίζει ένα χρόνο χαλάρωσης και για τον ολικό χρόνο χαλάρωσης έχουμε:

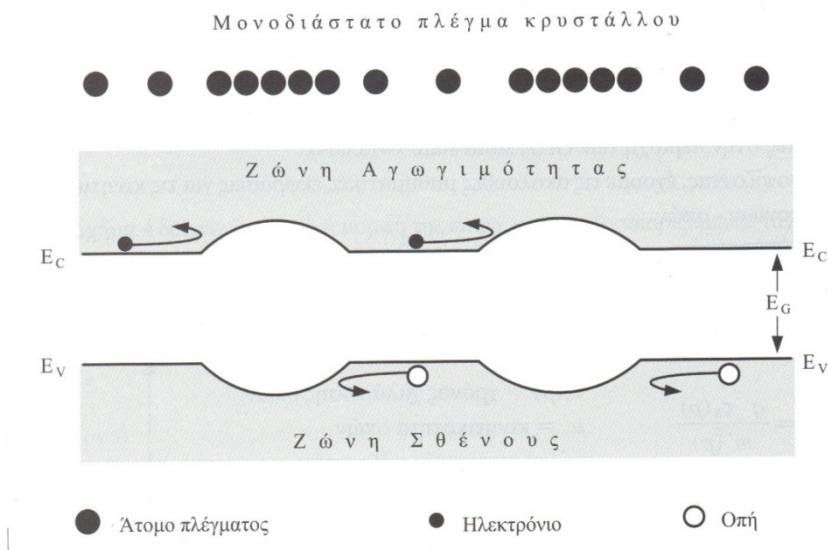
$$\frac{1}{\tau_{ολικό}} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots \quad (2.27)$$

Οπότε για τη κινητικότητα ολίσθησης:

$$\frac{1}{\mu_{ολικό}} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \dots \quad (2.28)$$

Ένας μηχανισμός είναι η **σκέδαση πλέγματος**. Οι σκεδάσεις πλέγματος οφείλονται στις ατομικές ταλαντώσεις που διαμορφώνουν το ενεργειακό διάκενο τοπικά. Οι ταλαντώσεις αυτές εμφανίζονται, στο μονοδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα, με τη μορφή πυκνώσεων-αραιώσεων των ενδοατομικών αποστάσεων. Ο μηχανισμός αυτός είναι πιο έντονος σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι για υψηλές θερμοκρασίες η κινητικότητα ολίσθησης μειώνεται σημαντικά. Σύμφωνα με το μηχανισμό σκέδασης:

$$\mu \propto T^{-3/2} \quad (2.29)$$



**Σχήμα 2.6:** Επίδραση σκέδασης πλέγματος στην ολίσθηση των ελεύθερων ηλεκτρικών φορέων

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

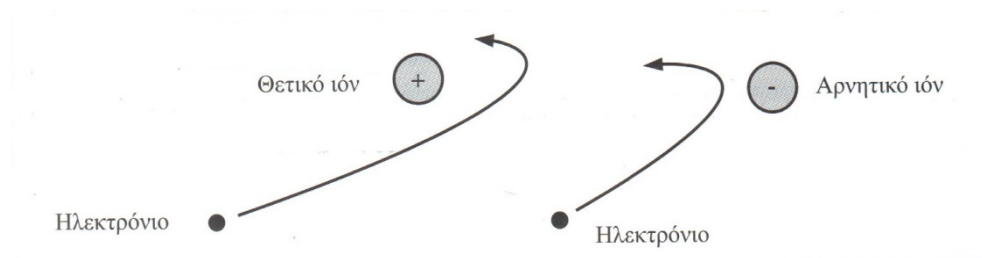
Ένας άλλος μηχανισμός είναι η **σκέδαση ιοντισμένων προσμίξεων**. Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και οφείλεται σε έντονη νόθευση και ακαθαρσίες

του κρυστάλλου. Η κίνηση των φορέων επηρεάζεται από τις προσμίξεις γιατί μεταβάλλεται σημαντικά η διεύθυνση κίνησής τους. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό:

$$\mu \propto T^{3/2} \cdot \frac{1}{N} \quad (2.30)$$

Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες είναι:

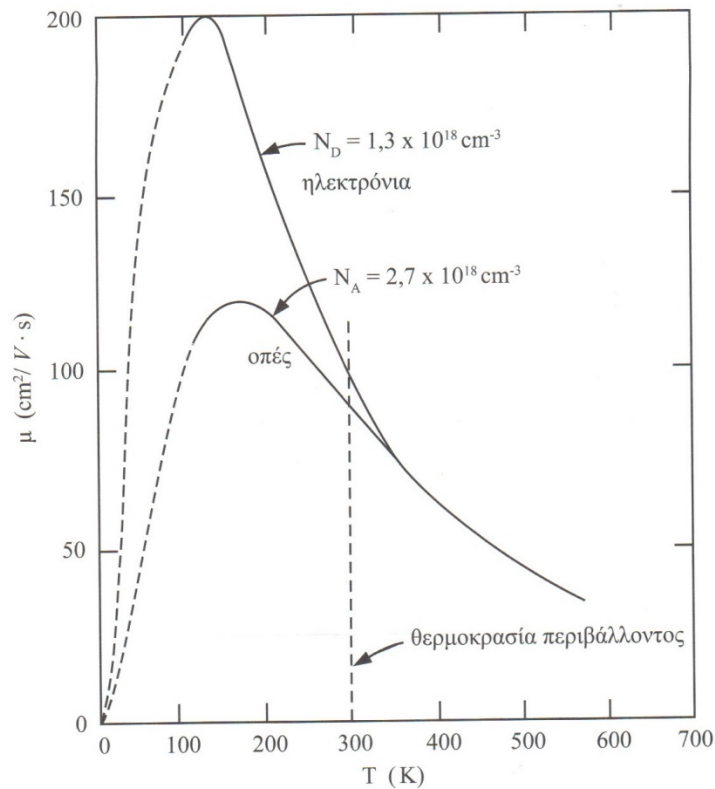
$$\mu \propto T^{-1/2} \cdot \frac{1}{N} \quad (2.31)$$



**Σχήμα 2.7:** Επίδραση σκέδασης λόγω ιοντισμένων προσμίξεων στην ολίσθηση των ελεύθερων ηλεκτρικών φορέων (συγκεκριμένα ηλεκτρονίων στο σχήμα αυτό)

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

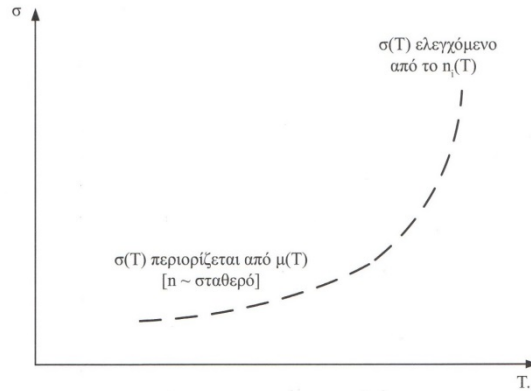
Από το τύπο 2.28 φαίνεται ότι ο μηχανισμός με τη μικρότερη κινητικότητα επηρεάζει καθορίζει περισσότερο τη συνολική κινητικότητα. Η αύξηση της συγκέντρωσης προσμίξεων οδηγεί σε μείωση της κινητικότητας, λόγω της σκέδασης ιοντισμένων προσμίξεων, οπότε και η ολική κινητικότητα μειώνεται τόσο για τις οπές όσο και για τα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές λόγω του μηχανισμού αυτού έχουν διαφορά στη κινητικότητά τους, ειδικά στις χαμηλές θερμοκρασίες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι περίπου τους 150K αυξάνεται η κινητικότητα, ενώ μετά τη θερμοκρασία αυτή η κινητικότητα αρχίζει και μειώνεται. Για μεγάλες θερμοκρασίες ο μηχανισμός σκέδασης πλέγματος κυριαρχεί και έτσι οι κινητικότητες ηλεκτρονίων και οπών συγκλίνουν παρά τις όποιες διαφορές στις προσμίξεις δοτών και αποδεκτών.



**Σχήμα 2.8:** Μεταβολή της κινητικότητας ηλεκτρονίων και οπών σε κρύσταλλο Si σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Για την εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ( $\sigma = \mu \cdot q \cdot N$ ) από τη θερμοκρασία στους ημιαγωγούς πρέπει να ληφθούν υπόψη οι μεταβολές τόσο στη κινητικότητα όσο και στη συγκέντρωση του αντίστοιχου φορέα. Όπως δείχτηκε στο 2.8.1, συγκέντρωση αυξάνεται έντονα στις χαμηλές θερμοκρασίες μετά εισέρχεται σε μία σταθερή περιοχή ( $150\text{K} \leq T \leq 500\text{K}$ ) και για μεγαλύτερες θερμοκρασίες αυξάνεται πολύ έντονα. Στο 2.8.2 είδαμε ότι η κινητικότητα αυξάνεται μέχρι τη θερμοκρασία των 150K και μετά μειώνεται. Όμως η επίδραση της συγκέντρωσης είναι πολύ μεγαλύτερη λόγω της εκθετικής αύξησης του  $n_i$  με τη θερμοκρασία. Έτσι η αγωγιμότητα αυξάνεται με τη θερμοκρασία και μάλιστα σε μεγάλες θερμοκρασίες αυξάνει εκθετικά λόγω της  $n_i$  μέχρι τη θερμοκρασία τήξης.



**Σχήμα 2.9:** Μεταβολή της ειδικής αγωγιμότητας ημιαγωγού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

## 2.9 Επανασύνδεση και έγχυση φορέων μειονότητας

### 2.9.1 Άμεση επανασύνδεση

Στο υποκεφάλαιο 2.6 είχαμε πει ότι η συγκέντρωση για παράδειγμα των οπών σε ημιαγωγό τύπου  $n$  γράφεται:  $p_n$ . Όταν έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία θα το γράφουμε:  $p_{n0}$ . Τότε ο νόμος δράσης των μαζών μπορεί να γραφτεί ως:  $n_{n0} \cdot p_{n0} = n_i^2$ .

Η θερμοδυναμική ισορροπία δεν ισχύει πάντοτε. Σε περίπτωση προσφοράς ενέργειας, για παράδειγμα μέσω πρόσπτωσης **φωτονίων** ενέργειας  $h \cdot \nu > E_g$ , θα υπάρχει και **οπτική διέγερση** εκτός από θερμική. Η οπτική διέγερση δημιουργεί επιπλέον ζεύγη ηλεκτρονίων οπών αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις τους. Οι επιπλέον φορείς που δημιουργούνται είναι:  $\Delta n_n = n_n - n_{n0}$  και  $\Delta p_n = p_n - p_{n0}$

Οπότε, οι συγκεντρώσεις φορέων είναι:

$$n_n = n_{n0} + \Delta n_n \quad (2.32)$$

$$p_n = p_{n0} + \Delta p_n \quad (2.33)$$

Παρατηρούμε ότι δεν ισχύει ο νόμος δράσης των μαζών, όπως εξάλλου είχαμε αναφέρει και πιο πριν, αφού δεν υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία. Επίσης δεν ισχύουν οι εκφράσεις των προηγούμενων υποκεφαλαίων για τις συγκεντρώσεις. Η διαδικασία



αυτή, της δημιουργίας ζευγών μέσω οπτικής διέγερσης αποτελεί έγχυση φορέων στον ημιαγωγό και περιγράφεται από τη διαφορική εξίσωση:

$$\frac{d(\Delta p_n)}{dt} = G_{opt} + G_{thermal} - r \Rightarrow \frac{d(\Delta p_n)}{dt} = G_{opt} - R \quad (2.34)$$

$$\text{όπου: } R = r - G_{thermal} \quad (2.35)$$

Για ημιαγωγό τύπου n ισχύει  $\Delta n \ll n_{no}$  και  $\Delta p \gg p_{no}$ , έτσι οι συγκεντρώσεις γίνονται:

$$n_n \cong n_{no} \text{ και } p_n \cong \Delta p_n$$

Δηλαδή παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων παραμένει πρακτικά σταθερή ενώ των οπών αυξάνεται αισθητά λόγω της οπτικής διέγερσης. Για αυτό το λόγο δεν χρειάζεται να γραφτεί διαφορική εξίσωση για το  $\frac{d(\Delta n_n)}{dt}$ .

Όπως αναφέρθηκε στο 2.5 η επανασύνδεση συμβαίνει όταν ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο συναντάει μία οπή. Το αποτέλεσμα είναι η καταστροφή του ζεύγους και η έκλυση ενέργειας ίσης με  $h \cdot \nu = E_g$ , με τη μορφή φωτονίου. Για τον ρυθμό επανασύνδεσης είναι:

$$R \propto n_n \cdot p_n \cong n_{no} \cdot \Delta p_n \text{ και επειδή } n_{no} \text{ σταθερό μέγεθος:}$$

$$R \propto \Delta p_n \Rightarrow R = \frac{\Delta p_n}{\tau_h} \quad (2.36)$$

Όπου  $\tau_h$  είναι ο **χρόνος ζωής** των οπών (φορέας μειονότητας) δηλαδή ο μέσος χρόνος που μία οπή παραμένει στο υλικό από τη δημιουργία της μέχρι την επανασύνδεσή της.

Αντίστοιχα για ημιαγωγούς τύπου p:

$$R = \frac{\Delta n_p}{\tau_e} \quad (2.37)$$

Η διαφορική εξίσωση 2.34 στη μόνιμη κατάσταση γίνεται:

$$\frac{d(\Delta p_n)}{dt} = 0 \Rightarrow G_{opt} - R = 0 \Rightarrow \frac{\Delta p_n}{\tau_h} = G_{opt} \Rightarrow \Delta p_n = G_{opt} \cdot \tau_h \quad (2.38)$$

Ενώ αν η οπτική διέγερση διακοπεί, δηλαδή αν τεθεί  $G_{opt} = 0$  τότε η 2.34 γίνεται:

$$\frac{d(\Delta p_n)}{dt} = -R = -\frac{\Delta p_n}{\tau_h} \Rightarrow \Delta p_n(t) = \Delta p_n(0) \cdot \exp(-t/\tau_h) \quad (2.39)$$

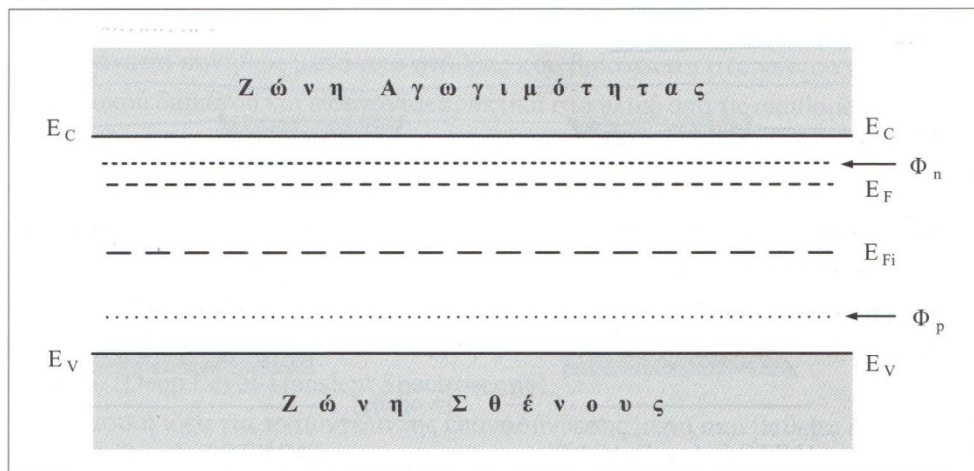
Δηλαδή η συγκέντρωση των εγχεόμενων φορέων μειονότητας (εδώ οπών) μειώνεται εκθετικά με το χρόνο. Όσο μικρότερος είναι ο χρόνος ζωής των φορέων μειονότητας  $\tau_h$  τόσο γρηγορότερα μηδενίζεται η συγκέντρωσή τους.

Όταν έχουμε **δυναμική ισορροπία** και όχι θερμοδυναμική (πχ σε περίπτωση οπτικής διέγερσης όπως παραπάνω) τότε δεν υπάρχει μία ενιαία ενεργειακή στάθμη Fermi αλλά χρησιμοποιούνται δύο διακριτές **στάθμες Quasi-Fermi**, μία για τα ηλεκτρόνια  $\Phi_n$  και μία για τις οπές  $\Phi_p$ . Ο υπολογισμός των διακριτών αυτών σταθμών γίνεται από τις εξισώσεις:

$$n_n = N_C \cdot \exp\left(\frac{-(E_C - \Phi_n)}{k \cdot T}\right), \text{ όπου } n_n = (n_{no} + \Delta n_n) \cong n_{no} \quad (2.40)$$

$$p_n = N_V \cdot \exp\left(\frac{-(\Phi_p - E_V)}{k \cdot T}\right), \text{ όπου } p_n = (p_{no} + \Delta p_n) \cong \Delta p_n \quad (2.41)$$

Αν λύσουμε τις παραπάνω, με τις προσεγγίσεις που έγιναν, παρατηρούμε ότι η  $\Phi_n$  είναι ελάχιστα πιο πάνω από την  $E_F$  ενώ η  $\Phi_p$  βρίσκεται πολύ πιο κάτω από την  $E_F$  επειδή η  $\Delta p_n$  διαφέρει πολύ από την  $p_{no}$ .



**Σχήμα 2.10:** Δυναμική ισορροπία σε ημιαγωγό τύπου n και στάθμες Quasi-Fermi

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Η παραπάνω περίπτωση επανασύνδεσης είναι αυτή της άμεσης επανασύνδεσης η οποία είναι εφικτή σε υλικά όπως το GaAs, InSb και τα ενεργειακά διάκενά τους ονομάζονται άμεσα. **Άμεσο ενεργειακό διάκενο** σημαίνει ότι η διέγερση και η

επανασύνδεση απαιτούν μόνο της μεταβολή της ενέργειας του ηλεκτρικού φορέα. Η διαδικασία της επανασύνδεσης αποτελεί μία ακτινοβολούσα διαδικασία επειδή ως αποτέλεσμα της εκπέμπεται ένα φωτόνιο συχνότητας  $\nu = E_g/h$ .

### 2.9.2 Έμμεση επανασύνδεση

Σε πολλά υλικά, ειδικά στοιχειακούς ημιαγωγούς όπως Πυρίτιο(Si), Γερμάνιο(Ge), η επανασύνδεση του ελεύθερου ηλεκτρονίου απαιτεί τη μεταβολή όχι μόνο της ενέργειας αλλά και της ορμής του. Αυτά τα υλικά λέμε ότι έχουν **έμμεσο ενεργειακό διάκενο** και η επανασύνδεση ονομάζεται έμμεση. Στα υλικά αυτά η επανασύνδεση γίνεται με τη βοήθεια κέντρων επανασύνδεσης. Τα **κέντρα επανασύνδεσης** είναι ενεργειακές στάθμες που βρίσκονται εντός του ενεργειακού διακένου δηλαδή εντός της απαγορευμένης περιοχής και έχουν εισαχθεί λόγω κρυσταλλικών ατελειών, ακαθαρσιών κτλ... Ουσιαστικά το κέντρο επανασύνδεσης δεσμεύει ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, απορροφώντας τη διαφορά στην ορμή μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών. Μετά από κάποιο χρόνο μία οπή συναντάει το δεσμευμένο αυτό ηλεκτρόνιο και επανασυνδέονται. Η ενέργεια, σε αυτή τη περίπτωση, εκλύεται συνήθως με τη μορφή **φωτονίου** δηλαδή μέσω ταλαντώσεων πλέγματος στο κρύσταλλο. Η ενεργειακή στάθμη αυτή, μετά την επανασύνδεση, παραμένει κενή και μπορεί να δεσμεύσει ένα άλλο ηλεκτρόνιο.

Μερικές φορές τα ηλεκτρόνια δεσμεύονται μόνο προσωρινά στα κέντρα επανασύνδεσης και στη συνέχεια επιστρέφουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Το ίδιο μπορεί να συμβεί και στις οπές που μπορεί να συλληχθούν από ένα κέντρο και να εκπεμφθούν στη ζώνη σθένους ξανά. Αυτό το ονομάζουμε **παγίδευση φορέα**.

Ο ρυθμός επανασύνδεσης είναι:  $R=r_1-r_2=r_3-r_4$ , όπου:

$r_1$ : ο ρυθμός παγίδευσης ηλεκτρονίων

$r_2$ : ο ρυθμός εκπομπής ηλεκτρονίων

$r_3$ : ο ρυθμός παγίδευσης οπών

$r_4$ : ο ρυθμός εκπομπής οπών

Σύμφωνα με τη θεωρία **Shockley και Read** αν υπολογιστούν οι παραπάνω ρυθμοί για θερμοδυναμική ισορροπία παραμένουν σε ισχύ ακόμα και σε δυναμική ισορροπία αν ληφθεί υπόψη η έγχυση φορέων. Η σχέση για το R θα δοθεί χωρίς απόδειξη:

$$R = \frac{s_e \cdot s_h \cdot u_{th} \cdot N_T \cdot (n \cdot p - n_i^2)}{s_e \cdot \left( n + N_C \cdot \exp\left(\frac{-(E_C - E_T)}{k \cdot T}\right) \right) + s_h \cdot \left( p + N_V \cdot \exp\left(\frac{-(E_T - E_V)}{k \cdot T}\right) \right)} \quad (2.42)$$

όπου  $u_{th}$  η ταχύτητα με την οποία σαρώνουν οι βαθιές ενεργειακές στάθμες τον όγκο του υλικού,  $s_e, s_h$  οι ενεργές διατομές παγίδευσης ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα ενώ  $E_T$  η ενεργειακή στάθμη που εισάγεται μέσα στο ενεργειακό διάκενο από τη πρόσμιξη.

Από την εξίσωση αυτή παρατηρούμε ότι αυξημένη οπτική διέγερση, άρα και συγκεντρώσεις φορέων, οδηγεί σε μεγαλύτερο ρυθμό επανασύνδεσης φορέων. Επίσης λόγω του παρανομαστή, αν η ενεργειακή στάθμη  $E_T$  είναι πολύ κοντά στην  $E_V$  ή  $E_C$  τότε αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός επανασύνδεσης είναι πολύ χαμηλότερος.

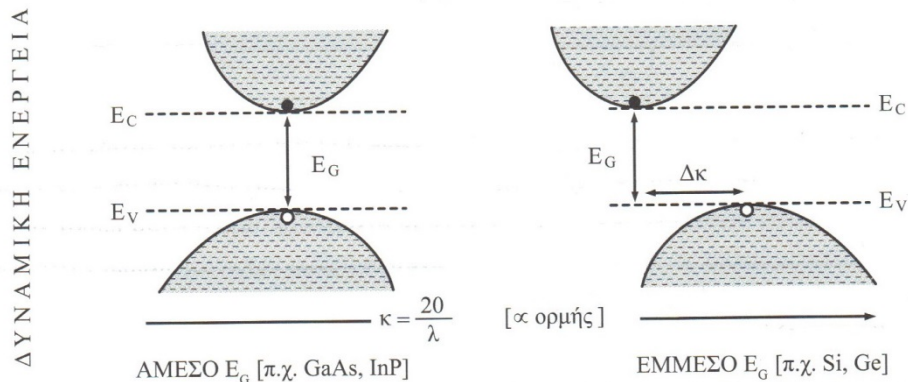
Σε περίπτωση χαμηλής έγχυσης φορέων (μικρή οπτική διέγερση) δηλαδή όταν ισχύει ακόμα  $n \gg p$  τότε παίρνουμε:

$$R = \frac{s_e \cdot s_h \cdot u_{th} \cdot N_T \cdot (n \cdot p - n_i^2)}{s_e \cdot n} = s_h \cdot u_{th} \cdot N_T \cdot (p_n - p_{no}) = \frac{\Delta p_n}{\tau_h} \Rightarrow$$

$$\tau_h = \frac{1}{s_h \cdot u_{th} \cdot N_T} \quad (2.43)$$

και για τους ημιαγωγούς τύπου p ο χρόνος ολίσθησης φορέα:

$$\tau_e = \frac{1}{s_e \cdot u_{th} \cdot N_T} \quad (2.44)$$



**Σχήμα 2.11:** Άμεσο και έμμεσο ενεργειακό διάκενο ημιαγωγών

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

### 2.9.3 Επανασύνδεση τύπου Auger

Εκτός από την άμεση και έμμεση επανασύνδεση υπάρχει και η επανασύνδεση τύπου Auger που είναι μη ακτινοβολούσα διαδικασία. Η ενέργεια του ελεύθερου ηλεκτρονίου, που επανασυνδέεται με αυτό τον τρόπο, προσδίδεται σε άλλο ελεύθερο ηλεκτρόνιο το οποίο διεγείρεται σε υψηλότερες στάθμες. Η επανασύνδεση αυτού του τύπου κυριαρχεί σε ημιαγωγούς με πολύ έντονη νόθευση.

### 2.10 Εξισώσεις ρεύματος και εξισώσεις συνέχειας φορέων μειονότητας

Ηλεκτρικό ρεύμα είναι η ροή ηλεκτρικών φορέων μέσα από ένα υλικό. Υπάρχουν δύο ειδών ηλεκτρικά ρεύματα: ολίσθησης και διάχυσης. Τα δύο αυτά ρεύματα αθροιζόμενα μας δίνουν το συνολικό ηλεκτρικό ρεύμα.

Πρέπει να προσδιοριστεί, επίσης η σχέση μεταξύ ηλεκτρικού ρεύματος  $I$  και πυκνότητας ηλεκτρικού ρεύματος  $J$ :

$$I = J \cdot A \quad (2.45)$$

όπου  $A$  η διατομή του υλικού που διαπερνάται από το ηλεκτρικό ρεύμα.

### 2.10.1 Ρεύμα ολίσθησης

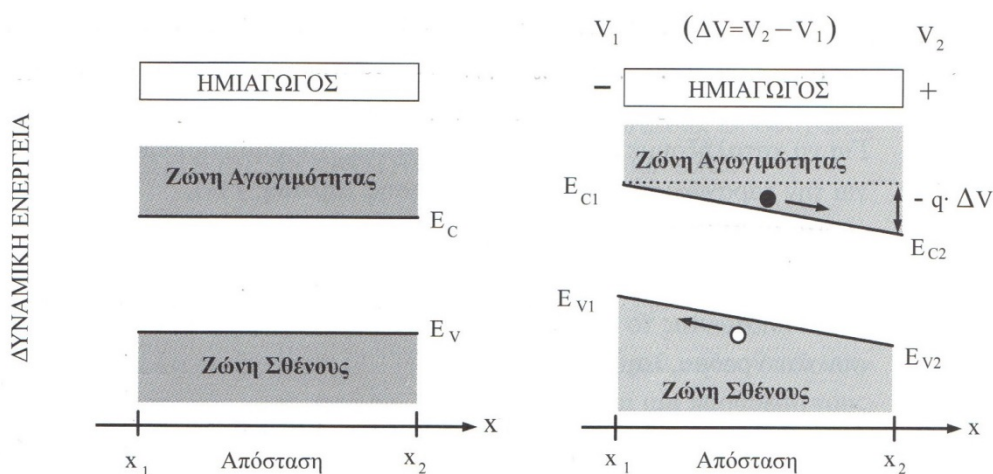
Το **ρεύμα ολίσθησης** οφείλεται στην επιβολή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στο υλικό.

Ισχύει:  $J_{(drift)} = \sigma \cdot \mathcal{E} = q \cdot (\mu_e \cdot n + \mu_h \cdot p) \cdot \mathcal{E} = J_{e(drift)} + J_{h(drift)}$  (2.46)

Το ηλεκτρικό πεδίο  $\mathcal{E}$  είναι ίσο σε μέτρο και αντίθετο με τη κλίση του δυναμικού:

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{dV(x)}{dx} \text{ (μια διάσταση) } \quad (2.47)$$

$$\mathcal{E} = -\nabla V \text{ (τρεις διαστάσεις) } \quad (2.48)$$



**Σχήμα 2.12:** Εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και ολίσθηση φορέων σε ημιαγωγό

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Το ηλεκτρικό πεδίο όπως φαίνεται από το σχήμα 2.12 δημιουργεί κλίση στις ενεργειακές στάθμες  $E_C$  και  $E_V$ . Για την εύρεση του ρεύματος ολίσθησης ηλεκτρονίων και οπών μας ενδιαφέρει η κλίση της ζώνης αγωγιμότητας ( $E_C$ ) και της ζώνης σθένους ( $E_V$ ) αντίστοιχα. Για παράδειγμα για τα ηλεκτρόνια:

Για την τάση ισχύει:  $V = -\frac{E_C}{q}$  (2.49)

Οπότε για το ηλεκτρικό πεδίο είναι:

$$\mathcal{E}(x) = \frac{1}{q} \cdot \frac{dE_C(x)}{dx} \text{ (μια διάσταση) } \quad (2.50)$$

$$\mathcal{E} = \frac{1}{q} \cdot \nabla E_C \text{ (τρεις διαστάσεις) (2.51)}$$

έτσι έχουμε για τα ηλεκτρόνια και τις οπές αντίστοιχα:

$$J_{e(drift)} = q \cdot \mu_e \cdot n \cdot \mathcal{E} = \mu_e \cdot n \cdot \nabla E_C \text{ (2.52)}$$

$$J_{h(drift)} = q \cdot \mu_h \cdot p \cdot \mathcal{E} = \mu_h \cdot p \cdot \nabla E_V \text{ (2.53)}$$

### 2.10.2 Ρεύμα διάχυσης

Το **ρεύμα διάχυσης** οφείλεται στην ανομοιογένεια στις συγκεντρώσεις των ηλεκτρικών φορέων μέσα σε ένα υλικό. Άμα η συγκέντρωση πχ ηλεκτρονίων στο ένα άκρο είναι μεγαλύτερη από το άλλο, τα ηλεκτρόνια αυτά λόγω της τυχαίας κίνησης θα τείνουν να διαχυθούν προς την άλλη μεριά. Οι ανομοιογένειες στη συγκέντρωση μπορεί να οφείλονται σε ανομοιογενή έγχυση φορέων ή στους μη ομοιόμορφους ρυθμούς επανασύνδεσης μέσα στο υλικό.

