



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

**Κατασκευή και Οπτοηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Λεπτών  
Ημιαγωγικών Υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου CdSe**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κώστας Δ. Αντωνόπουλος

**Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος**

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Απρίλιος 2014



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

**Κατασκευή και Οπτοηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Λεπτών  
Ημιαγωγίμων Υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου CdSe**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κώστας Δ. Αντωνόπουλος

**Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος**

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή

.....

Κ. Δέρβος  
Καθ. Ε.Μ.Π.

.....

Π. Βασιλείου  
Καθ. Ε.Μ.Π.

.....

Η. Αβραμόπουλος  
Καθ. Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Απρίλιος 2014

.....  
Κώστας Δ. Αντωνόπουλος

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

Copyright © Κώστας Δ. Αντωνόπουλος, 2014  
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.

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

Ευχαριστώ την κυρία Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. για τη διάθεση των υλικών χωρίς τα οποία η διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας θα ήταν αδύνατη.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον δρ. Αργυρόπουλο Θεόδωρο και φυσικά τη δρ. Αθανασοπούλου Μαριάννα, για την καθοδήγηση τους σε πρακτικό και θεωρητικό επίπεδο στην οποία οφείλεται και η επιτυχής διεξαγωγή των πειραμάτων και η περάτωση της διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ πολύ την οικογένειά μου για την αμέριστη ψυχολογική και οικονομική στήριξη.

Τέλος, ευχαριστώ όλους τους φίλους μου και τους συμφοιτητές μου που ενώ βρισκόμουν στη θάλασσα της γνώσης με βοήθησαν να αποφύγω τα λιμανάκια της εξειδίκευσης και να πλησιάσω τις απέραντες παραλίες της μόρφωσης.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών του τομέα Συστημάτων Μετάδοσης Πληροφορίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σκοπός της είναι η ηλεκτρολυτική απόθεση λεπτών υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου (CdSe) και ο χαρακτηρισμός τους υπό το πρίσμα των φωτοβολταϊκών εφαρμογών.

Αναλυτικότερα, για την ηλεκτρολυτική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε λουτρό που περιείχε θειικό κάδμιο ( $CdSO_4$ ) και οξείδιο του σεληνίου ( $SeO_2$ ) με  $pH=2,2$ , ενώ η θερμοκρασία του λουτρού ήταν  $60^\circ C$  για τα έξι από τα εννέα δοκίμια και  $65^\circ C$  για τα τρία τελευταία δοκίμια. Η ηλεκτρόλυση έγινε σε συνθήκες συνεχούς τάσης. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των αποθεμάτων με τη χρήση περίθλασης ακτίνων – Χ (XRD) και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Στο δεύτερο μέρος του χαρακτηρισμού των δοκιμίων, τα δοκίμια προσαρμόστηκαν σε ορειχάλκινη βάση ώστε να έρχονται σε σημειακή επαφή με ηλεκτρόδιο χρυσού (Au) και η διάταξη τοποθετήθηκε σε κλωβό Faraday. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις της έντασης του ρεύματος για τάσεις από  $-0,6V$  μέχρι  $0,6V$  και εξήχθησαν οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις.

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

Λέξεις Κλειδιά:

Ημιαγωγοί, ενεργειακό διάκενο, δίοδος p – n, δίοδος Schottky, ωμική επαφή, ανορθωτική επαφή, φωτοβολταϊκό στοιχείο, φωτοβολταϊκή μετατροπή, ηλεκτρολυτική απόθεση, σεληνιούχο κάδμιο, νικέλιο.

## Abstract

This diploma thesis was carried out in the laboratory of Electrical Materials in the faculty of Electrical and Computer Engineering of the National Technical University of Athens. The purpose of the thesis is to characterize and construct electro-deposited Cadmium Selenide (CdSe) on Nickelium (Ni) substrates, so as to ascertain their electrical behavior.

Specifically for the electrolytic process, the electrolytic liquid, which was used, contained cadmium sulfate ( $CdSO_4$ ) and oxide of selenium ( $SeO_2$ ), it was regulated at pH=2.2, whereas the temperature of the bath was at  $60^\circ C$  for the six out of nine samples and  $65^\circ C$  for the three remaining samples. The voltage of electrolysis was DC. The plating on the substrates was characterized by XRD and by SEM microscopy.

At the second part of the measurements, the samples were connected to a bronze base in order to achieve a point contact with a gold probe and the device was placed into a Faraday cage. The electrical characterization was based upon I – V measurements. In that way, the samples were classified as Ni – CdSe rectifiers and we could examine their quality.

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

Keywords:

Semiconductors, energy gap, p – n diode, Schottky diode, ohmic contact, rectifying contact, photovoltaic module, photovoltaic conversion, electro – deposition, cadmium selenide, nickel.

## Περιεχόμενα

1	Χημικοί δεσμοί και Ενεργειακές Ζώνες	10
1.1	Χημικοί δεσμοί	10
1.2	Σχηματισμός των ενεργειακών ζωνών	11
1.3	Ενεργειακό διάκενο	12
1.4	Άμεσο και έμμεσο ενεργειακό διάκενο	13
2	Ημιαγωγοί	15
2.1	Κατανομή Fermi – Dirac	15
2.2	Αμιγείς ημιαγωγοί	17
2.2.1	Συγκέντρωση φορέων	17
2.2.2	Στάθμη Fermi	19
2.3	Ημιαγωγοί προσμείξεων	20
2.3.1	Συγκέντρωση φορέων	23
2.3.2	Στάθμη Fermi	25
2.4	Αγωγιμότητα και Κινητικότητα	26
2.5	Οπτική διέγερση ημιαγωγών	31
2.5.1	Έγχυση φορέων	31
2.5.2	Μηχανισμοί επανασύνδεσης φορέων	33
3	Επαφή μετάλλου – ημιαγωγού	35
3.1	Φράγμα δυναμικού Schottky	36
3.2	Ροή ηλεκτρικού ρεύματος στην ιδανική δίοδο Schottky	38
3.3	Μη ιδανική δίοδος Schottky	41
3.3.1	Ενεργειακές στάθμες επιφανείας	41
3.3.2	Ανάπτυξη μονωτικού στρώματος και συντελεστής ποιότητας των διόδων Schottky	43
3.3.3	Χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης μη ιδανικής διόδου	44
3.4	Ωμικές επαφές	45
4	Φως και φωτοβολταϊκή μετατροπή	47
4.1	Φως	47
4.2	Φωτοβολταϊκό φαινόμενο	47
4.3	Απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας	48
4.4	Σύγκριση φωτοβολταϊκών διατάξεων p – n και Schottky	50
4.5	Δίοδος p – n ως φωτοβολταϊκό στοιχείο	52
4.5.1	Δίοδος p – n σε θερμοδυναμική ισορροπία	52
4.5.2	Οπτική διέγερση διόδου p – n	54
4.6	Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών στοιχείων	58
4.6.1	Ισοδύναμο κύκλωμα φωτιζόμενης διόδου p – n	58
4.6.2	Χαρακτηριστική I – V ενός ιδανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου	59
4.6.3	Ηλεκτρικές παράμετροι ιδανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου	61

4.6.4	Ηλεκτρικές παράμετροι πραγματικού φωτοβολταϊκού στοιχείου	63
4.7	Παράμετροι που μεταβάλλουν τη I – V χαρακτηριστική φωτοβολταϊκού στοιχείου	64
4.7.1	Θερμοκρασιακή επίδραση	64
4.7.2	Επίδραση της πυκνότητας της ηλιακής ακτινοβολίας	65
4.7.3	Επίδραση των εσωτερικών αντιστάσεων	67
4.8	Τύποι ημιαγωγών για φωτοβολταϊκά στοιχεία	67
4.8.1	Μονοκρυσταλλικό πυρίτιο (mono – Si)	68
4.8.2	Πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (poly – Si)	68
4.8.3	Στοιχεία λεπτών υμενίων	69
4.8.4	Άμορφο πυρίτιο (a – Si)	70
5	Ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου σε υπόστρωμα νικελίου	71
5.1	Εισαγωγή	71
5.2	Κάδμιο	71
5.3	Σελήνιο	72
5.4	Σεληνιούχο κάδμιο	73
5.5	Νικέλιο	74
5.6	Ηλεκτρολυτική απόθεση	75
5.6.1	Ηλεκτρόλυση	76
5.6.2	Πλεονεκτήματα ηλεκτρολυτικής απόθεσης	77
5.6.3	Επιθυμητά χαρακτηριστικά υποστρώματος	77
5.6.4	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα	78
5.6.5	Τροφοδοσία ηλεκτρολυτικής απόθεσης	78
5.7	Ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου	78
6	Ηλεκτρολυτική διάταξη – ηλεκτρολυτική διαδικασία	80
6.1	Εισαγωγή	80
6.2	Διατάξεις ηλεκτρόλυσης	80
6.2.1	Φούρνος Nabertherm HTC 03/15 με ελεγκτή B170	81
6.2.2	Ηλεκτρολυτικό κελί	81
6.2.3	Ηλεκτρόδια	82
6.2.4	Κυκλοφορητής – θερμοαστής	84
6.2.5	Ρότορας και ρυθμιστής στροφών	84
6.2.6	Διποτενσιοστάτης	85
6.3	Διατάξεις αξιολόγησης των δοκιμών	86
6.3.1	Κλωβός Faraday (HEWLETT PACKARD 16055A TEXT FIXTURE)	86
6.3.2	pA meter/DC voltage source (HEWLETT PACKARD 4140B)	87
6.3.3	Φασματογράφος περίθλασης ακτίνων X – XRD (Siemens 5000)	87
6.3.4	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – SEM	88
6.4	Διαδικασία ηλεκτρόλυσης	89



6.4.1	Προετοιμασία δοκιμών	89
6.4.2	Προετοιμασία ηλεκτρολυτικού λουτρού	89
6.4.3	Συνδεσμολογία ηλεκτρολυτικής διάταξης	91
7	Μετρήσεις και συμπεράσματα	93
7.1	Εισαγωγή	93
7.2	Μετρήσεις και αποτελέσματα	93
7.2.1	Δοκίμιο 1	94
7.2.2	Δοκίμιο 2	96
7.2.3	Δοκίμιο 3	97
7.2.4	Δοκίμιο 4	98
7.2.5	Δοκίμιο 5	99
7.2.6	Δοκίμιο 6	100
7.2.7	Δοκίμιο 7	102
7.2.8	Δοκίμιο 8	104
7.2.9	Δοκίμιο 9	105
7.3	Φωτογραφίες από SEM	107
7.4	Συμπεράσματα	111
	Βιβλιογραφία	112

# 1 Χημικοί Δεσμοί και Ενεργειακές Ζώνες

## 1.1 Χημικοί δεσμοί

Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων μεταξύ γειτονικών ατόμων σε ένα στερεό είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό και τη διατήρηση του κρυσταλλικού πλέγματος ορισμένων ενώσεων. Οι κυριότεροι χημικοί δεσμοί είναι ο ιοντικός δεσμός, ο μεταλλικός δεσμός και ο ομοιοπολικός δεσμός.

Στον ιοντικό δεσμό, το ένα άτομο της ένωσης προσφέρει και το άλλο δέχεται έναν αριθμό ηλεκτρονίων, έτσι ώστε και τα δύο να αποκτήσουν δομή ευγενούς αερίου. Έτσι, στον κρύσταλλο του υλικού δημιουργούνται ιόντα. Θετικά ιόντα, ή κατιόντα, αποτελούν τα άτομα που προσέφεραν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, ενώ αρνητικά ιόντα, ή ανιόντα, τα άτομα που τα δέχτηκαν. Η σταθερότητα του κρυστάλλου οφείλεται στις δυνάμεις Coulomb μεταξύ των ανιόντων και των κατιόντων. Στους ιοντικούς δεσμούς, τα ηλεκτρόνια είναι αυστηρά περιορισμένα στο χώρο του ατόμου στο οποίο ανήκουν. Η εξωτερική στοιβάδα των ατόμων είναι πλήρως κατειλημμένη, συνεπώς, δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια με ασθενή σύνδεση με τα άτομα, ώστε να συντελέσουν στην αγωγή ρεύματος. Οι ενώσεις που σχηματίζονται με ιοντικούς δεσμούς είναι συνήθως μονωτές, όπως το NaCl.

Ο μεταλλικός δεσμός αναπτύσσεται μεταξύ των ατόμων στον κρύσταλλο ενός μετάλλου. Η εξωτερική στοιβάδα ενός ατόμου μετάλλου είναι μερικώς συμπληρωμένη από ηλεκτρόνια (μέχρι τρία ηλεκτρόνια εξωτερικής στοιβάδας). Κατά το σχηματισμό του κρυστάλλου τα ηλεκτρόνια αυτά εγκαταλείπουν το άτομο και ανήκουν πλέον σε ολόκληρο το υλικό, με αποτέλεσμα ο κρύσταλλος του στερεού να αποτελείται από ιόντα, με δομή ευγενούς αερίου, βυθισμένα σε μία θάλασσα ελεύθερων ηλεκτρονίων. Η σταθερότητα της δομής οφείλεται στις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των θετικών ιόντων του μετάλλου και των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Υπάρχουν μεγάλες διαφορές στις ελκτικές δυνάμεις στους μεταλλικούς κρυστάλλους, κάτι που είναι φανερό και από το μεγάλο εύρος των σημείων τήξης των μετάλλων, όμως είναι σημαντικό να επισημάνουμε την ύπαρξη της θάλασσας των ελεύθερων ηλεκτρονίων που είναι ελεύθερα να κινούνται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου συνεισφέροντας στην αγωγιμότητα του υλικού.

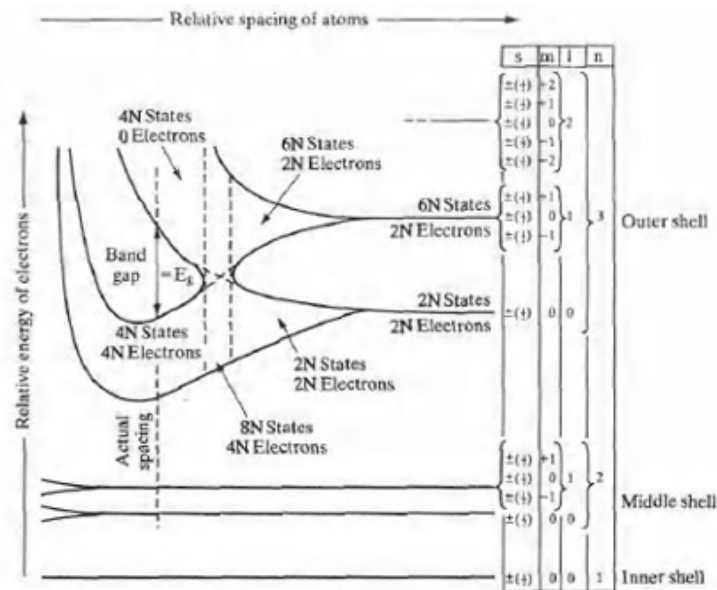
Στον ομοιοπολικό δεσμό, τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους *μοιράζονται* μεταξύ γειτονικών ατόμων. Οι ελκτικές δυνάμεις αναπτύσσονται λόγω της κβαντομηχανικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στον δεσμό. Μετά τη δημιουργία του δεσμού τα ηλεκτρόνια είναι πανομοιότυπα, εξαιρώντας το αντιπαράλληλο spin τους, όπως υπαγορεύει η απαγορευτική αρχή του Pauli. Επίσης, η ερώτηση «σε ποιο άτομο ανήκει το ηλεκτρόνιο;» παύει να έχει νόημα. Τα δύο ηλεκτρόνια ανήκουν πλέον στον δεσμό. Όπως και στον ιοντικό δεσμό, οι στοιβάδες σθένους των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο είναι πλήρως κατειλημμένες. Στα κρυσταλλικά πλέγματα κάποιων υλικών, που καλούνται ημιαγωγοί (Si, CdSe κ.α.), αυτό ισχύει μόνο για πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, κοντά στο απόλυτο μηδέν. Παρ' όλα αυτά με θερμική ή οπτική διέγερση μπορούμε να ελευθερώσουμε ένα ηλεκτρόνιο από ένα δεσμό και έτσι αυτό μπορεί να συμμετέχει στην αγωγή ρεύματος.

## 1.2 Σχηματισμός των ενεργειακών ζωνών

Όπως είναι γνωστό, τα ηλεκτρόνια ενός ελεύθερου ατόμου καταλαμβάνουν διακριτές ενεργειακές στάθμες. Οι στάθμες αυτές χωρίζονται από μεγάλα διάκενα, στα οποία δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις.

Κατά τον σχηματισμό της ένωσης του στοιχείου, όσο μειώνεται η απόσταση μεταξύ των ατόμων γίνεται ιδιαίτερα σημαντική η εφαρμογή της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Δύο απομακρυσμένα άτομα μπορούν να έχουν ηλεκτρόνια ακριβώς στην ίδια κβαντική κατάσταση. Όταν τα δύο αυτά άτομα πλησιάσουν το ένα το άλλο αρκετά ώστε να αρχίσουν να αλληλεπιδρούν, η αρχή του Pauli απαγορεύει την ύπαρξη δύο ηλεκτρονίων στην ίδια κβαντική κατάσταση. Συνεπώς, οι ενεργειακές στάθμες του κάθε ατόμου (που ταυτίζονται) χωρίζονται σε δύο, που ανήκουν από κοινού και στα δύο άτομα. Ο κρύσταλλος ενός στερεού σχηματίζεται από περισσότερα από δύο άτομα. Ο διαχωρισμός των ενεργειακών σταθμών όλων αυτών των ατόμων παράγει στην ουσία μία συνεχή ενεργειακή ζώνη.

Ας μελετήσουμε, με τη βοήθεια του σχήματος 1.1, το σχηματισμό των ενεργειακών ζωνών κατά το σχηματισμό του κρυστάλλου του Si. Το Si έχει ηλεκτρονιακή δομή  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  και κάθε άτομο Si έχει διαθέσιμες δύο 1s ενεργειακές στάθμες, δύο 2s, έξι 2p, δύο 3s, έξι 3p. Αν υποθέσουμε ότι ο κρύσταλλος αποτελείται από N άτομα, τότε έχουμε συνολικά 2N 1s, 2N 2s, 6N 2p, 2N 3s, 6N 3p καταστάσεις.



Σχήμα 1.1: Ενεργειακά επίπεδα στην ένωση του πυριτίου (Si) ως συνάρτηση της διατομικής απόστασης. Οι κατώτερες στοιβάδες ( $n=1,2$ ) καταλαμβάνονται πλήρως από ηλεκτρόνια. Οι 3s και 3p στοιβάδες υπόκεινται σε  $sp^3$  υβριδισμό και μόνο οι 4N κατώτερες καταστάσεις είναι κατειλημμένες (ζώνη σθένους), ενώ κενές παραμένουν οι υπόλοιπες 4N καταστάσεις (ζώνη αγωγιμότητας)

Όσο οι διατομικές αποστάσεις μειώνονται αυτές οι καταστάσεις ομαδοποιούνται σε συνεχείς ενεργειακές ζώνες. Τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων ( $n=1, 2$ ) καταλαμβάνουν τελικά την αντίστοιχη ζώνη, έτσι τα 2N

ηλεκτρόνια από την 1s βρίσκονται στην ενεργειακή ζώνη 1s τα 2N ηλεκτρόνια από τη 2s στην ενεργειακή ζώνη 2s και τέλος τα 6N ηλεκτρόνια από τη 2p στην ενεργειακή ζώνη 2p. Κατά το σχηματισμό των ενεργειακών ζωνών τα τροχιακά της εξωτερικής στοιβάδας ( $n=3$ ) των N ατόμων Si συγχωνεύονται και έτσι δημιουργούν τη ζώνη '3s-3p' η οποία μπορεί να δεχθεί 8N ηλεκτρόνια. Καθώς η διατομική απόσταση μειώνεται και το σύστημα φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας η ζώνη '3s-3p' χωρίζεται σε δύο ζώνες ανάμεσα στις οποίες βρίσκεται το ενεργειακό διάκενο ( $E_g$ , energy gap). Οι δύο καινούριες ζώνες έχουν 4N καταστάσεις η κάθε μία, η πάνω ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band) ενώ η κάτω ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band). Εξαιρώντας, λοιπόν, τις ζώνες που δημιουργήθηκαν από τις εσωτερικές στοιβάδες, το κρύσταλλο του Si έχει δύο επιτρεπτές ζώνες που μπορεί να φιλοξενήσει ηλεκτρόνια, οι οποίες χωρίζονται από το ενεργειακό διάκενο που δεν περιέχει καμία επιτρεπτή ενεργειακή στάθμη.

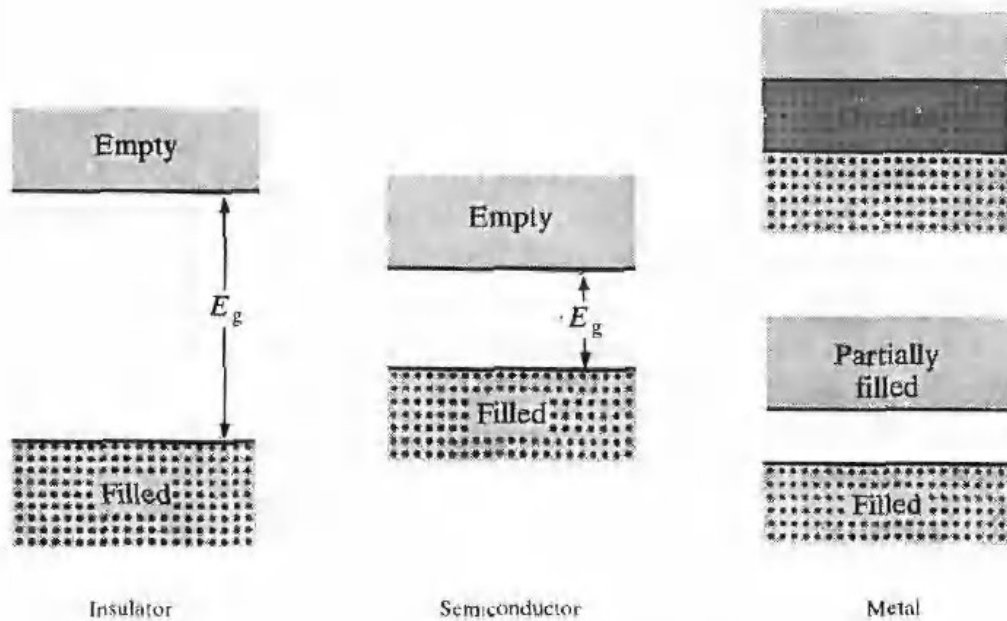
### 1.3 Ενεργειακό διάκενο

Το μέγεθος, ή σε ορισμένες περιπτώσεις η ύπαρξη ή μη, του ενεργειακού διακένου είναι καθοριστικό για τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Για να παρατηρήσουμε κίνηση ηλεκτρονίων, αγωγή ρεύματος, εξαιτίας ενός ηλεκτρικού πεδίου πρέπει να υπάρχουν ελεύθερες ενεργειακές καταστάσεις στις οποίες μπορούν να μεταβούν τα ηλεκτρόνια. Στο παράδειγμα του Si, όπου η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη ενώ η ζώνη αγωγιμότητας κενή, δεν υπάρχουν τέτοιες καταστάσεις. Οι φορείς φορτίων στη ζώνη σθένους δεν έχουν ελεύθερες καταστάσεις στις οποίες μπορούν να μετακινηθούν, αντίστοιχα, δεν υπάρχουν φορείς στη ζώνη αγωγιμότητας άρα δε μπορούμε να παρατηρήσουμε κίνηση ούτε εκεί. Άρα, οι ημιαγωγοί σε θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν συμπεριφέρονται όπως οι μονωτές. Η διαφορά μεταξύ των δύο έγκειται στο μέγεθος του ενεργειακού διακένου. Στο παρακάτω σχήμα, σχήμα 1.2, παρατηρούμε τις διαφορές στο ενεργειακό διάκενο.

Το ενεργειακό διάκενο του Si είναι περίπου 1,1eV ενώ του διαμαντιού, που είναι μονωτής, είναι 5eV. Το σχετικά μικρό ενεργειακό διάκενο καθιστά εφικτή τη θερμική ή οπτική διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Πράγματι, σε θερμοκρασίες δωματίου ένας ημιαγωγός με  $E_g \approx 1\text{eV}$  θα έχει ένα σημαντικό αριθμό φορέων που θα διεγερθούν λόγω θερμότητας και θα διαπεράσουν το ενεργειακό διάκενο.

Στον αντίποδα βρίσκονται τα μέταλλα στα οποία, όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα, οι δύο ζώνες είτε αλληλοεπικαλύπτονται είτε είναι μερικώς κατειλημμένες.

Όπως θα μελετήσουμε αργότερα, η παρουσία ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, όπως και η απουσία τους από τη ζώνη σθένους, συνεισφέρει στην αγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από το υλικό.



Σχήμα 1.2: Απεικόνιση της πλήρωσης των ενεργειακών ζωνών από ηλεκτρόνια για  $T=0K$

#### 1.4 Άμεσο και έμμεσο ενεργειακό διάκενο

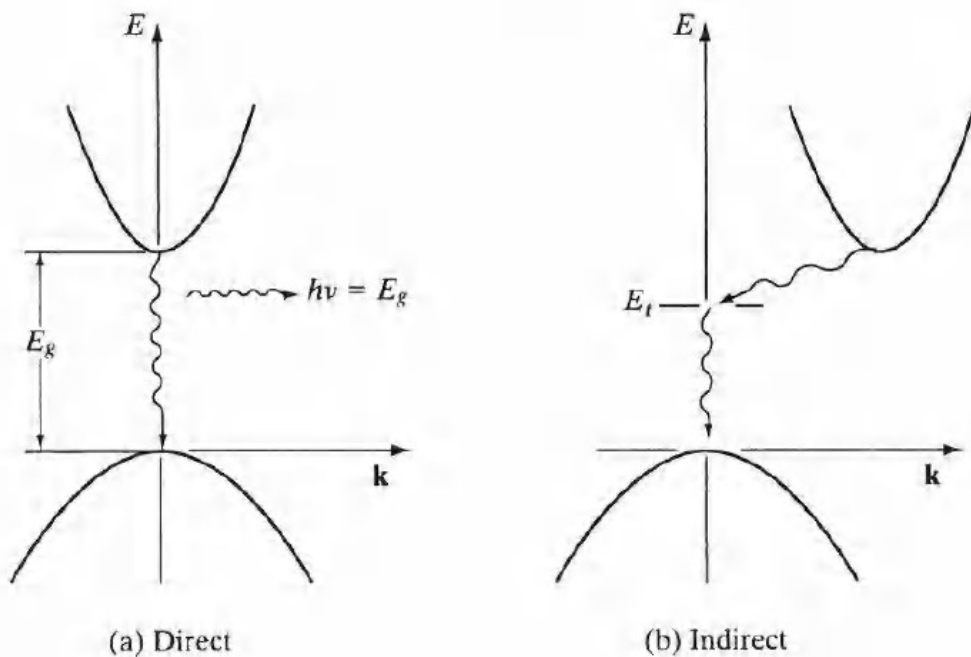
Σε ορισμένους ημιαγωγούς, όπως το GaAs, για τη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτείται ποσό ενέργειας ίσο ή μεγαλύτερο από το ενεργειακό διάκενο του υλικού. Οι ημιαγωγοί αυτοί έχουν άμεσο ενεργειακό διάκενο και καλούνται άμεσοι ημιαγωγοί (direct semiconductor). Απ' την άλλη πλευρά, στο Si για την ίδια μετάβαση ενός ηλεκτρονίου, πέρα από το αντίστοιχο ποσό ενέργειας απαιτείται και η μεταβολή της ορμής του ηλεκτρονίου ή μελετώντας το ηλεκτρόνιο από τη σκοπιά του κύματος απαιτείται μεταβολή του κυματαριθμού του,  $k$ . Ημιαγωγοί όπως το πυρίτιο καλούνται έμμεσοι ημιαγωγοί (indirect semiconductor) και το ενεργειακό τους διάκενο έμμεσο.

Το κρυσταλλικό πλέγμα των ημιαγωγών παρουσιάζει περιοδικότητα στο χώρο και αυτό καθιστά εφικτή την απεικόνιση των ενεργειών των ηλεκτρονίων, και άρα των επιτρεπτών ενεργειακών ζωνών, ως προς τον κυματαριθμό  $k$ . Στη κβαντομηχανική η ορμή ενός σωματιδίου συνδέεται με τον κυματαριθμό μέσω της σχέσης  $p = \hbar \cdot k$ .

Επειδή η περιοδικότητα του πλέγματος ενός υλικού δεν είναι σταθερή ως προς την κατεύθυνση κίνησης, η απεικόνιση της ενέργειας ως προς το  $k$  δε θα είναι συνεπής παρά μόνο με την τρισδιάστατη παρουσίαση μίας περίπλοκης επιφάνειας. Μία γενική εικόνα των δύο διαφορετικών ημιαγωγών, όπως επίσης και της διαδικασίας μετάπτωσης ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους, μπορούμε να αποκομίσουμε από το σχήμα 1.3. Στους άμεσους ημιαγωγούς το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου ενέργειας ίσης με την ενεργειακή διαφορά της αρχικής του κατάστασης και της τελικής. Στους έμμεσους ημιαγωγούς για να μεταβεί το ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους πρέπει να υποστεί μεταβολή της

ορμής του. Στην περίπτωση αυτών των υλικών, μέρος της ενέργειας απορροφάται με τη μορφή θερμότητας από το πλέγμα του κρυστάλλου και το υπόλοιπο εκπέμπεται με τη μορφή φωτονίου. Στους έμμεσους ημιαγωγούς η μετάβαση αυτή γίνεται συνήθως μέσω ενός ενδιάμεσου ενεργειακού επιπέδου (defect energy state) το οποίο βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό διάκενο, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.

Τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών όπως σχεδιάζονται στο σχήμα 1.3 είναι δύσχρηστα ιδιαίτερα όταν θέλουμε να απεικονίσουμε τις μεταβολές των διαφόρων ενεργειακών επιπέδων ως προς το μήκος του υλικού. Γι' αυτό η απεικόνιση από εδώ και πέρα θα γίνεται χρησιμοποιώντας τη γενική μορφή των διαγραμμάτων του σχήματος 1.2, ασχέτως αν οι μεταβάσεις γίνονται άμεσα ή έμμεσα.



Σχήμα 1.3: Άμεση και έμμεση μετάβαση ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους. (a) άμεση μετάβαση με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου, (b) έμμεση μετάβαση μέσω ενός ενδιάμεσου επιπέδου

## 2 Ημιαγωγοί

Οι ημιαγωγοί, λόγω των μοναδικών ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων τους απαντώνται σε πλήθος εφαρμογών στη σύγχρονη τεχνολογία, γι' αυτό αποτελούν ένα συνεχές αντικείμενο μελέτης. Ως ημιαγωγός ορίζεται το στερεό υλικό, που σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς και χαρακτηρίζεται από ηλεκτρική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από τους μονωτές αλλά μικρότερη από τα μέταλλα. Σημαντικό χαρακτηριστικό των ημιαγωγών είναι η δυνατότητά τους να άγουν υπό προϋποθέσεις, όπως η αύξηση της θερμοκρασίας ή η πρόσπτωση ακτινοβολίας, γεγονός που τους καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμους σε ηλεκτρονικές και φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τους ενδογενείς ή αμιγείς ημιαγωγούς και τους ημιαγωγούς προσμείξεων. Οι πρώτοι χαρακτηρίζονται από καθαρή κρυσταλλική δομή χωρίς ατέλειες και προσμείξεις. Αντίθετα, οι ημιαγωγοί προσμείξεων περιέχουν ελεγχόμενα ποσά και είδη νοθεύσεων. Τέλος, τους ημιαγωγούς μπορούμε να τους χωρίσουμε και με βάση το φορέα φορτίου που βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε  $n$  – ημιαγωγούς (φορέας πλειονότητας τα ηλεκτρόνια) και σε  $p$  – ημιαγωγούς (φορέας πλειονότητας οι οπές).

Ημιαγωγούς αποτελούν κάποια από τα στοιχεία της ομάδας IV του περιοδικού πίνακα, όπου ο κρύσταλλος αποτελεί την ένωση του στοιχείου (Si, Ge). Κατασκευάζονται, επίσης, ημιαγωγοί αποτελούμενοι από ενώσεις ατόμων της ομάδας III και της ομάδας V (GaAs, InSb) και ατόμων της ομάδας II και της ομάδας VI (CdSe, CdTe).

### 2.1 Κατανομή Fermi – Dirac

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει στη θερμοκρασία των 0K σε έναν ημιαγωγό η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας κενή. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες όμως, ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου ( $T \approx 300K$ ), ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους μπορεί να διεγερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας ταυτόχρονα μία κενή θέση στη ζώνη σθένους, τη θέση αυτή ονομάζουμε οπή. Στην περίπτωση αυτή, λέμε ότι έχουμε τη δημιουργία ενός ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου. Στους ημιαγωγούς λοιπόν, παρατηρούμε ότι, σε αντίθεση με τα μέταλλα, όπου οι φορείς του ρεύματος είναι αποκλειστικά τα ηλεκτρόνια, το ρόλο του φορέα έχουν από κοινού τα ηλεκτρόνια, αρνητικά φορτία, και οι οπές, δηλαδή η απουσία αρνητικού φορτίου άρα θετικά φορτία. Ο αριθμός των φορέων που καταλαμβάνουν μία ζώνη εξαρτάται από το ίδιο το υλικό, την καθαρότητα του ημιαγωγού και από τη θερμοκρασία του. Επειδή θα μελετήσουμε μεγάλους αριθμούς της τάξεως των  $10^{22} m^{-3}$  είναι σκόπιμο να χρησιμοποιήσουμε στατιστικές μεθόδους ανάλυσης.

Σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να καταλαμβάνει μία ενεργειακή στάθμη  $E$  δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi – Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp(E - E_f / kT)} \quad (2.1)$$

Όπου  $k$  είναι η σταθερά Boltzmann και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία που βρίσκεται το υλικό. Η ενεργειακή στάθμη, στάθμη Fermi, αντιστοιχεί στην ενεργειακή στάθμη που η πιθανότητα κατάληψής της από ηλεκτρόνιο είναι  $1/2$ , υπό την προϋπόθεση βέβαια ότι υπάρχει μία επιτρεπτή κβαντική στάθμη για να καταληφθεί, ανεξάρτητα της θερμοκρασίας. Αν δεν υπάρχει μία τέτοια στάθμη, ο παραπάνω ορισμός συνεχίζει να ισχύει καθορίζοντας μία υποθετική στάθμη Fermi. Με τον υπολογισμό της στάθμης Fermi για αμιγείς ημιαγωγούς θα ασχοληθούμε στη συνέχεια.

Παρατηρούμε ότι:

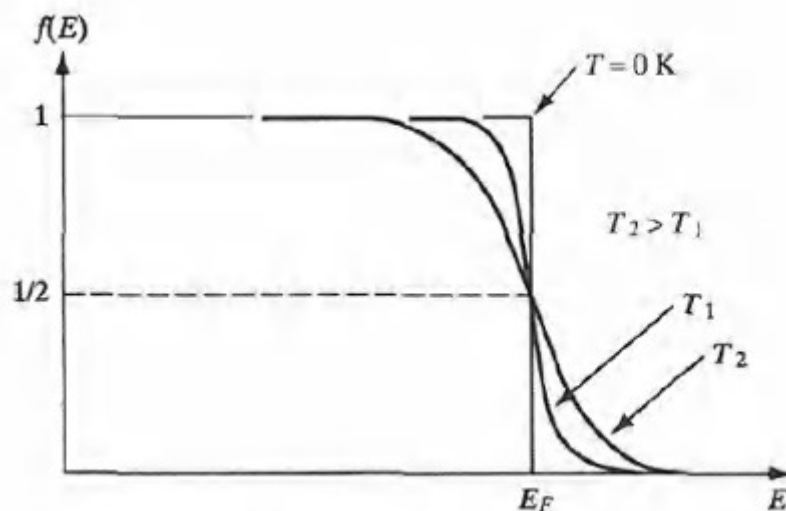
$$\lim_{T \rightarrow 0} F(E) = \frac{1}{1+0} = 1, \text{ για } E < E_f$$

και

$$\lim_{T \rightarrow 0} F(E) = \frac{1}{1+\infty} = 0, \text{ για } E > E_f$$

Δηλαδή στο απόλυτο μηδέν έχουμε πλήρως κατειλημμένες όλες τις ενεργειακές στάθμες μέχρι τη στάθμη Fermi και άδειες τις στάθμες πάνω από αυτή. Για  $T=0$  η συνάρτηση Fermi – Dirac έχει σχήμα τετραγώνου, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.1.

Στο σχήμα 2.1 παρατηρούμε επίσης πως με την αύξηση της θερμοκρασίας,  $T_2 > T_1 > 0$ , υπάρχει κάποια πιθανότητα κάλυψης των ενεργειακών σταθμών πάνω από την  $E_f$  και αντίστοιχα πιθανότητα μία στάθμη κάτω από την  $E_f$  να μην είναι κατειλημμένη. Η συνάρτηση κατανομής Fermi – Dirac είναι συμμετρική ως προς την ενέργεια Fermi σε όλες τις θερμοκρασίες.



Σχήμα 2.1: Η συνάρτηση κατανομής Fermi – Dirac ( $T_2 > T_1$ )



Όταν  $E - E_f \gg kT$ , ισχύει η προσέγγιση Boltzmann και η συνάρτηση Fermi - Dirac γίνεται:

$$F(E) = \exp[-(E - E_f)/k \cdot T] \quad (2.2)$$

## 2.2 Αμιγείς ημιαγωγοί

### 2.2.1 Συγκέντρωση φορέων

Στους αμιγείς ημιαγωγούς, ο αριθμός των κατειλημμένων ενεργειακών σταθμών της ζώνης αγωγιμότητας δίνεται από τον τύπο:

$$n = \int_{E_c}^{E_{top}} N(E) F(E) dE \quad (2.3)$$

όπου,

$E_c$  είναι η ενέργεια στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας

$E_{top}$  είναι η ενέργεια στην κορυφή της ζώνης αγωγιμότητας

$F(E)$  είναι η κατανομή Fermi - Dirac

και τέλος  $N(E)$  είναι η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων, όπου για χαμηλές πυκνότητες φορέων και θερμοκρασίες προσεγγίζεται από την πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων κοντά στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας:

$$N(E) = M_c \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(E - E_c)^{1/2}}{\hbar^3} (m^*)^{3/2} \quad (2.4)$$

όπου,  $M_c$  είναι ο αριθμός των ελαχίστων που παρουσιάζει το διάγραμμα  $E - k$  στη ζώνη αγωγιμότητας, όπως αναφερθήκαμε σε αυτό στη διάκριση μεταξύ άμεσων και έμμεσων ημιαγωγών

και  $m^*$  είναι η ενεργός μάζα πυκνότητας-καταστάσεων (density-of-state effective mass) των ηλεκτρονίων. Η ενεργός μάζα διαφέρει από υλικό σε υλικό, παρ' όλα αυτά δεν αποτελεί κάποιο μυστήριο παρά μόνο μία απλοποίηση των υπολογισμών.