Οι σχέσεις για το ρεύμα διάχυσης, για τρεις διαστάσεις, ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα είναι (1<sup>ος</sup> νόμος Fick):

$$J_{e(diff)} = q \cdot D_e \cdot \nabla n = k \cdot T \cdot \mu_e \cdot \nabla n \text{ (2.54)}$$

$$J_{h(diff)} = -q \cdot D_h \cdot \nabla p = -k \cdot T \cdot \mu_h \cdot \nabla p \text{ (2.55)}$$

Όπου  $D_n$ ,  $D_p$  είναι οι συντελεστές διάχυσης για τα ηλεκτρόνια και οπές αντίστοιχα και δίνονται από τη σχέση Einstein:

$$D_n = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \mu_e \text{ (2.56)}$$

$$D_p = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \mu_h \text{ (2.57)}$$

### 2.10.3 Συνολικό ρεύμα

$$J_e = J_{e(diff)} + J_{e(drift)} = k \cdot T \cdot \mu_e \cdot \nabla n + \mu_e \cdot n \cdot \nabla E_C = \mu_e \cdot n \cdot \nabla \Phi_n \text{ (2.58)}$$

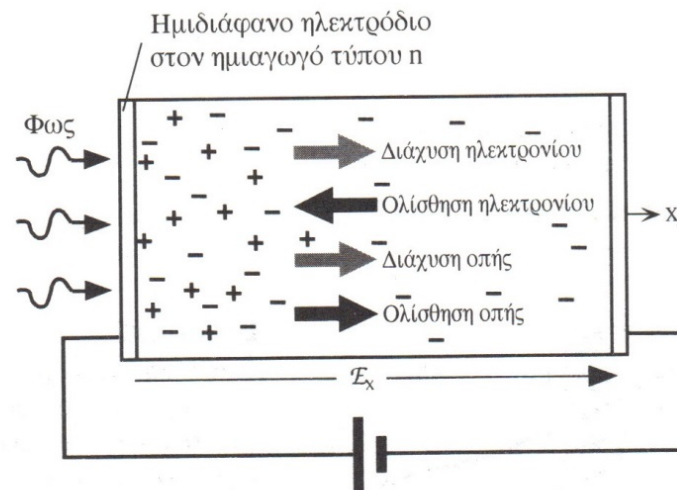
$$J_h = J_{h(diff)} + J_{h(drift)} = -k \cdot T \cdot \mu_h \cdot \nabla p + \mu_h \cdot p \cdot \nabla E_V = \mu_h \cdot p \cdot \nabla \Phi_p \quad (2.59)$$

Αφού αν από τις σχέσεις 2.40 και 2.41 άμα παραγωγίσουμε τις συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών έχουμε:

$$\nabla n = \nabla \left( N_C \cdot \exp \left( \frac{-(E_C - \Phi_n)}{k \cdot T} \right) \right) = \frac{n}{k \cdot T} \cdot (\nabla \Phi_n - \nabla E_C) \quad (2.60)$$

$$\nabla p = \nabla \left( N_V \cdot \exp \left( \frac{-(\Phi_p - E_V)}{k \cdot T} \right) \right) = \frac{p}{k \cdot T} \cdot (\nabla E_V - \nabla \Phi_p) \quad (2.61)$$

Συμπεραίνουμε ότι η κλίση στη στάθμη Quasi-Fermi οδηγεί στη δημιουργία ρεύματος σε έναν ημιαγωγό.



**Σχήμα 2.13:** Εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, οπτική διέγερση και συνολικό ρεύμα

Πηγή: «Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων» S.O. Kasar (ελληνική έκδοση)

#### 2.10.4 Εξισώσεις συνέχειας

Από τις σχέσεις 2.34 και 2.36 έχουμε:

$$\frac{\partial \Delta p_n}{\partial t} = G_{opt} - \frac{\Delta p_n}{\tau_h} \quad (2.62)$$



Αν συμπεριλάβουμε την επίδραση του ρεύματος οπών τότε έχουμε την εξίσωση συνέχειας για τις οπές:

$$\frac{\partial \Delta p_n}{\partial t} = G_{opt} - \frac{\Delta p_n}{\tau_h} - \frac{1}{q} \cdot \nabla J_h \quad (2.63)$$

Υπό ομοιόμορφη ακτινοβολήση ισχύει  $\nabla J_h = 0$  οπότε η σχέση 2.62 αποτελεί την εξίσωση συνέχειας για τις οπές σε ημιαγωγό τύπου n.

Αν θεωρήσουμε τη περίπτωση της ακτινοβολήσης μόνο σε μια άκρη ( $x=0$ ) ενός ημιαγωγικού υλικού τύπου n τότε για το υπόλοιπο υλικό ( $x>0$ ) έχουμε  $G_{opt} = 0$ .

Επιπλέον αν θεωρήσουμε τη μόνιμη κατάσταση τότε  $\frac{\partial \Delta p_n}{\partial t} = 0$  και έχουμε:

$$-\frac{\Delta p_n}{\tau_h} = \frac{1}{q} \cdot \frac{\partial J_h}{\partial x} \quad (2.64)$$

Αν το ηλεκτρικό πεδίο είναι πολύ μικρό τότε το  $J_h$  εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από το ρεύμα διάχυσης οπών (σχέση 2.59) που αν το παραγωγίσουμε ως προς x μας δίνει:

$$\frac{\partial J_h}{\partial x} = -q \cdot D_h \cdot \frac{d^2 p_n}{dx^2} = -q \cdot D_h \cdot \frac{d^2 \Delta p_n}{dx^2} \quad (2.65)$$

Από τις σχέσεις 2.64 και 2.65 έχουμε:

$$\frac{\Delta p_n}{\tau_h} = D_h \cdot \frac{d^2 \Delta p_n}{dx^2} \Rightarrow \frac{d^2 \Delta p_n}{dx^2} = \frac{\Delta p_n}{L_h} \quad (2.66)$$

όπου  $L_h$  είναι το **μήκος διάχυσης** των οπών και είναι:

$$L_h = \sqrt{D_h \cdot \tau_h} \quad (2.67)$$

Από τη λύση της διαφορικής εξίσωσης 2.66 έχουμε:

$$\Delta p_n(x) = \Delta p_n(0) \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_h}\right) \quad (2.68)$$

Δηλαδή η συγκέντρωση των οπών, που είναι  $\Delta p_n$  επειδή  $\Delta p_n \gg p_{n0}$ , μειώνεται εκθετικά με την απόσταση από το σημείο-άκρο ακτινοβολίας ( $x=0$ ).

Επίσης για το ρεύμα διάχυσης:

$$J_h = -q \cdot D_h \cdot \frac{d\Delta p_n}{dx} = \frac{q \cdot D_h}{L_h} \cdot \Delta p_n(0) \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_h}\right) \quad (2.69)$$

Για ημιαγωγό τύπου p μπορούν να γραφτούν οι αντίστοιχες σχέσεις.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### Ημιαγώγιμες διατάξεις

#### 3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε δύο βασικές ημιαγώγιμες διατάξεις χρησιμοποιώντας όλα αυτά που αναλύθηκαν προηγουμένως. Οι ημιαγώγιμες διατάξεις που θα αναλυθούν θα είναι η **επαφή μετάλλου-ημιαγωγού** και η **δίοδος p-n**.

#### 3.2 Επαφή μετάλλου – ημιαγωγού

##### 3.2.1 Ανορθωτική επαφή μετάλλου – ημιαγωγού (Δίοδος Schottky)

Μια ημιαγώγιμη διάταξη προκύπτει αν φέρουμε σε επαφή ένα μέταλλο και ένα ημιαγωγό (έστω τύπου n). Όπως φαίνεται από το σχήμα 3.1 το έργο εξόδου  $\Phi_M$  είναι μεγαλύτερο του  $\Phi_n$ . Πριν τα δύο υλικά έρθουν σε επαφή, πλήθος ηλεκτρονίων έχει καταλάβει θέσεις στη ζώνη αγωγιμότητας του στερεού του ημιαγωγού τύπου n, λόγω των προσμίξεων και της θερμικής διέγερσης δευτερευόντως.

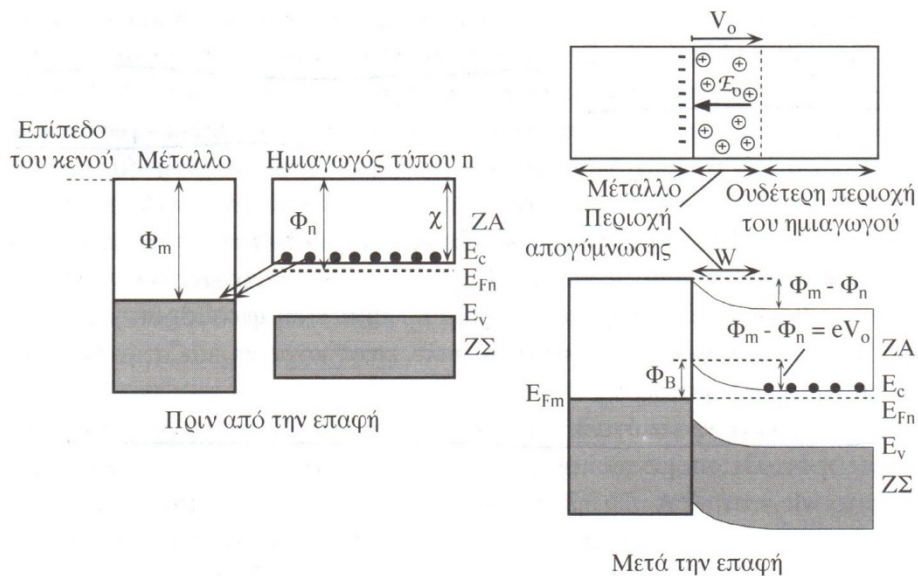
Όταν τα δύο στερεά έρθουν σε επαφή, ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού θα μεταβούν στο μέταλλο και θα καταλάβουν επίπεδα μικρότερης ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια αυτά συσσωρεύονται στην επιφάνεια του μετάλλου, δημιουργώντας μία αρνητικά φορτισμένη περιοχή μικρού πάχους ( $0,5\text{\AA}$ ) στο μέταλλο που ονομάζεται περιοχή **Thomas-Fermi** και μία **περιοχή απώθησης φορέων** (ή περιοχή απογύμνωσης φορέων) στον ημιαγωγό **πάχους W**. Στη περιοχή απογύμνωσης παραμένουν οι θετικά φορτισμένοι δότες. Έτσι δημιουργείται ένα εσωτερικό δυναμικό  $V_0$  άρα και εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο  $E_0$  μεταξύ του ημιαγωγού(+) και του μετάλλου(-). Το εσωτερικό αυτό δυναμικό δυσκολεύει την περεταίρω μετάβαση ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο και μετά από κάποια τιμή την αποτρέπει τελείως.

Για το εσωτερικό δυναμικό ισχύει:

$$V_0 = \frac{\Phi_M - \Phi_n}{q} \quad (3.1)$$

Αφού αποκατασταθεί η θερμοδυναμική ισορροπία, οι στάθμες Fermi του μετάλλου ( $E_{FM}$ ) και του ημιαγωγού ( $E_{Fn}$ ) θα πρέπει να ευθυγραμμίζονται. Στην απογυμνωμένη περιοχή του ημιαγωγού όμως που είναι θετικά φορτισμένη, θα πρέπει να υπάρχει διαφορά μεταξύ της  $E_C$  και της  $E_{Fn}$  η οποία πρέπει να αυξάνει όσο πλησιάζουμε στην ένωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κάμψη της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού κοντά στην ένωση. Η κάμψη της ζώνης αγωγιμότητας ακολουθεί αυτή του επιπέδου του κενού. Το επίπεδο κενού είναι συνεχές. Αντίστοιχα υπάρχει και κάμψη της ζώνης σθένους του ημιαγωγού. Το φράγμα δυναμικής ενέργειας ή **φράγμα Schottky** που εμποδίζει την μετάβαση ηλεκτρονίων από το μέταλλο στον ημιαγωγό είναι:

$$\Phi_b = \Phi_M - \chi = eV_0 + E_C - E_{Fn} \quad (3.2)$$



**Σχήμα 3.1:** Δίοδος Schottky ανάμεσα σε μέταλλο και ημιαγωγό τύπου n όπου ισχύει

$$\Phi_M > \Phi_n$$

Πηγή: «Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων» S.O. Kasap (ελληνική έκδοση)

### 3.2.2 Ροή ρεύματος στη δίοδο Schottky

Αν δεν επιβάλλεται εξωτερική τάση τότε δεν μπορεί να υπάρχει ροή ηλεκτρικού ρεύματος στη δίοδο Schottky αφού η λειτουργία της είναι ανορθωτική. Υπάρχουν ωστόσο δύο μικρά ρεύματα που ρέουν με αντίθετη φορά και αθροιζόμενα δίνουν μηδέν.

Το ρεύμα από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό τύπου n είναι:

$$J_1 = C_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Phi_b}{k \cdot T}\right) \quad (3.3)$$

Το ρεύμα από τον ημιαγωγό στο μέταλλο είναι:

$$J_2 = C_2 \cdot \exp\left(-\frac{eV_0}{k \cdot T}\right) \quad (3.4)$$

Οπότε το συνολικό ρεύμα είναι:  $J = J_2 - J_1 = 0$  (3.5)

Για την επιβολή της τάσης έχουμε δύο περιπτώσεις ανάλογα με τη φορά της τάσης αυτής:

Η **ορθή πόλωση**, όπου ο θετικός πόλος συνδέεται με το μέταλλο και ο αρνητικός πόλος με τον ημιαγωγό. Στην ορθή πόλωση η εφαρμοζόμενη τάση έχει αντίθετη φορά από την  $V_0$  και έτσι η τάση  $V_0$  γίνεται  $V_0 - V_{APP}$ . Οπότε το ρεύμα γίνεται:

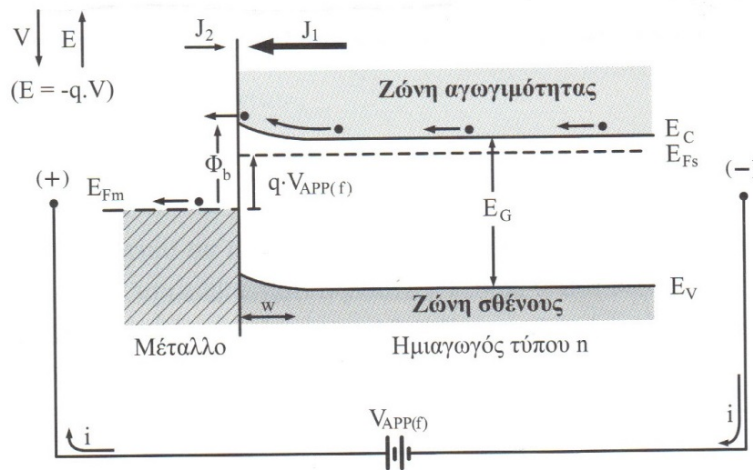
$$J_{fw} = J_2 - J_1 = C_2 \cdot \exp\left(-\frac{e(V_0 - V_{APP})}{k \cdot T}\right) - C_2 \cdot \exp\left(-\frac{eV_0}{k \cdot T}\right) \Rightarrow$$

$$J_{fw} = C_2 \cdot \exp\left(-\frac{eV_0}{k \cdot T}\right) \cdot \left(\exp\left(\frac{eV_{APP}}{k \cdot T}\right) - 1\right) = J_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{eV_{APP}}{k \cdot T}\right) - 1\right) \quad (3.6)$$

Αν θεωρήσουμε ότι  $V_{APP} \gg \frac{k \cdot T}{e}$  τότε:

$$J_{fw} \cong J_0 \cdot \exp\left(\frac{eV_{APP}}{k \cdot T}\right) \quad (3.7)$$

Στην ορθή πόλωση, τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού πρέπει να περάσουν το φράγμα δυναμικού για να εισέλθουν στο μέταλλο. Στο μέταλλο έχουν πολύ μεγαλύτερη ενέργεια από την EFM και για αυτό ονομάζονται θερμά ηλεκτρόνια ενώ αποδίδουν περίσσεια ενέργεια αυτή γρήγορα με εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.



**Σχήμα 3.2:** Ορθά πολωμένη δίοδος Schottky

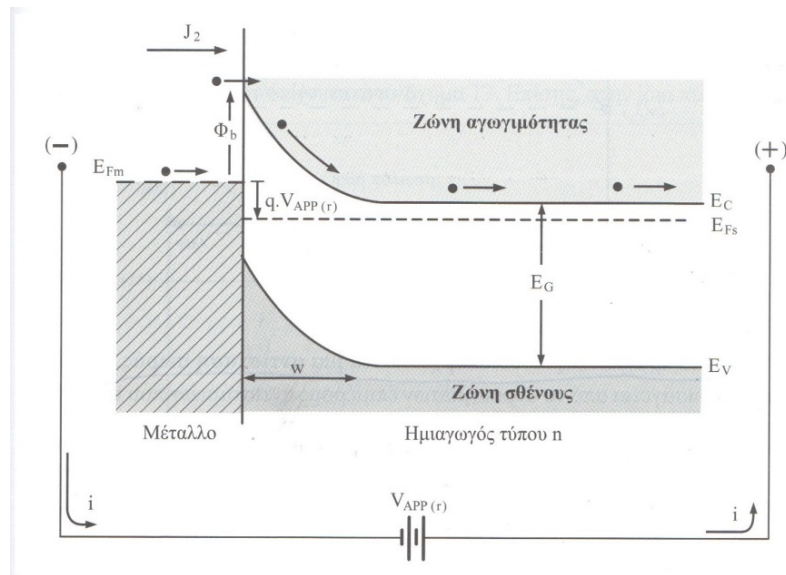
Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Η **ανάστροφη πόλωση** όπου ο θετικός πόλος συνδέεται με τον ημιαγωγό και ο αρνητικός πόλος με το μέταλλο. Η εφαρμοσμένη τάση έχει ίδια φορά με την  $V_0$  και έτσι η τάση  $V_0$  γίνεται  $V_0 + V_{APP}$ .

Για το ρεύμα:

$$J_{rev} = J_2 - J_1 = C_2 \cdot \exp\left(-\frac{e(V_0 + V_{APP})}{k \cdot T}\right) - C_2 \cdot \exp\left(-\frac{eV_0}{k \cdot T}\right) \cong -J_0 \quad (3.8)$$

Κατά την ανάστροφη πόλωση τα ηλεκτρόνια πρέπει να υπερπηδήσουν τα φράγμα  $\Phi_b + q \cdot V_{APP}$  ενώ το ρεύμα επίσης είναι πολύ μικρό.



**Σχήμα 3.3:** Ανάστροφα πολωμένη δίοδος Schottky

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Η παραπάνω ημιαγωγική διάταξη έχει λειτουργία και χαρακτηριστική διόδου και για αυτό ονομάζεται **δίοδος Schottky**.

Για τη δίοδο Schottky και χωρίς απόδειξη μπορούν να δοθούν οι τύποι:

Του **πάχους της περιοχής απογύμνωσης:**

$$w = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s \cdot V_{TOT}}{q \cdot N_D^+}} \quad (3.9)$$

όπου  $V_{TOT} = V_0 + V_{APP}$  (3.10)

Του μέγιστου ηλεκτροστατικού πεδίου στη περιοχή της επαφής:

$$\mathcal{E}_{max} = \frac{q \cdot N_D^+ \cdot w}{\epsilon_0 - \epsilon_s} \quad (3.11)$$

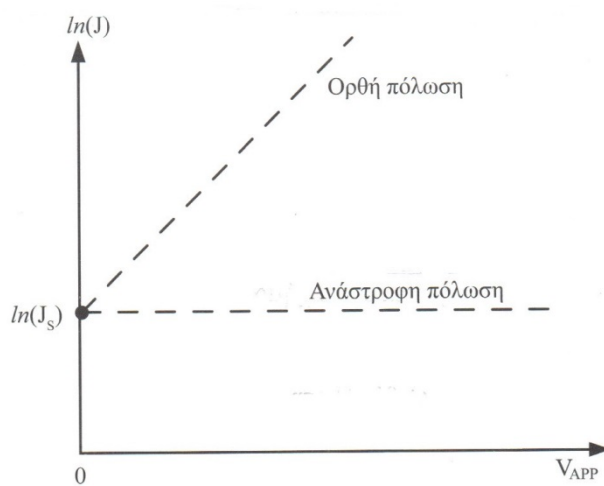
όπου  $\epsilon_0$  και  $\epsilon_s$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού και η σχετική διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού αντίστοιχα

και της χωρητικότητας της διόδου Schottky:

$$C_d = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_s}{w} = \sqrt{\frac{q \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s \cdot N_D^+}{2 \cdot V_{TOT}}} \quad (3.12)$$

### 3.2.3 Χαρακτηριστικές ιδανικής και πραγματικής διόδου

Η χαρακτηριστική I-V της ιδανικής διόδου Schottky είναι ότι κατά την ανάστροφη πόλωση το ρεύμα παραμένει σταθερό ανεξαρτήτως επιβαλλόμενης τάσης ενώ κατά την ορθή πόλωση το ρεύμα αυξάνεται εκθετικά με την τάση.



**Σχήμα 3.4:** Χαρακτηριστική ιδανικής διόδου Schottky

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Όμως οι πραγματικές διόδου Schottky δεν είναι ιδανικές.

Από την εφαρμοζόμενη τάση  $V_{APP}$  στην επαφή μόνο ένα μέρος αποδίδεται στην «ιδανική» επαφή και ένα μέρος αποδίδεται στη περιοχή απώθησης φορέων. Έτσι η πτώση τάσης στην «ιδανική» επαφή:

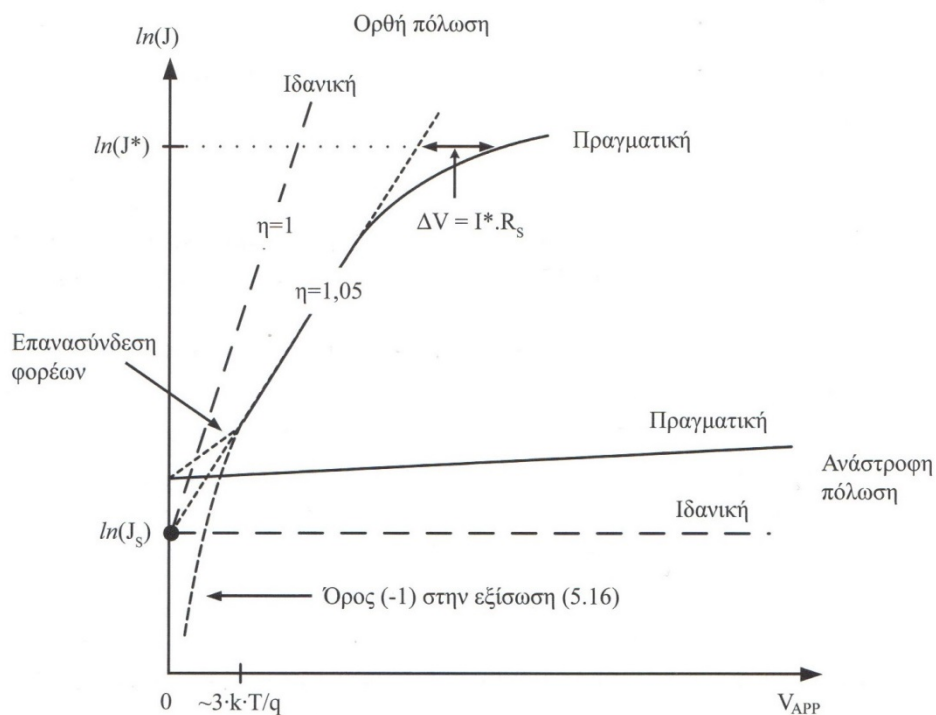
$$V_{APP}' = V_{APP} \cdot \frac{\eta - 1}{\eta} \quad (3.13)$$

Όπου  $\eta$  ο συντελεστής ποιότητας της διόδου και όταν  $\eta \rightarrow \infty$  τότε  $V_{APP}' \rightarrow V_{APP}$



Επιπλέον, μια πραγματική δίοδος έχει μία αντίσταση σειράς  $R_s$  λόγω της αντίστασης του ημιαγωγικού υλικού, της ωμικής επαφής, της επαφής μέταλλου-ημιαγωγού και των εξωτερικών αποδεκτών. Η αντίσταση σειράς προκαλεί μία πτώση τάσης  $\Delta V = I \cdot R_s$  όπου παρατηρείται κυρίως σε υψηλά ρεύματα.

Για την ανάστροφη πόλωση, το ρεύμα στη πραγματικότητα δεν παραμένει σταθερό με την αύξηση της τάσης αλλά αυξάνεται λίγο. Αυτό οφείλεται στη μείωση του εύρους του φράγματος δυναμικού, λόγω του ισχυρού επιφανειακού ηλεκτροστατικού πεδίου, που επιτρέπει τα ηλεκτρόνια μέσω του φαινομένου σήραγγας να περνούν απευθείας στον ημιαγωγό.



**Σχήμα 3.5:** Χαρακτηριστική πραγματικής διόδου Schottky

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

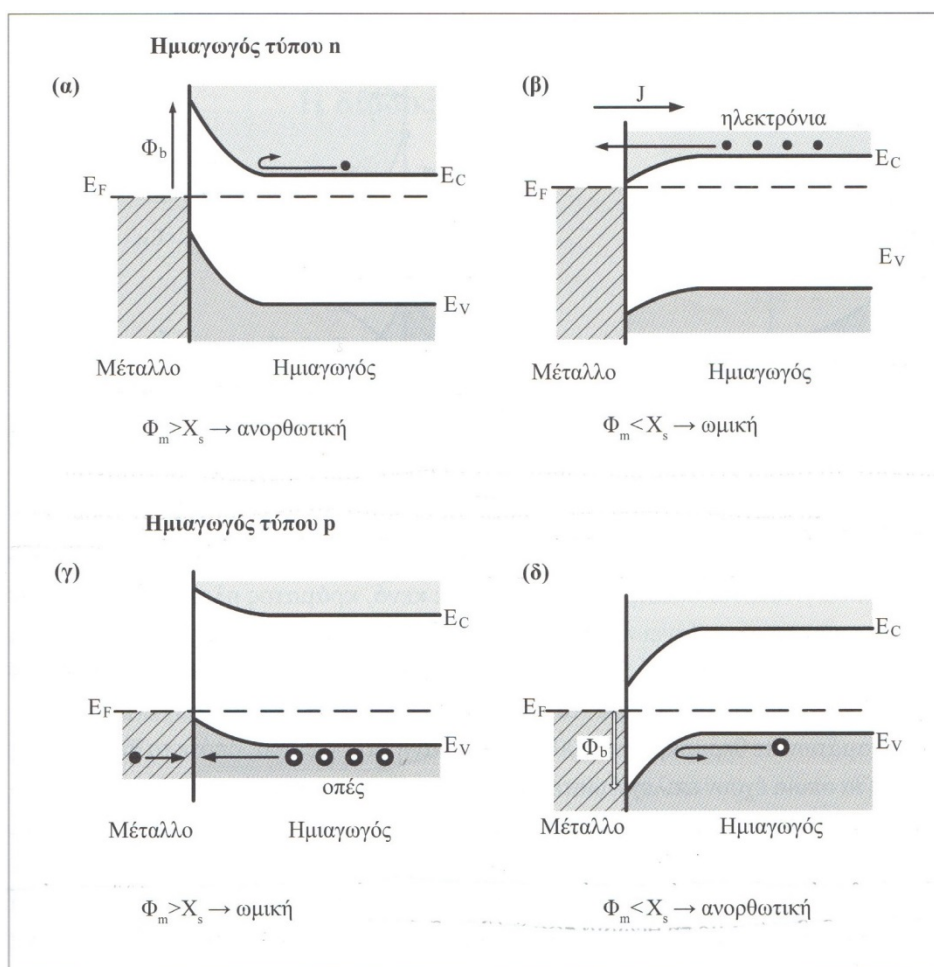
### 3.2.4 Ωμικές Επαφές

Για τη κατασκευή μίας **ωμικής επαφής** υπάρχουν δύο τρόποι:

A) Να έρθει σε επαφή μέταλλο με ημιαγωγό τύπου n, με  $\Phi_M < X_s$

Σε αυτή τη περίπτωση έχουμε μη ανορθωτική επαφή.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι συνδυασμοί για ημιαγωγούς τύπου n,p ώστε να έχουμε ανορθωτική ή ωμική επαφή:



**Σχήμα 3.6:** Συνδυασμοί επαφών μετάλλου-ημιαγωγού

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

B) Έντονη νόθευση του ημιαγωγού ώστε το εύρος  $w$  να μειωθεί τόσο πολύ (σύμφωνα με τη σχέση 3.9), που μέσω του φαινομένου σήραγγας τα ηλεκτρόνια θα μπορούν να

περνούν τη περιοχή απώθησης φορέων χωρίς μεταβολή της δυναμικής τους ενέργειας. Έτσι η διάταξη εμφανίζει ωμική χαρακτηριστική.

### 3.3 Δίοδος επαφής p-n

Η **δίοδος p-n** αποτελείται από την επαφή δύο ημιαγωγικών υλικών το ένα νοθευμένο ώστε να είναι τύπου p και το άλλο ώστε να είναι τύπου n. Αν ο ίδιος κρύσταλλος χρησιμοποιηθεί και στις δύο περιοχές (με διαφορετικές προσμίξεις) τότε χαρακτηρίζουμε την επαφή ως ομοένωση διαφορετικά ως ετεροένωση.