Για την κατανόηση της ευκολίας που μας παρέχει ως αναλογισθούμε το δεύτερο νόμο του Νεύτωνα, ο ρυθμός μεταβολής της ορμής είναι ίσος με τη συνολικά

ασκούμενη δύναμη:  $\frac{dp}{dt} = \frac{d(m \cdot v)}{dt} = F = F_{\text{εσωτερικό}} + F_{\text{εξωτερικό}}$

Η συνολική δύναμη μπορεί να αναλυθεί σε δύο βασικές συνιστώσες. Την εσωτερική περιοδική δύναμη που ασκείται επειδή το ηλεκτρόνιο κινείται μέσα στον κρύσταλλο του υλικού και την εξωτερικά εφαρμοζόμενη δύναμη. Χωρίς τη χρήση της ενεργού μάζας θα είμαστε αναγκασμένοι να λύνουμε ένα περίπλοκο μαθηματικό πρόβλημα συνεχώς, ενώ μπορούμε να το λύσουμε μία φορά, για κάθε ημιαγωγό, και να συμπεριλάβουμε τις πληροφορίες σε μία διαφορετική διατύπωση

του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα, χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά την ενεργό μάζα του ηλεκτρονίου:

$$\frac{d(m^* \cdot v)}{dt} = F_{\text{εξωτερικό}}$$

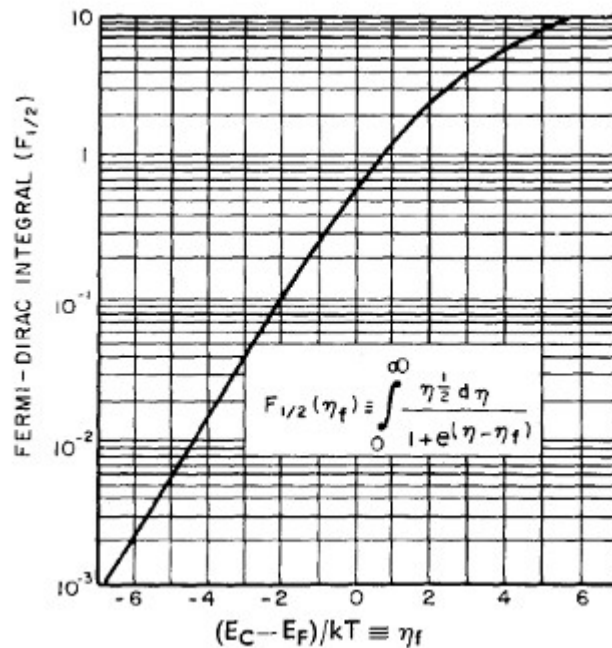
Η ολοκληρωτική εξίσωση (2.3) γίνεται:

$$n = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left( \frac{E_f - E_c}{k \cdot T} \right) \quad (2.5)$$

όπου,  $N_c$  είναι η ενεργός πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας και ορίζεται ως:

$$N_c \equiv 2 \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot m_e^* \cdot k \cdot T}{h^2} \right)^{3/2} M_c \quad (2.6)$$

και  $F_{1/2}(n_f)$ , με  $n_f = \frac{E_c - E_f}{k \cdot T}$  λέγεται ολοκλήρωμα Fermi – Dirac (Fermi – Dirac Integral), ως συνάρτηση του  $n_f$  δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 2.2: Ολοκλήρωμα Fermi – Dirac  $F_{1/2}$  ως συνάρτηση του  $n_f = \frac{E_c - E_f}{k \cdot T}$

Για τη στατιστική Boltzmann, δηλαδή για στάθμη Fermi αρκετά  $kT$  χαμηλότερη από το  $E_c$ , ισχύει  $F_{1/2}(n_f) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-n_f}$ , άρα η εξίσωση (2.5) γίνεται:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \quad (2.7)$$

Σε απόλυτη αντιστοιχία, για τη συγκέντρωση των οπών κοντά στην κορυφή της ζώνης σθένους έχουμε:

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{kT}\right) \quad (2.8)$$

όπου  $N_v$  η ενεργός πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη σθένους και ορίζεται ως εξής:

$$N_v \equiv 2 \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot m_h^* \cdot k \cdot T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.9)$$

### 2.2.2 Στάθμη Fermi

Όπως έχει προαναφερθεί, σε αμιγείς ημιαγωγούς η δημιουργία ηλεκτρονίων και οπών γίνεται σε ζεύγη. Με θερμική, επί παραδείγματι, διέγερση ένα ηλεκτρόνιο μεταβαίνει στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας στη ζώνη σθένους μία οπή. Έτσι, για τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων ( $n$ ) και των οπών ( $p$ ) ισχύει:

$$n = p = n_i \quad (2.10)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 2.5 και 2.8 προκύπτει εύκολα ότι:

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{m_h^*}{m_e^*} \quad (2.11)$$

Από την εξίσωση 2.11 παρατηρούμε ότι η στάθμη Fermi ενός αμιγούς ημιαγωγού βρίσκεται περίπου στο μέσο του ενεργειακού διάκενου, καθώς ο δεύτερος όρος της εξίσωσης 2.11 είναι πολύ μικρός.

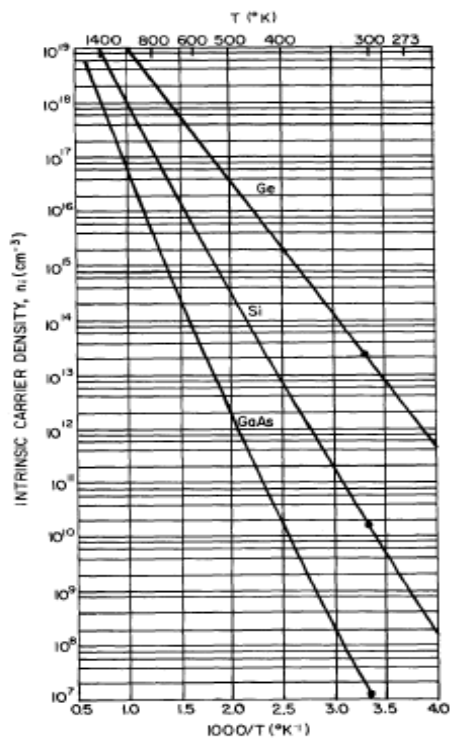
Πολλαπλασιάζοντας τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών, εξισώσεις 2.5 και 2.8, και με βάση την εξίσωση 2.10 έχουμε:

$$n \cdot p = n_i^2 = N_c N_v \exp\left(\frac{-E_c - E_v}{kT}\right)$$

ή αλλιώς

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (2.12)$$

όπου  $E_g$  είναι το ύψος του ενεργειακού διάκενου,  $E_g = E_c - E_v$ .



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα  $n_i$  συναρτήσει του λόγου  $1000/T$

### 2.3 Ημιαγωγοί προσμείξεων

Οι αμιγείς ημιαγωγοί απαντώνται σε περιορισμένες κατασκευαστικές εφαρμογές διατάξεων στερεάς κατάστασης. Αντίθετα, συχνότερα χρησιμοποιούνται ημιαγωγοί προσμείξεων. Η διαδικασία εισαγωγής προσμείξεων σε έναν ημιαγωγό καλείται νόθευση και πραγματοποιείται είτε κατά το στάδιο ανάπτυξης του μονοκρυστάλλου είτε σε επόμενο στάδιο με διάχυση προσμείξεων ή με εμφύτευση ιόντων.

Τα στοιχεία των προσμείξεων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Τους δότες (D) και τους αποδέκτες (A).

Για τους ημιαγωγούς της τέταρτης ομάδας (Si, Ge):

- Δότες αποτελούν τα στοιχεία της πέμπτης ομάδας (στήλη V) του περιοδικού πίνακα, όπως ο φώσφορος, το αρσενικό και το αντιμόνιο (P, As, Sb), διότι η εξωτερική τους στοιβάδα αποτελείται από πέντε ηλεκτρόνια, τέσσερα από τα οποία σχηματίζουν δεσμούς με τα γειτονικά άτομα του κρυστάλλου και το πέμπτο «δίνεται» στον ημιαγωγό και συντελεί στην αύξηση της αγωγιμότητάς του.

- Αποδέκτες αποτελούν τα στοιχεία της τρίτης ομάδας (στήλη III) του περιοδικού πίνακα, όπως το βόριο, το αλουμίνιο, το γάλλιο και το ίνδιο (B, Al, Ga, In), διότι στην εξωτερική στοιβάδα έχουν τρία ηλεκτρόνια τα οποία σχηματίζουν δεσμούς και η απουσία του τέταρτου ηλεκτρονίου ισοδυναμεί με μία οπή, συνεισφέροντας στην αύξηση της αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

Είναι φανερό ότι το μέγεθος  $n_i$  έχει έντονη εξάρτηση από την θερμοκρασία, αλλά και από το είδος του ημιαγωγού. Αυτά φαίνονται καλύτερα στο παρακάτω διάγραμμα του  $n_i$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T, όπου είναι χαραγμένες οι καμπύλες για τρεις ημιαγωγούς GaAs, Si, Ge.

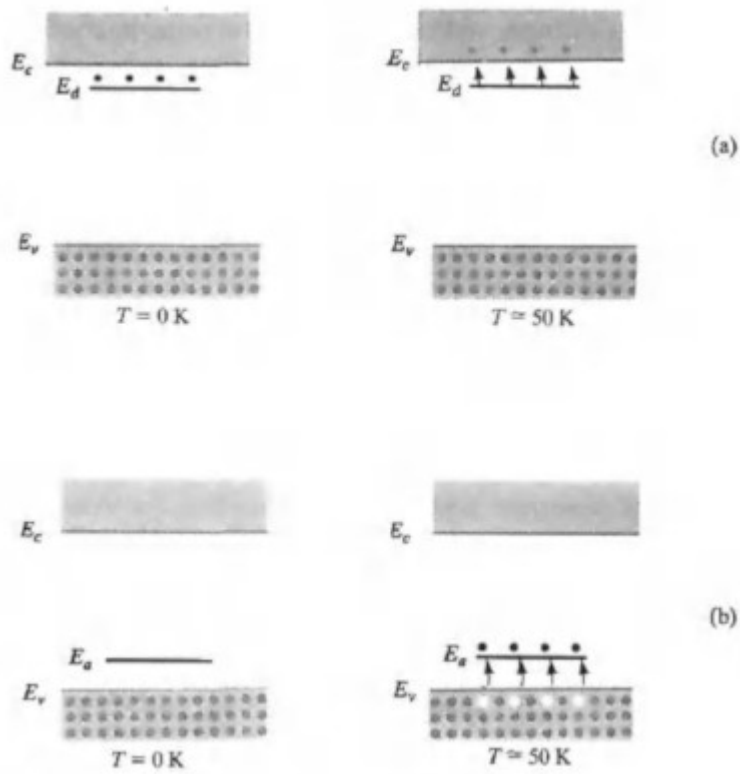
Τέλος, η έκφραση  $n \cdot p = n_i^2$  καλείται νόμος δράσης των μαζών (mass action law) και διατηρεί την ισχύ της ακόμα και όταν  $n \neq p \neq n_i$ , δηλαδή σε μη αμιγείς ημιαγωγούς.

Για την καλή χρήση ενός ατόμου ως πρόσμειξη σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα πρέπει, εκτός από τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους του, να ελέγξουμε και τις ατομικές του διαστάσεις. Το άτομο θα αντικαταστήσει ένα άτομο του μητρικού κρυστάλλου, οπότε πρέπει να έχουν μικρή απόκλιση στις ατομικές τους διαστάσεις και να τοποθετηθεί ακριβώς πάνω σε μία πλεγματική θέση.

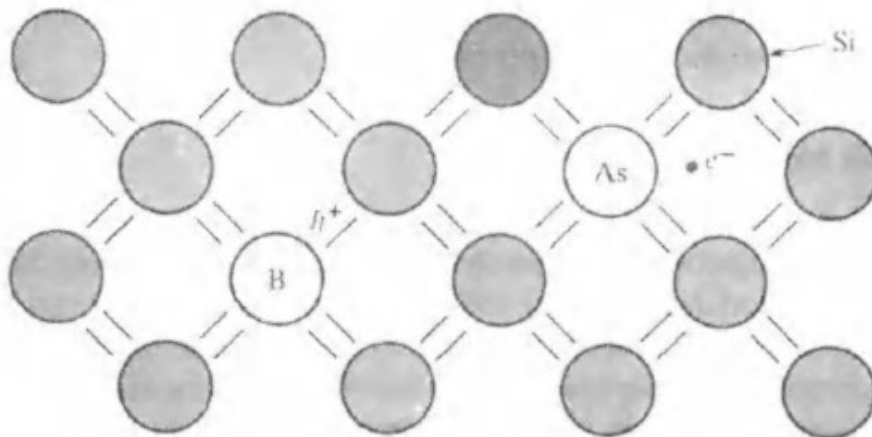
Όταν το κρυσταλλικό πλέγμα δεν είναι τέλειο, αλλά έχει ακαθαρσίες ή κρυσταλλικές ατέλειες, δημιουργούνται νέα ενεργειακά επίπεδα, συνήθως ενδιάμεσα του ενεργειακού διάκενου. Το ίδιο συμβαίνει και με την εισαγωγή προσμείξεων στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Μία πρόσμειξη της ομάδας V (δότης) σε ημιαγωγό Si θα δημιουργήσει ένα ενεργειακό επίπεδο πολύ κοντά στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Αυτό το ενεργειακό επίπεδο θα είναι πλήρως κατειλημμένο για  $T=0K$ , αλλά τα ηλεκτρόνια που το καταλαμβάνουν θα χρειάζονται πολύ μικρά ποσά ενέργειας για να διεγερθούν στη ζώνη αγωγιμότητας, αρκετά μικρά ώστε η διαδικασία αυτή να αρχίσει από τους 50K (σχήμα 2.4(a)). Σε θερμοκρασία δωματίου ελάχιστοι θα είναι οι δότες που δε θα έχουν ιονιστεί δωρίζοντας το πέμπτο ηλεκτρόνιό τους στον κρύσταλλο. Έτσι, ένας ημιαγωγός έντονα νοθευμένος με δότες θα έχει μία σημαντική συγκέντρωση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας ακόμα και αν η θερμοκρασία του δεν είναι ικανή για την παραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Αυτοί οι ημιαγωγοί καλούνται n-τύπου.

Στον αντίποδα έχουμε τους ημιαγωγούς νοθευμένους με προσμείξεις από την ομάδα III. Μία πρόσμειξη βορίου (B) στον κρύσταλλο του πυριτίου (Si) θα εισάγει μία ζώνη αποδέκτη που βρίσκεται πολύ κοντά («πάνω») από την κορυφή της ζώνης σθένους. Η ζώνη αυτή είναι κενή από ηλεκτρόνια σε θερμοκρασία  $T=0K$ , ενώ πολύ μικρή αύξηση της θερμοκρασίας είναι ικανή για να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους, αφήνοντας πίσω μία οπή, το οποίο θα καταλάβει τη ζώνη αποδέκτη (σχήμα 2.4(b)). Ομοίως με τους δότες, ένας έντονα νοθευμένος με αποδέκτες ημιαγωγός θα έχει, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, σημαντικό αριθμό οπών στη ζώνη σθένους και καλείται ημιαγωγός p-τύπου.

Οι ομοιοπολικοί δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ των προσμείξεων δοτών και αποδεκτών μπορούν να μοντελοποιηθούν όπως στο σχήμα 2.5, όπου απεικονίζεται ένα άτομο αρσενικού (As, δότης) και ένα άτομο βορίου (B, αποδέκτης) σε κρύσταλλο πυριτίου. Παρατηρούμε ότι τα τέσσερα από τα πέντε ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου του αρσενικού σχηματίζουν δεσμούς με τα γειτονικά άτομα, ενώ το πέμπτο δε μπορεί να απορροφηθεί από κάποιο κρυσταλλικό δεσμό. Μικρή ποσότητα θερμικής ενέργειας στέκεται ικανή να σπάσει τις δυνάμεις Coulomb που κρατούν αυτό το πέμπτο ηλεκτρόνιο δεμένο με το άτομο του As και σε αυτήν την περίπτωση το άτομο ανήκει σε ολόκληρο τον κρύσταλλο και συνεισφέρει έτσι στην αγωγή ρεύματος. Αντίστοιχα, το άτομο του αποδέκτη (B) σχηματίζει μόνο τρεις δεσμούς από τους τέσσερις διαθέσιμους. Μια αντίστοιχα μικρή ποσότητα ενέργειας είναι ικανή να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους, στην ενεργειακή ζώνη των αποδεκτών. Το ηλεκτρόνιο αυτό θα εγκαταλείψει το δεσμό μεταξύ δύο ατόμων πυριτίου στον οποίο ανήκε και θα συμπληρώσει το νέο δεσμό μεταξύ βορίου και πυριτίου, αφήνοντας ταυτόχρονα μία κενή ενεργειακή κατάσταση στη ζώνη σθένους.



Σχήμα 2.4: Μοντέλο ενεργειακών ζωνών για ημιαγωγούς n-τύπου και p-τύπου  
 (a) διέγερση ηλεκτρονίου από το επίπεδο δότη στη ζώνη αγωγιμότητας  
 (b) διέγερση ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στο επίπεδο αποδέκτη και δημιουργία οπής στη ζώνη σθένους



Σχήμα 2.5: Μοντέλο ομοιοπολικών δεσμών σε κρύσταλλο πυριτίου με προσμίξεις δотών και αποδεκτών

Μπορούμε να προσεγγίσουμε την απαιτούμενη ενέργεια για τη διέγερση του πέμπτου ηλεκτρονίου ενός ατόμου δότη χρησιμοποιώντας το μοντέλο του Bohr για το υδρογόνο. Υποθέτοντας πως τα τέσσερα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στους ομοιοπολικούς δεσμούς είναι σφικτά συνδεδεμένα με το άτομο του δότη συγκριτικά με το ασθενώς συνδεδεμένο πέμπτο ηλεκτρόνιο, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι αυτό το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε τροχιά γύρω από έναν «πυρήνα» που αποτελείται τόσο από τον πυρήνα του ατόμου του δότη όσο και από όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Τότε για την απελευθέρωση αυτού του ηλεκτρονίου θα χρειάζεται ποσό ενέργειας ίσο με:

$$E = \frac{mq^4}{2K^2 n^2 \hbar^2} \quad (2.13)$$

με  $n=1$ , η μάζα  $m$  πρέπει να αντικατασταθεί από την ενεργό μάζα του ηλεκτρονίου για τον κρύσταλλο του ημιαγωγού και τέλος πρέπει να τροποποιηθεί το  $K$  έτσι ώστε να αναφέρεται στον ημιαγωγό και όχι σε συνθήκες κενού, άρα  $K = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r$ , όπου  $\epsilon_r$  είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού, μία αδιάστατη ποσότητα. Με το ίδιο μοντέλο μπορούμε να εκτιμήσουμε την ακτίνα της τροχιάς αυτού του ηλεκτρονίου από τον τύπο:

$$r = \frac{Kn\hbar^2}{mq^2} \quad (2.14)$$

με  $n$ ,  $m$ ,  $K$  όπως προηγουμένως.

Η υπολογιζόμενη ενέργεια από τη σχέση 2.13 είναι η απόσταση του ενεργειακού επιπέδου του δότη από την αρχή της ζώνης αγωγιμότητας. Αντίστοιχος υπολογισμός μπορεί να γίνει για το ενεργειακό επίπεδο των αποδεκτών και την απόστασή του από την κορυφή της ζώνης σθένους του ημιαγωγού, με τη χρήση της ενεργού μάζας των οπών αυτή τη φορά.