#### 3.3.1 Ανοιχτοκύκλωμα στην επαφή p-n

Τα ηλεκτρόνια της n-περιοχής, κοντά στην ένωση p-n, διαχέονται στη p-περιοχή και επανασυνδέονται με τις οπές της. Αντίστοιχα οι οπές της p-περιοχής, κοντά στην επαφή p-n, διαχέονται στη n-περιοχή και επανασυνδέονται με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται εκεί. Έτσι δημιουργείται στη n-περιοχή μια μικρή θετικά φορτισμένη περιοχή απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια και στην p-περιοχή μία μικρή αρνητικά φορτισμένη περιοχή απογυμνωμένη από οπές. Ως αποτέλεσμα δημιουργείται ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο  $E_0$  που έχει τέτοια φορά, όπως και στη δίοδο Schottky, ώστε να προκαλεί την ολίσθηση των φορέων αντίθετα από τη διάχυσή τους. Το εσωτερικό αυτό ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται μέχρι που εξισορροπούνται η ολίσθηση και διάχυση των φορέων και επιτυγχάνεται ισορροπία.

Τα ιοντισμένα άτομα πρόσμιξης που βρίσκονται εκτός της περιοχής απογύμνωσης αναφέρονται ως συνοδευόμενοι αποδέκτες και δότες για του τύπου p και n αντίστοιχα. Λέγονται έτσι γιατί υπάρχει μία οπή και ένα ηλεκτρόνιο που τα «συνοδεύει» στη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα. Αντίθετα τα ιοντισμένα άτομα πρόσμιξης που βρίσκονται εντός της περιοχής απογύμνωσης είναι ασυνόδευτοι αποδέκτες και δότες γιατί οι φορείς έχουν διαχυθεί εκτός της περιοχής αυτής.

Για το εσωτερικό δυναμικό είναι:

$$V_0 = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln \left( \frac{n_{no}}{n_{po}} \right) = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln \left( \frac{p_{po}}{p_{no}} \right) \Rightarrow$$

$$p_{no} = p_{po} \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot V_0}{k \cdot T}\right) \quad (3.14)$$

$$n_{po} = n_{no} \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot V_0}{k \cdot T}\right) \quad (3.15)$$

όπου  $p_{po} = N_A$  και  $n_{no} = N_D$  γιατί η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι υψηλότερη τη θερμοκρασία κορεσμού με αποτέλεσμα να έχουν ιοντιστεί ουσιαστικά όλοι οι δότες και αποδέκτες.

Επιπλέον για το εσωτερικό δυναμικό ισχύει:

$$V_0 = \frac{1}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot w_0 = \frac{q \cdot N_A \cdot N_D \cdot w_0^2}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s \cdot (N_A + N_D)} \quad (3.16)$$

Οπότε το πάχος της περιοχής απογύμνωσης είναι:

$$w = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s \cdot (N_A + N_D) \cdot V}{q \cdot N_A \cdot N_D}} \quad (3.17)$$

Για τη χωρητικότητα της διόδου:

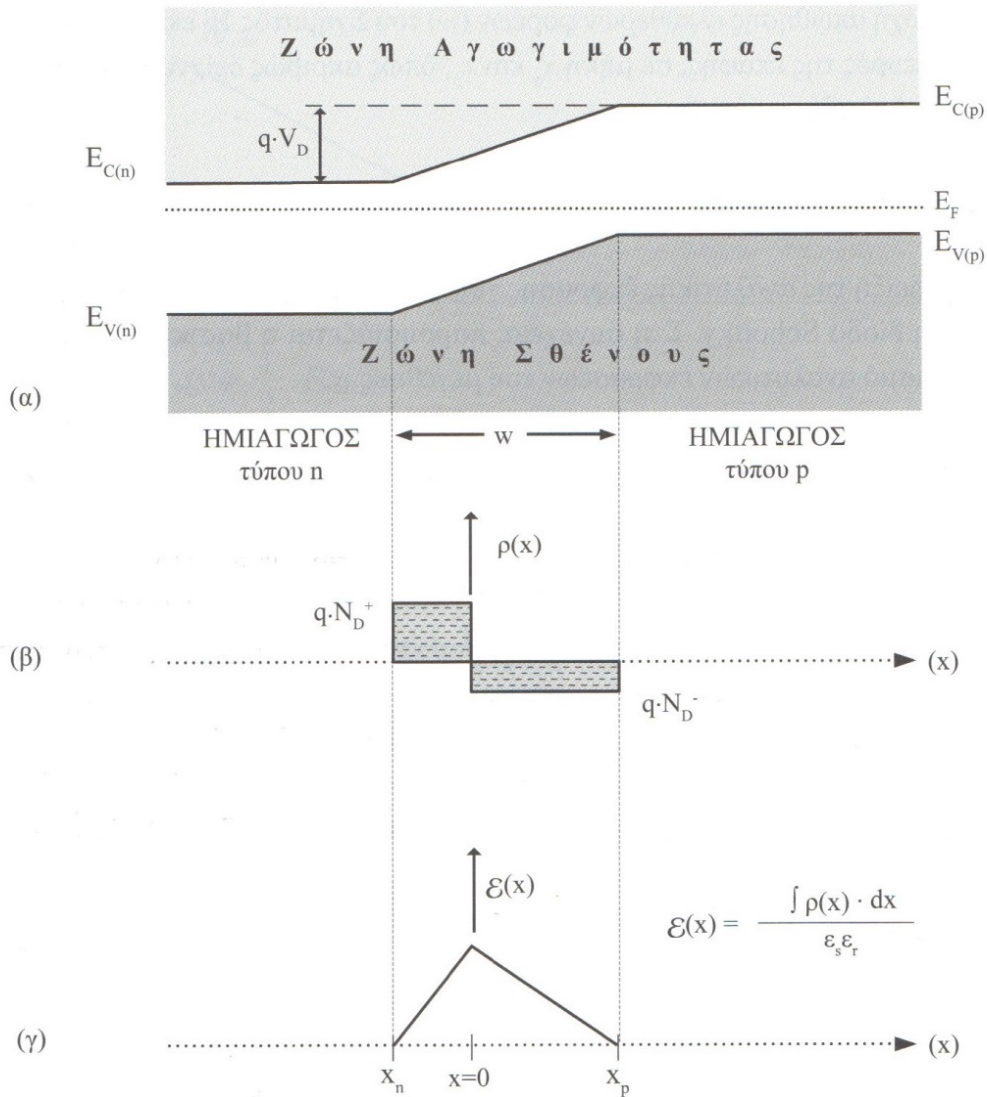
$$C_d = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_s}{w_0} = \sqrt{\frac{q \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s \cdot N_A \cdot N_D}{2 \cdot (N_A + N_D) \cdot V}} \quad (3.18)$$

Για να ισχύει η ηλεκτρική ουδετερότητα θα πρέπει:

$$q \cdot N_A \cdot w_p = q \cdot N_D \cdot w_n \Rightarrow N_A \cdot w_p = N_D \cdot w_n \quad (3.19)$$

Αυτό σημαίνει ότι η περιοχή απογύμνωσης επεκτείνεται λιγότερο στη περιοχή με την ισχυρότερη νόθευση.

Υπό συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, όπως έχουμε πει, έχουμε ενιαία στάθμη Fermi και οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους της διάταξης θα καμφθούν για να το εξασφαλίσουν αυτό:



**Σχήμα 3.7:** (α) Δίοδος επαφής p-n

(β) Κατανομή πυκνότητας σταθερών φορτίων στη περιοχή απώθησης φορέων

(γ) Ηλεκτροστατικό πεδίο  $\mathcal{E}(x)$

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

### 3.3.2 Ορθή πόλωση στην επαφή p-n και ρεύμα διάχυσης

Στην ορθή πόλωση επιβάλλεται τάση, με τον θετικό πόλο να συνδέεται στην p-περιοχή και τον αρνητικό πόλο να συνδέεται στην n-περιοχή. Το φράγμα δυναμικού από  $V_0$

γίνεται  $V_0 - V$ . Η αυξημένη διάχυση, λόγω της επιβαλλόμενης τάσης  $V$  έχει ως αποτέλεσμα την έγχυση περίσσειας φορέων μειονότητας. Έχουμε:

$$p_{no} = p_{po} \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot (V_0 - V)}{k \cdot T}\right) \quad (3.20)$$

$$n_{po} = n_{no} \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot (V_0 - V)}{k \cdot T}\right) \quad (3.21)$$

Από τις σχέσεις 3.14 , 3.20 και 3.15 , 3.21 αντίστοιχα έχουμε:

$$p_n(0) = p_{no} \cdot \exp\left(\frac{q \cdot V}{k \cdot T}\right) \quad (3.22)$$

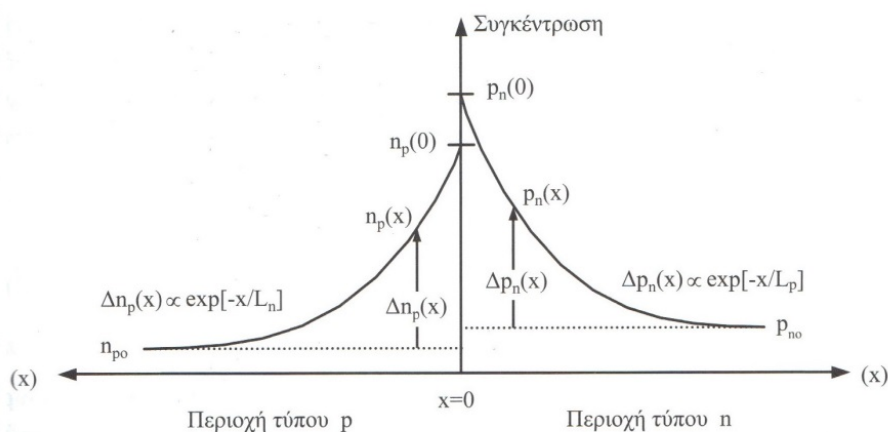
$$n_p(0) = n_{po} \cdot \exp\left(\frac{q \cdot V}{k \cdot T}\right) \quad (3.23)$$

Χρησιμοποιώντας τις προηγούμενες δύο ισότητες και σύμφωνα με τη σχέση 2.68 για απόσταση  $x$  από την επαφή προς τη πλευρά τύπου  $n$  και τύπου  $p$  αντίστοιχα έχουμε:

$$\Delta p_n(x) = \Delta p_n(0) \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_h}\right) = (p_n(0) - p_{no}(0)) \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_h}\right) \Rightarrow$$

$$\Delta p_n(x) = p_{no} \cdot \left(\exp\left(\frac{q \cdot V}{k \cdot T}\right) - 1\right) \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_h}\right) \quad (3.24)$$

$$\Delta n_p(x) = n_{po} \cdot \left(\exp\left(\frac{q \cdot V}{k \cdot T}\right) - 1\right) \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_e}\right) \quad (3.25)$$



**Σχήμα 3.8:** Συγκέντρωση φορέων μειονότητας στην ορθά πολωμένη δίοδο p-n

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Όπως στη σχέση 2.69 είναι:

$$J_h = -q \cdot D_h \cdot \frac{d\Delta p_n}{dx} = \frac{q \cdot D_h}{L_h} \cdot \Delta p_n(0) \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_h}\right) \quad (3.26)$$

Παρά το ότι το ρεύμα διάχυσης των οπών μειώνεται εκθετικά με τη θέση, το συνολικό ρεύμα (οπών και ηλεκτρονίων) είναι σταθερό ανεξαρτήτως θέσης. Οπότε μπορούμε να υπολογίσουμε το συνολικό ρεύμα διάχυσης στη θέση  $x=0$ .

$$J_{FW} = J_{h(diff)} + J_{e(diff)} = \frac{q \cdot D_h}{L_h} \cdot \Delta p_n(0) + \frac{q \cdot D_e}{L_e} \cdot \Delta n_p(0) \Rightarrow$$

$$J_{FW} = \left( \frac{q \cdot D_h}{L_h} \cdot p_{no} + \frac{q \cdot D_e}{L_e} \cdot n_{po} \right) \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V}{k \cdot T}\right) - 1 \right) \quad (3.27)$$

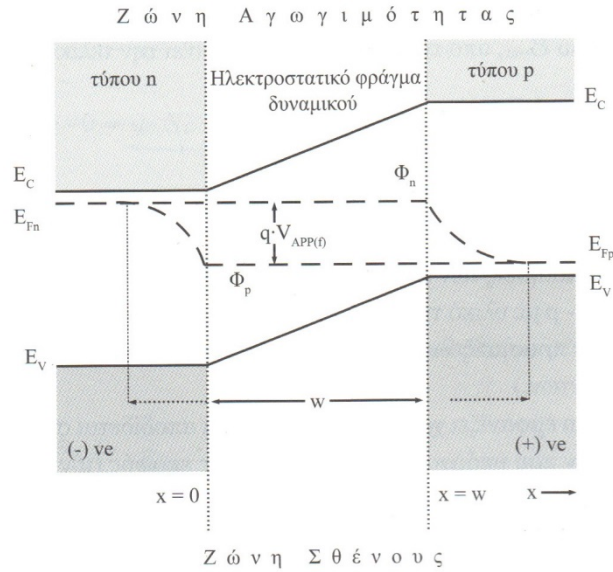
Από το νόμο δράσης των μαζών:  $p_{no} = \frac{n_i^2}{n_{no}} = \frac{n_i^2}{N_D}$  και  $n_{po} = \frac{n_i^2}{p_{po}} = \frac{n_i^2}{N_A}$

$$J_{FW} = q \cdot n_i^2 \cdot \left( \frac{D_h}{L_h \cdot N_D} + \frac{D_e}{L_e \cdot N_A} \right) \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V}{k \cdot T}\right) - 1 \right) \Rightarrow$$

$$J_{FW} = J_s \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V}{k \cdot T}\right) - 1 \right) \quad (3.28)$$

Λόγω επιβολής εξωτερικής τάσης δεν υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία άρα όπως έχουμε πει στο κεφάλαιο 2 δεν υπάρχει μία ενιαία ενεργειακή στάθμη Fermi αλλά χρησιμοποιούνται δύο διακριτές στάθμες Quasi-Fermi, μία για τα ηλεκτρόνια  $\Phi_n$  και μία για τις οπές  $\Phi_p$  όπου:

$$\Phi_n - \Phi_p = q \cdot V_{APP} \quad (3.29)$$



**Σχήμα 3.9:** Ορθή πόλωση σε ιδανική δίοδο p-n

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Υπάρχουν επιπλέον παράγοντες που επηρεάζουν την παραπάνω το συνολικό ρεύμα άρα και τη χαρακτηριστική I-V:

i) Όπως και στη δίοδο Schottky το ρεύμα εξαρτάται από το συντελεστή ποιότητας  $\eta$  αφού μόνο ένα μέρος της επιβαλλόμενης τάσης ( $V/\eta$ ) εφαρμόζεται στη περιοχή  $w$  και το υπόλοιπο στην ιδανική επαφή. Έτσι η σχέση 3.28 γίνεται:

$$J_{fw} = \left( \frac{q \cdot D_h}{L_h} \cdot p_{no} + \frac{q \cdot D_e}{L_e} \cdot n_{po} \right) \cdot \left( \exp \left( \frac{q \cdot V}{\eta \cdot k \cdot T} \right) - 1 \right) \quad (3.30)$$

ii) Λόγω επανασύνδεσης των φορέων στη περιοχή απογύμνωσης φορέων δημιουργείται ένα επιπλέον ρεύμα. Χωρίς απόδειξη δίνεται ότι:

$$J_2 = \frac{q \cdot n_i}{2} \cdot \left( \frac{w_p}{\tau_e} + \frac{w_n}{\tau_h} \right) \cdot \left( \exp \left( \frac{q \cdot V}{2 \cdot k \cdot T} \right) - 1 \right) = J_r \cdot \left( \exp \left( \frac{q \cdot V}{2 \cdot k \cdot T} \right) - 1 \right) \quad (3.31)$$

Είναι πολύ σημαντικό να παρατηρηθεί ότι σε αντίθεση με την 3.28, στο παρανομαστή του εκθετικού μέρους υπάρχει ο παράγοντας 2. Με τη προσέγγιση  $\frac{q \cdot V}{k \cdot T} \gg 1$  το συνολικό ρεύμα είναι:

$$J_{fw} = J_1 + J_2 = J_s \cdot \exp \left( \frac{q \cdot V}{k \cdot T} \right) + J_r \cdot \exp \left( \frac{q \cdot V}{2 \cdot k \cdot T} \right) \quad (3.32)$$



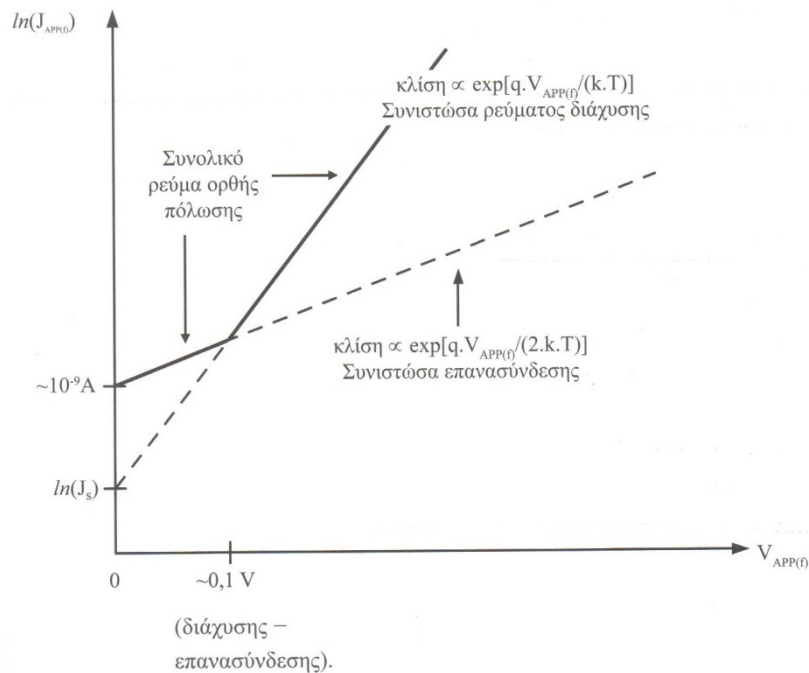
iii) Τα παραπάνω ισχύουν μόνο αν για τα μήκη  $l_n$  και  $l_p$  των περιοχών τύπου n και τύπου p εκτός της περιοχής απογύμνωσης φορέων, ισχύει:  $l_n \gg L_h$  και  $l_p \gg L_e$ . Δηλαδή το μήκος του ημιαγωγού εκτός της περιοχής απογύμνωσης φορέων πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το μήκος διάχυσης των εγχεόμενων φορέων μειονότητας. Αν όμως είναι  $l_n < L_h$  και  $l_p < L_e$  τότε η διάταξη ονομάζεται μικρή δίοδος και η 3.28 γίνεται:

$$J_{fw} = q \cdot n_i^2 \cdot \left( \frac{D_h}{l_p \cdot N_D} + \frac{D_e}{l_n \cdot N_A} \right) \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V}{k \cdot T}\right) - 1 \right) \quad (3.33)$$

Η 3.28 μπορεί να γραφεί και διαφορετικά:

Με  $n_i^2 = N_C \cdot N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{k \cdot T}\right) = N_C \cdot N_V \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot V_g}{k \cdot T}\right)$  και  $\frac{q \cdot V}{k \cdot T} \gg 1$  είναι:

$$J = q \cdot N_C \cdot N_V \cdot \left( \frac{D_h}{L_h \cdot N_D} + \frac{D_e}{L_e \cdot N_A} \right) \cdot \exp\left(\frac{q \cdot (V - V_g)}{k \cdot T}\right) \quad (3.34)$$



**Σχήμα 3.10:** Χαρακτηριστική I-V

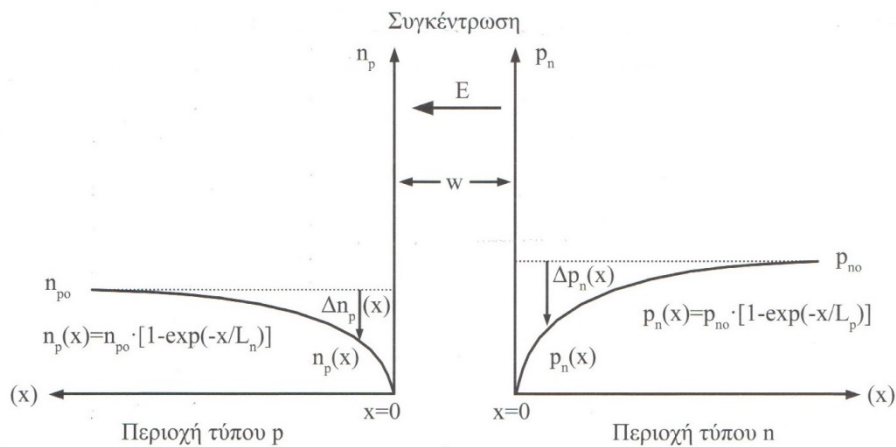
Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

### 3.3.3 Ανάστροφη πόλωση στην επαφή p-n και ρεύμα διάχυσης

Στην ανάστροφη πόλωση επιβάλλεται τάση, με τον θετικό πόλο να συνδέεται στην n-περιοχή και τον αρνητικό πόλο να συνδέεται στην p-περιοχή. Το φράγμα δυναμικού από  $V_0$  γίνεται  $V_0 + V$ . Οι φορείς μειονότητας τώρα απωθούνται από τη περιοχή  $w$  που ονομάζεται περιοχή απώθησης φορέων. Για τις συγκεντρώσεις των φορέων μειονότητας ισχύει:

$$\Delta p_n(x) = p_{no} \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_h}\right) \Rightarrow p_n(x) = p_{no} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{L_h}\right)\right) \quad (3.35)$$

$$\Delta n_p(x) = n_{po} \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_e}\right) \Rightarrow n_p(x) = n_{po} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{L_e}\right)\right) \quad (3.36)$$



**Σχήμα 3.11:** Συγκέντρωση των φορέων μειονότητας στην ανάστροφα πολωμένη δίοδο p-n

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Έτσι έχουμε δύο ρεύματα:

Το ανάστροφο ρεύμα κορεσμού που είναι το  $J_s$  που υπολογίστηκε και πριν για την ορθή πόλωση και δεν εξαρτάται καθόλου από τη τάση:

$$J_s = q \cdot n_i^2 \cdot \left( \frac{D_h}{L_h \cdot N_D} + \frac{D_e}{L_e \cdot N_A} \right) \quad (3.37)$$

Και το ρεύμα που οφείλεται στη θερμική διέγερση ζευγών ηλεκτρονίων-οπών μέσα στη περιοχή απογύμνωσης φορέων λόγω ατελειών και προσμίξεων:

$$J_{gen} = \frac{q \cdot w \cdot n_i}{\tau_g} \quad (3.38)$$

όπου  $\tau_g$  ο **μέσος χρόνος θερμικής διέγερσης**. Το ρεύμα αυτό εξαρτάται από το εύρος της περιοχής  $w$  άρα και από την επιβαλλόμενη τάση και εκεί οφείλεται η αύξηση του ρεύματος με την αύξηση της τάσης στις πραγματικές διόδους p-n.

Το συνολικό ρεύμα είναι το άθροισμά τους:

$$J_{rev} = J_s + J_{gen} = q \cdot n_i^2 \cdot \left( \frac{D_h}{L_h \cdot N_D} + \frac{D_e}{L_e \cdot N_A} \right) + \frac{q \cdot w \cdot n_i}{\tau_g} \quad (3.39)$$

Και τα δύο ρεύματα εξαρτώνται από τη θερμοκρασία λόγω της εξάρτησης του  $n_i$  από αυτήν. Έτσι αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ανάστροφο ρεύμα της διόδου.

Παρατηρούμε ότι στην ανάστροφη πόλωση τα ρεύματα είναι πολύ μικρά (σχεδόν μηδενικά).

### 3.3.4 Διάσπαση επαφής p-n σε ανάστροφη πόλωση

Αν η τάση ανάστροφης πόλωσης γίνει πολύ υψηλή μπορεί να υπάρξει διάσπαση με αποτέλεσμα την δραματική αύξηση του ρεύματος. Υπάρχουν δύο μηχανισμοί διάσπασης της επαφής p-n στην ανάστροφη πόλωση:

#### i) **Φαινόμενο Χιονοστοιβάδας:**

Η αύξηση της ανάστροφης πόλωσης οδηγεί σε αύξηση του εύρους  $w$  της περιοχής απώθησης φορέων. Η περιοχή αυτή μπορεί να γίνει τόσο μεγάλη που ένα ηλεκτρόνιο που ολισθαίνει σε αυτή τη περιοχή μπορεί να αποκτήσει τόση κινητική ενέργεια ώστε όταν συγκρουστεί με ένα άτομο του κρυστάλλου το ιονίζει-δηλαδή σπάει ένα δεσμό. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται ιονισμός λόγω κρούσης και απαιτεί ενέργεια τουλάχιστον  $E_g$  ώστε από τη κρούση να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας δηλαδή να δημιουργηθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής. Το ηλεκτρόνιο μετά τη κρούση, αφού απολέσει ενέργεια τουλάχιστον ίση με  $E_g$ , μπορεί να επιταχυνθεί ξανά και να προκαλέσει κρούση. Η διαδικασία αυτή μπορεί να αυξάνει διαρκώς τον αριθμό φορέων ώσπου το υλικό στη περιοχή  $w$  καταρρεύσει δηλαδή υπάρξει διάσπαση χιονοστοιβάδας. Αυτή είναι μια καταστρεπτική διαδικασία για το υλικό.

Αν η μέγιστη πεδιακή ένταση, πριν εμφανιστεί το φαινόμενο αυτό είναι  $\mathcal{E}_{\max}$ , για την τάση διάσπασης είναι για επαφές n<sup>+</sup>p και p<sup>+</sup>n αντίστοιχα:

$$V_B = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s \cdot \mathcal{E}_{\max}^2}{2 \cdot q \cdot N_A^+} \quad (3.40)$$

$$V_B = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s \cdot \mathcal{E}_{\max}^2}{2 \cdot q \cdot N_D^+} \quad (3.41)$$

Αυξημένο ενεργειακό διάκενο σημαίνει μεγαλύτερη  $\mathcal{E}_{\max}$  για να εμφανιστεί το φαινόμενο αυτό.

ii) **Διάσπαση Zener:**

Γνωρίζουμε ότι λόγω του φαινομένου σήραγγας, όταν το πλάτος του φράγματος δυναμικού γίνει πολύ μικρό ( $< 100\text{\AA}$ ) τότε γίνεται δυνατή η απευθείας διέλευση του ηλεκτρονίου από το απαγορευμένο διάκενο στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ζεύγους ηλεκτρονίου και οπής. Το ισχυρό πεδίο που υπάρχει στην περιοχή w, απομακρύνει το ηλεκτρόνιο και την οπή γρήγορα, πριν προλάβουν να επανασυνδεθούν. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η αύξηση της αγωγιμότητας άρα και του ρεύματος χωρίς να καταπονηθεί θερμικά το υλικό. Για αυτό το λόγο, σε αντίθεση με τη διάσπαση χιονοστοιβάδας, η διάσπαση zener δεν οδηγεί σε καταστροφή του υλικού. Η διάσπαση zener κυριαρχεί στις επαφές p-n με έντονη νόθευση. Το παραπάνω φαινόμενο έχει εφαρμογή τη δίοδο Zener που λειτουργεί με ανάστροφη πόλωση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### Φωτοβολταϊκή μετατροπή και διατάξεις

#### 4.1 Εισαγωγή

Πριν την βιομηχανική επανάσταση, η παραγωγή προϊόντων (αγροτικών ή μη) γινόταν κυρίως με τη χρήση της φυσικής δύναμης των ανθρώπων και των ζώων ενώ τα εργαλεία διευκόλυναν απλώς την παραγωγή. Μετά τη βιομηχανική επανάσταση η ενέργεια που απαιτείται για τη παραγωγή προϊόντων προέρχεται κυρίως από καύση ορυκτών από μηχανές. Ο άνθρωπος γίνεται χειριστής των μηχανημάτων, η ισχύς όμως που απαιτείται δεν προέρχεται από αυτόν. Η μαζική παραγωγή ηλεκτρισμού που είναι απαραίτητη τόσο για τα νοικοκυριά όσο και για τις επιχειρήσεις, γίνεται από τότε και κυρίως με καύση ορυκτών καύσιμων.

Τα **ορυκτά καύσιμα** είναι καύσιμα προερχόμενα από φυσικές πηγές όπως αναερόβια αποσύνθεση νεκρών θαμμένων οργανισμών. Παραδείγματα ορυκτών καυσίμων είναι το κάρβουνο, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Η εκτίμηση για το 2007 ήταν ότι το 86,4% των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών καλύφθηκαν από ορυκτά καύσιμα (36% πετρέλαιο, 27,4% κάρβουνο και 23% φυσικό αέριο). Τα πυρηνικά καύσιμα κάλυψαν το 8,5% των αναγκών. Το υπόλοιπο καλύφθηκε από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) - κυρίως υδροηλεκτρικά.

Τα ορυκτά καύσιμα καίγονται και αποδίδουν μεγάλα ποσά ενέργειας με τη μορφή κινητικής ενέργειας που στη συνέχεια μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική. Οι τεχνολογίες καύσης ορυκτών καυσίμων επιτρέπουν τη κατανάλωσή τους με οικονομικά συμφέρον τρόπο. Επιπλέον πλεονέκτημα για τα ορυκτά καύσιμα όπως το πετρέλαιο είναι ότι δεν έχουν μεγάλο κόστος αποθήκευσης και μπορούν να καταναλωθούν όταν αυτό είναι ανάγκη.