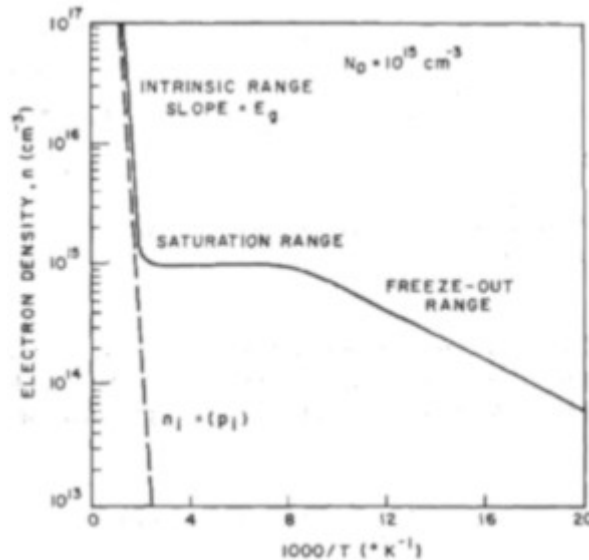
### 2.3.1 Συγκέντρωση φορέων

Σε νοθευμένους ημιαγωγούς η συγκέντρωση των φορέων (ηλεκτρονίων και οπών) εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία και παρουσιάζει μάλιστα τρεις περιοχές με διαφορετικά χαρακτηριστικά.

Σε έναν  $n$ -τύπου ημιαγωγό, με συγκέντρωση δοτών  $N_D$ , σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες δεν έχουν ιονιστεί όλοι, αλλά μόνο  $N_D^+$  από αυτούς. Η συγκέντρωση αυτή παραμένει μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων που έχουν διεγερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας με ταυτόχρονη δημιουργία οπής στη ζώνη σθένους. Έτσι, η συγκέντρωση των φορέων σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών οφείλεται στο μερικό ιονισμό των δοτών. Σε ένα διάγραμμα όπως του σχήματος 2.6, με τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων σε λογαριθμική κλίμακα, ο αριθμός των

φορέων εμφανίζει γραμμική εξάρτηση από το αντίστροφο της θερμοκρασίας, περιοχή «freeze-out».

Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες παρέχεται από το περιβάλλον αρκετή θερμική ενέργεια ώστε να δημιουργηθούν αρκετά ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών, αριθμός σημαντικά μεγαλύτερος από τη συγκέντρωση των δοτών. Η συμπεριφορά του νοθευμένου ημιαγωγού, λοιπόν, δε διαφέρει από αυτή ενός αμιγούς. Αυτή η περιοχή των θερμοκρασιών ονομάζεται αμιγής περιοχή και στο σχήμα 2.6 σημειώνεται ως «intrinsic range».



Σχήμα 2.6: Συγκέντρωση ηλεκτρονίων (λογαριθμική κλίμακα) σε ημιαγωγό (τύπου n) με συγκέντρωση δοτών  $10^{15}$  ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας ( $1000/T$ )

Για τις ενδιάμεσες θερμοκρασίες ας θεωρήσουμε τη γενική περίπτωση ενός ημιαγωγού με  $N_D$  δότες και  $N_A$  αποδέκτες. Είναι ασφαλές να υποθέσουμε ότι στις θερμοκρασίες αυτές όλοι οι δότες και αποδέκτες θα έχουν ιονιστεί. Έτσι, η συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας για τον ημιαγωγό γράφεται:

$$n + N_A = p + N_D \quad (2.15)$$

Επίσης, όπως ήδη αναφέραμε στο κεφάλαιο 2.2.2, ισχύει ο νόμος δράσης των μαζών  $n \cdot p = n_i^2$ , αφού ισχύει και για μη αμιγείς ημιαγωγούς, αρκεί να είμαστε σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Από τις δύο αυτές εξισώσεις έχουμε (για n-τύπου ημιαγωγό):

$$n_{n0} = \frac{1}{2} [(N_D - N_A) + \sqrt{(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2}] \approx N_D \quad (2.16)$$

η προσέγγιση ισχύει αν  $|N_D - N_A| \gg n_i$  και  $N_D \gg N_A$



$$\text{και τότε } p_{n0} = \frac{n_i^2}{n_{n0}} \approx \frac{n_i^2}{N_D} \quad (2.17)$$

Αντίστοιχα για p-τύπου ημιαγωγό θα ισχύει:

$$p_{p0} = \frac{1}{2} [(N_A - N_D) + \sqrt{(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2}] \approx N_A \quad (2.18)$$

αν  $|N_A - N_D| \gg n_i$  και  $N_A \gg N_D$

$$\text{και } n_{p0} = \frac{n_i^2}{p_{p0}} \approx \frac{n_i^2}{N_A} \quad (2.19)$$

Η περιοχή των θερμοκρασιών που ισχύουν τα παραπάνω ονομάζεται περιοχή κόρου και στο σχήμα 2.16 είναι σημειωμένη ως «saturation range».

Στους παραπάνω τύπους οι δείκτες n και p αντιστοιχούν στον τύπο του ημιαγωγού, ενώ ο δείκτης 0 στην κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Όπως είναι φανερό, σε n-τύπου ημιαγωγούς η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι κατά πολύ μεγαλύτερη αυτής των οπών στη ζώνη σθένους. Για το λόγο αυτό τα ηλεκτρόνια θεωρούνται φορείς πλειονότητας. Αντίστοιχα, φορείς πλειονότητας στους p-τύπου ημιαγωγούς είναι οι οπές.

### 2.3.2 Στάθμη Fermi

Η προσθήκη των ενεργειακών επιπέδων των προσμείξεων δε θα μπορούσε να αφήσει ανεπηρέαστη τη στάθμη Fermi. Η στάθμη Fermi πλησιάζει τις νέες ενεργειακές στάθμες, οπότε σε n-ημιαγωγούς βρίσκεται λίγο χαμηλότερα από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, ενώ σε p-ημιαγωγούς λίγο υψηλότερα από την κορυφή της ζώνης σθένους.

Για n-τύπου έχουμε από την εξίσωση 2.7:

$$\begin{aligned} n &= N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \\ n &= N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \\ E_c - E_f &= kT \ln \frac{N_c}{N_D} \\ E_f &= E_c - kT \ln \frac{N_c}{N_D} \end{aligned} \quad (2.20)$$

και αντίστοιχα για ημιαγωγό τύπου p από την εξίσωση 2.8:

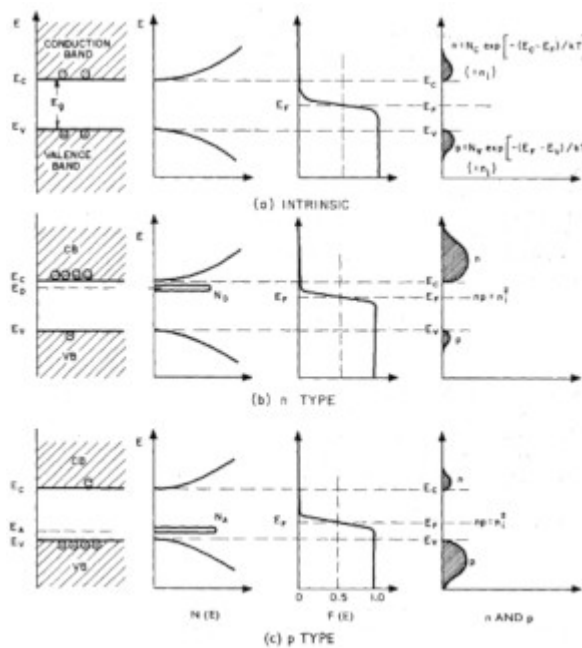
$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{kT}\right)$$

$$N_A = N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{kT}\right)$$

$$E_f - E_v = kT \ln \frac{N_v}{N_A}$$

$$E_f = E_v + kT \ln \frac{N_v}{N_A} \quad (2.21)$$

Μία εποπτική εικόνα για τους ημιαγωγούς, αμιγείς και μη, παρέχουν τα παρακάτω διαγράμματα:



Σχήμα 2.7: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών, πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων, κατανομή Fermi – Dirac και συγκέντρωση φορέων για:  
 (a) αμιγή ημιαγωγό  
 (b) n-τύπου ημιαγωγό  
 (c) p-τύπου ημιαγωγό

## 2.4 Αγωγιμότητα και Κινητικότητα

Οι φορείς φορτίου στο εσωτερικό του κρυστάλλου ενός στερεού είναι σε συνεχή κίνηση ακόμα και σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Κατά την απουσία εξωτερικά επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου κάθε φορέας κινείται τυχαία και μεταβαίνει από το ένα κέντρο σκέδασης στο άλλο, με το μέτρο της μέσης ταχύτητας να καθορίζεται από την θερμοκρασία του κρυστάλλου. Σε θερμοκρασία δωματίου το μέτρο αυτό είναι της τάξης των  $10^7 \text{ cm/s}$ , όμως όταν εξετάσουμε μία μεγάλη ομάδα φορέων ( $n \text{ φορέων/cm}^{-3}$ ) η τυχαία αυτή κίνηση έχει μηδενική συνισταμένη, άρα και μηδενική τιμή ρεύματος. Θα περίμενε κανείς με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου την ανάπτυξη μίας σταθερής ταχύτητας των φορέων με αποτέλεσμα την αγωγή ενός ρεύματος σταθερής πυκνότητας.

Ας μελετήσουμε την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου,  $E_x$  στην κατεύθυνση του άξονα  $x$ , στα ηλεκτρόνια ενός ημιαγωγού. Κάθε ηλεκτρόνιο θα δέχεται μία δύναμη εξαιτίας του ηλεκτρικού πεδίου ίση με  $-qE_x$  η οποία μπορεί να μην είναι ικανή να μεταβάλλει σημαντικά την κίνηση ενός μεμονωμένου ηλεκτρονίου, όμως στο σύνολο των  $n$  ηλεκτρονίων/cm<sup>3</sup> προκαλεί μία συνισταμένη κίνηση στην κατεύθυνση  $-x$ . Αν  $p_x$  η ορμή του συνόλου των εξεταζόμενων ηλεκτρονίων στην κατεύθυνση  $x$ , τότε η συνολική δύναμη που ασκείται εξαιτίας του πεδίου είναι:

$$-qnE_x = \frac{dp_x}{dt} \quad (2.22)$$

Αρχικά φαίνεται ότι η εξίσωση 2.22 υπαγορεύει την αέναη επιτάχυνση των ηλεκτρονίων, αυτή όμως είναι η μισή εικόνα από την οποία μας διαφεύγει η επιβαλλόμενη επιβράδυνση εξαιτίας των σκεδάσεων στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Στην τελική κατάσταση θα επέλθει ισορροπία και θα μηδενιστεί η επιτάχυνση των φορέων.

Για τον υπολογισμό του ρυθμού μεταβολής της ορμής εξαιτίας των σκεδάσεων θα πρέπει να υπολογίσουμε το ρυθμό ή την πιθανότητα σκέδασης ενός ηλεκτρονίου. Υποθέτοντας ότι πρόκειται για ένα τυχαίο γεγονός θα υπάρχει μία σταθερή πιθανότητα κάθε στιγμή για κάθε ηλεκτρόνιο να υποστεί σκέδαση. Έστω ένα σύνολο  $N_0$  ηλεκτρονίων για  $t=0$  και  $N(t)$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που δεν έχουν υποστεί σκέδαση μετά από χρόνο  $t$ . Ο ρυθμός μείωσης του  $N(t)$  με το χρόνο θα είναι τότε ανάλογος των μη σκεδασμένων ηλεκτρονίων, δηλαδή του  $N(t)$ . Άρα μπορούμε να γράψουμε:

$$\frac{-dN(t)}{dt} = \frac{1}{\bar{t}} N(t) \quad (2.23)$$

όπου  $\bar{t}^{-1}$  είναι η σταθερά αναλογίας.

Η διαφορική εξίσωση 2.23 έχει ως λύση την εκθετική συνάρτηση:

$$N(t) = N_0 e^{-t/\bar{t}} \quad (2.24)$$

όπου  $\bar{t}$  αντιστοιχεί στο μέσο χρόνο μεταξύ δύο σκεδάσεων και καλείται χρόνος χαλάρωσης.

Η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να υποστεί σκέδαση μέσα στο χρονικό διάστημα  $dt$  θα είναι  $dt/\bar{t}$  οπότε σε χρονικό διάστημα  $dt$  η ορμή ενός ηλεκτρονίου έχει μεταβληθεί κατά:

$$dp_x = -p_x \frac{dt}{\bar{t}}$$

Συνεπώς ο ρυθμός μεταβολής της ορμής εξαιτίας των σκεδάσεων θα είναι

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{p_x}{\bar{t}} \quad (2.25)$$

Στην κατάσταση ισορροπίας θα έχουμε μηδενισμό του ρυθμού μεταβολής της ορμής, άρα από το άθροισμα των 3.22 και 3.25 έχουμε:

$$-\frac{p_x}{\bar{t}} - qnE_x = 0$$

η μέση ορμή ανά ηλεκτρόνιο θα είναι τότε:

$$\langle p_x \rangle = \frac{p_x}{n} = -q\bar{t}E_x$$

όπως περιμέναμε αυτό αντιστοιχεί σε μία σταθερή μέση ταχύτητα για τα ηλεκτρόνια στην αντίθετη κατεύθυνση από τον άξονα x.

$$\langle v_x \rangle = \frac{\langle p_x \rangle}{m_e^*} = \frac{-q\bar{t}}{m_e^*} E_x \quad (2.26)$$

Φυσικά κάθε ηλεκτρόνιο εκτελεί μία πολύπλοκη κίνηση που προκύπτει από την επαλληλία της θερμικής του κίνησης και της κίνησης λόγω του ηλεκτρικού πεδίου. Η  $\langle v_x \rangle$ , αν και πολύ μικρότερη της θερμικής ταχύτητας, προκαλεί ένα συνεχές ρεύμα καθώς αφορά ένα σύνολο n ηλεκτρονίων. Η πυκνότητα αυτού του ρεύματος ισούται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που περνούν μία μοναδιαία επιφάνεια στη μονάδα του χρόνου ( $n \cdot \langle v_x \rangle$ ), πολλαπλασιασμένο με το φορτίο του ηλεκτρονίου (-q). Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 2.26 έχουμε:

$$J_x = -q \cdot n \cdot \langle v_x \rangle = \frac{n \cdot q^2 \cdot \bar{t}}{m_e^*} E_x \quad (2.27)$$

Όπως δηλαδή περιμέναμε από το νόμο του Ohm, η πυκνότητα του ρεύματος είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

$$J_x = \sigma \cdot E_x$$

όπου η αγωγιμότητα  $\sigma$  ( $\Omega^{-1} cm^{-1}$ ) είναι:  $\sigma \equiv \frac{n \cdot q^2 \cdot \bar{t}}{m_e^*}$  ή μπορεί να γραφεί και ως

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu_e$$

όπου  $\mu_e = \frac{q \cdot \bar{t}}{m_e^*}$  ( $cm^2/Vs$ ) είναι η κινητικότητα των ηλεκτρονίων (electron mobility), που περιγράφει την ευκολία με την οποία τα ηλεκτρόνια ολισθαίνουν στο υλικό, ένα

μέγεθος που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό ημιαγωγών και ημιαγωγικών διατάξεων.

Χρησιμοποιώντας την κινητικότητα, η πυκνότητα ρεύματος γράφεται και:

$$J_x = q \cdot n \cdot \mu_e \cdot E_x \quad (2.28)$$

Οι παραπάνω τύποι μπορούν να τροποποιηθούν ώστε να αναφέρονται στις οπές αντί για τα ηλεκτρόνια. Αυτό θα σημαίνει αντίθετη φορά κίνησης και αλλαγή της τιμής του φορτίου και της κινητικότητας ώστε να ανταποκρίνεται στις οπές που έχουν φορτίο ίσο με το αντίθετο του ηλεκτρονίου και κινητικότητα  $\mu_h$ . Αν στην αγωγή ρεύματος συμμετέχουν εκτός των ηλεκτρονίων και οι οπές τότε η σχέση 2.28 για την πυκνότητα ρεύματος γίνεται:

$$J_x = q(n \cdot \mu_e + p \cdot \mu_h) E_x = \sigma \cdot E_x$$

Αναφερθήκαμε ήδη στα κέντρα σκέδασης, στη συχνότητα των σκεδάσεων και στην επίδρασή τους στην αγωγή του ρεύματος, είναι επίσης σημαντικό να διερευνήσουμε τους κύριους τύπους σκέδασης καθώς και τους παράγοντες που τους επηρεάζουν.

Οι δύο βασικότεροι τύποι σκέδασης είναι η σκέδαση πλέγματος (lattice scattering) και η σκέδαση ιονισμένων προσμείξεων (ionized impurities scattering).

Στην πρώτη περίπτωση ο φορέας που ταξιδεύει στον κρύσταλλο σκεδάζεται εξαιτίας της θερμικής ταλάντωσης του κρυστάλλου. Η ταλάντωση πλέγματος προξενεί διαδοχικά ελάττωση και αύξηση των διατομικών αποστάσεων και έτσι διαμορφώνεται τοπικά το ενεργειακό διάκενο, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται μικρών διαστάσεων «φράγματα δυναμικού» τα οποία όμως είναι υπεύθυνα για τις σκεδάσεις. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η θερμική διέγερση του κρυστάλλου γίνεται όλο και μεγαλύτερη. Περιμένουμε λοιπόν ο ρυθμός των σκεδάσεων να αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας και ταυτόχρονα να μειώνεται η κινητικότητα των φορέων. Ο σημαντικότερος ρυθμός ταλάντωσης πλέγματος (φωνόνιο) είναι τα διαμήκη ακουστικά φωνόνια (Longitudinal Acoustic phonons) ή L.A. φωνόνια. Η εξάρτηση της κινητικότητας από τη θερμοκρασία, για αυτόν τον τύπο σκέδασης είναι:

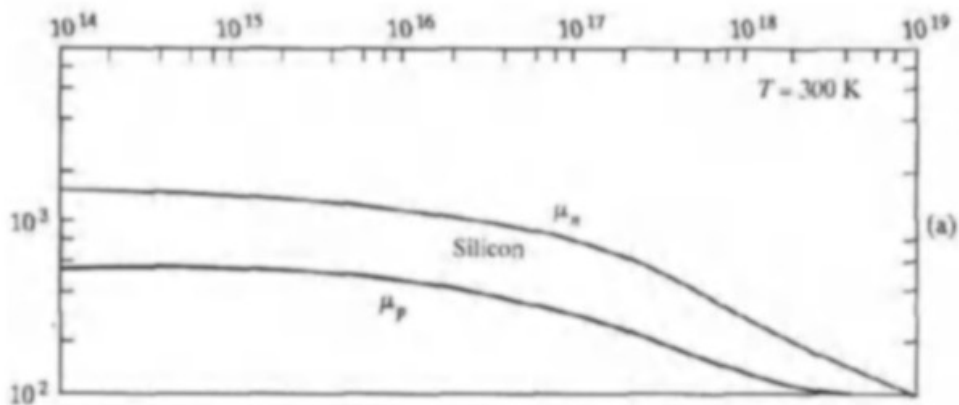
$$\mu_l \propto T^{-3/2}$$

Στη σκέδαση ιονισμένων προσμείξεων (ή σκέδαση Rutherford) οι φορείς υπόκεινται σε σημαντικές μεταβολές της κατεύθυνσης κίνησής τους εξαιτίας της σκέδασής τους από ιονισμένα άτομα δοτών ή αποδεκτών (ή άλλων ακαθαρσιών του κρυστάλλου). Ο ρυθμός αυτού του τύπου σκεδάσεων, όπως είναι προφανές, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των προσμείξεων και η σκέδαση μεταβάλλει περισσότερο την κινητική κατάσταση των αργά κινούμενων (ψυχρών) σωματιδίων. Έτσι η κινητικότητα των φορέων για τη σκέδαση ιονισμένων προσμείξεων ακολουθεί την εξής αναλογία:

$$\mu_i \propto \frac{1}{N} T^{3/2}$$

Όπως φαίνεται και παραπάνω, ο μηχανισμός σκέδασης προσμείξεων είναι σημαντικότερος για χαμηλές θερμοκρασίες, όμως για να αποτελέσουν κέντρα σκέδασης οι προσμείξεις πρέπει πρώτα να ιονιστούν, καθώς σε αντίθετη περίπτωση είναι ηλεκτρικά ουδέτερες. Δηλαδή, η παρατήρηση σκέδασης προσμείξεων είναι αδύνατη για θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν.

Η επίδραση της πυκνότητας των προσμείξεων στην κινητικότητα (ηλεκτρονίων και οπών) για σταθερή θερμοκρασία ( $T=300\text{K}$ ) φαίνεται στο σχήμα 2.8 για ημιαγωγό πυριτίου.

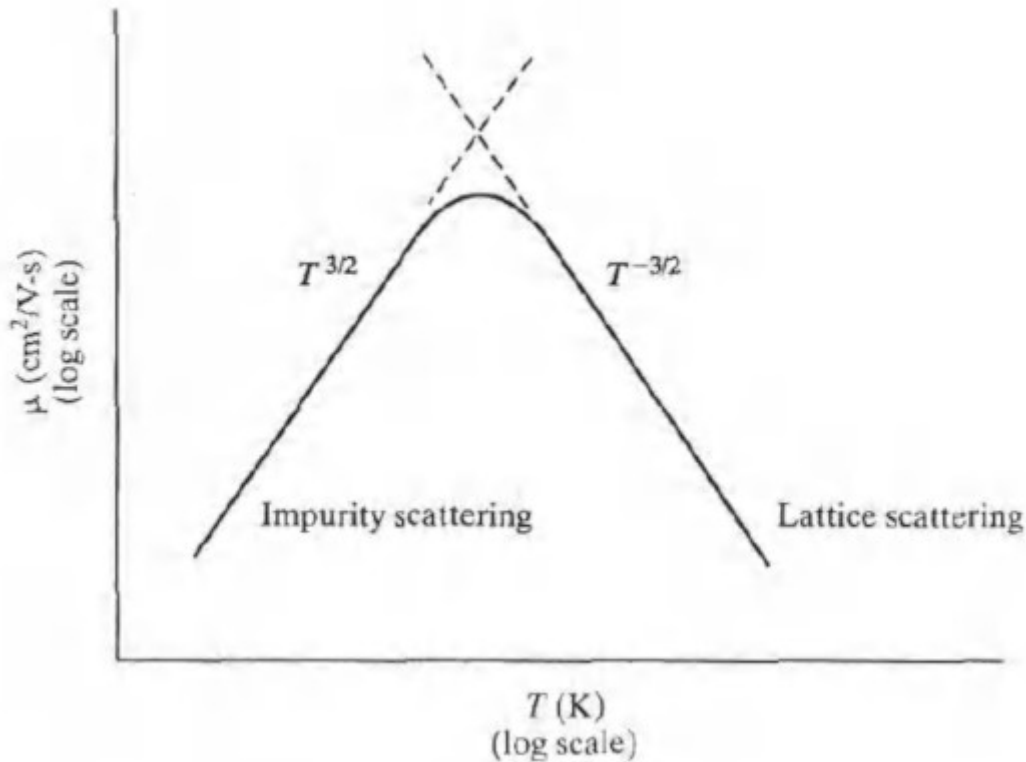


Σχήμα 2.8: Κινητικότητα ηλεκτρονίων και οπών ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) ως προς την πυκνότητα προσμείξεων ( $\text{cm}^{-3}$ ) για  $T=300\text{K}$

Η συνολική κινητικότητα, συμπεριλαμβάνοντας όλους τους τύπους σκέδασης, υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\mu = \left( \frac{1}{\mu_l} + \frac{1}{\mu_i} + \dots \right)^{-1}$$

Βέβαια σε κάθε κατάσταση (π.χ. θερμοκρασίας) ένας μηχανισμός σκέδασης αποδεικνύεται επικρατέστερος των άλλων, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.9 για σταθερή πυκνότητα προσμείξεων.



Σχήμα 2.9: Εξάρτηση κινητικότητας από τη θερμοκρασία λόγω σκέδασης προσμείξεων (impurity scattering) και σκέδασης πλέγματος (lattice scattering)

## 2.5 Οπτική διέγερση ημιαγωγών

### 2.5.1 Έγχυση φορέων

Κατά την πρόσπτωση ακτινοβολίας σε έναν ημιαγωγό τα φωτόνια με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη του ενεργειακού διάκενου θα απορροφηθούν από έναν δεσμό με αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας και ταυτόχρονα τη δημιουργία μίας οπής στη ζώνη σθένους. Η διαδικασία παραγωγής ζευγών ηλεκτρονίων – οπών δημιουργεί επιπλέον συγκεντρώσεις  $\Delta n$  και  $\Delta p$  για τα ηλεκτρόνια και τις οπές αντίστοιχα, που προφανώς είναι μεταξύ τους ίσες. Η οπτική διέγερση είναι ένα κλασικό παράδειγμα έγχυσης φορέων σε έναν ημιαγωγό. Να επισημάνουμε πώς σε αυτήν την περίπτωση δεν έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία, συνεπώς δεν ισχύει ο νόμος δράσης των μαζών ούτε οι σχέσεις που περιγράφουν τη συγκέντρωση των φορέων και τη στάθμη Fermi καθώς προκύπτουν από αυτόν.

Η δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών οφείλεται στην οπτική διέγερση ( $G^0$ ), και στη θερμική διέγερση ( $g^t$ ) οι οποίες αντισταθμίζονται από τη διαδικασία επανασύνδεσης των φορέων που γίνεται με ρυθμό  $r$ .

Για να περιγράψουμε το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης των οπών (ίση με τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων) που οφείλεται στην έγχυση φορέων θα περιγράψουμε το σύστημα δημιουργίας και επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών με την παρακάτω διαφορική εξίσωση:

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = G^0 + g^t - r \quad (2.29)$$

Ας ονομάσουμε  $R = -g^t + r$ , το μέγεθος αυτό θα είναι ανάλογο των συγκεντρώσεων  $n$  και  $p$  του υλικού, δηλαδή  $R \propto n \cdot p$ .

Μελετώντας ένα υλικό έντονα νοθευμένο με δότες συγκέντρωσης  $N_D$ , όπου όλοι έχουν ιονιστεί, δηλαδή ένα υλικό τύπου  $n$ , θα έχουμε για τις, ίσες μεταξύ τους, μεταβολές της συγκέντρωσης  $\Delta n$  και  $\Delta p$ :

$$\Delta n \ll n_0 \text{ αλλά } \Delta p \gg p_0$$

όπου  $n_0 \approx N_D$  και  $p_0 \approx n_i^2 / N_D$  είναι οι συγκεντρώσεις των φορέων στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, πριν την ακτινοβόληση του υλικού. Άρα, οι τελικές συγκεντρώσεις θα είναι:

$$n = n_0 + \Delta n \approx n_0 \quad (2.30\alpha)$$

$$p = p_0 + \Delta p \approx \Delta p \quad (2.30\beta)$$

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση των φορέων πλειονότητας, των ηλεκτρονίων σε αυτήν την περίπτωση, παραμένει πρακτικά αμετάβλητη, ενώ η συγκέντρωση των οπών, φορείς μειονότητας, αυξάνει σημαντικά.

Από τις σχέσεις 2.30 μπορούμε να γράψουμε για το  $R$ :

$$R \propto n \cdot p \approx n_0 \cdot \Delta p \rightarrow R \propto \Delta p \rightarrow R = \Delta p / \tau_p \quad (2.31)$$

η σταθερά αναλογίας  $1/\tau_p$  πρέπει να έχει αντίστροφη διάσταση χρόνου για τη συμφωνία των μονάδων των παραπάνω εξισώσεων. Το μέγεθος  $\tau_p$  ονομάζεται χρόνος ζωής για τις οπές, σε  $n$  - τύπου ημιαγωγό.

Όταν το σύστημα φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας τότε θα έχουμε:

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = 0 \text{ οπότε, από τις εξισώσεις 2.29 και 2.31 έχουμε}$$

$$G^0 = R = \frac{\Delta p}{\tau_p} \rightarrow \Delta p = G^0 \cdot \tau_p \quad (2.32)$$

Από την σχέση 2.32 παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος ζωής των φορέων μειονότητας τόσο αυξάνεται και η συγκέντρωση των φορέων λόγω της έγχυσης. Κατά συνέπεια, όπως περιγράψαμε νωρίτερα, αυξάνεται η συγκέντρωση των φορέων μειονότητας.

Όπως προαναφέρθηκε, με τη διαταραχή της θερμοδυναμικής ισορροπίας η έννοια της στάθμης Fermi κάνει την ισχύ της καθώς ορίστηκε χρησιμοποιώντας το νόμο δράσης των μαζών. Όταν υπάρχει έγχυση φορέων σε έναν ημιαγωγό χρησιμοποιούνται πλέον οι στάθμες "Quasi - Fermi" για τη στατιστική περιγραφή της συγκέντρωσης των φορέων. Οι στάθμες αυτές είναι δύο διακριτές, μία για τα ηλεκτρόνια,  $\Phi_n$ , και μία για τις οπές,  $\Phi_p$ . Με τη χρήση αυτών των δύο ενεργειακών



σταθμών μπορούμε να περιγράψουμε τις νέες συγκεντρώσεις των φορέων φορτίου ως εξής:

$$n = n_0 + \Delta n = N_c \exp\left[-\frac{E_c - \Phi_n}{kT}\right] \quad (2.33\alpha)$$

$$p = p_0 + \Delta p = N_v \exp\left[-\frac{\Phi_p - E_v}{kT}\right] \quad (2.33\beta)$$

Από τις σχέσεις 2.33 παρατηρούμε πως η στάθμη Quasi – Fermi για τα ηλεκτρόνια είναι ελάχιστα μετατοπισμένη προς τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Σε έναν n – τύπου ημιαγωγό, θεωρώντας ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων ( $\Delta n$ ) είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων μη φωτισμένου ημιαγωγού σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ( $n_0$ ), η  $\Phi_n$  ταυτίζεται με την στάθμη Fermi. Αντίθετα, λόγω της σημαντικής μεταβολής της συγκέντρωσης των φορέων μειονότητας η στάθμη  $\Phi_p$  είναι μετατοπισμένη σημαντικά προς την κορυφή της ζώνης σθένους. Είναι προφανές ότι όσο περισσότερη είναι η έγχυση φορέων ( $\Delta n = \Delta p$ ) τόσο μεγαλύτερος γίνεται ο ενεργειακός διαχωρισμός μεταξύ της στάθμης Fermi και των σταθμών Quasi – Fermi αλλά και μεταξύ των  $\Phi_n$  και  $\Phi_p$ .

### 2.5.2 Μηχανισμοί επανασύνδεσης φορέων

Στο κεφάλαιο 1.4 ψηλαφίσαμε την επίδραση που έχει το είδος του ενεργειακού διάκενου στην εκ νέου δημιουργία ενός ομοιοπολικού δεσμού καθώς ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγιμότητας “πέφτει” στη ζώνη σθένους και καταλαμβάνει μία άδεια ενεργειακή κατάσταση εξουδετερώνοντας ταυτόχρονα μία οπή. Σε έναν ημιαγωγό με άμεσο ενεργειακό διάκενο, όπως το GaAs, η μετάπτωση του ηλεκτρονίου συνοδεύεται με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου. Αντίθετα στους ημιαγωγούς με έμμεσο ενεργειακό διάκενο, όπως το Si, απαιτείται και ταυτόχρονη μεταβολή της ορμής του σωματιδίου, κάτι που επιβραδύνει την διαδικασία. Σε αυτήν την περίπτωση η εκπομπή φωτός (με τη μορφή φωτονίου) δεν είναι αρκετή για την απαγωγή της εκλυόμενης ενέργειας για την επανασύνδεση. Για την επανασύνδεση, η εκπομπή φωτός συνοδεύεται από έντονες ταλαντώσεις πλέγματος (φωνόνια). Γι' αυτό οι ημιαγωγοί με άμεσο ενεργειακό διάκενο παράγουν καλής ποιότητας διόδους εκπομπής φωτός (L.E.D.) λόγω της ταχύτητας της επανασύνδεσης.

Στους έμμεσους ημιαγωγούς η επανασύνδεση των φορέων γίνεται συνήθως μέσω ενεργειακών σταθμών που βρίσκονται περίπου στο κέντρο του ενεργειακού διάκενου. Οι στάθμες αυτές καλούνται βαθιές ενεργειακές στάθμες (deep levels) και εμφανίζονται εξαιτίας ακαθαρσιών και προσμείξεων του κρυστάλλου ή ατόμων που καταλαμβάνουν παραπλεγματικές θέσεις. Ένας ημιαγωγός μπορεί να εμφανίζει μία ή περισσότερες βαθιές ενεργειακές στάθμες, τότε η επανασύνδεση φορέων μέσω αυτών των επιπέδων καλείται επανασύνδεση ενός επιπέδου (single – level recombination) και επανασύνδεση πολλαπλών επιπέδων (multiple – level recombination) αντίστοιχα. Για έναν ημιαγωγό σε συνθήκες χαμηλής έγχυσης,

δηλαδή για ημιαγωγό τύπου n με  $\Delta n \ll n_0$  και  $\Delta p \gg p_0$ , έχει αποδειχθεί από τους Shockley και Read, ότι ο ρυθμός της επανασύνδεσης μεγιστοποιείται για βαθείες ενεργειακές στάθμες ακριβώς στη μέση του ενεργειακού διάκενου και ότι ο χρόνος ζωής των φορέων μειονότητας είναι αντιστρόφως ανάλογος του πλήθους αυτών των ενεργειακών επιπέδων.

Παραπάνω περιγράψαμε τις συνηθέστερες διαδικασίες επανασύνδεσης φορέων, οι οποίες συνοδεύονται από εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φωτόνια). Μία διαφορετική διαδικασία επανασύνδεσης, σαφώς σπανιότερη, είναι η επανασύνδεση τύπου Auger, η οποία αποτελεί τον αντίστροφο φυσικό μηχανισμό του ιονισμού ατόμων με κρούσεις. Στην περίπτωση αυτή, η ενέργεια που χάνει ένα ηλεκτρόνιο καθώς μεταβαίνει από την ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους δεν εκκλείεται στο περιβάλλον μέσο, αλλά προσδίδεται σε ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας το οποίο διεγείρεται σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις. Είναι πιθανό ένα ηλεκτρόνιο να διεγερθεί πέρα από τη στάθμη κενού και να εξέλθει από το υλικό με αυτόν τον τύπο επανασύνδεσης.

### 3 Επαφή μετάλλου – ημιαγωγού

Οι ηλεκτρονικές διατάξεις στερεάς κατάστασης, που παρουσιάζονται σε πληθώρα εφαρμογών στον τομέα της ηλεκτρονικής, οπτικής και φωτοβολταϊκής τεχνολογίας, εξαρτώνται από την ύπαρξη εσωτερικών φραγμάτων δυναμικού. Τα φράγματα δυναμικού εμφανίζονται διότι κατά την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας, μετά την επαφή δύο υλικών, απαιτείται το σύστημα να χαρακτηρίζεται από μία ενιαία και οριζόντια στάθμη Fermi.

Οι σημαντικότερες διεπαφές είναι η ένωση p – n και η επαφή μετάλλου με ημιαγωγό. Στην πρώτη, έχουμε γαλβανική ένωση μεταξύ δύο ημιαγωγών, ενός τύπου n και ενός τύπου p, συνήθως ίδιου υλικού, αλλά όχι αποκλειστικά. Η επαφή p – n ονομάζεται και δίοδος p - n καθώς παρουσιάζει ανορθωτικά χαρακτηριστικά. Η επαφή μετάλλου – ημιαγωγού, στην οποία θα αναφερθούμε στη συνέχεια εκτενώς, μπορεί να εμφανίσει ανορθωτικά ή και ωμικά χαρακτηριστικά, γεγονός που σχετίζεται με την επιλογή τόσο του μετάλλου όσο και του ημιαγωγού.

Στη σύγκριση των δύο διατάξεων ως προς τις ανορθωτικές τους επιδόσεις ξεχωρίζει η επαφή μετάλλου – ημιαγωγού, ή δίοδος Schottky. Η δίοδος Schottky παρουσιάζει μεγαλύτερες ταχύτητες αποκοπής. Εν ολίγοις, οι υπεύθυνοι για την αγωγή ρεύματος, κατά την ορθή πόλωση, φορείς στις διόδους Schottky είναι οι φορείς πλειονότητας και η υπερπήδηση του φράγματος δυναμικού γίνεται με ένα κβαντομηχανικό μηχανισμό, τη θερμιονική εκπομπή. Σε περίπτωση στιγμιαίας αντιστροφής της τάσης τα ηλεκτρόνια, για την περίπτωση της ένωσης μετάλλου με n – ημιαγωγό, που έχουν μεταβεί στο μέταλλο δεν είναι ικανά να υπερπηδήσουν εκ νέου το φράγμα δυναμικού, αυτή τη φορά κατά την αντίθετη κατεύθυνση, διότι λόγω των σκεδάσεων στο εσωτερικό του μετάλλου χάνουν πολύ γρήγορα ( $10^{-14}$  sec) την αρχική τους ενέργεια. Αντίθετα, σε μία δίοδο pn υπεύθυνοι για την αγωγή είναι οι φορείς πλειονότητας που υπερέχουν αριθμητικά μεταξύ των δύο φορέων πλειονότητας. Έτσι σε μία δίοδο με ελαφρά νοθευμένη p περιοχή, κατά την ορθή πόλωση τα ηλεκτρόνια ρέουν, με το μηχανισμό της διάχυσης (κλασσικός μηχανισμός), από την περιοχή n προς την περιοχή p. Σε ξαφνική αλλαγή της πόλωσης πρέπει τα ηλεκτρόνια που μετέβησαν στην p περιοχή να επανέλθουν στην n περιοχή προτού η διάταξη να εμφανίσει υψηλή αντίσταση, ικανή να αποκόψει τα ανάστροφα ρεύματα. Εξαιτίας της μεταφοράς των ηλεκτρονίων εκατέρωθεν της επαφής εμφανίζεται ένα ρεύμα ανάστροφης πόλωσης για ένα μικρό, αλλά όχι αμελητέο, χρονικό διάστημα. Το φαινόμενο αυτό λέγεται αποθήκευση φορέων μειονότητας (minority – carrier storage).

Στις πρώτες μέρες της τεχνολογίας ημιαγωγών, οι ανορθωτικές επαφές σχηματίζονταν με την τοποθέτηση καλωδίων στην επιφάνεια των ημιαγωγών. Στις σύγχρονες διατάξεις, η επαφή μετάλλου – ημιαγωγού παράγεται με την εναπόθεση ενός κατάλληλου λεπτού στρώματος μετάλλου πάνω στην επιφάνεια ενός καθαρισμένου ημιαγωγού και στη συνέχεια η επαφή καθορίζεται με τη χρήση φωτολιθογραφικών μεθόδων. Στην τεχνολογία των πυκνά δομημένων ολοκληρωμένων κυκλωμάτων οι δίοδοι Schottky παρουσιάζουν ένα ακόμη

πλεονέκτημα έναντι των ανορθωτικών διατάξεων pn, καθώς απαιτούν λιγότερα στάδια φωτολιθογραφίας.