Από την άλλη όμως τα ορυκτά καύσιμα είναι περιορισμένα, αν και τα αποθέματα τους θεωρητικά μπορεί να καλύψουν τις παγκόσμιες ενεργειακές ανάγκες δεκαετίες ή και αιώνες. Οι παραγωγοί επιλέγουν να εξορύξουν πρώτα αυτά που, με την διαθέσιμη τεχνολογία, μπορούν να προσφέρουν το μεγαλύτερο κέρδος. Έτσι, όσο τα ορυκτά

εξορύσσονται, τα εναπομείναντα αποθέματα έχουν όλο μεγαλύτερο κόστος εξόρυξης. Επιπλέον τα ορυκτά καύσιμα δημιουργούν εξάρτηση για τις χώρες καταναλωτές από τις χώρες παραγωγούς που ειδικά για το πετρέλαιο είναι λίγες.

Όμως, η πιο σημαντική επίπτωση είναι η περιβαλλοντική. Η καύση ορυκτών καυσίμων απελευθερώνει τεράστιες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) στην ατμόσφαιρα που συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου άρα και στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Επιπλέον απελευθερώνει και άλλες επιβλαβείς ουσίες στην ατμόσφαιρα που μπορεί να είναι επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία ή και να είναι υπεύθυνες για την όξινη βροχή. Το 2009 ψηφίστηκε από την ΕΕ νόμος που έχει μείνει ως 20-20-20, που ζητά από τα κράτη μέλη ως το 2020 να μειώσουν κατά 20% τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με το 1990, και να αυξήσουν τη συμμετοχή των ΑΠΕ στη συνολική ενεργειακή κατανάλωση τουλάχιστον ως το 20%.

Η **πυρηνική ενέργεια** είναι σχετικά φθηνή και δεν συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Έχει όμως τα αρνητικά του μεγάλου αρχικού κόστους της εγκατάστασης, του κινδύνου απελευθέρωσης ραδιενέργειας λόγω των αποβλήτων ή ακόμα και της πυρηνικής κατάρρευσης. Επιπλέον τα πυρηνικά καύσιμα είναι και αυτά περιορισμένα σε αποθέματα και πρέπει να εξορύσσονται από το έδαφος.

Οι **ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ)** είναι όπως λέει ο όρος ανανεώσιμες δηλαδή δεν είναι περιορισμένες σε αποθέματα κάτω από το έδαφος αλλά υπάρχει συνεχή προσφορά τους από τη φύση. Υδραυλική ενέργεια και συγκεκριμένα υδροηλεκτρική ενέργεια είναι η πιο πολύ χρησιμοποιούμενη ΑΠΕ. Προέρχεται από την εκμετάλλευση της κινητικής ενέργειας του νερού ενός ποταμού. Ήδη από την αρχαιότητα χρησιμοποιείται η υδραυλική ενέργεια, ενώ από τον 19<sup>ο</sup> αιώνα χρησιμοποιείται η υδροηλεκτρική δηλαδή η μετατροπή της ενέργειας αυτής σε ηλεκτρική. Σήμερα η υδροηλεκτρική ενέργεια είναι η μόνη ΑΠΕ που έχει αναπτυχθεί τόσο πολύ. Στα αρνητικά βρίσκεται το μεγάλο αρχικό κόστος αλλά και γεωγραφικοί περιορισμοί (εξαρτάται από τον αριθμό και το μέγεθος των ποταμών). Άλλα παραδείγματα ΑΠΕ είναι η κυματική, αιολική και **ηλιακή (φωτεινή)**. Όλες οι παραπάνω ΑΠΕ εξαρτώνται από τον ήλιο είτε άμεσα είτε έμμεσα λόγω της επίδρασης στο καιρό. Επίσης ανανεώσιμες πηγές θεωρούνται αυτή που προέρχεται από παλίρροιες και η γεωθερμική οι οποίες δεν εξαρτώνται από τον ήλιο.

Η συνεχής αύξηση των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών και κατανάλωσης επιφέρει αύξηση στη τιμή των ορυκτών καυσίμων και επίσης αυξάνει την έκλυση διοξειδίου του

άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Για οικονομικούς και περιβαλλοντικούς λόγους είναι αναγκαία η περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη των ΑΠΕ. Τα τελευταία χρόνια έχουν υπάρξει πολύ μεγάλες επενδύσεις στις ΑΠΕ και έχουν πολύ μεγάλο περιθώριο ανάπτυξης στο μέλλον. Μέχρι σήμερα, αντίθετα με τα ορυκτά καύσιμα, πολλές ΑΠΕ δεν μπορούν να προσφέρουν ενέργεια σε συμφέρουσα τιμή για το καταναλωτή αν δεν υπάρξει βοήθεια από το κράτος είτε μέσω της φορολόγησης των ορυκτών καυσίμων ή και επιδότησης των ΑΠΕ.

Στο υπόλοιπο της διπλωματικής αυτής εργασίας θα ασχοληθούμε με το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, διατάξεις φωτοβολταϊκής μετατροπής και τη κατασκευή φωτοβολταϊκού πλαισίου.

## 4.2 Φως

Το φως παλιότερα θεωρούταν ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Αν και αυτό εξηγούσε τα φαινόμενα της συμβολής, της περίθλασης, της διάθλασης και της ανάκλασης, υπήρχαν άλλα φαινόμενα που δεν μπορούσαν να εξηγηθούν με αυτό τον τρόπο. Σήμερα γνωρίζουμε ότι το φως έχει ιδιότητες και σωματιδίου και κύματος (κυματοσωματιδιακός δυϊσμός). Ο πασίγνωστος θεωρητικός φυσικός Albert Einstein πρώτος ανακάλυψε την σωματιδιακή φύση του φωτός για να εξηγήσει το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Τα σωματίδια ή κβάντα φωτός τα ονομάζουμε **φωτόνια**. Το φωτόνιο έχει για ιδιότητες ή χαρακτηριστικά τη συχνότητα, την ένταση, τη κατεύθυνση διάδοσης και τη πολικότητα.

Η **συχνότητα**  $f$  ή  $\nu$ , το **μήκος κύματος**  $\lambda$  και η **ενέργεια**  $E$  ενός φωτονίου δίνουν την ίδια πληροφορία αφού συνδέονται μεταξύ τους με τις επόμενες δύο σχέσεις.

$$E = h \cdot f = \hbar \cdot \omega \quad (4.1)$$

όπου η ενέργεια  $E$  σε eV, η σταθερά του Planck  $h$ ,  $\hbar = h/2\pi$ , η συχνότητα  $f$  σε Hz και η γωνιακή κυκλική συχνότητα  $\omega$  σε rad/s.

Επίσης:

$$c = f \cdot \lambda \Leftrightarrow \lambda = \frac{c}{f} \quad (4.2)$$

όπου  $c$  η **ταχύτητα φωτός στο κενό**. Η ταχύτητα φωτός στο κενό  $c$  είναι σταθερή και ανεξάρτητη της ενέργειας/συχνότητας του φωτονίου. Η ταχύτητα φωτός μέσα σε ένα

υλικό δεν είναι σταθερή αλλά εξαρτάται από το υλικό αυτό στο οποίο διαδίδεται το φως.

**Απορρόφηση του φωτός** είναι η μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε άλλη μορφή ενέργειας, από το υλικό που το φως διαπερνά. Σε ένα υλικό για την ένταση ακτινοβολίας είναι:

$$H(x) = H(0) \cdot e^{-ax} \quad (4.3)$$

όπου  $a$  ο συντελεστής απορροφητικότητας του υλικού (όσο μεγαλύτερος ο συντελεστής τόσο μεγαλύτερη η απορροφητικότητα)

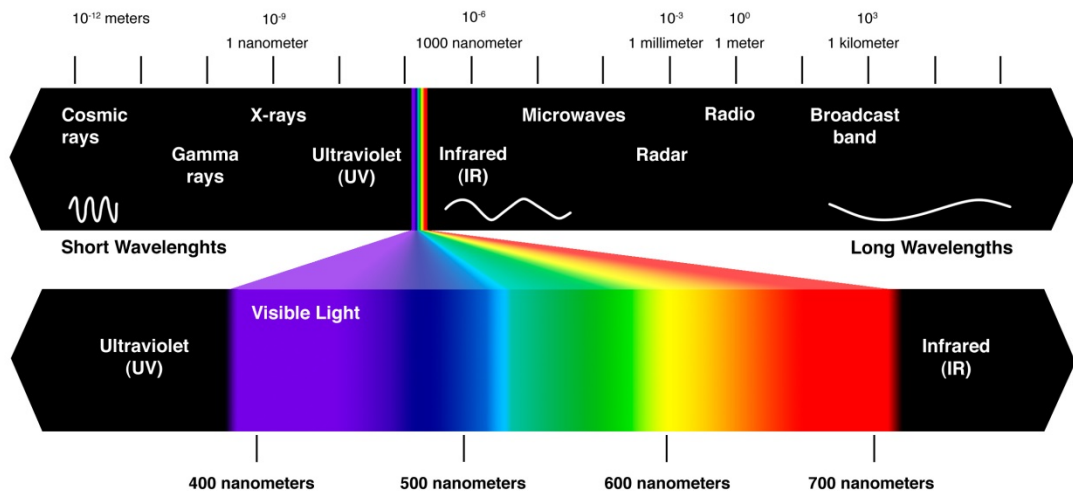
**Διασπορά φωτός** είναι η απορρόφηση ενός φωτονίου ακολουθούμενη από την εκπομπή ενός άλλου φωτονίου χαμηλότερης ενέργειας.

**Ανάκλαση φωτός** ονομάζεται το φαινόμενο της αλλαγής διεύθυνσης διάδοσης του φωτός μέσα στο ίδιο μέσο, από μια διαχωριστική επιφάνεια.

**Σκέδαση φωτός** είναι η μερική ανάκλαση φωτός σε μία διεπιφάνεια ανάμεσα σε δύο διαφορετικά υλικά. Δηλαδή ένα μέρος ανακλάται και ένα μέρος εισέρχεται στο υλικό.

Η διάταξη του συνόλου των φωτονίων με βάση τις διαφορετικές τιμές ενέργειάς τους ονομάζεται **φάσμα**. Μπορούμε να διακρίνουμε 3 κατηγορίες φωτός: Το **ορατό φως** (visible light) που έχει τέτοια συχνότητα όπου μπορούμε να το δούμε, το **υπέρυθρο φως** (infrared) που έχει μικρότερη συχνότητα και ενέργεια και το **υπεριώδες** (ultraviolet) που έχει μεγαλύτερη συχνότητα και ενέργεια. Από το εύρος των συχνοτήτων που βλέπουμε το ερυθρό είναι αυτό με τη μικρότερη συχνότητα (μεγαλύτερο μήκος κύματος) και το ιώδες αυτό με τη μεγαλύτερη (μικρότερο μήκος κύματος).





Σχήμα 4.1: Φάσμα φωτός

«Μέλαν σώμα» είναι το σώμα εκείνο που απορροφάει το σύνολο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που φτάνει σε αυτό αντί να το ανακλά. Ο ήλιος μας θεωρείται μέλαν σώμα. Ουσιαστικά το σύνολο της φωτεινής ενέργειας που φτάνει στο πλανήτη μας προέρχεται από τον ήλιο άμεσα ή έμμεσα (από ανακλάσεις). Ένα μέλαν σώμα, όπως κάθε άλλο σώμα, εκπέμπει ακτινοβολία ανάλογα με τη θερμοκρασία του. Η ακτινοβολία γίνεται όχι μόνο σε ένα μήκος κύματος αλλά σε ένα μεγάλο εύρος και σε διαφορετική ένταση για το καθένα. Για τη κάθε θερμοκρασία για ένα σώμα, μπορεί να γίνει μία γραφική παράσταση  $(I, \lambda)$  όπου  $I(W/m^2)$  είναι η **ένταση ακτινοβολίας** και  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας αυτής.

Για σταθερή θερμοκρασία για ένα μέλαν σώμα, ισχύει ο νόμος του Planck:

$$I(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \cdot \left( \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right)} \quad (4.4)$$

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της έντασης ακτινοβολίας ειδικά σε μικρότερα μήκη κύματος.

Από την ολοκλήρωση της παραπάνω σχέσης παίρνουμε το νόμο Stefan-Boltzmann για την ισχύ:

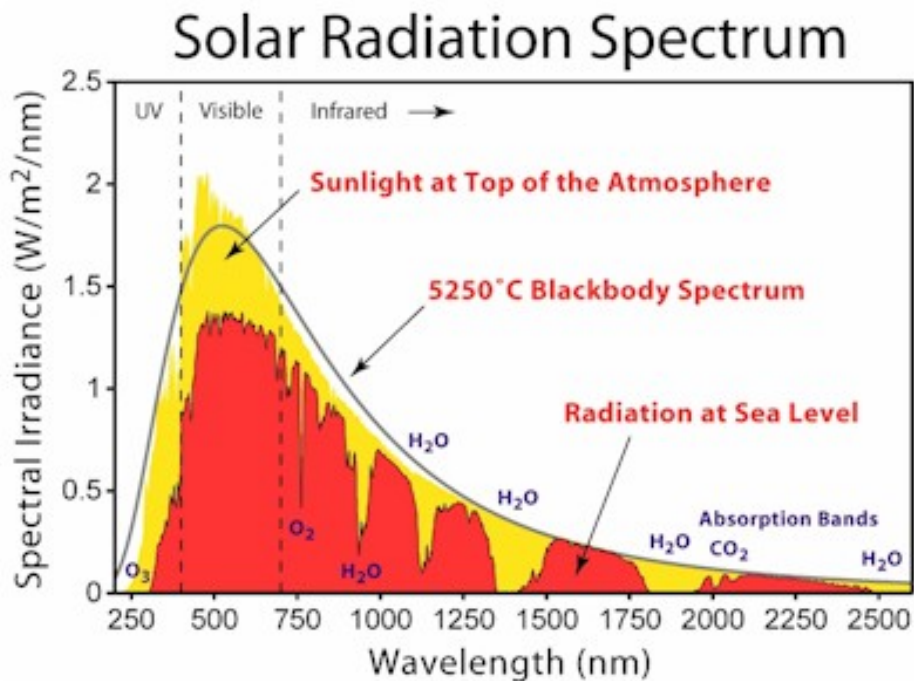
$$P = \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (4.5)$$

όπου  $\sigma$  η σταθερά Stefan-Boltzmann και  $A$  η επιφάνεια του μέλανος σώματος

Η ηλιακή ακτινοβολία μειώνεται σε ένταση με την απόσταση σύμφωνα με το νόμο του αντίστροφου τετραγώνου. Δηλαδή σε απόσταση  $d$  από τη πηγή για την ένταση ακτινοβολίας ισχύει:

$$I = \frac{I_{\text{πηγής}}}{d^2} \quad (4.6)$$

Η γήινη ατμόσφαιρα φιλτράρει την ηλιακή ακτινοβολία απορροφώντας μέρη του φάσματος της όπως το υπεριώδες φως. Συνολικά μειώνει την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η γήινη ατμόσφαιρα αποτελείται κυρίως από Άζωτο (78,08%), Οξυγόνο (20,95%), Αργό (0,93%), Διοξείδιο του Άνθρακα (0,035%) και άλλα αέρια σε μικρότερη ποσότητα.



Σχήμα 4.2: Το Φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας και η επίδραση της ατμόσφαιρας.

### 4.3 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Το **φωτοβολταϊκό φαινόμενο** για πρώτη φορά δείχθηκε από τον Γάλλο φυσικό A.E.Becquerel ο οποίος το 1839 κατασκεύασε το πρώτο φωτοβολταϊκό κελί. Το 1883 κατασκευάστηκε από τον Charles Fritts, το πρώτο φωτοβολταϊκό κελί στερεού σώματος με μόλις 1% απόδοση. Το **φωτοηλεκτρικό φαινόμενο** ανακαλύφθηκε από τον Heinrich Hertz το 1887 και τον επόμενο χρόνο κατασκευάστηκε από τον Aleksandr Stoletov το

πρώτο φωτοηλεκτρικό κελί. Στη συνέχεια, το 1905, ο Einstein εξήγησε τον μηχανισμό στον οποίο οφείλεται το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Ο Russel Ohl το 1946 πατεντάρισε τη πρώτη σύγχρονη ημιαγώγιμη επαφή – φωτοβολταϊκό κελί. Το 1954 στα Bell Laboratories αναπτύχθηκε δίοδος p-n πυριτίου με 6% απόδοση. Το 1959 η «Hoffman Electronics» προσφέρει για πρώτη φορά φωτοβολταϊκά στοιχεία απόδοσης 10%.

Έστω μία δίοδος p-n όπου φωτόνια προσπίπτουν από τη n πλευρά. Αν ένα φωτόνιο έχει μεγαλύτερη ενέργεια από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγώγιμου τότε μπορεί να απορροφηθεί από ένα ηλεκτρόνιο σθένους και το τελευταίο να διεγερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό αποτελεί οπτική διέγερση και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στην επαφή p-n.

Όπως είδαμε στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο, στη περίπτωση συνεχούς οπτικής διέγερσης δεν έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία άρα δεν έχουμε μία και ενιαία στάθμη Fermi αλλά δύο διακριτές στάθμες Quasi-Fermi  $\Phi_n, \Phi_p$ . Όταν οι απορροφήσεις φωτονίων γίνονται στην **ενεργό περιοχή** (ηλεκτροστατικό φράγματος και εκατέρωθεν μήκη διάχυσης) τότε τα ζεύγη φορέων που δημιουργούνται προλαβαίνουν να διαχωριστούν χωροταξικά από το ηλεκτροστατικό πεδίο πριν επανασυνδεθούν. Έτσι οι απορροφήσεις που λαμβάνουν χώρο στην ενεργό περιοχή συμβάλλουν στη φωτοβολταϊκή μετατροπή ενέργειας. Αντίθετα, οι απορροφήσεις των φωτονίων μακριά από τη περιοχή αυτή δεν συμβάλλουν στη φωτοβολταϊκή μετατροπή. Ένας μεγάλος ρυθμός επανασύνδεσης μειώνει πολύ την απόδοση της φωτοβολταϊκής μετατροπής αφού αποτρέπει πολλά ζεύγη να διαχωριστούν.

Ανοικτοκύκλωση:

$$V_0 = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln \left( \frac{L_e + L_h}{\frac{L_e}{\tau_e} \cdot n_p + \frac{L_h}{\tau_h} \cdot p_n} \cdot g_{opt} + 1 \right) \quad (4.7)$$

$$I_{opt} = q \cdot A \cdot (L_e + L_h) \cdot g_{opt} \quad (4.8)$$

όπου A το εμβαδόν του φωτοβολταϊκού στοιχείου

Ορθή πόλωση:

$$V_{TOT} = V_0 - V_{APP} \quad (4.9)$$

$$I_{FW} = I_s \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V_{APP}}{k \cdot T}\right) - 1 \right) - I_{opt} \quad (4.10)$$

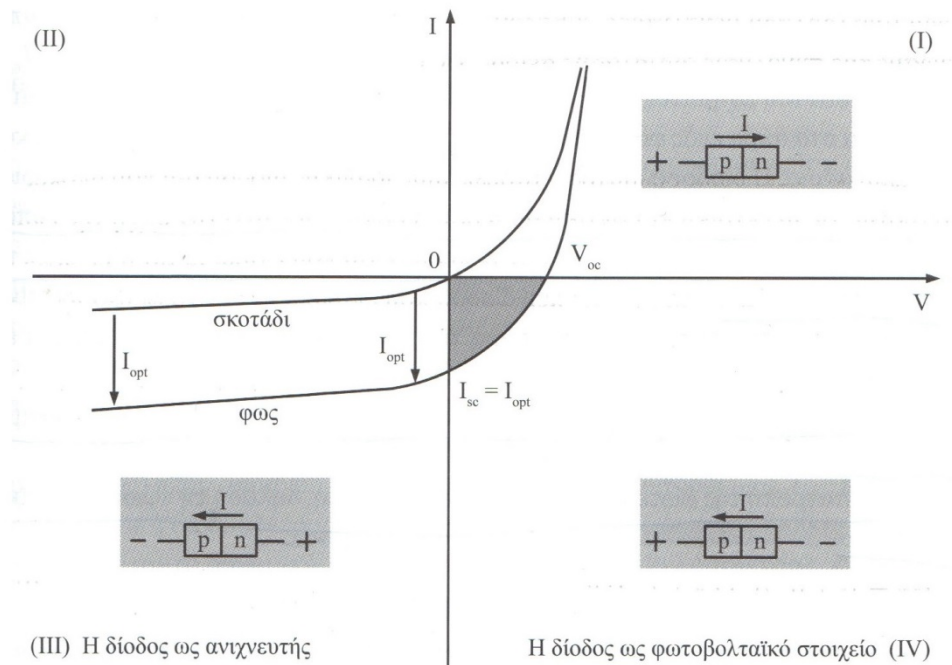
όπου  $I_s$  το ρεύμα ανάστροφου κόρου δίοδου p-n (σελ28)

Ανάστροφη πόλωση:

$$V_{TOT} = V_0 + V_{APP} \quad (4.11)$$

$$I_{rev} = I_s + I_{opt} \quad (4.12)$$

Δηλαδή παρατηρεί κανείς ότι σε σχέση με τη μη-φωτισμένη δίοδο p-n έχει προστεθεί ένα ρεύμα  $I_{opt}$  με φορά από την n-περιοχή στην p-περιοχή. Έτσι έχουμε:



**Σχήμα 4.3:** Χαρακτηριστική I-V δίοδου p-n υπό φως και σκοτάδι και οι περιοχές λειτουργίας της

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Στο σκοτάδι, όπως είχαμε δείξει, η δίοδος p-n χρησιμοποιείται σαν δίοδος δηλαδή επιτρέπει το ηλεκτρικό ρεύμα όταν υπάρχει ορθή πόλωση αλλά αποτρέπει το ρεύμα στην ανάστροφη πόλωση με εξαίρεση τη περίπτωση διάσπασης.

Στο φως, υπάρχουν 3 διαφορετικές λειτουργίες ανάλογα με την τάση, όπως φαίνεται και από τη παραπάνω χαρακτηριστική I-V:

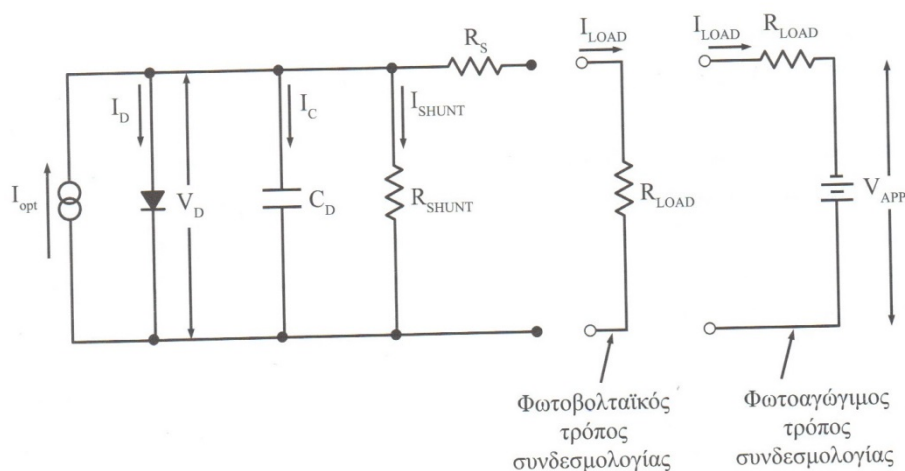
**Δίοδος:** Για ορθή πόλωση με θετικό ρεύμα στο (I) τεταρτημόριο. Η δίοδος δεν παράγει ισχύ αλλά καταναλώνει.

**Φωτοβολταϊκή λειτουργία:** Για ορθή πόλωση με αρνητικό ρεύμα στο (IV) τεταρτημόριο. Η φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική δηλαδή παράγεται ισχύς από το φωτοβολταϊκό στοιχείο.

**Φωτοαγώγιμη λειτουργία:** Για ανάστροφη πόλωση με αρνητικό ρεύμα στο (III) τεταρτημόριο. Ανιχνεύει οπτικά σήματα λόγω της διαφοράς του  $I_{opt}$  με το  $I_s$ . Η λειτουργία αυτή καταναλώνει ισχύ.

#### 4.4 Ανάλυση ισοδύναμου κυκλώματος φωτοβολταϊκού στοιχείου σε μόνιμη κατάσταση

Μπορούμε να κατασκευάσουμε **ισοδύναμο κύκλωμα** της συμπεριφοράς του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Το ίδιο κύκλωμα με παραλλαγή του φορτίου όπως βλέπει κανείς στο σχήμα 4.4 χρησιμοποιείται για τη λειτουργία αισθητήρα. Θα αναλύσουμε δύο περιπτώσεις: την ιδανική και τη πραγματική.



**Σχήμα 4.4:** Ισοδύναμο κύκλωμα πραγματικής διόδου p-n και δύο συνδεσμολογίες

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

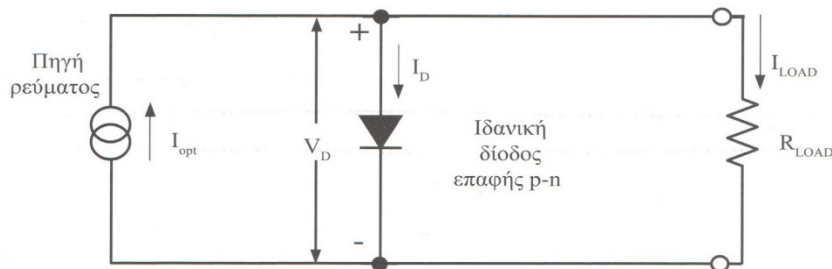
#### 4.4.1 Ιδανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο

Θεωρούμε έξοδο του φωτοβολταϊκού στοιχείου ένα φορτίο  $R_{LOAD}$  το οποίο καταναλώνει την παραγόμενη ισχύ του. Το φορτίο αυτό θα έχει ρεύμα  $I_{LOAD} = -I_{FW}$ . Από τη σχέση 4.10 όπου  $I_{FW} = I_s \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V_D}{k \cdot T}\right) - 1 \right) - I_{opt}$  και το  $I_{FW} < 0$  μπορούμε να γράψουμε:

$$I_{LOAD} = I_{opt} - I_D \quad (4.13)$$

$$\text{όπου } I_D = I_s \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V_D}{k \cdot T}\right) - 1 \right)$$

Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι  $I_D$  οφείλεται σε μία ιδανική δίοδο που μειώνει το ρεύμα εξόδου. Δηλαδή το ισοδύναμο κύκλωμα είναι:



**Σχήμα 4.5:** Ισοδύναμο κύκλωμα φωτιζόμενου ιδανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου

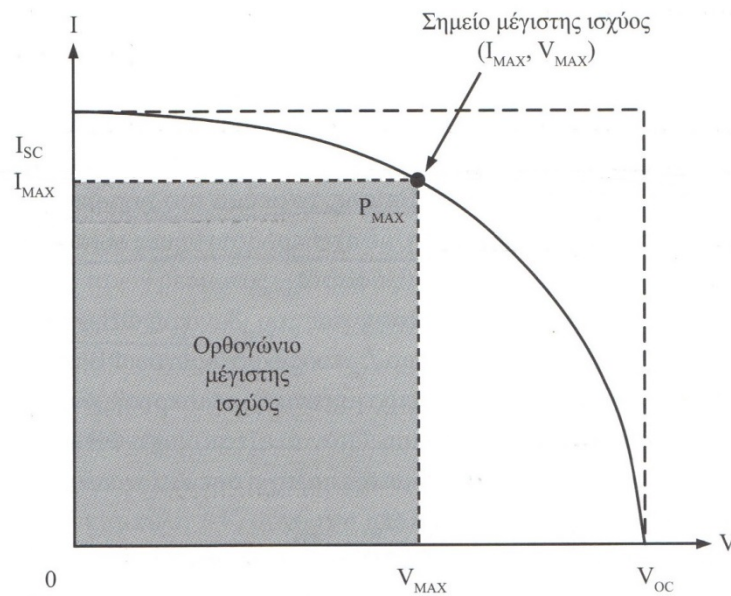
Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Το **ρεύμα βραχυκύκλωσης**  $I_{sc}$  και η **τάση ανοιχτοκύκλωσης**  $V_{oc}$  υπολογίζονται αν θέσουμε στους παραπάνω τύπους  $V=0$  και  $I=0$  αντίστοιχα:

$$I_{sc} = I_{opt} + I_s \quad (4.14)$$

$$V_{oc} = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_{opt}}{I_s} + 1\right) \quad (4.15)$$

Έτσι προκύπτει η ακόλουθη χαρακτηριστική I-V:



**Σχήμα 4.6:** Χαρακτηριστική I-V φωτοβολταϊκού στοιχείου σε σταθερές συνθήκες φωτισμού και σημείο μέγιστης ισχύος

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Μεγάλη σημασία έχει ο υπολογισμός της **ηλεκτρικής ισχύος** που αποδίδει το φωτοβολταϊκό στοιχείο, δηλαδή η ισχύς που καταναλώνει το φορτίο του ισοδύναμου κυκλώματος. Γνωρίζουμε ότι:

$$P_{LOAD} = I_{LOAD} \cdot V_{LOAD} = \left( I_{opt} - I_s \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V_D}{k \cdot T}\right) - 1 \right) \right) \cdot V_D \quad (4.16)$$

Όπως βλέπει κανείς η αύξηση της τάσης  $V_D$  σημαίνει μείωση του ρεύματος  $I_{LOAD}$  και μείωση του τάσης  $V_D$  σημαίνει αύξηση του  $I_{LOAD}$ . Εμείς ενδιαφερόμαστε για το σημείο λειτουργίας  $(I_{MAX}, V_{MAX})$  με τη μέγιστη παροχή ισχύος. Το σημείο αυτό θα βρεθεί μηδενίζοντας τη παράγωγο της ισχύς ως προς τη τάση  $V_{LOAD}$ :

$$\frac{dP_{LOAD}}{dV_{LOAD}} = 0 \Rightarrow \frac{d \left( I_{opt} - I_s \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V_{LOAD}}{k \cdot T}\right) - 1 \right) \right) \cdot V_{LOAD}}{dV_{LOAD}} = 0 \Rightarrow$$

$$\exp\left(\frac{q \cdot V_{MAX}}{k \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{q \cdot V_{MAX}}{k \cdot T} + 1\right) = \frac{I_{opt}}{I_s} + 1 \quad (4.17)$$

Έχοντας υπολογίσει το  $V_{MAX}$ , υπολογίζουμε και το  $I_{MAX}$ :

$$I_{MAX} = I_{opt} - I_s \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V_{MAX}}{k \cdot T}\right) - 1 \right) \quad (4.18)$$

Οπότε έχουμε για την μέγιστη ισχύ:  $P_{MAX} = I_{MAX} \cdot V_{MAX}$  (4.19)

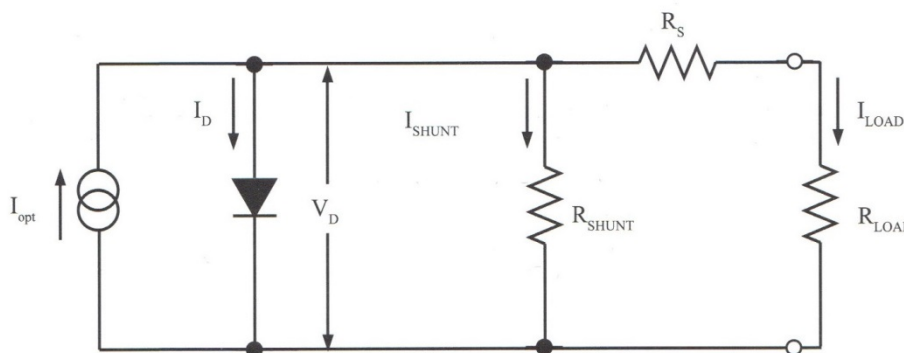
Ο καθορισμός του σημείο λειτουργίας ( $I, V$ ) γίνεται κάθε φορά από τη αντίσταση φορτίου  $R_{LOAD}$ :

$$R_{MAX} = \frac{V_{MAX}}{I_{MAX}} \quad (4.20)$$

Ο προσδιορισμός της τιμής της αντίστασης φορτίου γίνεται από ιχνηλάτες **Maximum Power Point Trackers (MPPT)** που τοποθετούνται στους ρυθμιστές φόρτισης των συσσωρευτών ή τον αναστροφέα.