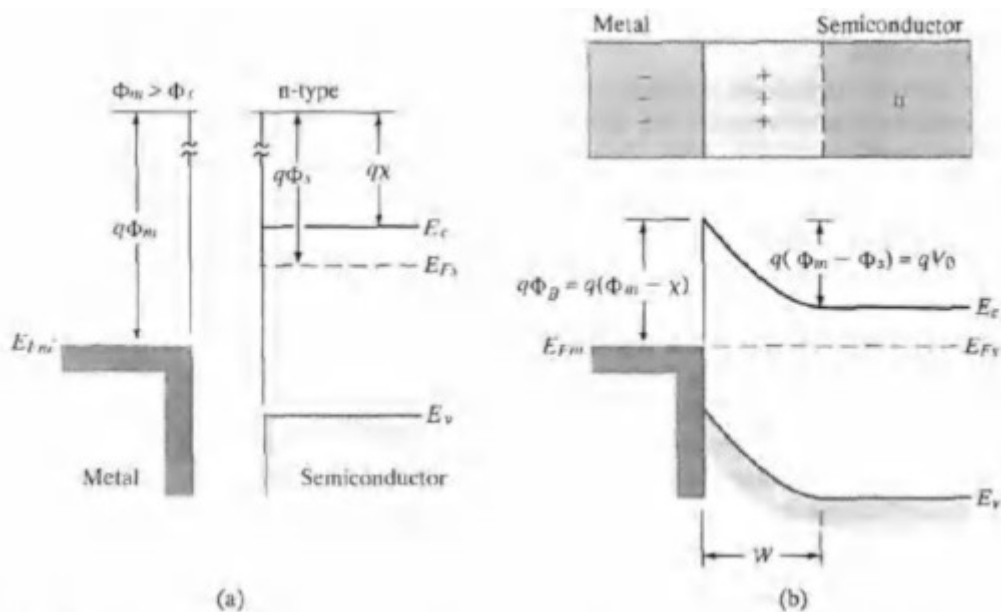
### 3.1 Φράγμα δυναμικού Schottky

Πριν να μελετήσουμε την ένωση ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού θα παραθέσουμε δύο ορισμούς.

Έργο εξόδου (work function,  $q\Phi$ ) ενός στερεού είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου στο επίπεδο κενού ακριβώς έξω από την επιφάνειά του. Αν το ηλεκτρόνιο μεταφέρεται σε επίπεδο μηδενικής συνολικής ενέργειας, τότε το έργο εξόδου ισούται με την ενέργεια της στάθμης Fermi.

Ηλεκτροσυγγένια (electron affinity,  $q\chi$ ) στον τομέα της φυσικής στερεάς κατάστασης είναι η ενέργεια που αποκτάται κατά τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το επίπεδο κενού ακριβώς έξω από την επιφάνεια ενός ημιαγωγού, στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητάς του. Ισχύει δηλαδή  $q\chi = E_{\text{κενού}} - E_c$ .

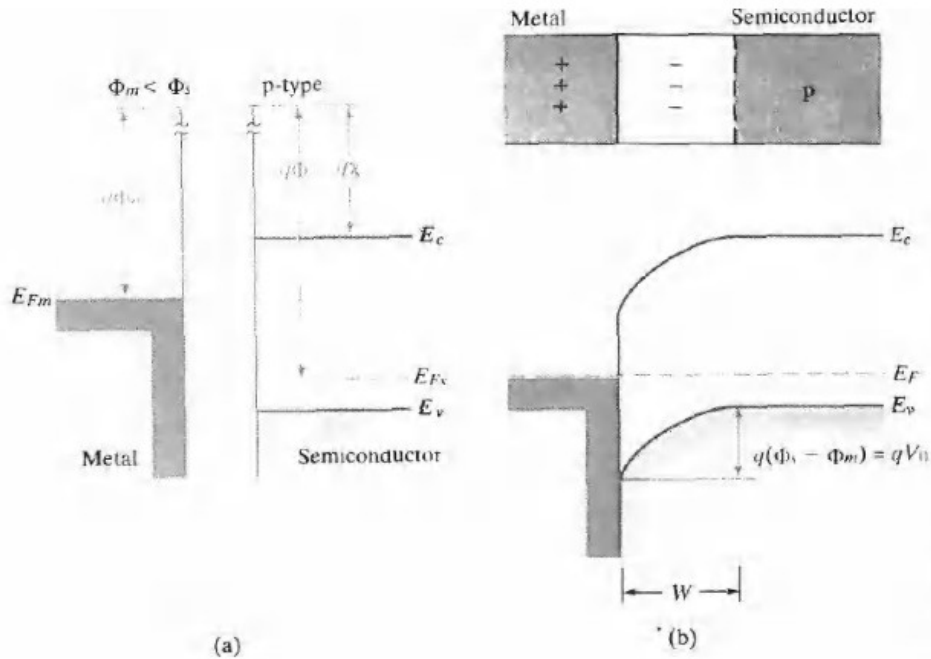
Στο σχήμα 3.1(a) βλέπουμε τα διαγράμματα ζώνης ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού τύπου n, καθώς επίσης και το έργο εξόδου για τα δύο υλικά και την ηλεκτροσυγγένια του ημιαγωγού. Να σημειωθεί ότι τα δύο υλικά απεικονίζονται σε άπειρη μεταξύ τους απόσταση.



Σχήμα 3.1: Σχηματισμός φράγματος Schottky μεταξύ μετάλλου και n-ημιαγωγού, όπου το μέταλλο έχει μεγαλύτερο έργο εξόδου από τον ημιαγωγό. (a) διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για το μέταλλο και τον ημιαγωγό πριν το σχηματισμό της επαφής (b) διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της ένωσης στην κατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας

Το μέταλλο του παραπάνω σχήματος έχει έργο εξόδου μεγαλύτερο από το έργο εξόδου του ημιαγωγού, επίσης η στάθμη Fermi του μετάλλου είναι χαμηλότερα από αυτή του ημιαγωγού. Κατά την ένωση των δύο υλικών αρχίζει μία ταχύτατη διαδικασία μεταφοράς φορέων φορτίου έτσι ώστε να επιτευχθεί η θερμοδυναμική ισορροπία. Ηλεκτρόνια θα ρέουν από το υλικό με την υψηλότερη στάθμη Fermi, τον ημιαγωγό στην προκειμένη περίπτωση, προς αυτό με τη χαμηλότερη, δηλαδή το μέταλλο, έως ότου η ένωση περιγράφεται από μία ενιαία και οριζόντια στάθμη Fermi. Η μεταφορά ηλεκτρονίων θα συσσωρεύσει ηλεκτρόνια στην πλευρά του μετάλλου και θα δημιουργήσει πάνω στην διεπιφάνεια μία στρώση αρνητικού φορτίου  $Q_m$ , αντίστοιχα στην πλευρά του ημιαγωγού και μέχρι απόσταση  $w$  από τη διεπαφή, η απουσία των ηλεκτρονίων που εγχύθηκαν στο μέταλλο δημιουργεί μία περιοχή απώθησης φορέων όπου δε βρίσκονται πλέον ελεύθερα ηλεκτρόνια παρά μόνο τα, θετικά φορτισμένα, ιονισμένα άτομα δοτών με συνολικό φορτίο  $Q_s = -Q_m$ . Το στρώμα αρνητικού φορτίου στην περιοχή του μετάλλου έχει αμελητέες διαστάσεις συγκρινόμενο με την περιοχή απώθησης φορτίων, γιατί η πυκνότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων στο μέταλλο είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την πυκνότητα των ιονισμένων δοτών στον ημιαγωγό. Να σημειωθεί πως από την ένωση των δύο υλικών μέχρι την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας, μεσολαβεί πολύ μικρό χρονικό διάστημα, της τάξης των  $10^{-13} \text{ sec}$ . Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1(b) σε μία ιδανική επαφή μετάλλου – ημιαγωγού το φράγμα δυναμικού που αντιμετωπίζει ένα ηλεκτρόνιο του μετάλλου είναι  $\Phi_b = \Phi_m - \chi_s$ , ενώ το φράγμα δυναμικού που καλείται να υπερπηδήσει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού είναι  $V_0 = \Phi_m - \Phi_s$ .

Αντίστοιχα, στην περίπτωση της ένωσης μετάλλου με p – ημιαγωγό, όπου ισχύουν οι αντίθετες σχέσεις για τα έργα εξόδου των υλικών, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2(a), έχουμε μεταφορά οπών από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο οι οποίες συνδέονται με τα ηλεκτρόνια του μετάλλου δημιουργώντας μία στρώση θετικού επιφανειακού φορτίου  $Q_m$  στη διεπαφή. Στον ημιαγωγό σχηματίζεται μία περιοχή απώθησης φορέων στην οποία αναπτύσσεται αρνητικό φορτίο  $Q_s = -Q_m$  εξαιτίας της συγκέντρωσης των ιονισμένων αποδεκτών και της απουσίας των οπών, που επανασυνδέθηκαν στο μέταλλο. Όπως ήδη αναφέρθηκε, η αγωγή ρεύματος σε αυτή την επαφή οφείλεται κυρίως στην κίνηση των φορέων πλειονότητας δηλαδή των οπών του ημιαγωγού τύπου p που καλούνται να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού και να εισέλθουν στο μέταλλο όπου και θα επανασυνδεθούν. Στο σχήμα 3.2(b) φαίνεται ότι, σε πλήρη αντιστοιχία με την ένωση μετάλλου – n-ημιαγωγού, το φράγμα που αντιμετωπίζουν οι οπές έχει ύψος  $V_0 = \Phi_m - \Phi_s$ . Για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου και του διαγράμματος ας θυμηθούμε ότι οι οπές μοιάζουν με φυσαλίδες, οι οποίες περιορίζονται από την κορυφή της ζώνης σθένους.

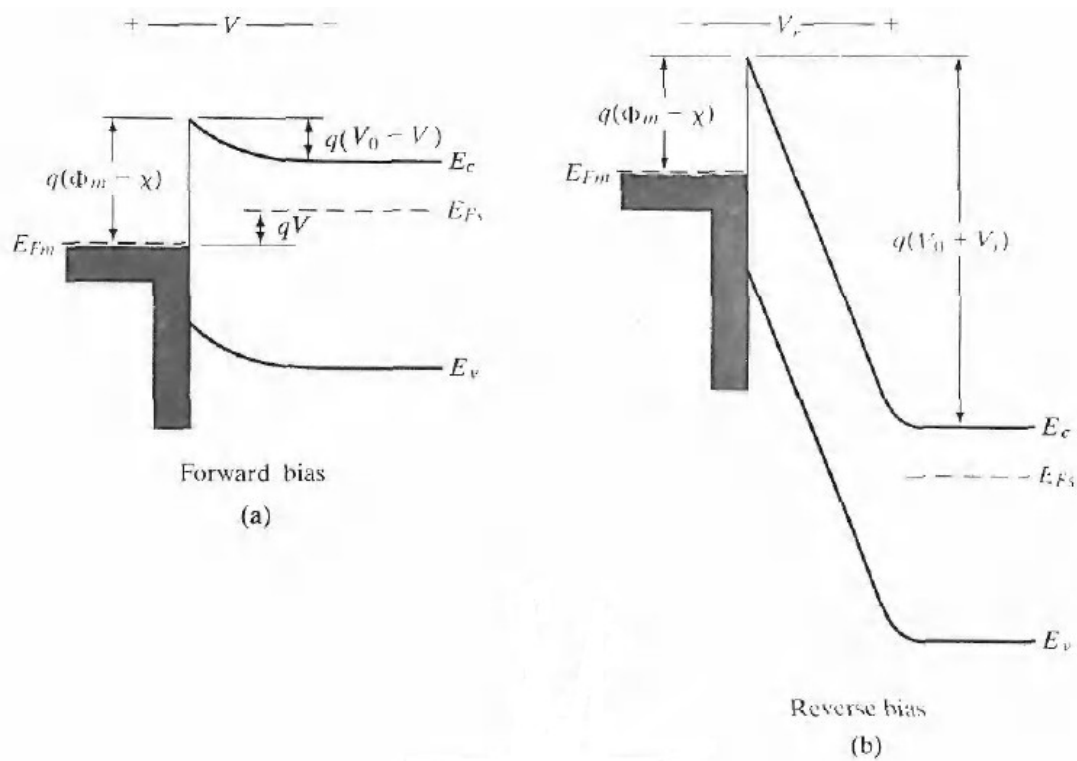


Σχήμα 3.2: Σχηματισμός φράγματος Schottky μεταξύ μετάλλου και p – ημιαγωγού, όπου το μέταλλο έχει μικρότερο έργο εξόδου από τον ημιαγωγό. (α) διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για το μέταλλο και τον ημιαγωγό πριν το σχηματισμό της επαφής (β) διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της ένωσης στην κατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας

### 3.2 Ροή ηλεκτρικού ρεύματος στην ιδανική δίοδο Schottky

Εφαρμόζοντας ένα εξωτερικό πεδίο σε μία ιδανική δίοδο Schottky έχουμε τη δυνατότητα να ελέγξουμε το ύψος του φράγματος δυναμικού που αντιμετωπίζουν οι φορείς πλειονότητας του ημιαγωγού καθώς περνούν προς το μέταλλο. Για να επιτύχουμε ορθή πόλωση σε μία ένωση μετάλλου – n-ημιαγωγού, ο θετικός ακροδέκτης της τάσης θα βρίσκεται στην πλευρά του μετάλλου, το αντίθετο πρέπει να ισχύει για να πολώσουμε θετικά μία ένωση μετάλλου – p-ημιαγωγού. Στο σχήμα 3.3(a) φαίνεται η μείωση του φράγματος δυναμικού σε  $V_0 - V$ , όπου  $V_0$  η αρχική τιμή του και  $V$  η εφαρμοζόμενη τάση. Αντίθετα, κατά την εφαρμογή ανάστροφης τάσης έχουμε αύξηση του φράγματος δυναμικού, που συναντούν οι φορείς πλειονότητας του ημιαγωγού κατά την προσπάθειά τους να μεταβούν στο μέταλλο, κατά την ποσότητα  $V$  της εφαρμοζόμενης τάσης.

Η μεταβολή του εσωτερικού πεδίου λαμβάνει χώρα σχεδόν εξ ολοκλήρου στην περιοχή του ημιαγωγού, καθώς η ειδική αντίσταση του μετάλλου είναι πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτήν της περιοχής απώθησης φορέων. Έτσι, το φράγμα που συναντούν τα ηλεκτρόνια του μετάλλου παραμένει πρακτικά αμετάβλητο στην αρχική του τιμή  $\Phi_b = \Phi_m - \chi_s$  και με την εφαρμογή τάσης μπορούμε να ρυθμίσουμε το φράγμα δυναμικού που συναντούν οι φορείς πλειονότητας του ημιαγωγού.



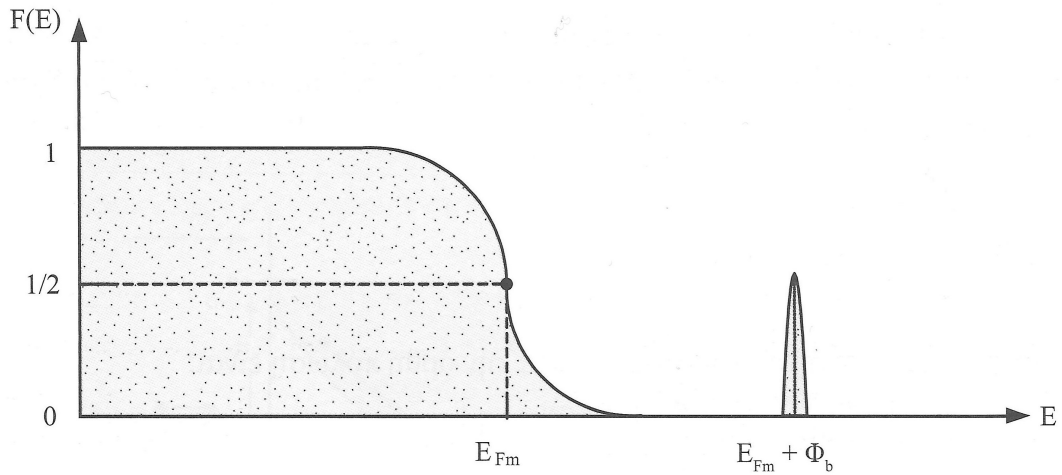
Σχήμα 3.3: Επίδραση εξωτερικού πεδίου στο φράγμα δυναμικού Schottky (ένωση μετάλλου – η-ημιαγωγού). (a) Ορθή πόλωση, (b) Ανάστροφη πόλωση

Τα ηλεκτρόνια που υπερβαίνουν το φράγμα Schottky και εισέρχονται στο χώρο του μετάλλου έχουν ενέργεια περίπου ίση με την ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας στο σημείο της επαφής. Εισερχόμενα στο μέταλλο βρίσκονται απότομα σε περιβάλλον με στάθμη Fermi σημαντικά χαμηλότερη από την ενέργειά τους. Τα ηλεκτρόνια αυτά καλούνται θερμά ηλεκτρόνια και αποδίδουν ταχύτατα την ενέργειά τους με διαδοχική εκπομπή ακτινοβολίας έτσι ώστε να πέσουν σε μία ενεργειακή στάθμη κοντά στη στάθμη Fermi. Στο σχήμα 3.4 φαίνεται η κατανομή  $F(E)$  για το μέταλλο στην ορθή πόλωση.

Ο κύριος μηχανισμός εκπομπής φορέων στη δίοδο Schottky είναι η θερμοϊονική εκπομπή. Για τιμή φράγματος  $\Phi$  η θερμοϊονική εκπομπή οδηγεί σε μία πυκνότητα ρεύματος:

$$J = A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-q\Phi}{kT}} \quad (3.1)$$

όπου  $A^*$  είναι η ενεργός σταθερά Richardson, τροποποιημένη έτσι ώστε να λαμβάνει υπόψη την ενεργό μάζα των φορέων στην περιοχή  $w$ ,  $A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$ .



Σχήμα 3.4: Συνάρτηση κατανομής  $F(E)$  των ηλεκτρονίων του μετάλλου στην ορθή πόλωση διόδου Schottky με ημιαγωγό τύπου  $n$  [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Ας υποθέσουμε μία ορθά πολωμένη ένωση μετάλλου –  $n$ -ημιαγωγού. Τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού συναντούν ένα φράγμα δυναμικού  $V_0 - V$ , άρα, λόγω της θερμοϊονικής εκπομπής, με βάση τον τύπο 3.1 προξενούν ρεύμα πυκνότητας

$$J_1 = A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-q(V_0 - V)}{kT}} \quad (3.2)$$

ενώ τα ηλεκτρόνια του μετάλλου συναντούν φράγμα ύψους  $\Phi_b$  και αναπτύσσουν αντίστοιχα ένα ρεύμα αντίθετης φοράς και πυκνότητας

$$J_2 = A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-q\Phi_b}{kT}} \quad (3.3)$$

η πυκνότητα του συνολικού ρεύματος θα προκύπτει από το αλγεβρικό άθροισμα των σχέσεων 3.2 και 3.3 και επειδή  $\Phi_b \approx V_0$  έχουμε:

$$\begin{aligned} J &= J_1 - J_2 = A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-q(\Phi_b - V)}{kT}} - A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-q\Phi_b}{kT}} \\ J &= A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-q\Phi_b}{kT}} \cdot \left[ e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] \\ J &= J_s \cdot \left[ e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] \end{aligned} \quad (3.4)$$

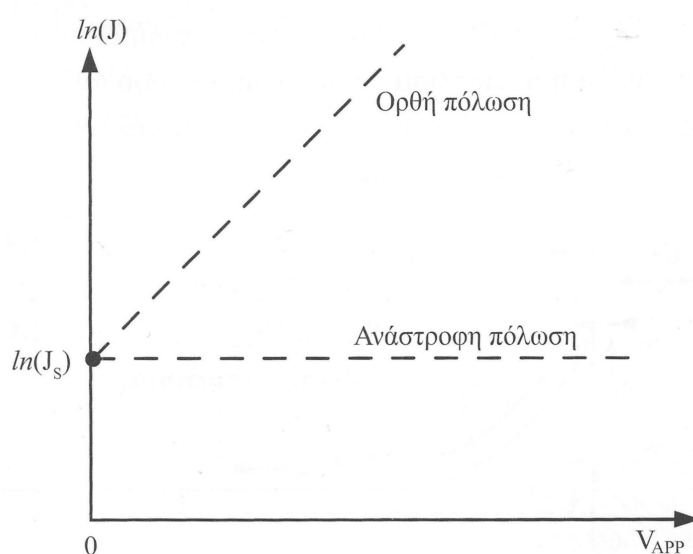
όπου  $J_s$  είναι το ρεύμα κόρου ή ρεύμα κόρου στην ανάστροφη πόλωση και δίνεται από τη σχέση:

$$J_s = A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-q\Phi_b}{kT}} \quad (3.5)$$



Στην ανάστροφη πόλωση η συνιστώσα  $J_1$  του ρεύματος γίνεται αμελητέα λόγω του μεγάλου ύψους του φράγματος δυναμικού. Άρα απομένει μόνο η συνιστώσα  $J_2 = J_s$ .