#### 4.4.2 Πραγματικό φωτοβολταϊκό στοιχείο

Το πραγματικό φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι μη-ιδανικό. Το ισοδύναμο κύκλωμα πρέπει να μετασχηματιστεί προσθέτοντας δύο αντιστάσεις. Μία αντίσταση  $R_{SHUNT}$  τοποθετείται παράλληλα στη δίοδο δημιουργώντας ένα ρεύμα  $I_{SHUNT}$  που μειώνει το ρεύμα  $I_{LOAD}$ . Επιπλέον προστίθεται μία αντίσταση σειράς  $R_s$  σε σειρά με το φορτίο που λόγω της πτώσης τάσης πάνω σε αυτή μειώνει τη τάση  $V_{LOAD}$ . Έτσι με τη μείωση ρεύματος και τάσης φορτίου, η ισχύς του φωτοβολταϊκού στοιχείου μειώνεται. Οπότε έχουμε το ακόλουθο ισοδύναμο κύκλωμα:



**Σχήμα 4.7:** Ισοδύναμο κύκλωμα φωτιζόμενου πραγματικού φωτοβολταϊκού στοιχείου

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος



Όπως φαίνεται και από το σχήμα:

$$I_{LOAD} = I_{opt} - I_D - I_{SHUNT} = I_{opt} - I_s \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V_D}{k \cdot T}\right) - 1 \right) - \frac{V_D}{R_{SHUNT}} \Rightarrow$$

$$I_{LOAD} = I_{opt} - I_s \cdot \exp\left(\frac{q \cdot (V_{LOAD} + I_{LOAD} \cdot R_S)}{k \cdot T}\right) + I_s - \frac{V_{LOAD} + I_{LOAD} \cdot R_S}{R_{SHUNT}} \quad (4.21)$$

Μπορούμε πάλι να υπολογίσουμε το ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$  όπως και τη τάση ανοιχτοκύκλωσης  $V_{oc}$ :

$$I_{sc} = I_{opt} - I_s \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot (I_{sc} \cdot R_S)}{k \cdot T}\right) - 1 \right) - \frac{I_{sc} \cdot R_S}{R_{SHUNT}} \quad (4.22)$$

$$I_{opt} = I_s \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V_{OC}}{k \cdot T}\right) - 1 \right) + \frac{V_{OC}}{R_{SHUNT}} \quad (4.23)$$

Το πραγματικό φωτοβολταϊκό στοιχείο προσεγγίζεται από το ιδανικό όταν  $R_{SHUNT} \rightarrow \infty$  και  $R_S \rightarrow 0$ .

## 4.5 Απόδοση φωτοβολταϊκού στοιχείου

**Συντελεστή πλήρωσης** ονομάζουμε το παρακάτω πηλίκο:

$$FF = \frac{I_{MAX} \cdot V_{MAX}}{I_{sc} \cdot V_{OC}} \quad (4.24)$$

και είναι:  $0 \leq FF \leq 1$

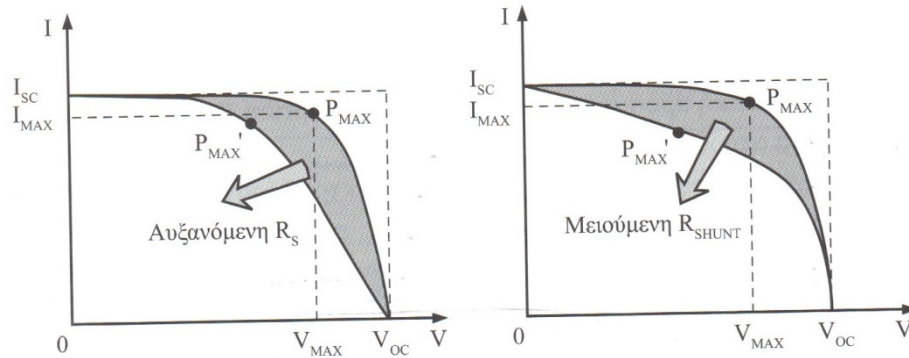
Σε ένα ιδανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο ο συντελεστής πλήρωσης πλησιάζει τη μονάδα ενώ σε ένα πραγματικό είναι αρκετά μικρότερος.

Αυτό που μας ενδιαφέρει περισσότερο είναι ο **συντελεστής απόδοσης** του φωτοβολταϊκού στοιχείου δηλαδή η σχέση μεταξύ της οπτικής ισχύος που προσφέρεται στο στοιχείο από την ακτινοβολή και της ηλεκτρικής ισχύος που παράγεται:

$$\eta_{\phi\beta} = \frac{P_{\eta\lambda}}{P_{\sigma\pi\tau}} = \frac{I_{MAX} \cdot V_{MAX}}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{OC}}{H \cdot A} \quad (4.25)$$

Να σημειωθεί ότι το γινόμενο  $I_{MAX} \cdot V_{MAX}$  και το  $I_{sc} \cdot V_{OC}$  είναι ανάλογα του εμβαδού  $A$ . Για τα περισσότερα εμπορικά φωτοβολταϊκά πλαίσια η απόδοση αυτή είναι 8%-18%.

Η αυξομείωση των  $R_{SHUNT}$ ,  $R_S$  επιδρά στη χαρακτηριστική ( $I, V$ ) όχι τόσο ως προς το γινόμενο  $I_{SC} \cdot V_{OC}$  αλλά ως προς το γινόμενο  $I_{MAX} \cdot V_{MAX}$  που αποτελεί και την ισχύ του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Έτσι ο συντελεστή πλήρωσης  $FF$  μεταβάλλεται λόγω της σημαντικής μεταβολής του αριθμητή.



**Σχήμα 4.8:** Μεταβολή χαρακτηριστικής I-V και του σημείου μέγιστης ισχύος λόγω της μεταβολής των αντιστάσεων  $R_{SHUNT}$ ,  $R_S$

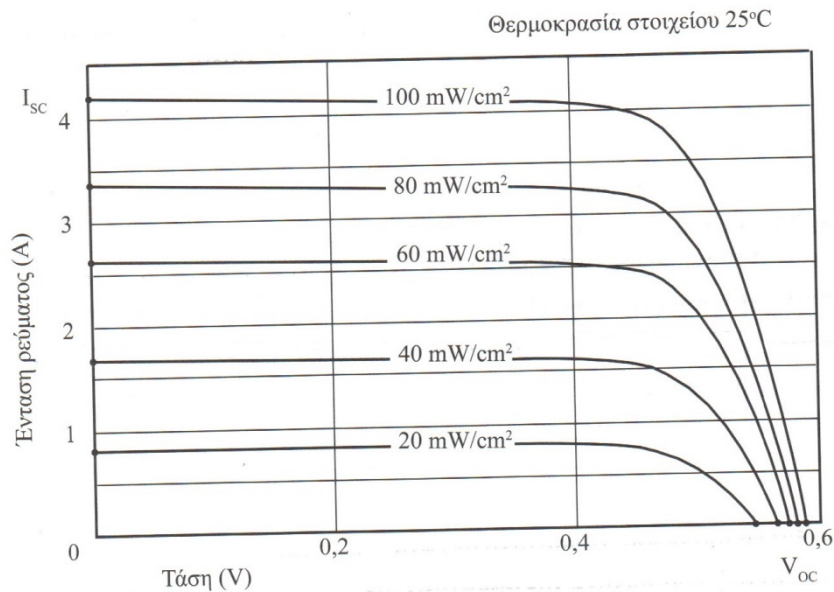
Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Οι τιμές των αντιστάσεων  $R_{SHUNT}$ ,  $R_S$  δεν είναι γνωστές από τη κατασκευή του στοιχείου γιατί δεν είναι σταθερές αλλά επηρεάζονται από το φωτισμό, τη θερμοκρασία, την επιβαλλόμενη τάση κτλ. Έτσι ο προσδιορισμός των αντιστάσεων γίνεται από τη χαρακτηριστική I-V του στοιχείου.

Παρακάτω θα αναλύσουμε κάποιους μη-κατασκευαστικούς παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου:

#### i) Πυκνότητα ηλιακής ακτινοβολίας

Είναι ίσως ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ηλεκτρική ισχύ του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Για σταθερή θερμοκρασία, η αύξηση της πυκνότητας ηλιακής ακτινοβολίας αυξάνει σχεδόν γραμμικά το ρεύμα βραχυκύκλωσης ενώ αυξάνει ελάχιστα τη τάση ανοιχτοκύκλωσης. Συνολικά η ισχύς αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της πυκνότητας ακτινοβολίας. Αυτό φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα:



**Σχήμα 4.9:** Μεταβολή χαρακτηριστικής I-V ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου σε συνάρτηση με την ένταση φωτισμού

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Η πυκνότητα ηλιακής ακτινοβολίας εξαρτάται από τη γεωγραφική θέση τοποθέτησης του φωτοβολταϊκού στοιχείου, τη γωνία τοποθέτησης του, την ώρα και μέρα του χρόνου και την παρουσία/απουσία νέφους στην ατμόσφαιρα. Είναι σημαντικό να χρησιμοποιούνται όργανα για τη μέτρηση της ηλιακής ακτινοβολίας και να έχει γίνει μελέτη για τη σωστή γωνία τοποθέτησης του πλαισίου ανάλογα με τη γεωγραφική θέση. Υπάρχει η δυνατότητα σε μερικά συστήματα να αλλάζουν τη γωνία κατά τη διάρκεια της ημέρας ώστε να πετυχαίνουν οι ακτίνες του ηλίου να πέφτουν κάθετα στο πλαίσιο. Να σημειωθεί ότι η σκίαση μειώνει την ηλιακή ακτινοβολία που λαμβάνει το στοιχείο αλλά επίσης οδηγεί σε γρηγορότερη γήρανση του.

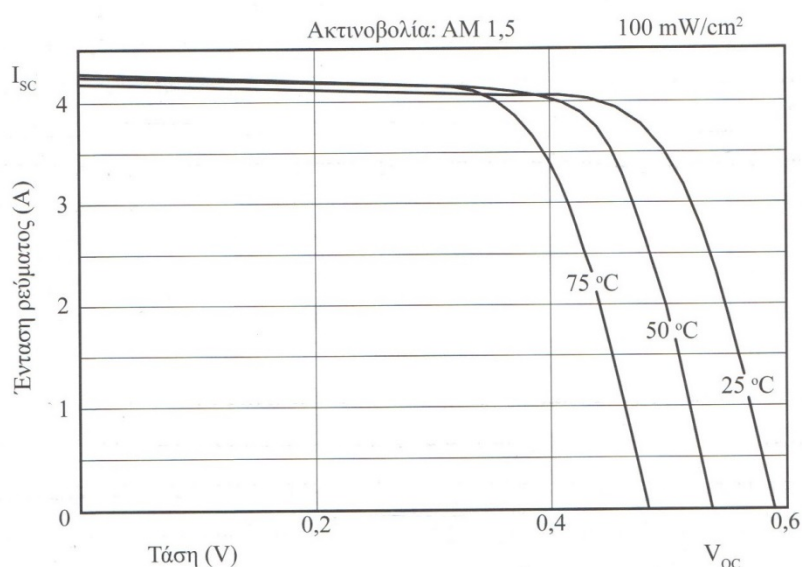
Εκτός από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, έχει σημασία και το μήκος κύματός της. Αυτό θα επηρεάσει όπως θα δούμε στο επόμενο υποκεφάλαιο την επιλογή του ενεργειακού διακένου, άρα και υλικού, του ημιαγωγού.

Η πυκνότητα ηλιακής ακτινοβολίας επηρεάζει και τη θερμοκρασία η οποία είναι ο επόμενος παράγοντας που θα αναλύσουμε. Γενικά, η αύξηση της πυκνότητας ηλιακής ακτινοβολίας οδηγεί άμεσα σε μία σημαντική αύξηση της παραγόμενης ηλεκτρικής

ισχύος και σε έμμεση μικρότερη μείωση της ισχύος λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας.

## ii) Θερμοκρασία φωτοβολταϊκού στοιχείου

Η αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο προκαλεί δραματική μείωση της τάσης ανοιχτοκύκλωσης και πολύ μικρή αύξηση του ρεύματος βραχυκύκλωσης. Το αποτέλεσμα είναι η σημαντική μείωση της ηλεκτρικής ισχύος που αποδίδεται. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί στη χαρακτηριστική I-V για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας:



**Σχήμα 4.10:** Μεταβολή χαρακτηριστικής I-V ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας για ένα βαθμό κελσίου επιφέρει μείωση της ισχύος κατά περίπου 0,4%. Να προσδιοριστεί ότι η θερμοκρασία του φωτοβολταϊκού πλαισίου δεν ταυτίζεται με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η θερμοκρασία περιβάλλοντος επηρεάζεται από τη πυκνότητα ηλιακής ακτινοβολίας (πχ μεγαλύτερη θερμοκρασία σε μία ηλιόλουστη μέρα) αλλά και από τις καιρικές συνθήκες (πχ βόρειοι-νότιοι άνεμοι κτλ). Για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου (Si) η θερμοκρασία του πλαισίου είναι

μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος κατά  $\Delta T = 0,34 \cdot H - 4$  όπου  $H$  η πυκνότητα ηλιακής ακτινοβολίας σε  $mW/cm^2$ .

Ο συντελεστής απόδοσης της θερμοκρασίας είναι περίπου 90%.

### iii) Γήρανση

Το κάθε φωτοβολταϊκό πλαίσιο χάνει απόδοση με το πέρασμα του χρόνου. Κάθε χρόνο χάνει περίπου 1,5% απόδοση. Ο χρόνος ζωής τους θεωρείται ότι είναι περίπου 30 χρόνια.

### iv) Ρύπανση

Πάνω στο προστατευτικό γυαλί μπορεί να συγκεντρώνεται σκόνη ή άλλες ακαθαρσίες με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης. Η ρύπανση προκαλεί απώλειες περίπου 5%.

### v) Ηλεκτρικές απώλειες

Ένα φωτοβολταϊκό πάρκο δεν απαιτεί μόνο την ύπαρξη των πλαισίων αλλά και καλωδιώσεις, διόδους (προστασίας, αντεπιστροφής), αναστροφέα και άλλα συστήματα. Όλα αυτά τα συστήματα συμβάλλουν στις απώλειες. Οι ηλεκτρικές απώλειες είναι περίπου στο 5% της ισχύος.

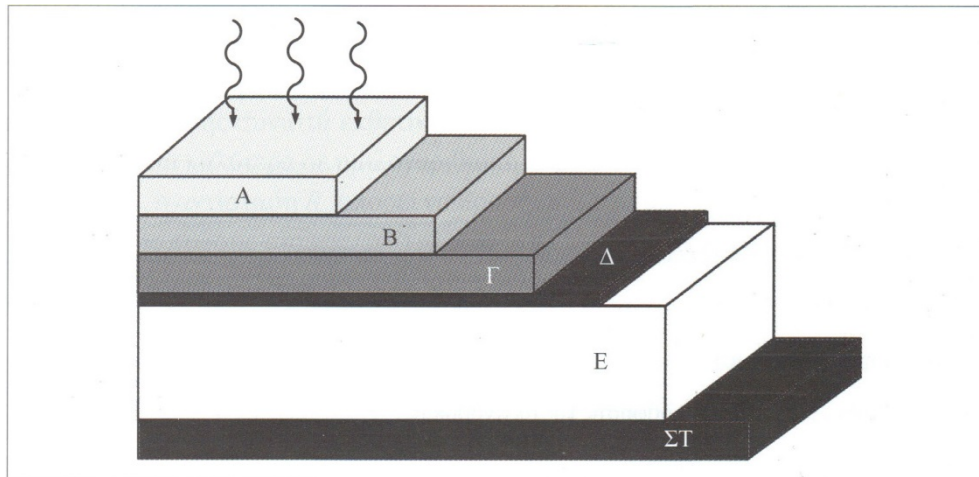
### vi) Ανομοιογένεια φωτοβολταϊκών στοιχείων

Πολλά φωτοβολταϊκά στοιχεία συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά ή και παράλληλα για να αποτελέσουν ένα φωτοβολταϊκό πλαίσιο. Αν για κάποιο λόγο φωτοβολταϊκά στοιχεία που έχουν τοποθετηθεί σε σειρά είναι ανόμοια, δηλαδή έχουν διαφορετική χαρακτηριστική I-V, τότε μειώνεται σημαντικά η αποδιδόμενη ισχύς. Αυτό συμβαίνει επειδή τα εν σειρά συνδεδεμένα στοιχεία πρέπει να διαρρέονται από το ίδιο ρεύμα το οποίο δεν ταυτίζεται με το  $I_{MAX}$  του κάθε στοιχείου. Αν κάποια στοιχεία με σχετικά μικρή ισχύ έχουν μικρότερο ρεύμα βραχυκύκλωσης από το συνολικό ρεύμα τότε τα στοιχεία αυτά θα καταναλώνουν αντί να παράγουν ισχύ με αποτέλεσμα να θερμαίνονται σημαντικά. Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται «θερμά σημεία» και μπορεί τα στοιχεία αυτά να υπερθερμανθούν τόσο που να καταστραφούν. Έτσι θα προκύψει ανοιχτοκύκλωμα που θα αχρηστεύσει όλο το πλαίσιο. Έτσι κρίνεται απαραίτητη η προστασία έναντι θερμών σημείων για παράδειγμα με διόδους προστασίας.

Πρέπει να αναφερθεί ότι το **φωτοβολταϊκό πλαίσιο** που αποτελείται από πολλά φωτοβολταϊκά στοιχεία έχει πάντα μικρότερη απόδοση από το μεμονωμένο στοιχείο.

#### 4.6 Κατασκευαστικοί παράγοντες φωτοβολταϊκών στοιχείων και απόδοση

Παρακάτω θα αναλύσουμε μερικούς σχεδιαστικούς-κατασκευαστικούς παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Παρακάτω δίνεται ένα σχήμα για τα στρώματα που πρέπει ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο πυριτίου να αποτελείται:



**Σχήμα 4.11:** Στρώματα που συνθέτουν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο πυριτίου

Πηγή: «Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη» Κωνσταντίνος Δέρβος

##### A) Προστατευτικό γυαλί

##### B) Στρώμα μείωσης ανακλαστικότητας

Η ανάκλαση του φωτός από την επιφάνεια του υλικού είναι πολύ μεγάλο πρόβλημα για την απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου γιατί ένα σημαντικό μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας δεν μπορεί να γίνει εκμεταλλεύσιμο αν ανακλάται. Η μείωση της ανακλαστικότητας μπορεί να γίνει με τη δημιουργία γεωμετριών (πχ μέσω εγχάραξης της επιφάνειας) που οδηγούν σε πολλαπλές ανακλάσεις τις ακτίνες του ηλίου με αποτέλεσμα να κατευθύνονται στο εσωτερικό.

### Γ) Μεταλλικό πλέγμα ωμικών επαφών συλλογής ηλεκτρονίων

Οι μεταλλικές επαφές στην επιφάνεια του στοιχείου συλλέγουν τα ηλεκτρόνια που διαχωρίζονται από τις οπές των ζευγών τους μετά την οπτική διέγερση λόγω του ηλεκτροστατικού πεδίου στην ενεργό περιοχή. Οι μεταλλικές αυτές επαφές πρέπει να είναι πολύ αγώγιμες αλλά και λεπτές ώστε να μην σκιάζουν την επιφάνεια του στοιχείου.

### Δ) Εκπομπός (ημιαγωγός τύπου n)

Το στρώμα της διόδου p-n που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία ονομάζεται εκπομπός και στα στοιχεία πυριτίου είναι πάντα τύπου n. Συνήθως ο ημιαγωγός τύπου n αποτελεί έντονα νοθευμένο ημιαγωγό ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Η έντονη νόθευση μειώνει την αντίσταση σειράς  $R_S$  και επιτρέπει τη δημιουργία ωμικών επαφών με χρήση του φαινομένου σήραγγος. Η έντονη νόθευση όμως οδηγεί και σε μείωση του εύρους της ενεργού περιοχής.

Πολύ σημαντικό είναι το βάθος που θα έχει το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού. Λόγω απορρόφησης η ένταση της ακτινοβολίας μειώνεται πολύ γρήγορα μέσα στο υλικό. Έτσι πρέπει το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού να βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια του φωτοβολταϊκού στοιχείου για να απορροφάει τη μέγιστη φωτεινή ενέργεια.

Για την επιλογή του υλικού του ημιαγωγού παίζει μεγάλο ρόλο το ενεργειακό διάκενο. Σε ένα υλικό με ενεργειακό διάκενο  $E_g$  μόνο τα φωτόνια με ενέργεια  $h \cdot \nu > E_g$  διεγείρουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Τα υπόλοιπα φωτόνια συμβάλλουν στην αύξηση της θερμοκρασίας χωρίς να αποτελούν εκμεταλλεύσιμη φωτεινή ενέργεια. Επιπλέον τα φωτόνια με ενέργεια  $h \cdot \nu > E_g$  προσφέρουν ως εκμεταλλεύσιμη ενέργεια μόνο το  $E_g$ . Η περισσή ενέργεια αυξάνει απλώς τη θερμοκρασία του υλικού. Έτσι, πρέπει να επιλεγεί το κατάλληλο ενεργειακό διάκενο ώστε να υπάρχει η μέγιστη απόδοση. Αυτό εξαρτάται από την φασματική ακτινοβολία της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στο φωτοβολταϊκό μας. Το ιδανικό ενεργειακό διάκενο είναι περίπου στο 1,45 eV για ένα σύστημα πάνω στην επιφάνεια της Γης. Επιπλέον έχει σημασία η επιλογή ενεργειακού διακένου με βάση το διαχωρισμό άμεσο-έμμεσο διάκενο. Τα υλικά με άμεσο ενεργειακό διάκενο έχουν γρηγορότερη απορρόφηση ενώ αυτά με έμμεσο έχουν μικρότερους ρυθμούς επανασύνδεσης.

Τέλος το κόστος και η ευκολία επεξεργασίας του υλικού παίζουν ρόλο στην επιλογή του.

#### Ε) Κρυσταλλικό υπόστρωμα

Πρέπει να έχει μεγαλύτερο πάχος και να έχει μικρότερη νόθευση ( $10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) από τον εκπομπό. Στα στοιχεία πυριτίου το κρυσταλλικό υπόστρωμα είναι τύπου p ενώ ο εκπομπός τύπου n. Επιπλέον το υπόστρωμα αυτό πρέπει να προσφέρει μηχανική υποστήριξη και απάγει τη θερμότητα μακριά από την ενεργό περιοχή.

#### ΣΤ) Οπίσθια ωμική επαφή

Εδώ συλλέγονται οι οπές. Επιθυμητή είναι η προσθήκη ενός έντονα νοθευμένου λεπτού στρώματος  $p^+$  ώστε να μειώνεται η συγκέντρωση των φορέων μειονότητας (ηλεκτρόνια) στην οπίσθια επαφή άρα και οι ρυθμοί επανασύνδεσης με τις οπές που συλλέγονται.

### 4.7 Κατηγορίες φωτοβολταϊκών στοιχείων

Υπάρχουν 3 γενιές φωτοβολταϊκών στοιχείων. Η πρώτη γενιά αποτελείται από μεγάλο εμβαδού πλαίσια single-layer p-n δίοδων. Πρόκειται για κρυσταλλικά στοιχεία πυριτίου. Η δεύτερη γενιά αποτελείται από φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων. Η τρίτη γενιά δεν βασίζεται τη λειτουργία της σε p-n δίοδο αλλά αποτελείται από πολυμερή, οργανικά και νανοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία.

**Κρυσταλλικά** φωτοβολταϊκά στοιχεία:

Τα **μονοκρυσταλλικά στοιχεία (mono-Si)** αποτελούνται από ένα ενιαίο κρύσταλλο και συνήθως έχουν κυκλικό σχήμα. Για τη κατασκευή τους χρησιμοποιείται η μέθοδος Czochralski. Το πυρίτιο έχει έμμεσο ενεργειακό διάκενο.

Τα **πολυκρυσταλλικά στοιχεία (poly-Si)** αποτελούνται από πολλούς κρυστάλλους και έχουν ορθογώνιο σχήμα. Τα στοιχεία αυτά είναι πιο φθηνά αλλά λιγότερο αποδοτικά από τα μονοκρυσταλλικά. Οι πωλήσεις τους είναι πιο πολλές από αυτές των μονοκρυσταλλικών στοιχείων.



Γενικά τα κρυσταλλικά στοιχεία πυριτίου έχουν το μεγαλύτερο μερίδιο της παγκόσμιας αγοράς ακόμα και σήμερα.



**Σχήμα 4.12:** Φωτοβολταϊκά πλαίσια αποτελούμενα από φωτοβολταϊκά στοιχεία πολυκρυσταλλικού πυριτίου.

#### **Φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου (a-Si):**

Άμορφο πυρίτιο είναι αυτό που δεν έχει κρυσταλλική μορφή. Δηλαδή ενώ τα άτομα πυριτίου έχουν το καθένα 4 δεσμούς δεν σχηματίζουν οι δεσμοί σταθερή γωνία αλλά έχουν αποκλίσεις. Ως αποτέλεσμα προκύπτουν ατέλειες, δηλαδή κάποια άτομα δεν θα σχηματίζουν 4 δεσμούς όπως πρέπει. Με την εισαγωγή ατόμων υδρογόνου μειώνει πάρα πολύ τις ατέλειες αυτές. Τα στοιχεία άμορφου πυριτίου έχουν πολύ χαμηλότερη απόδοση, περίπου 6% αλλά τη διατηρούν και σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης έχουν μικρότερο κόστος κατασκευής γιατί απαιτείται πολύ μικρότερο πάχος λόγω της αυξημένης απορροφητικότητάς τους.

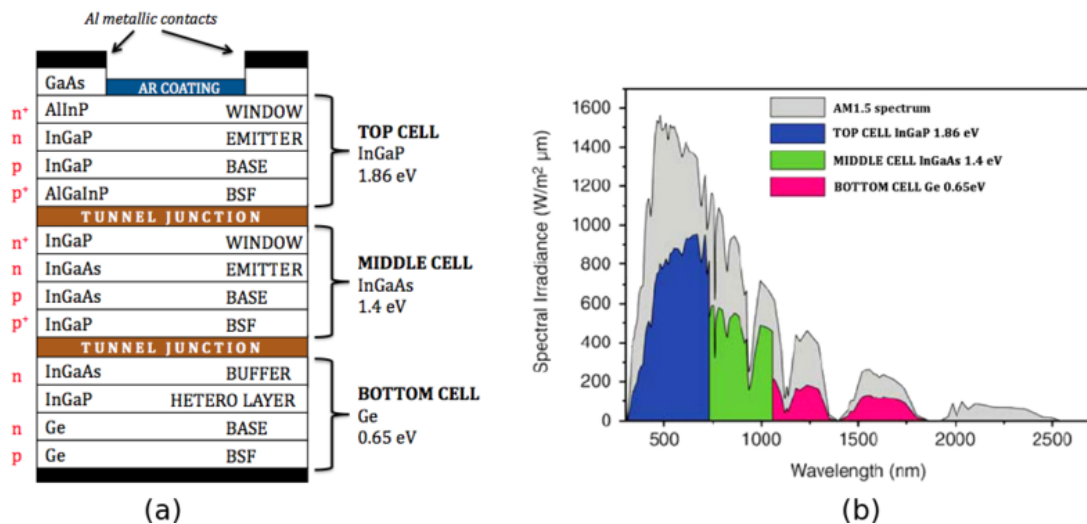
#### **Φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων (photovoltaic thin films):**

Τα στοιχεία λεπτών υμενίων κατασκευάζονται από την εναπόθεση τουλάχιστον 2 λεπτών υμενίων ( $\cong 1\mu m$ ) σε αντίθεση με τα παραδοσιακά φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου που έχουν πάχος  $\cong 350\mu m$ . Είναι λιγότερο αποδοτικά από τα στοιχεία πυριτίου αλλά έχουν μικρότερο κόστος. Κάποιες τεχνολογίες λεπτών υμενίων είναι: Τελλουριούχο κάδμιο (CdTe), σεληνιούχο κάδμιο (CdSe), δισεληνοϊνδιούχος χαλκός CIS ( $CuInSe_2$ ), ο δισεληνογαλλιούχος χαλκός CIGS ( $CuGaSe_2$ ) και άμορφο πυρίτιο (a-Si).

Συνήθως τα στοιχεία λεπτών υμενίων βασίζονται σε ημιαγωγούς με άμεσο ενεργειακό διάκενο για αυτό και απαιτείται λιγότερο πάχος. Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει ιδιαίτερη ανάπτυξη σε αυτού του τύπου τα φωτοβολταϊκά στοιχεία. Ένα πρόβλημα με τη κατασκευαστική διαδικασία ορισμένων φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων είναι η τοξικότητα των υλικών τους (πχ τα στοιχεία καδμίου).

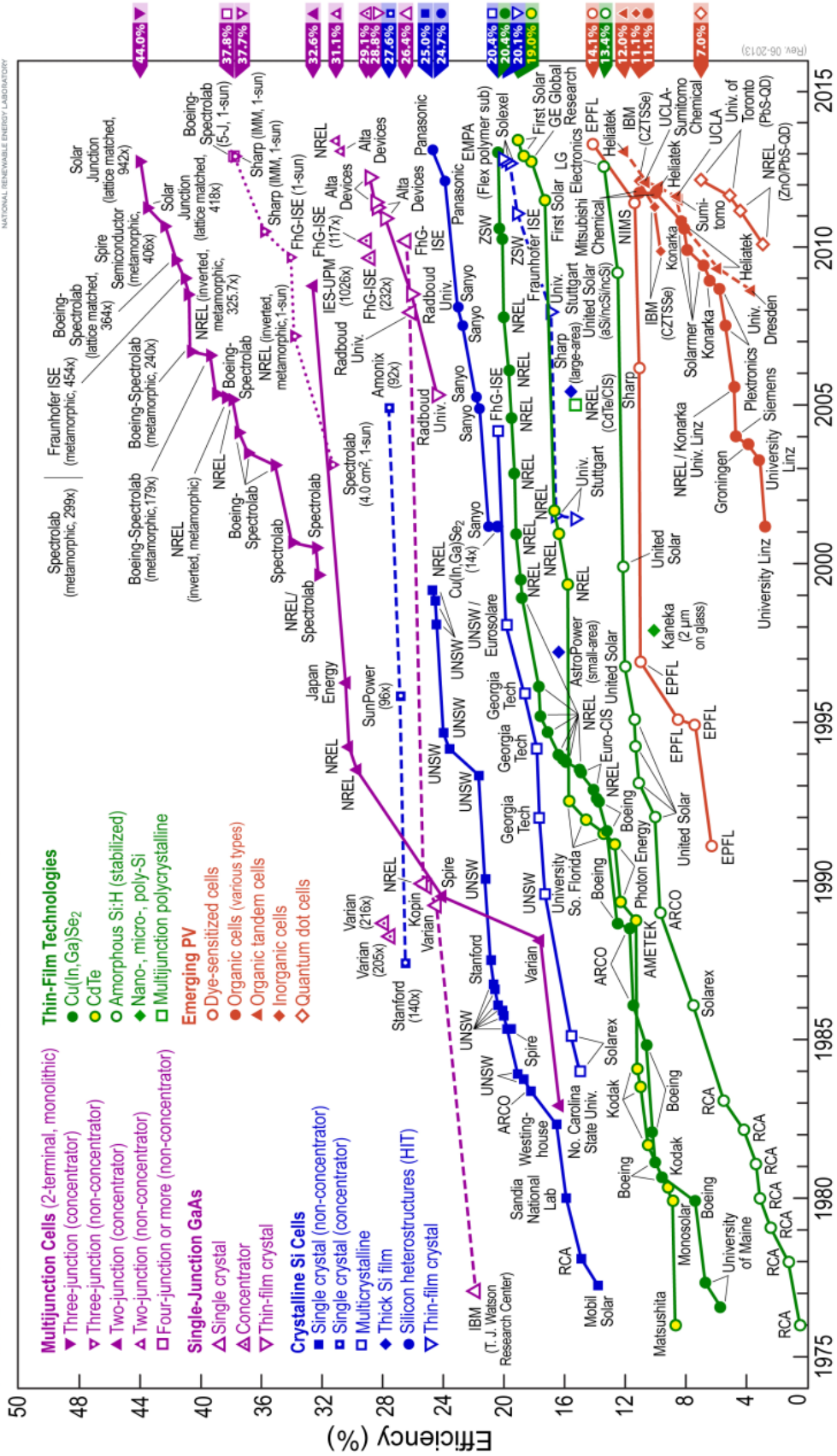
### Φωτοβολταϊκά στοιχεία πολλαπλών στρωμάτων (Multi Junction cell):

Ένα μεγάλο πρόβλημα των προηγούμενων τεχνολογιών είναι ότι μπορούμε να έχουμε διαλέξει κάθε φορά μόνο ένα ενεργειακό διάκενο το οποίο περιορίζει σημαντικά το πόση ηλιακή ακτινοβολία μπορούμε να εκμεταλλευτούμε. Τα στοιχεία multi junction είναι φωτοβολταϊκά με πολλαπλές επαφές. Η πρώτη επαφή έχει μεγάλο ενεργειακό διάκενο και απορροφάει την ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, η δεύτερη επαφή έχει μικρότερο ενεργειακό διάκενο απορροφώντας φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος κτλ. Έτσι οι αποδόσεις των στοιχείων αυτών φτάνουν μέχρι το 44% σήμερα και αναμένεται στο μέλλον να αυξηθούν περισσότερο. Τα στοιχεία αυτά είναι πολύ ακριβά και δεν συμφέρουν ακόμα, παρά μόνο σε περιπτώσεις που υπάρχει περιορισμός χώρου ή και απαίτηση για χαμηλό βάρος σε σχέση με την ισχύ που αποδίδουν (πχ αεροπορία, διαστημικές εφαρμογές).



Σχήμα 4.13: Παράδειγμα multi-junction solar cell

# Best Research-Cell Efficiencies



Σχήμα 4.14: Διάγραμμα με τις αποδόσεις διάφορων τεχνολογιών φωτοβολταϊκών στοιχείων τα τελευταία 40 χρόνια από το NREL

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

# Κατασκευαστικές μέθοδοι φωτοβολταϊκών στοιχείων και φωτοβολταϊκά στοιχεία τελλουριούχου καδμίου (CdTe)

### 5.1 Εισαγωγή

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για την ανάπτυξη ενός **λεπτού ημιαγώγιμου υμενίου**:

- Electrolytic deposition (ηλεκτρολυτική εναπόθεση)
- Chemical vapor deposition (χημική εναπόθεση από την αέριο φάση)
- Vacuum evaporation (Εξάχνωση υπό κενό)
- Molecular beam epitaxy (Μοριακή επιταξία δέσμης)
- Isothermal closed space sublimation-atomic layer epitaxy (ICSS-ALE)

Παρακάτω θα αναλυθεί η ηλεκτρόλυση και θα δοθούν στοιχεία για το τελλουριούχο κάδμιο και τη φωτοβολταϊκή τεχνολογία CdTe.

### 5.2 Ηλεκτρόλυση

**Ηλεκτρόλυση** ονομάζουμε τη διαδικασία της διάσπασης μιας ουσίας με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ σημαντική στο να διαχωρίζει στοιχεία, χρησιμοποιώντας ηλεκτρολυτικό κελί, για παράδειγμα σε μεταλλεύματα.

Για να επιτευχθεί ηλεκτρόλυση χρειάζονται:

i) Ένας **ηλεκτρολύτης** δηλαδή μία ουσία (υγρό) που περιέχει ελεύθερα ιόντα που μπορούν να φέρουν ηλεκτρικό φορτίο.

ii) Μια **πηγή συνεχούς ρεύματος ή τάσης** (DC) ώστε να προσφέρει την ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία και αποφόρτιση των ιόντων.

iii) **2 ηλεκτρόδια**

Τα θετικά κατιόντα και τα αρνητικά ανιόντα βρίσκονται και τα δύο στον ηλεκτρολύτη. Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης η κάθοδος έλκει τα θετικά κατιόντα και η άνοδος τα αρνητικά ανιόντα μέσω της πηγής. Έτσι με την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, διαχωρίζονται και διασπάται η ουσία.

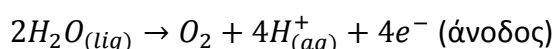
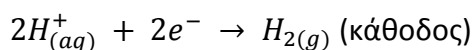
Για την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης ισχύουν οι **νόμοι Faraday** οι οποίοι βασίστηκαν στις έρευνες που δημοσιεύτηκαν από τον Michael Faraday το 1834:

1<sup>ος</sup> νόμος του Faraday: Η μάζα των στοιχείων που διαχωρίστηκαν κατά την ηλεκτρόλυση είναι ανάλογη της ποσότητας του ηλεκτρισμού (σε Coulomb) που μεταφέρθηκε σε αυτό το ηλεκτρόδιο. Δηλαδή:  $m = k \cdot Q$

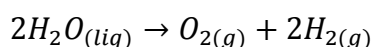
2<sup>ος</sup> νόμος του Faraday: Για μία δοθέντα ποσότητα ηλεκτρισμού που περνά από πολλούς ηλεκτρολύτες συνδεδεμένους σε σειρά, η μάζα της κάθε ουσίας που διαχωρίζεται σε κάθε ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη με το ισοδύναμο βάρος τους.

Παράδειγμα - ηλεκτρόλυση του νερού (H<sub>2</sub>O):

Με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος, το νερό διασπάται στα βασικά στοιχεία όπου το αποτελούν, υδρογόνο(H<sub>2</sub>) και οξυγόνο(O<sub>2</sub>). Η μέθοδος αυτή παράγει υψηλή καθαρότητα υδρογόνου. Το κόστος της μεθόδου αυτής είναι υψηλό λόγω του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο απαιτείται. Έχουμε:

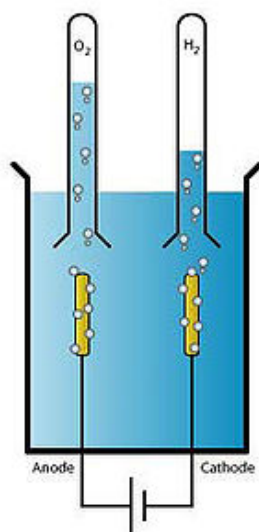


Οπότε συνολικά:



Ενώ θεωρητικά απαιτείται επιβολή τάσης 1,23V πρακτικά απαιτείται επιβολή τάσης περίπου 1,6V. Μπορούμε να μετρήσουμε την απόδοση της ηλεκτρόλυσης ως το ηλίκιο

της τάσης που απαιτείται θεωρητικά προς τη τάση που απαιτείται πρακτικά με τη συγκεκριμένη τεχνική:  $\frac{1,23}{1,6} = 0,77$



**Σχήμα 5.1:** Διαδικασία ηλεκτρόλυσης για το νερό  $H_2O$

Η **ηλεκτρολυτική εναπόθεση** είναι η διαδικασία κατά την οποία με χρήση της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης εναποτίθεται μία ουσία πάνω σε ένα υπόστρωμα μετάλλου. Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση είναι μια απλή μέθοδος ανάπτυξης κρυσταλλικών ημιαγωγών.

### 5.3 Τελλουριούχο Κάδμιο (CdTe) και φωτοβολταϊκή τεχνολογία CdTe

Το **κάδμιο (Cd)** είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 48. Ανακαλύφθηκε το 1817 από τους Stromeyer και Hermann στη Γερμανία. Έχει ατομικό βάρος 112,41 και σημείο τήξης 320 °C. Είναι μαλακό, ελαφρώς γαλάζιο στο χρώμα και είναι χημικά όμοιο με τα άλλα μέταλλα της 12<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα δηλαδή το ψευδάργυρο και τον υδράργυρο. Είναι σπάνιο στοιχείο. Ο αριθμός οξειδωσής του είναι συνήθως +2 ή μερικές φορές +1. Λόγω της τοξικότητάς του, η χρήση του Καδμίου μειώνεται με εξαίρεση στα φωτοβολταϊκά πλαίσια λεπτών υμενίων CdTe και τις μπαταρίες Καδμίου-Νικελίου.

Το **τελλούριο (Te)** είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 52 και ανήκει στην 16<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα. Ανακαλύφθηκε το 1782 από τον Αυστριακό ορυκτολόγο Φραντς-Γιόζεφ Μίλερ φον Ράιχενσταϊν. Έχει ατομικό βάρος 127,60 και σημείο τήξης 449,51 °C. Είναι μαλακό, γκριζόλευκο στο χρώμα. Ο αριθμός οξειδωσής του μπορεί να είναι -2,+2,+4,+6 με το πιο συχνό αριθμό να είναι +4. Είναι πάρα πολύ σπάνιο στοιχείο και μόνο οι ΗΠΑ, ο Καναδάς, το Περού και η Ιαπωνία το παράγουν σε μεγάλες ποσότητες. Χρησιμοποιείται κυρίως στη μεταλλουργία και στους ημιαγωγούς.

Το **τελλουριούχο κάδμιο (CdTe)** είναι μία κρυσταλλική ένωση που αποτελείται από κάδμιο και τελλούριο. Η πυκνότητά του είναι 5,85 g·cm<sup>-3</sup> και σημείο τήξης του 1092°C. Ο χημικός δεσμός αυτός είναι μικτός ιοντικός και ομοιοπολικός δεσμός, με το κάδμιο να προσφέρει 2 ηλεκτρόνια και το τελλούριο να δέχεται 2 ηλεκτρόνια. Έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό ενώ είναι τοξικό λόγω του καδμίου. Διατίθεται εμπορικά σε σκόνη ή σε κρύσταλλο.

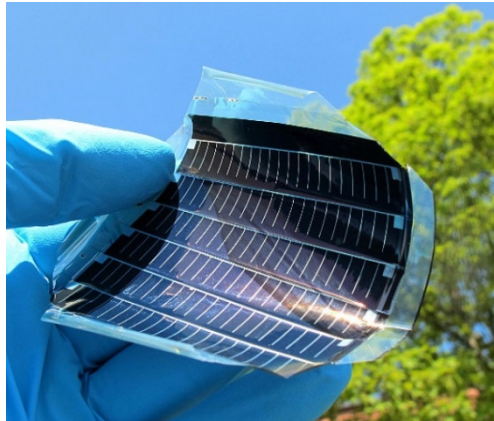


**Σχήμα 5.2:** Τελλουριούχο Κάδμιο

Η πιο συχνή εφαρμογή του CdTe είναι στα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων και είναι από τις τεχνολογίες με το μικρότερο κόστος στο τομέα αυτό. Το ενεργειακό διάκενο του CdTe είναι 1,5 eV το οποίο είναι ιδανικό για φωτοβολταϊκά στοιχεία. Πολύ συχνά CdTe p-τύπου χρησιμοποιείται μαζί με θειούχο κάδμιο (CdS) n-τύπου για να αποτελέσουν τα υλικά μίας p-n διόδου σε ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο.

Η έρευνα για CdTe photovoltaic thin films ξεκινά το 1950 και το 1981 επιτυγχάνεται 10% απόδοση. Πολύ σημαντικό βήμα ήταν να αυξηθεί το μέγεθος των πλαισίων που θα σήμαινε απαίτηση μεγαλύτερου ρεύματος. Ανακαλύφθηκε ότι η προσθήκη ενός πρόσθετου στρώματος transparent conducting oxide (TCO) δηλαδή διαφανές αγώγιμο οξείδιο, διευκολύνει τη κίνηση του ρεύματος στο φωτοβολταϊκό κελί. Το 1992 ο καθηγητής Ting L. Chu κατάφερε να αυξήσει την απόδοση των CdTe φωτοβολταϊκών στοιχείων στο 15%. Αυτό το έκανε με το να προσθέσει ένα στρώμα διοξειδίου του κασσιτέρου (SnO<sub>2</sub>) και παράλληλα να λεπτύνει το πάχος του n-type CdS ώστε να μην

εμποδίζεται μέρος της ακτινοβολίας να φτάσει στην ενεργό περιοχή. Από τότε μέχρι σήμερα η απόδοση τους έχει αυξηθεί ελάχιστα μέχρι το 19%.



**Σχήμα 5.3:** Φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων Τελλουριούχου Καδμίου

Σήμερα το 6% των φωτοβολταϊκών πλαισίων χρησιμοποιούν CdTe τεχνολογία. Η απόδοση των εμπορικών CdTe φωτοβολταϊκών πλαισίων είναι περίπου στο 10%-12%, είναι δηλαδή μικρότερη από αυτή των φωτοβολταϊκών πυριτίου. Το κόστος κατασκευής των CdTe thin films είναι αρκετά χαμηλό, περίπου 0,7€/Watt. Όμως το κόστος ανεβαίνει λόγω χαμηλής απόδοσης και απαίτησης χρησιμοποίησης περισσότερου χώρου κατά περίπου 0,25€/Watt. Συμπεριλαμβανομένων άλλων εξόδων η κατασκευή και εγκατάσταση τέτοιου συστήματος απαιτεί λίγο παραπάνω από 1,6€/Watt. Αύξηση της απόδοσης μπορεί να επιτευχθεί με πλατύτερα υποστρώματα και λεπτότερα στρώματα (όπως η λέπτυνση του n-type CdS στρώματος). Αν το μερίδιο της αγοράς καλυφθεί σε μεγαλύτερο βαθμό από την CdTe τεχνολογία τότε υπάρχει ο κίνδυνος κατακόρυφης αύξησης του κόστους πρώτων υλών, συγκεκριμένα του τελλουρίου (Te) που είναι πάρα πολύ σπάνιο στοιχείο στη Γη.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

## Πειραματική διαδικασία

### 6.1 Εισαγωγή

Ο σκοπός της πειραματικής διαδικασίας είναι η **ανάπτυξη ενός λεπτού ημιαγώγιμου υμενίου Τελλουριούχου Καδμίου (CdTe) με ηλεκτρολυτική εναπόθεση πάνω σε υπόστρωμα νικελίου**. Παρακάτω θα αναλυθούν τα μέρη της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και η διαδικασία που ακολουθήθηκε. Η διαδικασία αυτή έγινε με βάση προηγούμενες εργασίες στο εργαστήριο και σε κάποιο βαθμό στο άρθρο «Electrodeposition of CdTe Thin Films» των R. N. Bhattacharya και K. Rajeshwar.

Τα πειραματικά αποτελέσματα θα δοθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

### 6.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διαδικασία έγινε στο εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών. Παρακάτω παρουσιάζονται τα μέρη της πειραματικής διάταξης και άλλοι εξοπλισμοί απαραίτητοι για τη σωστή διεξαγωγή του πειράματος:

#### 6.2.1 Ηλεκτρολυτικό κελί

Το **ηλεκτρολυτικό κελί** είναι ένα γυάλινο δοχείο με διπλό τοίχωμα. Στο εσωτερικό βρίσκεται το διάλυμα δηλαδή ο ηλεκτρολύτης. Ανάμεσα στα δύο τοιχώματα τοποθετείται ένα θερμαινόμενο λάδι ώστε να θερμαίνεται το διάλυμα στη σωστή θερμοκρασία. Το επάνω μέρος είναι κλεισμένο με τεφλόν ενώ έχει και οπές για τα ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και για το θερμόμετρο.



**Σχήμα 6.1:** Ηλεκτρολυτικό κελί

### 6.2.2 Κυκλοφορητής

Ο **κυκλοφορητής** είναι μία διάταξη που επιτρέπει να μεταβάλλουμε την θερμοκρασία του διαλύματος. Καθορίζουμε μία επιθυμητή θερμοκρασία στο κυκλοφορητή και θερμαίνεται μέσω καλωδίου το λάδι που βρίσκεται ανάμεσα στα δύο τοιχώματα του ηλεκτρολυτικού κελιού. Το λάδι αυτό με τη σειρά του θερμαίνει το διάλυμα του εσωτερικού του ηλεκτρολυτικού κελιού. Ο καθορισμός της θερμοκρασίας του διαλύματος είναι απαραίτητος γιατί σε διαφορετικές θερμοκρασίες έχουμε διαφορετικά αποτελέσματα. Η θερμοκρασία μετρείται με ένα θερμόμετρο που εισέρχεται από μία μικρή οπή του τεφλόν στο κελί.



**Σχήμα 6.2:** Κυκλοφορητής Julabo

### 6.2.3 Ηλεκτρόδια

#### Ηλεκτρόδιο Εργασίας:

Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι το ηλεκτρόδιο εκείνο που το δοκίμιο τοποθετείται και γίνεται η ηλεκτρολυτική εναπόθεση. Το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελεί την κάθοδο. Είναι κατασκευασμένο από νικέλιο και είναι περιστρεφόμενο. Το ηλεκτρόδιο εργασίας μέσω ενός σύρματος και καλωδίου συνδέεται με τη πηγή τάσης και κλείνει κύκλωμα με το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ώστε να γίνει η ηλεκτρόλυση.

#### Βοηθητικό ηλεκτρόδιο:

Το ηλεκτρόδιο αποτελεί την άνοδο της διάταξης και είναι από πλέγμα πλατίνας.



**Σχήμα 6.3:** Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και εσωτερικά του πλέγματος είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας

#### Ηλεκτρόδιο αναφοράς:

Το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελεί την αναφορά ως προς την οποία μετρούνται οι τάσεις. Αποτελείται από κορεσμένο  $K_2SO_4$ .



Σχήμα 6.4: Ηλεκτρόδιο αναφοράς

#### 6.2.4 Ρότορας και ρυθμιστής στροφών

Πάνω στο **ρότορα** βιδώνει το δοκίμιο και περιστρέφεται. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η ανάδευση του διαλύματος. Ο ρυθμιστής στροφών ελέγχει τον αριθμό στροφών του ρότορα.



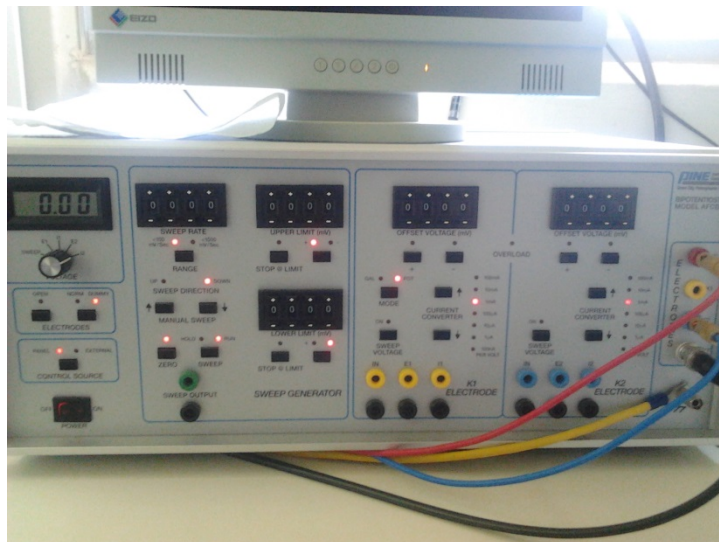
Σχήμα 6.5: Ρυθμιστής στροφών



**Σχήμα 6.6:** Ρότορας

### 6.2.5 Πηγή DC τάσης

Η πηγή DC τάσης παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για να γίνει η διαδικασία της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης. Η επιλογή της τάσης θα έχει επίπτωση στη ποιότητα και το τύπο του ημιαγωγού που θα προκύψει. Προφανώς είναι απαραίτητα και καλώδια ώστε να συνδέεται η πηγή με τα ηλεκτρόδια. Η σύνδεση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι ξεχωριστή. Η διάταξη αυτή μας δίνει και το ρεύμα που παρέχει κάθε στιγμή.



**Σχήμα 6.7:** Πηγή τάσης DC

### 6.2.7 Μαγνητικός αναδευτήρας

Στο διάλυμα προστίθεται  $H_2SO_4$  ώστε να μεταβληθεί το pH του. Για να διαλυθεί πλήρως το οξύ χρησιμοποιείται η διάταξη του σχήματος 6.8 όπου περιστρέφει πολύ γρήγορα μέσω ενός μαγνητικού πεδίου ένα μαγνήτη στο κάτω μέρος του δοχείου.



Σχήμα 6.8: Μαγνητικός αναδευτήρας και ο μαγνήτης

### 6.2.8 Μετρητής pH

Χρησιμοποιείται για να μετρηθεί το pH του διαλύματος μετά από κάθε προσθήκη θειικού οξέος.



Σχήμα 6.9: Μετρητής pH

## 6.2.9 Φούρνος

Χρησιμοποιείται για να εφαρμόσει τη **θερμοσυστελλόμενη ταινία** στο δοκίμιο.



Σχήμα 6.10: Φούρνος εργαστηρίου

## 6.3 Πειραματική διαδικασία

### 6.3.1 Δοκίμια

Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση γίνεται πάνω σε υπόστρωμα μετάλλου και στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία σε νικέλιο.

Το **νικέλιο (Ni)** είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 28 και ανήκει στην 10<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα. Έχει ατομικό βάρος 58,71 και σημείο τήξης 1453 °C. Είναι σκληρό, ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο και αργυρόλευκο στο χρώμα. Το νικέλιο απομονώθηκε για πρώτη φορά και χαρακτηρίστηκε ως χημικό στοιχείο το 1751 από τον Axel Fredrik Cronstedt. Χρησιμοποιείται ως καταλύτης σε μικρές ποσότητες, αλλά και σε μεγαλύτερες κυρίως σε κράματα με το χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την αύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς του. Με την επινικέλωση υλικών επιτυγχάνεται προστασία από τη διάβρωση. Επίσης το νικέλιο έχει εφαρμογή στην κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, νομισμάτων, επαναφορτιζόμενων μπαταριών, χημικών οργάνων, ασυρμάτων, εξαρτημάτων ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών.

Στο εργαστήριο υπήρχαν πολλά έτοιμα **δοκίμια** σε κυλινδρικό σχήμα. Αυτά είχαν περάσει από διαδικασία λείανσης και στίλβωσης. Στην αρχή, από αυτά διαλέγεται κάθε φορά το πιο καθαρό και λείο δοκίμιο. Στη συνέχεια, γύρω από την επιφάνεια του κυλίνδρου εκτός των διατομών τοποθετείται μια θερμοσυστελλόμενη ταινία ώστε να επιτευχθεί ηλεκτρική μόνωση και να αποφευχθεί εναπόθεση CdTe στην πλαϊνή επιφάνεια. Για να κολλήσει στην επιφάνεια, το τοποθετούμε στο φούρνο που αναφέρθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο στους 170 °C για 3 περίπου λεπτά. Τέλος, καθαρίστηκαν καλά με απιονισμένο νερό και αλκαλικό διάλυμα.

### 6.3.2 Προετοιμασία διαλύματος

Χρειαζόμαστε **θειικό κάδμιο (CdSO<sub>4</sub>)** και συγκεκριμένα ποσότητα 25,65 gram. Χρειάζεται προσοχή στη μεταφορά του με δοχεία γιατί το κάδμιο είναι πολύ τοξικό. Σε εργαστήριο των Χημικών Μηχανικών σε ειδική ζυγαριά μετρήθηκε η ποσότητα του θειικού καδμίου ώστε να έχουμε ακριβώς 25,65 gram.

Το θειικό κάδμιο προστίθεται σε 500mL **υπερκάθαρου νερού 18 MΩ·cm**. Στο εργαστήριο των Χημικών Μηχανικών υπάρχει συσκευή που μπορεί να αποδώσει υπερκάθαρο νερό. Το νερό αυτό πρέπει να κλειστεί σε δοχείο και αναμένεται πτώση της καθαρότητας του (άρα και της τιμής αντίστασης) με το πέρασμα του χρόνου. Για αυτό πρέπει το νερό αυτό να ετοιμαστεί και να γεμίσει το δοχείο λίγη ώρα πριν το πείραμα και όχι μέρες πριν. Τις επόμενες μέρες το νερό αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν απιονισμένο νερό μέτριας καθαρότητας για τον καθαρισμό των εργαλείων και δοχείων του εργαστηρίου που χρησιμοποιούνται σε κάθε πείραμα. Στη συνέχεια προσθέτουμε κόκκους **διοξειδίου του τελλουρίου (TeO<sub>2</sub>)**. Δεν χρειάζεται να επιλέξουμε συγκεκριμένη ποσότητα διοξειδίου του τελλουρίου.

Για να ρυθμιστεί το pH του διαλύματος στο 2,2 θα πρέπει να προσθέσουμε **θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**. Τοποθετούμε το δοχείο με το διάλυμα στο μαγνητικό αναδευτήρα για να ανακατεύουμε μετά από κάθε προσθήκη θειικού οξέος. Προσθέτουμε λίγο θειικό οξύ και μετράμε το pH. Συνεχίζουμε τη προσθήκη λίγο θειικού οξέος κάθε φορά μέχρι να φτάσει το pH στο 2,2.

Αφού ετοιμαστεί το διάλυμα γεμίζουμε το ηλεκτρολυτικό κελί με αυτό (καθαρό νερό, θειικό κάδμιο, θειικό οξύ, τελλουριούχο κάδμιο).



### 6.3.3 Πειράματα

Αφού γεμίσουμε το ηλεκτρολυτικό κελί με το διάλυμα, πρέπει να ρυθμίσουμε τη θερμοκρασία στο κυκλοφορητή. Έγιναν δύο ηλεκτρολυτικές εναποθέσεις στη θερμοκρασία 65°C και από μία στις θερμοκρασίες 75°C, 85°C, 95°C. Το θερμόμετρο από τη μία οπή του τεφλόν του καπακιού του ηλεκτρολυτικού κελιού μετράει τη θερμοκρασία του διαλύματος. Όταν η θερμοκρασία ρυθμιστεί πρέπει να υπάρξει αναμονή 10 περίπου λεπτών ώστε να μετρήσουμε με το θερμόμετρο ότι το διάλυμα έχει φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία.