Από τις σχέσεις 3.4 και 3.5 προκύπτει η χαρακτηριστική  $I - V$  της ιδανικής διόδου Schottky, η οποία σχεδιάζεται σε ημιλογαριθμική κλίμακα (log – γραμμική), όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η τομή της γραφικής παράστασης με το λογαριθμικό άξονα του ρεύματος, καθώς είναι η τιμή  $\ln(J_s)$ . Το ρεύμα κόρου  $J_s$ , στην ιδανική δίοδο, είναι ανεξάρτητο της εφαρμοζόμενης τάσης, εξαρτάται μόνο από το ύψος του φράγματος  $\Phi_b$ , και αποτελεί το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης της διόδου.



Σχήμα 3.5:  $I - V$  χαρακτηριστική ιδανικής ανορθωτικής επαφής μετάλλου – ημιαγωγού [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

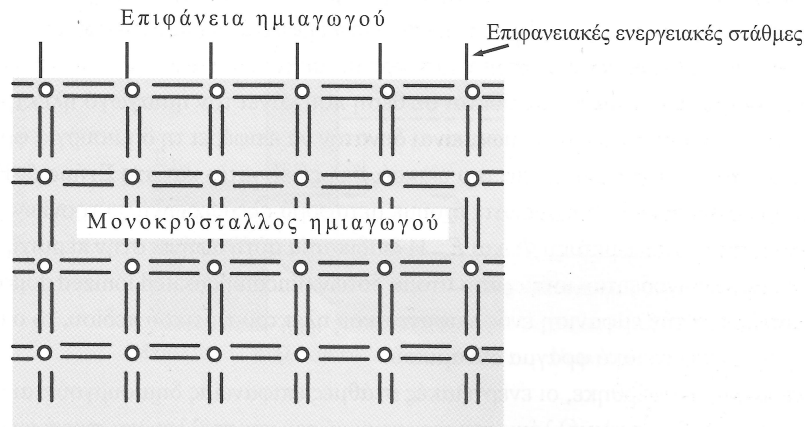
### 3.3 Μη ιδανική δίοδος Schottky

Οι πραγματικές διόδους Schottky είναι μη ιδανικές. Η μη ιδανική συμπεριφορά οφείλεται σε μία πληθώρα παραγόντων οι σημαντικότεροι εκ των οποίων είναι οι ενεργειακές στάθμες επιφάνειας και η ανάπτυξη ενός στρώματος οξειδίου ή άλλου μονωτικού ανάμεσα στο μέταλλο και τον ημιαγωγό κατά την παραγωγή της διεπαφής.

#### 3.3.1 Ενεργειακές στάθμες επιφάνειας

Οι επιφανειακές στάθμες εμφανίζονται εξαιτίας του απότομου τερματισμού της περιοδικότητας του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια του μονοκρυστάλλου. Λύσεις της εξίσωσης Schrodinger αντιστοιχούν σε ενεργειακά επίπεδα στο εσωτερικό του ενεργειακού διαύλου. Αυτές οι κυματοσυναρτήσεις

αποτελούν παροδικά κύματα που φθίνουν εκθετικά με την απόσταση. Συνεπώς είναι τοπικά εντοπισμένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού (~50Å) και σχηματίζουν μία συνεχή ζώνη. Οι επιφανειακές στάθμες ερμηνεύονται από τους ασυνόδετους ομοιοπολικούς δεσμούς των επιφανειακών ατόμων, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6.

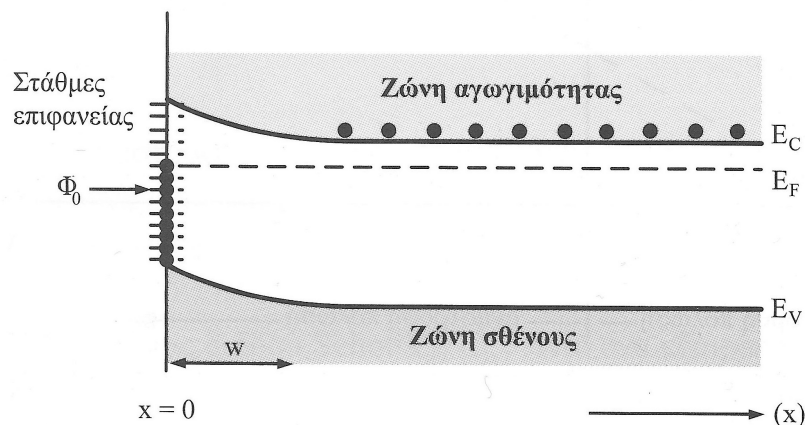


Σχήμα 3.6: Απεικόνιση των δεσμών κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού για την ποιοτική ερμηνεία της προέλευσης των ενεργειακών σταθμών επιφανείας [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Οι στάθμες αυτές ελαττώνουν το φράγμα δυναμικού των διόδων Schottky και οδηγούν σε επανασύνδεση φορέων.

Οι κυματοσυναρτήσεις στις οποίες οφείλονται οι ενεργειακές καταστάσεις επιφάνειας θα αντιστοιχούσαν, σε αντίθετη περίπτωση, σε ενεργειακές καταστάσεις της ζώνης αγωγιμότητας ή σθένους. Άρα, ο τερματισμός του υλικού έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων αυτών των ζωνών. Για να διατηρήσει το υλικό την ηλεκτρική του ουδετερότητα κοντά στην επιφάνεια, πρέπει οι ενεργειακές καταστάσεις επιφάνειας να είναι μερικώς κατειλημμένες. Μία ηλεκτρικά ουδέτερη επιφάνεια έχει κατειλημμένες τις στάθμες μέχρι το "ουδέτερο επίπεδο"  $\Phi_0$ . Όταν στάθμες κατώτερες του  $\Phi_0$  είναι κενές τότε η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη, ενώ όταν καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια στάθμες υψηλότερες του  $\Phi_0$  είναι αρνητικά φορτισμένη. Γι' αυτό οι καταστάσεις κάτω από το ουδέτερο επίπεδο λέμε ότι έχουν χαρακτηριστικά δότην (donor-like) και οι ενεργειακά υψηλότερες λέμε ότι έχουν χαρακτηριστικά αποδεκτών (acceptors-like). Οι επιφανειακές στάθμες και το επίπεδο  $\Phi_0$  φαίνονται στο σχήμα 3.7.

Ας παρατηρήσουμε ξανά το σχήμα 3.6 από τη σκοπιά των χημικών δεσμών. Τα άτομα στο εσωτερικό του κρυστάλλου συνδέονται με τους γείτονές τους με τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς. Αντίθετα, κάθε ένα από τα άτομα της επιφάνειας σχηματίζει τρεις από τους τέσσερις διαθέσιμους δεσμούς. Το άτομο πλέον μπορεί να δεχθεί ένα ηλεκτρόνιο σαν να ήταν αποδέκτης, ή να δώσει ένα ηλεκτρόνιο σαν να ήταν δότης. Σύμφωνα με αυτό το απλό μοντέλο, ο αριθμός των επιφανειακών καταστάσεων θα είναι διπλάσιος από τα άτομα της επιφάνειας.

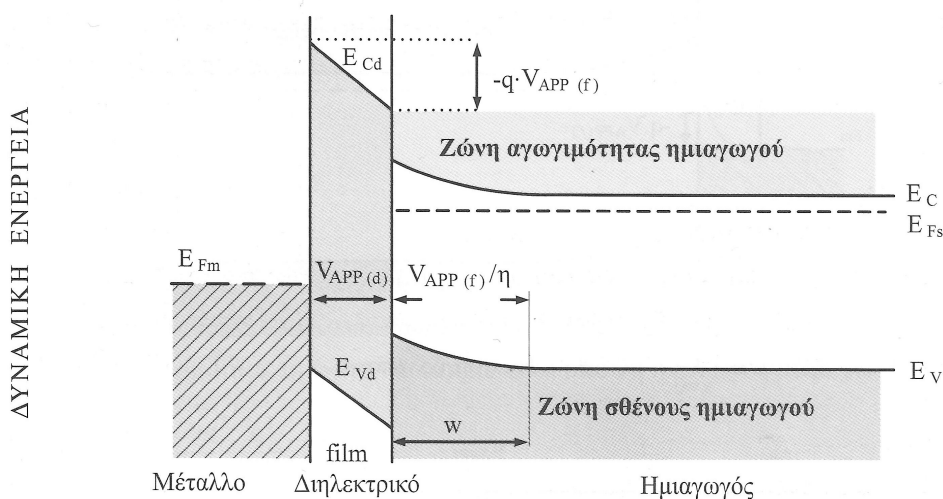


Σχήμα 3.7: Οι ενεργειακές στάθμες που εισάγονται λόγω της επιφάνειας και η ουδέτερη στάθμη,  $\Phi_0$ , σε ημιαγωγό τύπου n. Το μέγεθος x παριστάνει την απόσταση από την επιφάνεια του ημιαγωγού [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

### 3.3.2 Ανάπτυξη μονωτικού στρώματος και συντελεστής ποιότητας των διόδων Schottky

Το φράγμα δυναμικού μίας επαφής μετάλλου – ημιαγωγού επηρεάζεται σημαντικά, εκτός από τις ενεργειακές στάθμες επιφάνειας, από την ανάπτυξη ενός λεπτού στρώματος διηλεκτρικού ανάμεσα στο μέταλλο και τον ημιαγωγό πάχους 10-20Å.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.8, μία εφαρμοζόμενη τάση σε μία δίοδο Schottky "μοιράζεται" μεταξύ του διηλεκτρικού στρώματος και της ιδανικής επαφής.



Σχήμα 3.8: Ενεργειακό διάγραμμα επαφής μετάλλου – ημιαγωγού, όπου μεταξύ των δύο υλικών έχει αναπτυχθεί διηλεκτρικό στρώμα μικρού πάχους. Στο διηλεκτρικό film έχουμε πτώση τάσης  $V_{APP(d)}$  [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Σε αυτήν την περίπτωση, θεωρούμε ότι μόνο ένα μέρος  $V_{APP}/n$  της συνολικά εφαρμοζόμενης τάσης  $V_{APP}$  θα εφαρμοστεί στην ιδανική επαφή μετάλλου – ημιαγωγού ενώ κατά μήκος του διηλεκτρικού έχουμε πτώση τάσης  $V_{APP(d)} = V_{APP} \cdot [(n-1)/n]$ . Το μέγεθος  $n$  ονομάζεται συντελεστής ποιότητας της διόδου και παίρνει τιμές ίσες (ιδανική επαφή) ή μεγαλύτερες της μονάδας.

### 3.3.3 Χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης μη ιδανικής διόδου

Είναι προφανές ότι η σχέση 3.4 για την πυκνότητα του ρεύματος πρέπει να τροποποιηθεί ώστε να συμπεριλαμβάνει την πτώση τάσης κατά μήκος του διηλεκτρικού μέσω του συντελεστή ποιότητας, έτσι έχουμε:

$$J = J_s \cdot \left[ e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right] \quad (3.6)$$

Για τιμές του  $n$  μικρότερες από 1,06 η ροή ρεύματος οφείλεται στη θερμιονική εκπομπή και τότε στην ορθή πόλωση η χαρακτηριστική I-V θα έχει ένα γραμμικό κομμάτι όπου η κλίση του αυξάνει με την αύξηση του  $n$ .

Το διάγραμμα I-V της ορθής πόλωσης διαφοροποιείται στη μη ιδανική ένωση λόγω της αντίστασης σειράς  $R_s$  που εμφανίζει μία δίοδος. Η αντίσταση αυτή είναι η συνιστώσα των επιμέρους αντιστάσεων που εμφανίζονται στον όγκο του ημιαγωγίμου υλικού, στους ακροδέκτες και στην επαφή του ημιαγωγού με τους ακροδέκτες. Η  $R_s$ , που παίρνει τιμές μεταξύ των 0,5Ω και 20Ω, προκαλεί μία πρόσθετη πτώση τάσης, λόγω ρεύματος  $I^*$ , ίση με:

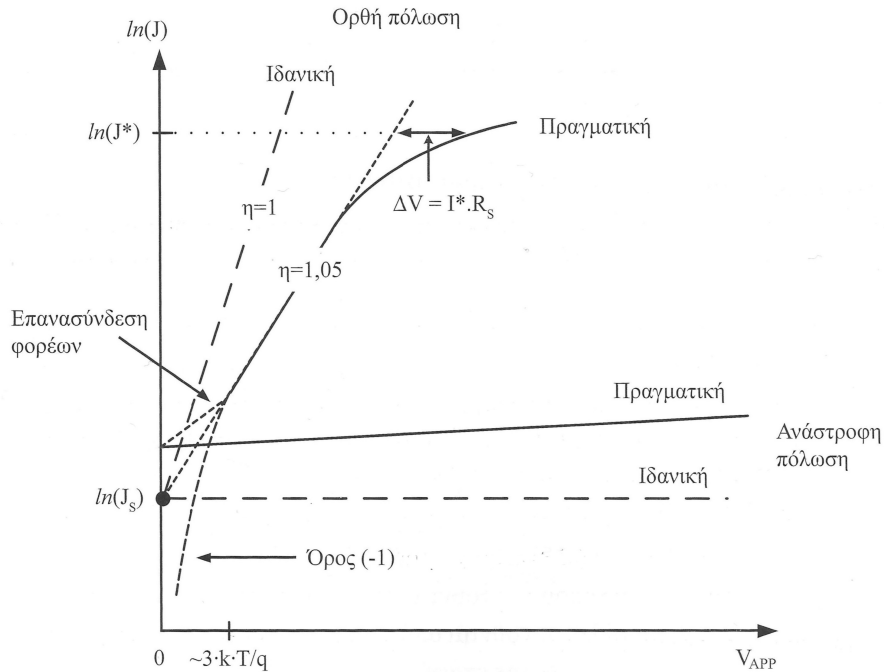
$$\Delta V = I^* \cdot R_s \quad (3.7)$$

η οποία είναι αρκετά μικρή για χαμηλές τιμές του ρεύματος, αλλά καθώς το ρεύμα αυξάνει η επίδρασή της γίνεται σημαντική.

Τέλος, στην ορθή πόλωση, σε χαμηλές τιμές τάσης ( $V \approx 25\text{mV} \approx kT/q$ ), ο όρος (-1) της εξίσωσης 3.6 εξαναγκάζει την I-V χαρακτηριστική σε απόκλιση από την ευθύγραμμη αναμενόμενη μορφή της. Στην ίδια περιοχή τάσεων εμφανίζονται αποκλίσεις στην αντίθετη κατεύθυνση, αύξηση του ρεύματος, λόγω της επανασύνδεσης φορέων στην περιοχή της ένωσης.

Σε μία ιδανική δίοδο στην ανάστροφη πόλωση το ρεύμα, ανεξάρτητα της τάσης, είναι σταθερό στην τιμή του ρεύματος κόρου. Στη μη ιδανική ένωση το ρεύμα δεν παραμένει σταθερό. Αυτό οφείλεται στην επανασύνδεση φορέων στην περιοχή της ένωσης και στην ύπαρξη επιφανειακών ηλεκτροστατικών πεδίων τα οποία μειώνουν κατά τόπους το φράγμα δυναμικού επιτρέποντας το φαινόμενο σήραγγας.

Η χαρακτηριστική I-V μίας πραγματικής διόδου Schottky φαίνεται στο σχήμα 3.9.



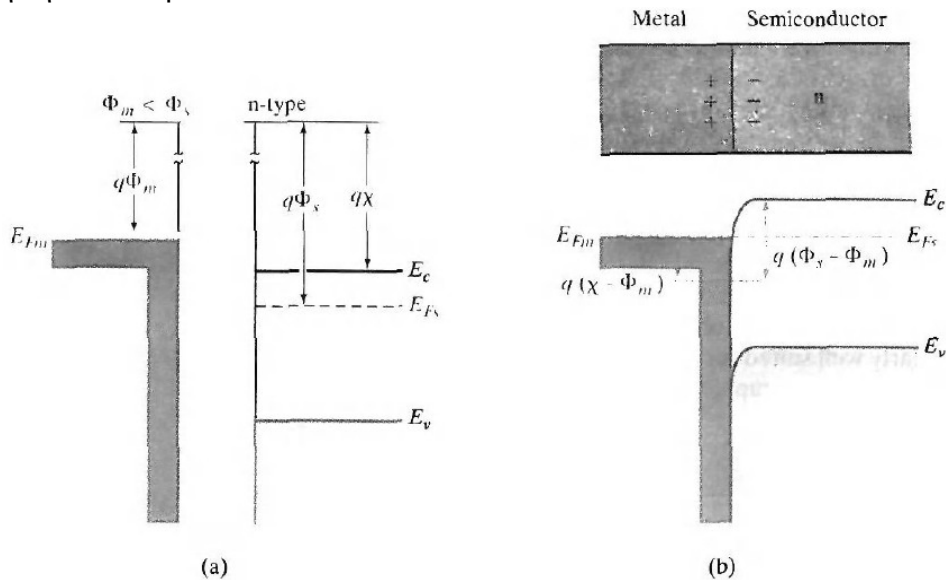
Σχήμα 3.9: I – V χαρακτηριστική μη ιδανικής διόδου Schottky [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

### 3.4 Ωμικές επαφές

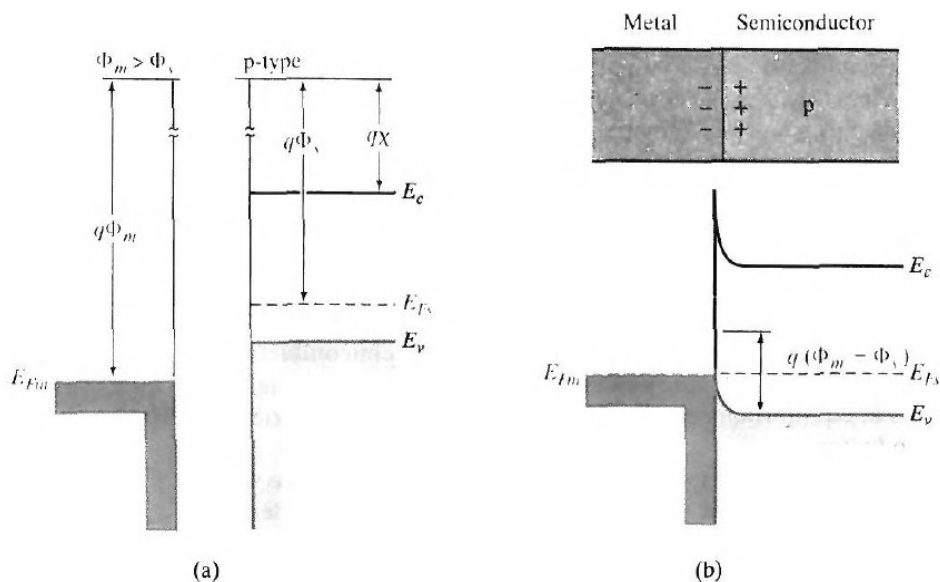
Ωμική επαφή είναι αυτή της οποίας η I-V χαρακτηριστική καθορίζεται από την ηλεκτρική αντίσταση του ημιαγωγού ή από τη συμπεριφορά της διάταξης που η επαφή είναι μέρος και όχι από τα χαρακτηριστικά της επαφής. Σε πολλές περιπτώσεις είναι επιθυμητό μία επαφή μετάλλου – ημιαγωγού να εμφανίζει ωμικά χαρακτηριστικά με γραμμική χαρακτηριστική I-V ανεξάρτητα από την πολικότητα της τάσης. Παραδείγματος χάριν, η επιφάνεια ενός ολοκληρωμένου κυκλώματος είναι ένας λαβύρινθος από ημιαγωγούς τύπου p και n οι οποίοι πρέπει να σχηματίσουν επαφές για τη σύνδεσή τους. Οι επαφές αυτές πρέπει να είναι ωμικές, προκαλώντας μικρές απώλειες λόγω χαμηλής αντίστασης και να μην έχουν ανορθωτικά χαρακτηριστικά ώστε να μην αλλοιώνεται η πληροφορία.