Στο μεταξύ τοποθετούμε το δοκίμιο στο ηλεκτρόδιο εργασίας, το οποίο στη συνέχεια το βάζουμε μέσα από την κύρια οπή στο ηλεκτρολυτικό κελί και έτσι βυθίζεται στο διάλυμα. Επιπλέον βάζουμε και το ηλεκτρόδιο αναφοράς στο ηλεκτρολυτικό κελί. Όταν η θερμοκρασία του διαλύματος φτάσει την επιθυμητή τιμή τότε ρυθμίζουμε τις στροφές του ρότορα στις 500 ΣΑΛ και συνδέουμε τα καλώδια στη πηγή τάσης. Επιλέγουμε τάση 1 Volt. Η παροχή της τάσης γίνεται για 20 λεπτά. Κάθε ένα λεπτό καταγράφεται το ρεύμα σε mA από την ένδειξη της πηγής τάσης.

Συνολικά η παραπάνω διαδικασία έγινε 5 φορές. Την πρώτη φορά στους 65°C έγινε δοκιμαστικά. Μετά ετοιμάστηκε νέο διάλυμα επαναλήφθηκε η διαδικασία και οι επόμενες 4 έγιναν σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

CdTe on Ni-substrate



65°C



75°C



85°C



95°C

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### Μετρήσεις και συμπεράσματα

#### 7.1 Ρεύμα ηλεκτρολυτικής εναπόθεση

Κατά τη διάρκεια του κάθε πειράματος για κάθε δοκίμιο καταγραφόταν ανά λεπτό το ρεύμα σε mA:

Χρόνος t (min)	Ρεύμα I (mA)				
	65°C (1η)	65°C (2η)	75°C	85°C	95°C
0	1,64	1,81	1,31	1,45	1,24
1	1,31	1,58	0,95	0,97	0,7
2	1,09	1,43	0,63	0,58	0,44
3	0,93	1,28	0,4	0,39	0,38
4	0,76	1,11	0,32	0,34	0,36
5	0,61	0,93	0,29	0,32	0,35
6	0,5	0,74	0,28	0,31	0,35
7	0,42	0,53	0,26	0,29	0,34
8	0,36	0,36	0,26	0,29	0,34
9	0,31	0,26	0,25	0,29	0,34
10	0,29	0,22	0,24	0,29	0,34
11	0,27	0,19	0,24	0,28	0,34
12	0,26	0,18	0,24	0,28	0,33
13	0,24	0,17	0,24	0,28	0,33
14	0,24	0,16	0,23	0,28	0,33
15	0,23	0,16	0,23	0,27	0,33
16	0,22	0,15	0,23	0,27	0,33
17	0,22	0,15	0,23	0,27	0,33
18	0,21	0,15	0,23	0,27	0,33
19	0,2	0,15	0,23	0,27	0,32
20	0,2	0,15	0,23	0,27	0,32

Πίνακας 7.1:  $I(t)$  ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης ανά δοκίμιο

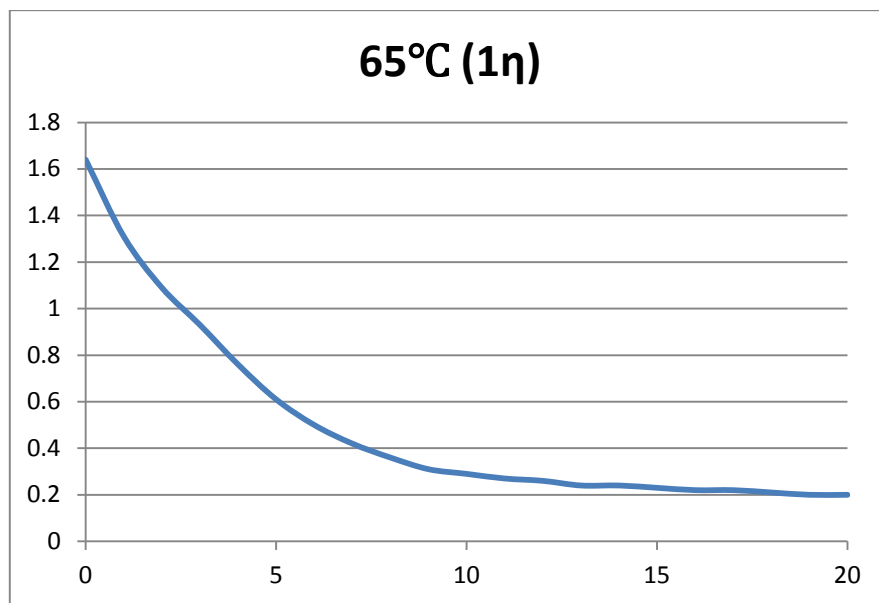
Το φορτίο της ηλεκτρόλυσης είναι:

$$Q = \bar{I} \cdot t = \left( \frac{I_1 + \dots + I_{19}}{19} + \frac{I_0 + I_{20}}{2} \right) \cdot t$$

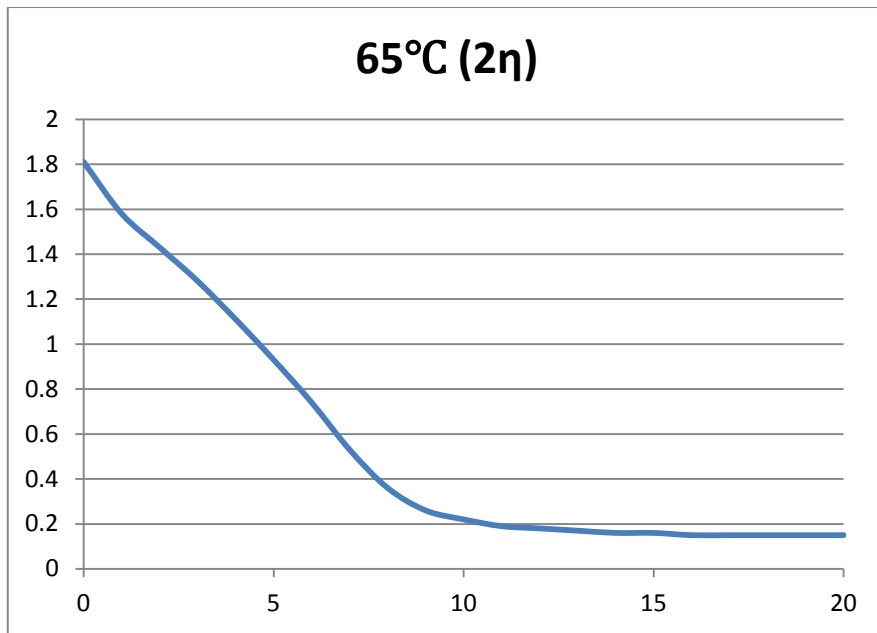
δοκίμιο	Q(Cb)
65°C (1η)	0,5754
65°C (2η)	0,6528
75°C	0,405
85°C	0,444
95°C	0,4614

**Πίνακας 7.2:** Φορτίο ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης

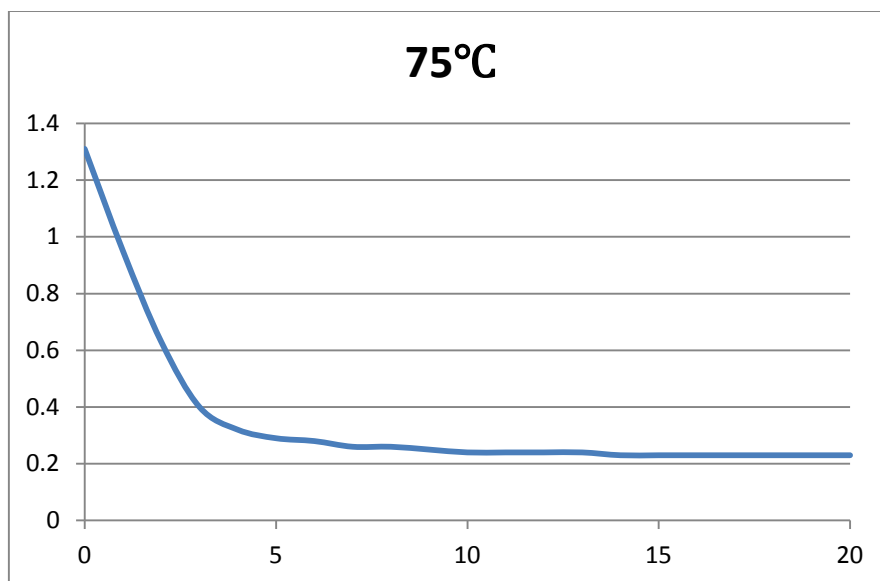
Παρακάτω δίνονται τα διαγράμματα  $I(t)$  για όλα τα δοκίμια:



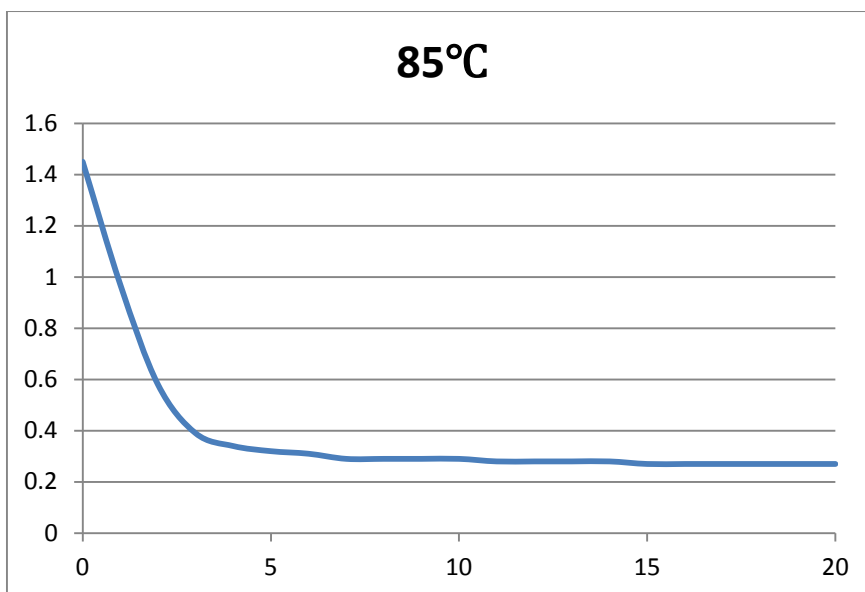
**Διάγραμμα 7.1:** Ρεύμα κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης του 1ου δοκίμιου υπό 65°C



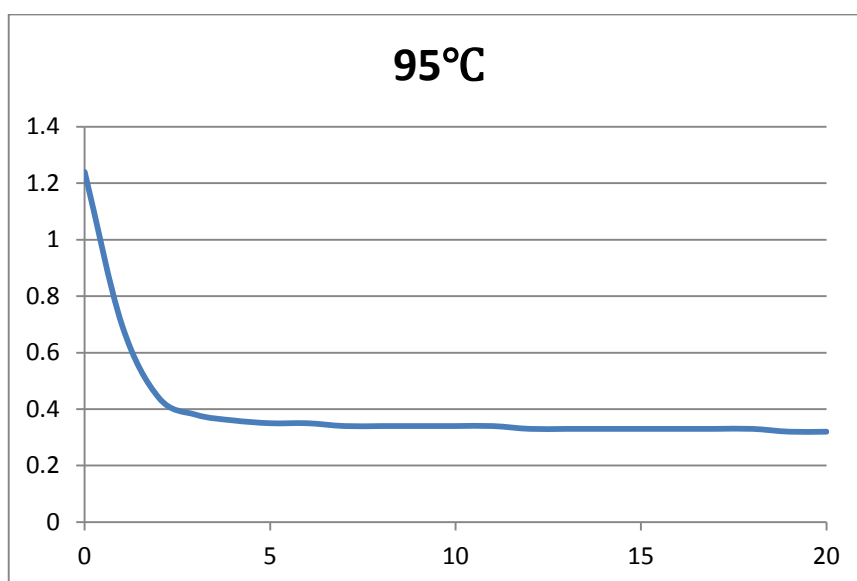
**Διάγραμμα 7.2:** Ρεύμα κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης του 2<sup>ου</sup> δοκιμίου υπό 65°C



**Διάγραμμα 7.3:** Ρεύμα κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης του δοκιμίου υπό 75°C



**Διάγραμμα 7.4:** Ρεύμα κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης του δοκιμίου υπό 85°C



**Διάγραμμα 7.5:** Ρεύμα κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης του δοκιμίου υπό 95°C

Το ρεύμα φαίνεται να έχει μικρές τιμές σε σχέση με άλλα πειράματα που έχουν γίνει στη σχολή μας όπως για το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe) όπου το ρεύμα ήταν έως και 5 φορές μεγαλύτερο. Αυτός ήταν ο λόγος που επαναλήφθηκε το πείραμα για την θερμοκρασία 65°C αν και τελικά τα ρεύματα δεν αυξήθηκαν στις υπόλοιπες περιπτώσεις. Δηλαδή το χαμηλότερο ρεύμα ηλεκτρόλυσης δεν οφείλεται σε λάθος που έγινε κατά τη

πειραματική διαδικασία αφού το ίδιο παρατηρήθηκε και με νέο διάλυμα με επανάληψη της διαδικασίας.

Παρατηρείται ότι για όλα τα δοκίμια το ρεύμα μειώνεται αρκετά στη διάρκεια του πειράματος. Όμως για τα δοκίμια που η ηλεκτρολυτική εναπόθεση έγινε με υψηλότερες θερμοκρασίες ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης, το ρεύμα ξεκινάει σε μικρά επίπεδα αλλά σταθεροποιείται σε υψηλότερα σε σχέση με τα δοκίμια που η εναπόθεση έγινε με χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Οι χαρακτηριστικές I-V και οι μετρήσεις XRD έγιναν για τα 4 υπόλοιπα δοκίμια.

## 7.2 Χαρακτηριστικές I-V

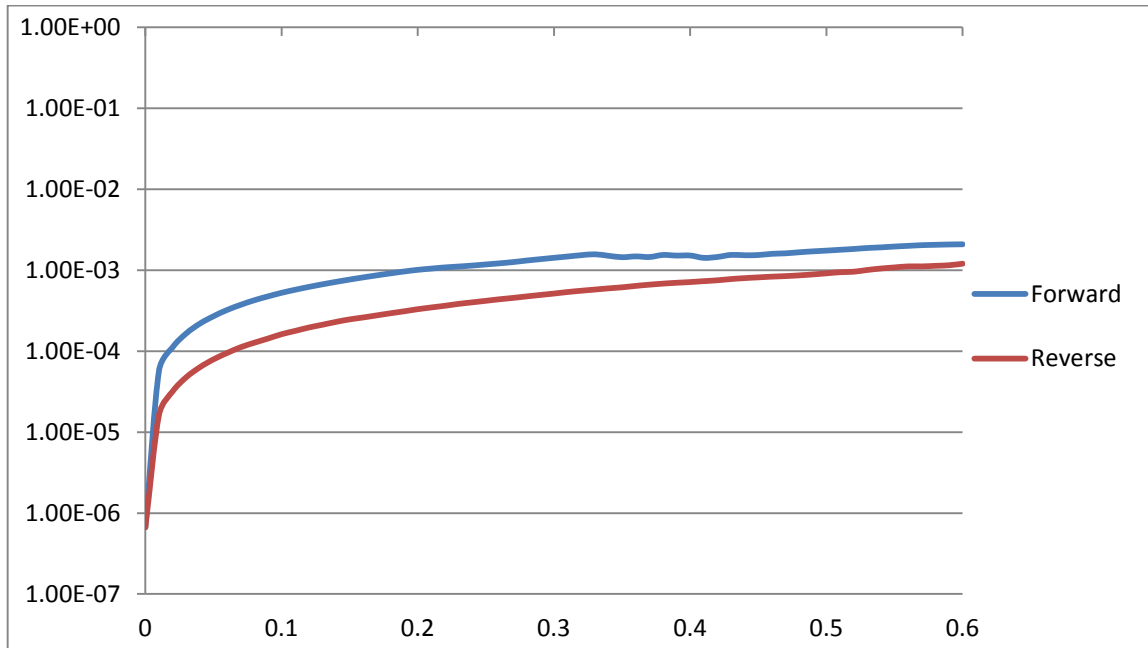
Στα παλαιά κτήρια των ηλεκτρολόγων στο γραφείο 3.2.11 υπάρχει εξοπλισμός για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμίων. Συγκεκριμένα, το δοκίμιο τοποθετείται μέσα σε ένα **κλωβό Faraday** και μία αγώγιμη ακίδα τοποθετείται πάνω σε κάποιο σημείο του. Η επαφή της ακίδας με το δοκίμιο πρέπει να γίνει με μεγάλη προσοχή ώστε να μην γρατζουνιστεί η επιφάνειά του. Στη συνέχεια από υπολογιστή επιλέγεται το εύρος τάσης και τα βήματα μετρήσεων για να προκύψει η χαρακτηριστική. Συγκεκριμένα για όλα τα δοκίμια επιλέχθηκε εύρος -0,6V έως +0,6V με βήμα 0,01V.

Μετρήσεις παίρνονται υπό σκοτάδι και υπό φως. Υπό σκοτάδι πρέπει να κλείσει καλά το καπάκι ενώ υπό φως δεν πρέπει να περνάει κανείς κοντά από το κλωβό ώστε να μην επηρεαστούν οι μετρήσεις με σκιές. Και στις δύο περιπτώσεις το παραμικρό ταρακούνημα του τραπεζιού που είναι τοποθετημένος ο κλωβός πρέπει να αποφεύγεται. Μετρήσεις έγιναν για όλα τα δοκίμια εκτός του πρώτου, δηλαδή χρησιμοποιήθηκε ένα δοκίμιο ανά θερμοκρασία. Έγιναν πολλές μετρήσεις και η ακίδα τοποθετήθηκε σε διαφορετικά σημεία του δοκιμίου κάθε φορά όπως κέντρο ή άκρη.

Υπό σκοτάδι το επιθυμητό είναι τα δοκίμια να παρουσιάζουν μία χαρακτηριστική διόδου. Υπό φως πρέπει να παρουσιάζουν μια χαρακτηριστική διόδου όμως με αυξημένο ρεύμα αναστροφής πόλωσης και με ένα «γόνατο» στη χαρακτηριστική για ορθή πόλωση. Δηλαδή στην ορθή πόλωση πρέπει να δούμε σε μία τιμή τάσης μία απότομη πτώση της τιμής του ρεύματος που ακολουθείται στη συνέχεια από αύξηση.

Αφού επιλέχθηκε εύρος -0,6V έως 0,6V έχουμε μετρήσεις για ορθή (Forward) και ανάστροφη (Reverse) πόλωση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω σε διαγράμματα στη λογαριθμική κλίμακα:

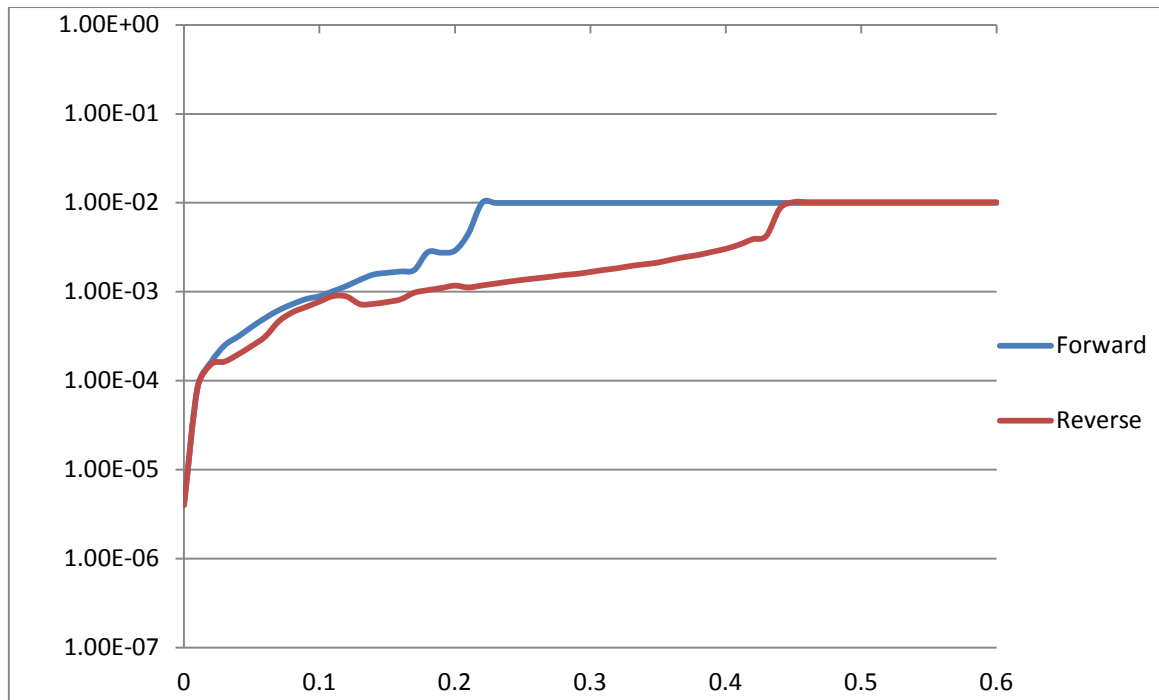
#### Δοκίμιο ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης με διάλυμα στους 65 °C:



**Διάγραμμα 7.6:** Χαρακτηριστική I-V για το δοκίμιο 65°C (υπό σκοτάδι)

Η χαρακτηριστική αυτή (7.6) δείχνει ότι το δοκίμιο είναι μία μετρίας ποιότητας ανορθωτική διάταξη. Έγιναν και άλλες μετρήσεις για το συγκεκριμένο δοκίμιο αλλά δεν προέκυψε καλύτερη χαρακτηριστική.

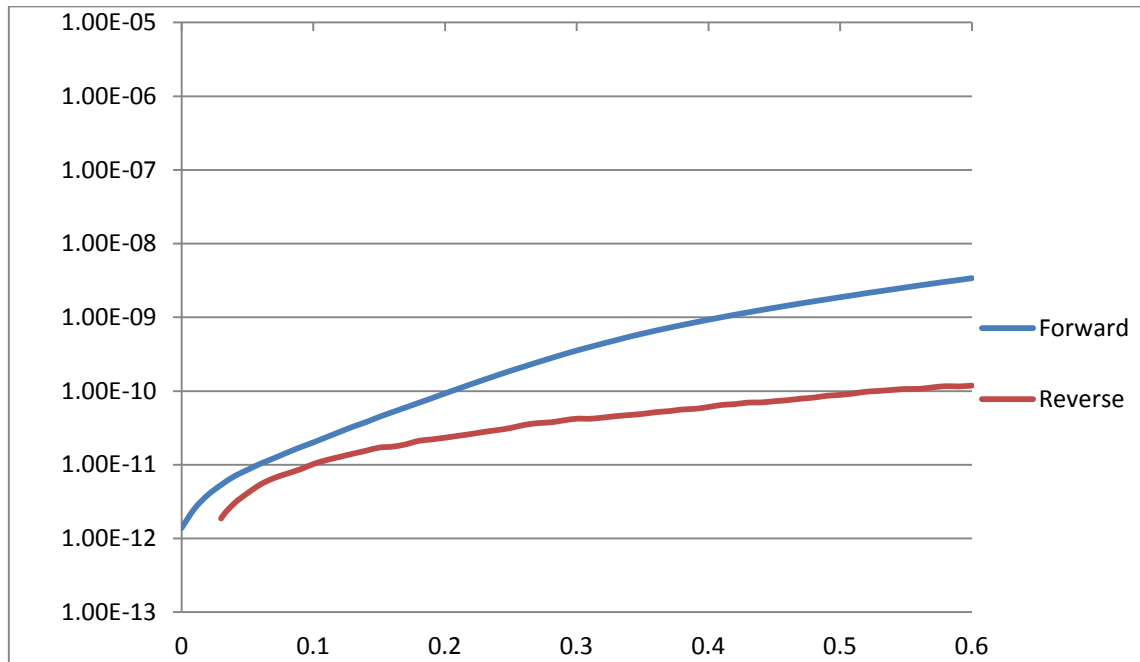




**Διάγραμμα 7.7:** Χαρακτηριστική I-V για το δοκίμιο 65°C (Βραχυκύκλωμα)

Σε αυτή τη μέτρηση υπήρξε βραχυκύκλωμα όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα. Αυτό οφείλεται στο τρόπο ή στο μέρος που τοποθετήθηκε η ακίδα στο δοκίμιο. (χάραξη - γρατζούνισμα δοκιμίου)

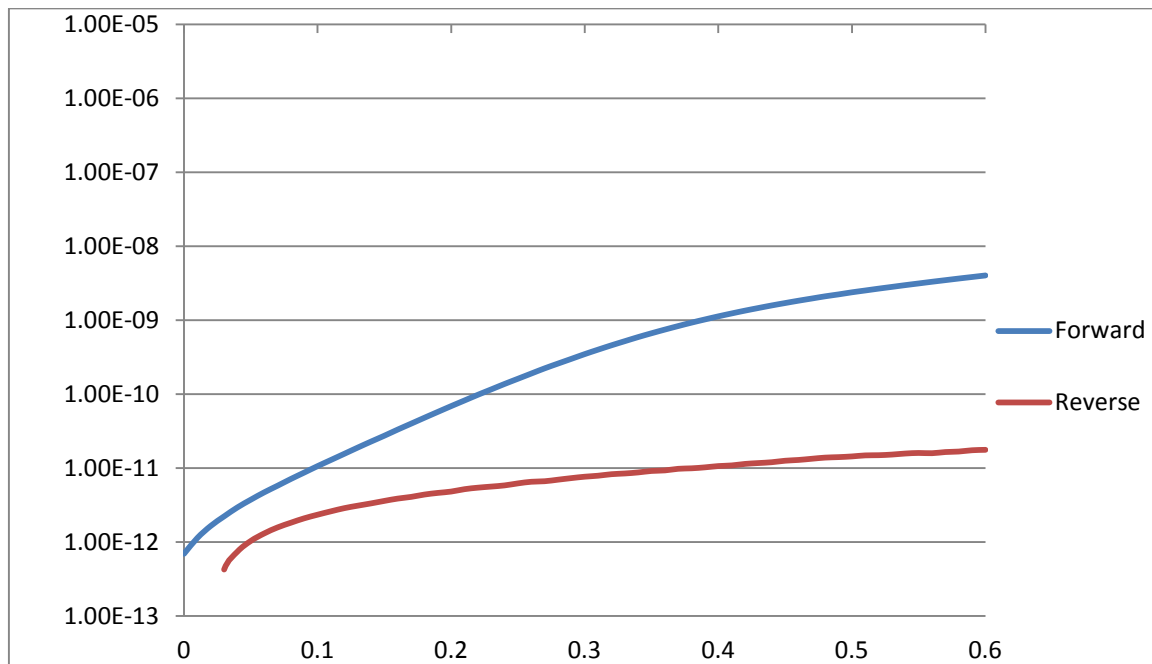
### Δοκίμιο ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης με διάλυμα στους 75 °C:



**Διάγραμμα 7.8:** Χαρακτηριστική I-V για το δοκίμιο 75°C (υπό σκοτάδι)

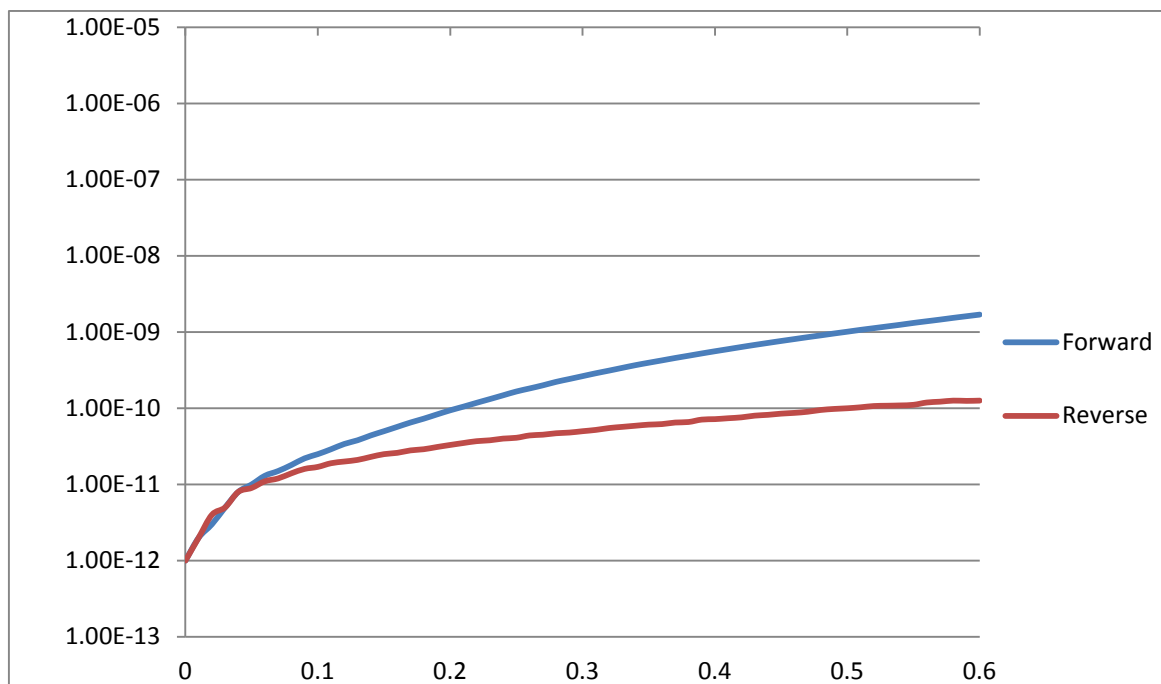
Εδώ παρατηρούμε μια πολύ καλύτερη χαρακτηριστική για δίοδο σε σχέση με του προηγούμενου δοκιμίου.

### Δοκίμιο ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης με διάλυμα στους 85 °C:



**Διάγραμμα 7.9:** Χαρακτηριστική I-V για το δοκίμιο 85°C (υπό σκοτάδι)

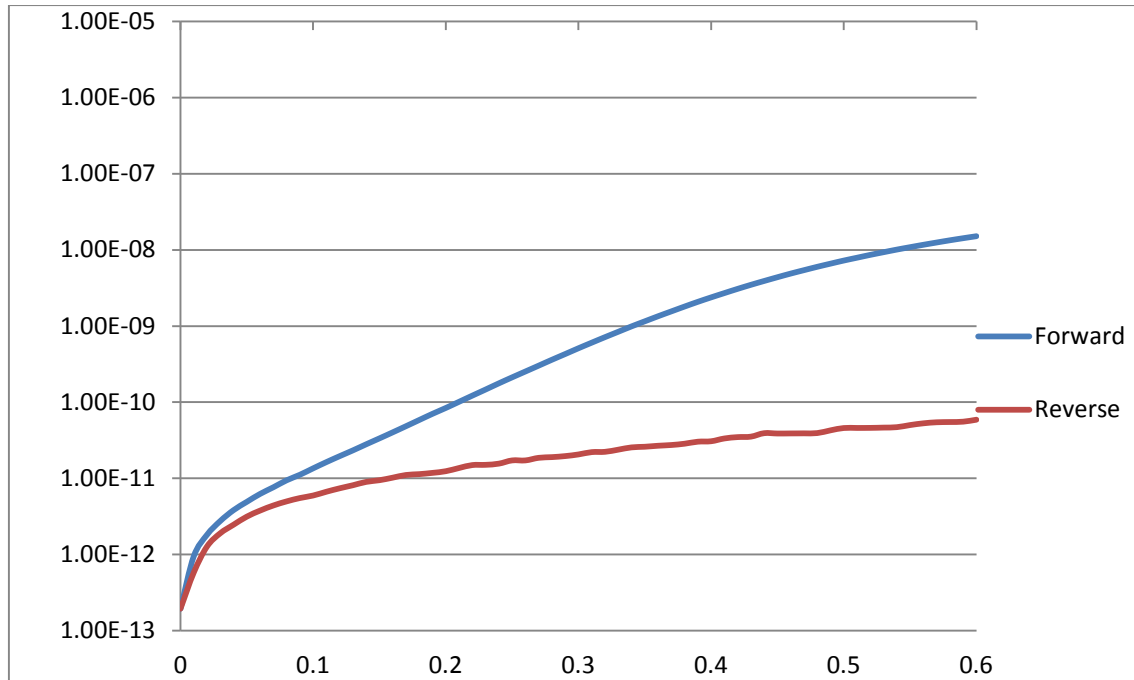
Στην 7.9 έχουμε μέτρηση στο άκρο του δοκιμίου, υπό σκοτάδι. Εμφανίζεται καλή ανορθωτική συμπεριφορά.



**Διάγραμμα 7.10:** Χαρακτηριστική I-V για το δοκίμιο 85°C (υπό φως)

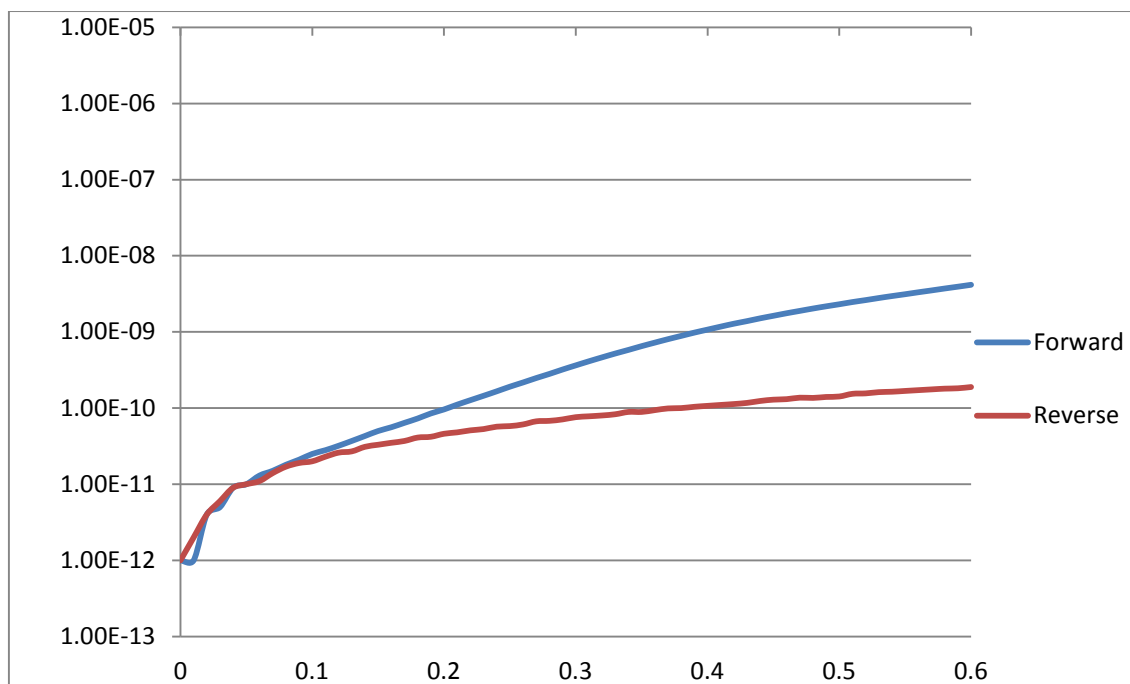
Στην 7.10 δεν παρατηρείται το αναμενόμενο «γόνατο» στη χαρακτηριστική που θα έδειχνε φωτοαγωγιμότητα. Βέβαια παρατηρείται αυξημένο ρεύμα ανάστροφης πόλωσης.

#### Δοκίμιο ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης με διάλυμα στους 95 °C:



**Διάγραμμα 7.11:** Χαρακτηριστική I-V για το δοκίμιο 95°C (υπό σκοτάδι)

Εμφανίζεται πολύ καλή ποιότητα διόδου.



**Διάγραμμα 7.12:** Χαρακτηριστική I-V για το δοκίμιο 95°C (υπό φως)

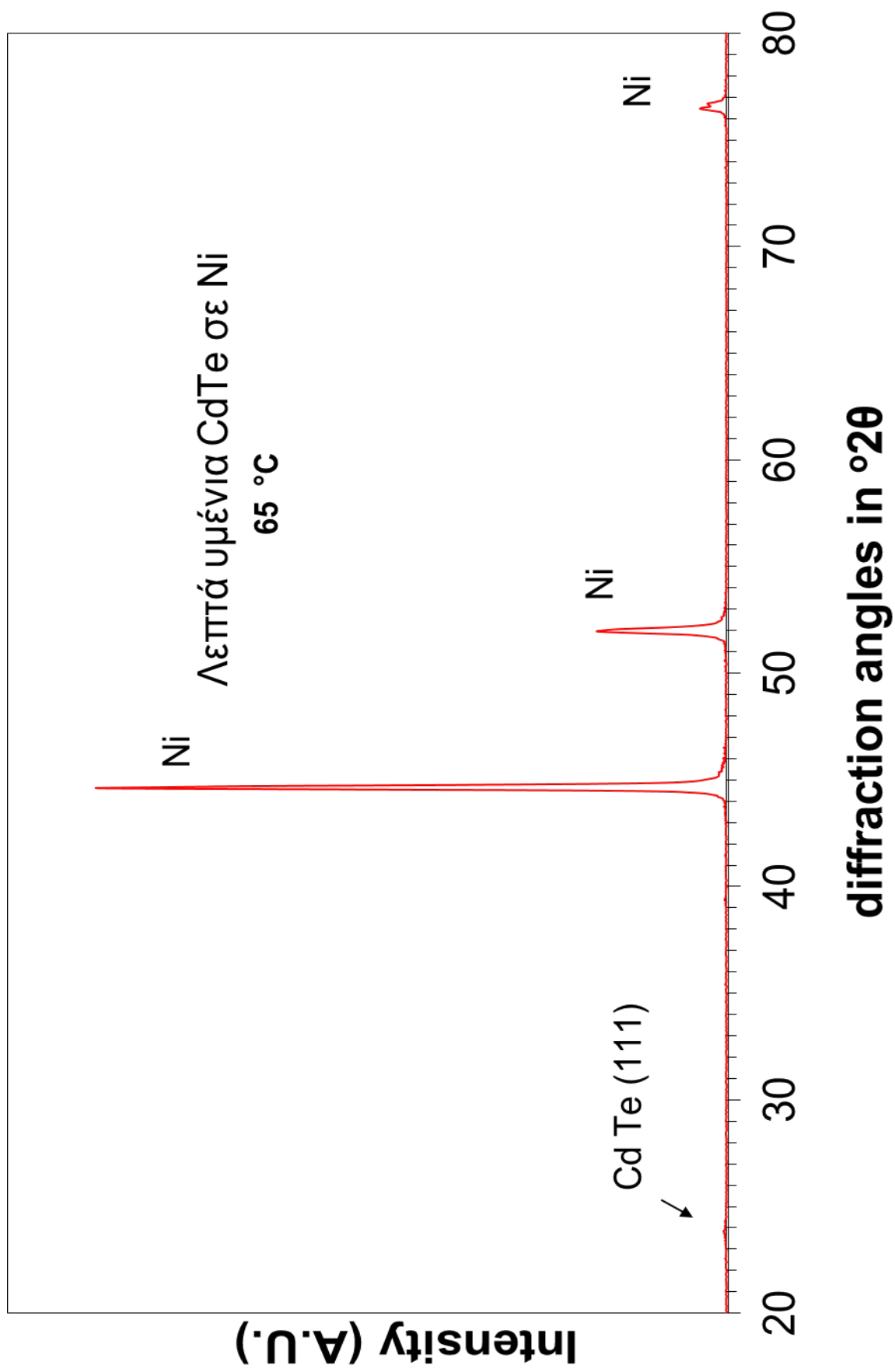
Υπό φως στην 7.12 παρατηρούμε λίγο μεγαλύτερο ρεύμα ανάστροφης πόλωσης αλλά πάλι όχι φωτοαγωγιμότητα. Θα μπορούσε η μικρή αύξηση του ρεύματος ανάστροφης πόλωσης να αποδοθεί στη φωτοαγωγιμότητα.

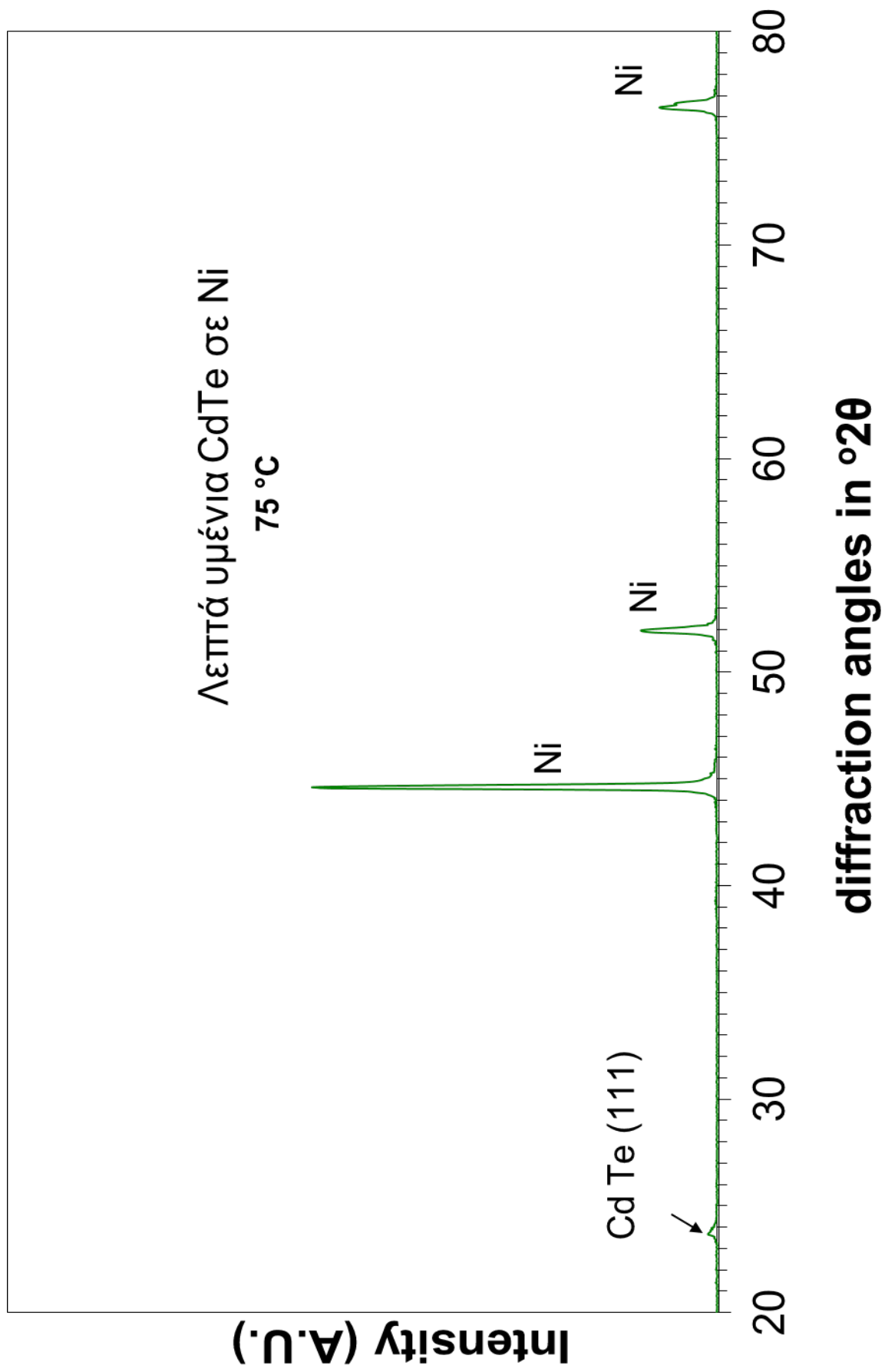
### 7.3 Μετρήσεις XRD

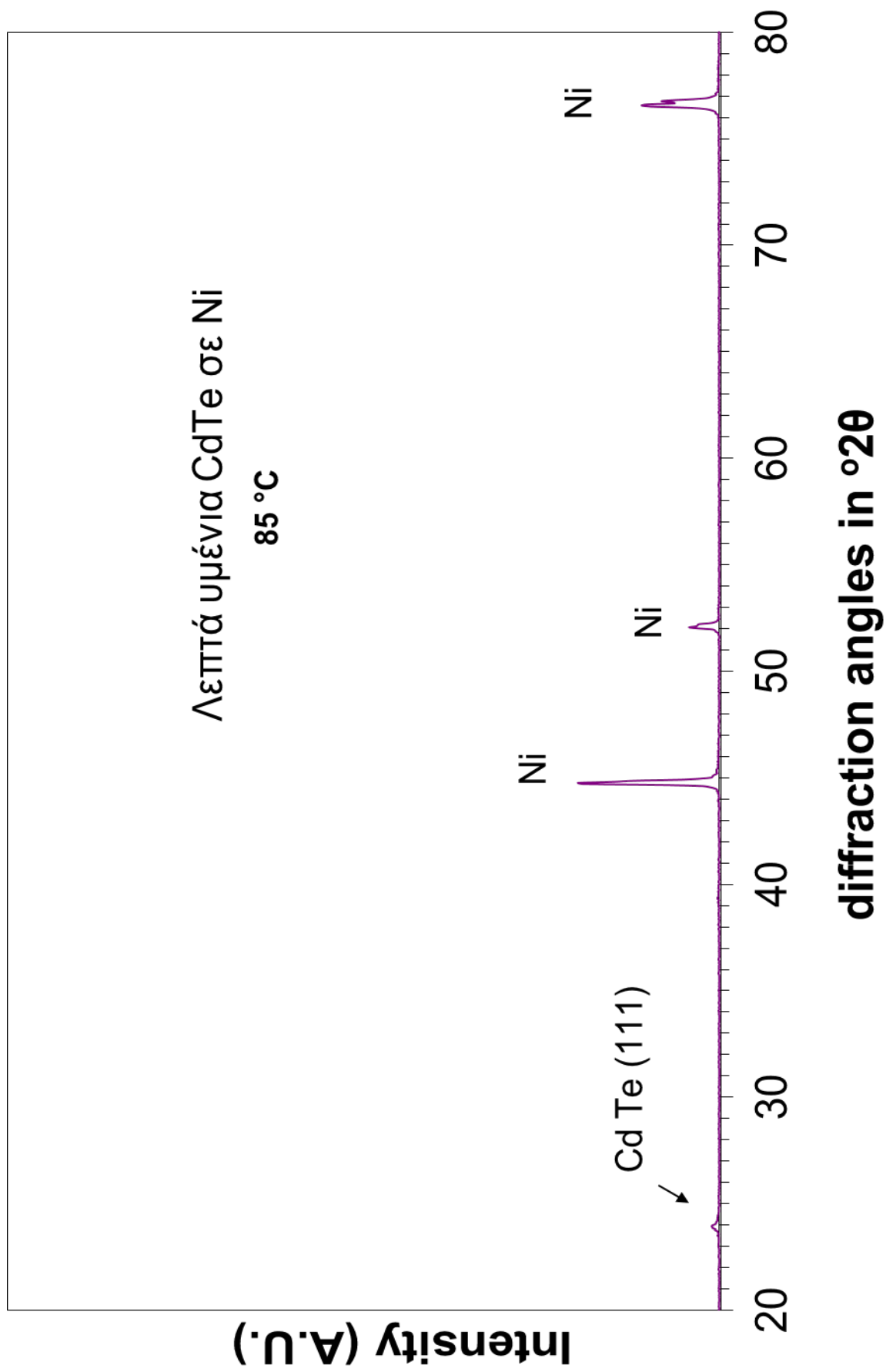
Κρυσταλλογραφία X-Ray είναι η μέθοδος για να προσδιοριστεί η ατομική και μοριακή σύνθεση ενός υλικού. Αυτό γίνεται με το μηχάνημα **XRD** δηλαδή X-Ray-Diffraction. Το δοκίμιο τοποθετείται, περιστρέφεται και βομβαρδίζεται με ακτίνες X. Το XRD commander είναι πρόγραμμα χειρισμού του XRD στον υπολογιστή ώστε να ελέγχουμε το μηχάνημα. Ο υπολογιστής καταγράφει τιμές ανά γωνία.

Ο σκοπός της συγκεκριμένης μέτρησης είναι να δούμε πόσο τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) έχει το κάθε δοκίμιο. Εμείς γνωρίζουμε σε ποιες γωνίες αναμένουμε το τελλουριούχο κάδμιο και σε ποιες το νικέλιο (Ni). Από την εργασία «XRD study of the grain growth in CdTe films annealed at different temperatures» των Joel Pantoja Enriquez, Xavier Mathew μπορούμε να βρούμε σε ποια γωνία αναμένουμε το CdTe.

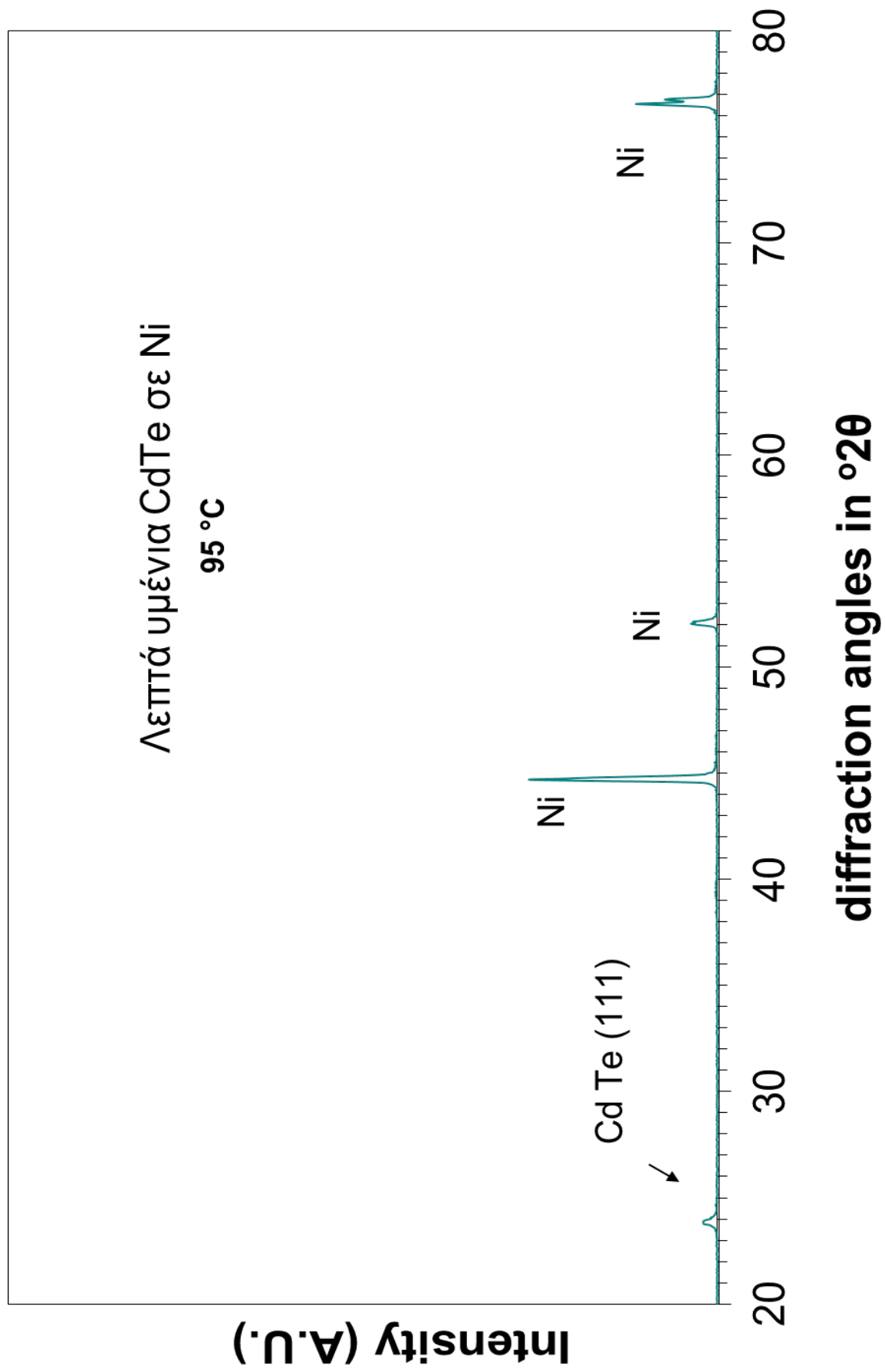
Έτσι ανάλογα με τα αποτελέσματα θα βγάλουμε και τα συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης για το κάθε δοκίμιο.











## 7.4 Σχολιασμός και συμπεράσματα

Για τα ρεύματα που καταγράφηκαν κατά την ηλεκτρολυτική εναπόθεση τελλουριούχου καδμίου (CdTe) όπως παρατηρήθηκε και πριν ήταν αρκετά μικρότερα από αντίστοιχα πειράματα για το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe) που έχουν γίνει στο εργαστήριο. Αυτό σημαίνει χαμηλότερο φορτίο άρα η ποσότητα CdTe που εναποτέθηκε αναμένεται να είναι μικρότερη.

Οι μετρήσεις XRD επιβεβαίωσαν ότι η ποσότητα που εναποτέθηκε στα δοκίμια ήταν πολύ μικρή αν και υπαρκτή. Είναι πολύ σημαντικό να παρατηρήσουμε ότι στα δοκίμια που έγινε ηλεκτρολυτική εναπόθεση με αυξημένη θερμοκρασία διαλύματος εναποτέθηκε και μεγαλύτερη ποσότητα CdTe. Επίσης στα δοκίμια που προέκυψαν από ηλεκτρολυτική εναπόθεση χαμηλότερης θερμοκρασίας διαλύματος είχαν μεγαλύτερες ακμές νικελίου. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην ομοιομορφία, τη ποιότητα και το πάχος του στρώματος που εναποτέθηκε.

Τα δοκίμια με τις χαρακτηριστικές τους δείχνουν συμπεριφορά διόδου Schottky όπως αναμέναμε. Δηλαδή επιτεύχθηκε η ανορθωτική συμπεριφορά που πρέπει να έχει ένα λεπτό υμένιο τελλουριούχου καδμίου. Η ποιότητά των διόδων των δοκιμίων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης τους. Δεν παρατηρήθηκε φωτοαγωγιμότητα, αν και υπήρχε αύξηση του ρεύματος ανάστροφης πόλωσης στις μετρήσεις υπό το φως.

Όλες οι μετρήσεις έχουν και αβεβαιότητα λόγω πιθανού λάθους στη τοποθέτηση της ακίδας λόγω απόξυσης ή διαφοράς της ποιότητας του κρυστάλλου στην επιφάνεια του και λόγω πιθανού λάθους του μηχανήματος.

Το πιο σημαντικό συμπέρασμα από τις μετρήσεις XRD και τις χαρακτηριστικών I-V είναι ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα δηλαδή σε εναπόθεση μεγαλύτερης ποσότητας. Δεν μπορούσε να γίνει πείραμα με μεγαλύτερη θερμοκρασία διαλύματος γιατί το διάλυμα αποτελούταν κυρίως με νερό το οποίο έχει θερμοκρασία βρασμού 100 °C.

Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι ότι το κάθε δοκίμιο έχει διαφορετικό χρώμα. Αυτό εξηγείται από το πάχος του στρώματος CdTe που έχει εναποτεθεί στο νικέλιο. Τα πάχη είναι τόσο μικρά που επιτρέπουν σε ένα πολύ μικρό εύρος μήκους κύματος να ανακλαστεί άρα και να παρατηρηθεί από εμάς.

Στη πειραματική διαδικασία αυτή η μοναδική παράμετρος που μεταβαλλόταν ήταν η θερμοκρασία. Σε μελλοντικά πειράματα του εργαστηρίου Ηλεκτροτεχνικών Υλικών θα μπορούσαν να μεταβληθούν και άλλοι παράμετροι:

- Διαφορετική περιεκτικότητα-σύνθεση διαλύματος και διαφορετική τιμή pH. (πάντα όμως pH κοντά στο 2,2)
- Για το μέταλλο που χρησιμοποιείται για υπόστρωμα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί τιτάνιο.
- Για τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης θα μπορούσαν να δοκιμαστούν διαφορετικές τιμές τάσης και να γίνουν μεταβολές στη διάρκεια της (για παράδειγμα αύξησή της στα 30 λεπτά).

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με μεταβολή των παραπάνω παραμέτρων θα μπορούσαν να εξαχθούν περισσότερα και πολύτιμα συμπεράσματα για την ηλεκτρολυτική εναπόθεση λεπτών υμενίων τελλουριούχου καδμίου.

## Βιβλιογραφία

1. Κωνσταντίνος Θ. Δέρβος, «Φωτοβολταϊκά Συστήματα από τη Θεωρία στη Πράξη», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2013
2. Κωνσταντίνος Θ. Δέρβος, Παναγιώτα Βασιλείου, «Εισαγωγή στα Υλικά», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
3. S.O. Kasar «Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων», Παπασωτηρίου 2<sup>η</sup> έκδοση, γλωσσική και επιστημονική επιμέλεια Ελληνικής έκδοσης: Ι. Ξανθάκης, Δ. Τσαμάκης
4. Jeffrey Gordon, «Solar Energy The State of the Art, ISES position papers» chapter 6: Martin A. Green «Photovoltaic physics and devices»
5. Antonio Luque, Steven Hegedus «Handbook of photovoltaic science and engineering»
6. Jack W. Dini «Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates»
7. Εργασία «XRD study of the grain growth in CdTe films annealed at different temperatures» των Joel Pantoja Enriquez, Xavier Mathew
8. Εργασία «Electrodeposition of CdTe Thin Films» των R. N. Bhattacharya και K. Rajeshwar
9. Εργασία «Growth of CdSe and CdTe crystals shaped by thick alumina membranes» των Osvaldo de Melo, Erick M. Larramendi, Ignacio Minguez Bacho, Saul Larramendi, Juan L. Baldonado, Jose M. Martinez Duar, Manuel Hernandez-Velez
10. Διονύσης Μπουλμπασάκος, «Ηλεκτρολυτικές Ιδιότητες λεπτών υμενίων CdSe», Διπλωματική Εργασία
11. Ισίδωρος Σ. Λαγόπουλος «Πειραματική μελέτη φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων», Διπλωματική Εργασία
12. Σημειώσεις μαθήματος «Φυσική, Τεχνολογία και Χρήσεις των Φωτοβολταϊκών» 9<sup>ο</sup> εξάμηνο ΣΗΜΜΥ Ε.Μ.Π.
13. <http://www.electrical4u.com/faradays-first-and-second-laws-of-electrolysis/>
14. [http://en.wikipedia.org/wiki/History\\_of\\_materials\\_science](http://en.wikipedia.org/wiki/History_of_materials_science)
15. [http://en.wikipedia.org/wiki/Conduction\\_band](http://en.wikipedia.org/wiki/Conduction_band)
16. [http://en.wikipedia.org/wiki/Fermi\\_level](http://en.wikipedia.org/wiki/Fermi_level)
17. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>

18. <http://en.wikipedia.org/wiki/Tellurium>
19. <http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium>
20. [http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium\\_telluride](http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_telluride)
21. <http://en.wikipedia.org/wiki/Electrolysis>
22. <http://www.solar-facts-and-advice.com/cadmium-telluride.html>
23. <http://www.solartown.com/learning/solar-panels/advantages-make-thin-film-solar-panels-shine/>