Οι ιδανικές επαφές μετάλλου – ημιαγωγού είναι ωμικές όταν το φορτίο που εγχέεται στον ημιαγωγό, ώστε να σχηματιστεί η ενιαία και οριζόντια στάθμη Fermi, οφείλεται σε φορείς πλειονότητας. Για να επιτευχθεί αυτό πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή του μετάλλου καθώς και του ημιαγωγού. Ένας ημιαγωγός τύπου n πρέπει να ενωθεί με ένα μέταλλο με χαμηλό έργο εξόδου (μικρότερο από την ηλεκτροσυγγένεια του ημιαγωγού  $\Phi_m < X_s$ ), ώστε να σχηματίσει ωμική επαφή, ενώ ένας ημιαγωγός τύπου p με μέταλλο με υψηλό έργο εξόδου ( $\Phi_m > X_s$ ). Σε αντίθεση με τις ανορθωτικές επαφές, στις ωμικές δεν παρατηρείται περιοχή απογύμνωσης, καθώς για την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας απαιτείται έγχυση φορέων πλειονότητας στον ημιαγωγό. Στα σχήματα 3.10 και 3.11 παρουσιάζονται οι ενεργειακές ζώνες σε ωμικές επαφές μετάλλου – ημιαγωγού.

Μία δεύτερη διαδικασία κατασκευής ωμικής επαφής στηρίζεται στο φαινόμενο της σήραγγας. Στην περίπτωση αυτή, για την επίτευξη ωμικών χαρακτηριστικών απαιτείται η περιοχή απώθησης φορέων να είναι ιδιαίτερα λεπτή, έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια, επί παραδείγματι, του μετάλλου να μεταβαίνουν στον ημιαγωγό με το φαινόμενο της σήραγγας και όχι με υπερπήδηση του φράγματος Schottky. Αυτό γίνεται εφικτό με τη δημιουργία μίας έντονα νοθευμένης περιοχής ανάμεσα στον ημιαγωγό και το μέταλλο.



Σχήμα 3.10: Σχηματισμός ωμικής επαφής μεταξύ μετάλλου και n-ημιαγωγού, όπου το μέταλλο έχει μικρότερο έργο εξόδου από τον ημιαγωγό. (a) διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για το μέταλλο και τον ημιαγωγό πριν το σχηματισμό της επαφής (b) διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της ένωσης στην κατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας



Σχήμα 3.11: Σχηματισμός ωμικής επαφής μεταξύ μετάλλου και p-ημιαγωγού, όπου το μέταλλο έχει μεγαλύτερο έργο εξόδου από τον ημιαγωγό. (a) διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για το μέταλλο και τον ημιαγωγό πριν το σχηματισμό της επαφής (b) διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της ένωσης στην κατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας

## 4 Φως και φωτοβολταϊκή μετατροπή

### 4.1 Φως

Το φως αποτέλεσε ένα από τα ελκυστικότερα θέματα με τα οποία ασχολήθηκε ο άνθρωπος, είτε από τη φιλοσοφική σκοπιά είτε από τη σκοπιά των θετικών επιστημών και της φυσικής ειδικότερα.

Σε μία σύντομη ιστορική αναδρομή πρέπει να επισημάνουμε τους φυσικούς του 17<sup>ου</sup>, Newton και Huygens, που πρότειναν δύο αντικρουόμενες θεωρίες για τη φύση του φωτός. Ο πρώτος υποστήριζε ότι οι φωτεινές πηγές εκπέμπουν σωματίδια, θεωρία που ήταν ανεπαρκής καθώς δε μπορούσε εξηγήσει ικανοποιητικά τα ευρήματα της εποχής, αντίθετα, ο δεύτερος υποστήριζε ότι το φως είναι κύμα το οποίο παράγεται από τις κραδασμικές κινήσεις των μορίων των φωτεινών πηγών και διαδίδεται στον αέρα, ένα αβαρές, ακίνητο και ελαστικό ρευστό το οποίο πληροί το σύμπαν. Η θεωρία του Νεύτωνα εγκαταλείφθηκε όταν στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα ο Fresnel ανακάλυψε το φαινόμενο της συμβολής, που εξηγείται με την κυματική φύση του φωτός η οποία και τελικά επικράτησε για την εποχή εκείνη. Περίπου μισό αιώνα αργότερα, ο Άγγλος φυσικός Maxwell απέδειξε ότι τα κύματα φωτός είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα κάτι που αργότερα επαληθεύτηκε από τα πειράματα του Hertz. Τέλος, στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα ο Planck και έπειτα ο Einstein έθεσαν τις βάσεις για την κβαντική θεώρηση του φωτός, η ενέργεια του φωτός μεταδίδεται σε πακέτα, κβάντα, ίσης ενέργειας. Αργότερα ο Compton, μελετώντας ένα φαινόμενο που σήμερα καλείται σκέδαση Compton, εισήγαγε τη σωματιδιακή θεώρηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κάτι που αποτέλεσε τη βάση για τη διττή φύση του φωτός.

Η κυματική φύση συνδέεται με τη σωματιδιακή φύση του φωτός με το κβάντο της ενέργειας ενός φωτονίου (στοιχειώδες σωματίδιο φωτός) με την ακόλουθη εξίσωση:

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

όπου  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$  είναι η σταθερά του Planck και  $f$  η συχνότητα του κύματος για την οποία ισχύει

$$c = f \cdot \lambda \quad (4.2)$$

όπου  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός στο μέσο διάδοσης και  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

### 4.2 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο παρατηρήθηκε το 1839 από τον Γάλλο φυσικό Becquerel, όμως χρειάστηκε να περάσει σχεδόν ένας αιώνας μέχρι την κατασκευή του πρώτου φωτοβολταϊκού στοιχείου (1937). Η παραγωγή μαζικοποιήθηκε τη δεκαετία του '50, όμως η στροφή στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

συστηματοποιήθηκε μετά την πετρελαϊκή κρίση της δεκαετίας του '70, όπου επίδοκο ήταν η εύρεση πηγών ενέργειας που θα επιτύχαναν τη σταδιακή ανεξαρτητοποίηση από τα ορυκτά καύσιμα και τη μείωση των επιπτώσεων της κατανάλωσης ενέργειας στο φυσικό και το ανθρώπινο περιβάλλον. Η αξιοποίηση της πυρηνικής ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρισμού ενέχει κινδύνους με σοβαρές επιπτώσεις για το περιβάλλον και την υγεία τόσο όσον αφορά την τυπική και προβλεπόμενη διαδικασία αποθήκευσης των πυρηνικών αποβλήτων, όσο και σε απρόβλεπτες, στατιστικά όμως πιθανές, περιπτώσεις ατυχημάτων.

Η πιο ταχέως αναπτυσσόμενη μορφή ανανεώσιμης ενέργειας είναι η ηλιακή που μαζί με την αιολική αποτελούν τις σημαντικότερες σε όγκο και σε δυνατότητα αξιοποίησης. Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική γίνεται στα φωτοβολταϊκά συστήματα.

Δομικό στοιχείο για κάθε φωτοβολταϊκό σύστημα αποτελούν τα ηλιακά κύτταρα και κατασκευάζονται από μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά ή άμορφα ημιαγωγία υλικά. Τα ηλιακά κύτταρα είναι δίοδοι ημιαγωγού με τη μορφή ενός δίσκου που δέχεται ηλιακή ακτινοβολία. Για την επίτευξη του φωτοβολταϊκού φαινομένου, ανεξάρτητα από την κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού, είναι απαραίτητη η εγκαθίδρυση ενός φράγματος ηλεκτροστατικού δυναμικού το οποίο εκτείνεται σε όλο το πλάτος του στοιχείου που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία. Η ημιαγωγική δίοδος σχηματίζεται από την ένωση ενός ημιαγωγού τύπου n με έναν ημιαγωγό τύπου p ή από την ένωση ενός ημιαγωγού με ένα κατάλληλα επιλεγμένο μέταλλο (δίοδος Schottky). Κάθε φωτόνιο της ηλιακής ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί από τον ημιαγωγό και να σπάσει ένα χημικό δεσμό ελευθερώνοντας ταυτόχρονα ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας και μία οπή στη ζώνη σθένους. Από τις σχέσεις 4.1 και 4.2 και την απαίτηση τα φωτόνια να έχουν ενέργεια τουλάχιστον ίση με το ενεργειακό διάκενο προκύπτει ότι το μέγιστο χρησιμοποιήσιμο μήκος κύματος ακτινοβολίας δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda_{max} = \frac{1,238}{E_g} \quad (4.3)$$

Όσο διαρκεί η ακτινοβολία δημιουργείται μια περίσσεια από ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) πέρα από τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις ισορροπίας. Αν η απορρόφηση του φωτονίου γίνει μέσα στην περιοχή απογύμνωσης της επαφής τότε οι φορείς θα δεχθούν την επίδραση του ηλεκτροστατικού πεδίου και θα διαχωριστούν, με την προϋπόθεση βέβαια ότι δε θα επανασυνδεθούν με φορείς αντίθετου πρόσημου. Η δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος εξαιτίας της ακτινοβολίας του υλικού αποτελεί το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

#### 4.3 Απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας

Καθώς το φως διαπερνά την ύλη, η ισχύς της φωτεινής ακτινοβολίας μειώνεται καθώς ένα μέρος της απορροφάται. Ο ρυθμός μείωσης της πυκνότητας ισχύος της



ακτινοβολίας, σε ένα μήκος  $x$  μέσα στο υλικό, θα είναι ανάλογος της τιμής της πυκνότητας ισχύος στο ίδιο μήκος  $x$ , δηλαδή:

$$-\frac{dH(x)}{dx} = a(\lambda) \cdot H(x)$$

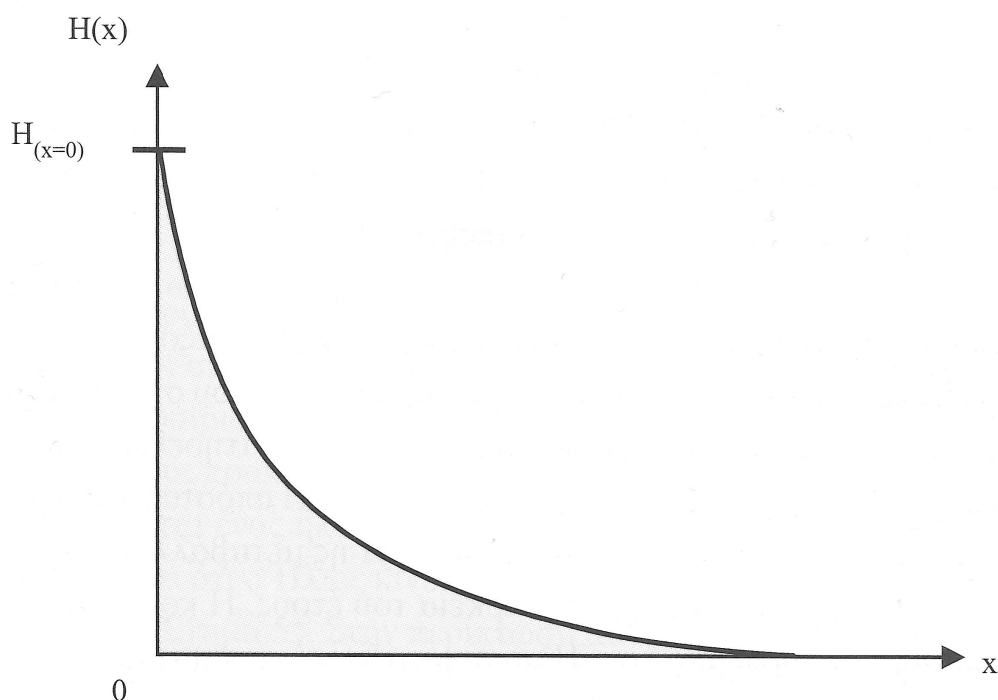
όπου  $a(\lambda)$  ο συντελεστής απορρόφησης της ακτινοβολίας, ο οποίος εξαρτάται από τη συχνότητα ή το μήκος κύματός της.

Αν  $H(x=0)=H_0$  είναι η πυκνότητα ισχύος στην επιφάνεια του υλικού που δέχεται την ακτινοβολία, τότε η λύση της παραπάνω διαφορικής εξίσωσης είναι:

$$H(x) = H_0 \cdot e^{-ax} \quad (4.4)$$

που αποτελεί το νόμο των Lambert-Beer-Bouguer.

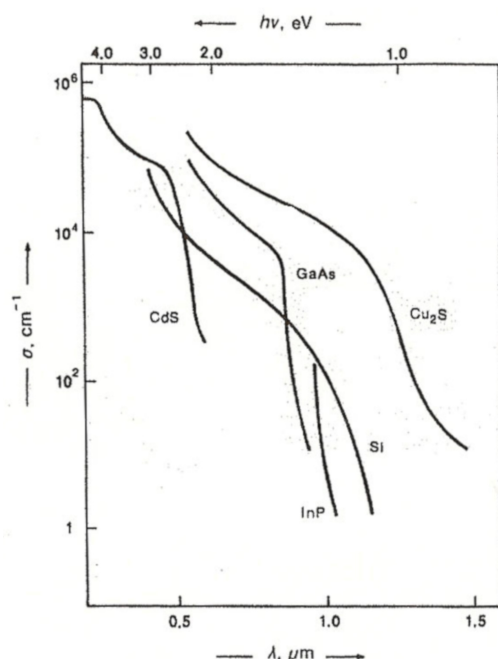
Στο σχήμα 4.1 φαίνεται η καμπύλη απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας μίας μονοχρωματικής δέσμης φωτός σε συνάρτηση με το βάθος του υλικού στο οποίο έχει εισχωρήσει.



Σχήμα 4.1: Μεταβολή της πυκνότητας φωτεινής ισχύος,  $H(x)$ , σε συνάρτηση με το βάθος από την επιφάνεια του υλικού σύμφωνα με το νόμο των Lambert-Beer-Bouguer [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Αξίζει να τονισθεί εκ νέου ότι η καμπύλη απορρόφησης για το ίδιο υλικό θα διαφέρει για ακτινοβολίες διαφορετικού μήκους κύματος, εξαιτίας της εξάρτησης

του  $\alpha$  από το μήκος κύματος. Στο σχήμα 4.2 φαίνεται η μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) και την ενέργεια του φωτονίου ( $hf$ ) για μερικούς ημιαγωγούς με φωτοβολταϊκές χρήσεις.



Σχήμα 4.2: Η μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης ( $\alpha$ ) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) ή την ενέργεια των φωτονίων ( $hf$ ) της ακτινοβολίας για τους κυριότερους ημιαγωγούς των φωτοβολταϊκών διατάξεων.

Για τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλιακοί συλλέκτες σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές, ο συντελεστής απορρόφησης λαμβάνει τιμές της τάξης του  $10^8 \text{ m}^{-1}$ , συνεπώς το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται πολύ κοντά στην επιφάνεια του υλικού σε βάθος της τάξης των  $10^{-2} \mu\text{m}$ . Είναι εμφανές ότι για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων πρέπει αυτά να κατασκευάζονται με τρόπο τέτοιο που επιτρέπει την εγκαθίδρυση του φράγματος δυναμικού πολύ κοντά στην επιφάνεια, έτσι ώστε η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας να γίνεται, ως επί το πλείστον, στην ενεργό περιοχή.

#### 4.4 Σύγκριση φωτοβολταϊκών διατάξεων p – n και Schottky

Στα φωτοβολταϊκά στοιχεία που βασίζουν τη λειτουργία τους σε διόδους p – n τα φωτόνια απορροφώνται μέσα ή γύρω από την περιοχή της επαφής και δημιουργούν ζεύγη οπών – ηλεκτρονίων που διαχωρίζονται από το ηλεκτροστατικό πεδίο. Οι ηλεκτρικοί φορείς μειονότητας της κάθε πλευράς διαχέονται εκατέρωθεν του ηλεκτροστατικού φράγματος. Η διάχυση αποτελεί έναν κλασικό, αργό μηχανισμό μεταφοράς φορτίου. Στη συνέχεια, οι φορείς οδηγούνται προς τα εξωτερικά ηλεκτρόδια μέσω των ωμικών επαφών. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία Si δέχονται την ηλιακή ακτινοβολία από την πλευρά του n – ημιαγωγού. Η ωμική επαφή αυτής της πλευράς οφείλει να μην καλύπτει όλη την επιφάνεια του

ημιαγωγού, αλλά να παρουσιάζει μεγάλα ανοίγματα έτσι ώστε να είναι δυνατή η απορρόφηση του φωτός από τον ημιαγωγό. Η ενεργός περιοχή μίας ένωσης p – n αποτελείται από το εύρος w του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού επαυξημένο από τα μήκη διάχυσης των φορέων μειονότητας  $L_n$  και  $L_p$ .

Οι δίοδοι Schottky που χρησιμοποιούνται σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές είναι συνήθως κατασκευασμένες από μονοκρυσταλλικό Si που στην επιφάνειά του έχει ένα επιταξιακό στρώμα Si τύπου n μικρού πάχους περίπου 50nm και συγκέντρωση δοτών περίπου  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Το στρώμα αυτό είναι αναπτυγμένο πάνω σε έντονα νοθευμένο υπόστρωμα Si τύπου n με συγκέντρωση δοτών της τάξης των  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Στις διόδους Schottky ο φωτισμός προσπίπτει από την πλευρά του μετάλλου το οποίο κατασκευάζεται από υποατομικό ή oligo-ατομικό στρώμα μετάλλου με πολύ μικρό πάχος (100Å). Για το σχηματισμό ανορθωτικής επαφής η επιλογή του μετάλλου σχετίζεται με τον τύπο του ημιαγωγού. Έτσι, για ημιαγωγούς Si τύπου n χρησιμοποιείται Au ενώ για Si τύπου p χρησιμοποιείται Al. Πάνω από το στρώμα του μετάλλου τοποθετούνται αγωγάι μεγάλης πάχους, ώστε να μειώνονται οι ωμικές απώλειες, και με μεγάλα ανοίγματα, ώστε να επιτρέπουν την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από την ημιαγωγική διάταξη.

Όπως και στη δίοδο p – n η απορρόφηση ενός φωτονίου κατάλληλης ενέργειας εντός της περιοχής της επαφής δημιουργεί ένα ζεύγος οπής – ηλεκτρονίου. Τότε τα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς τον ημιαγωγό τύπου n και οι οπές προς το μέταλλο (όπου και επανασυνδέονται) στην περίπτωση της επαφής μετάλλου με n-ημιαγωγό ενώ το αντίθετο συμβαίνει στην ένωση μετάλλου με p-ημιαγωγό. Σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στις διόδους p – n, στη δίοδο Schottky το ρεύμα καθορίζεται από τους φορείς πλειονότητας του ημιαγωγού οι οποίοι διαπερνούν το ηλεκτροστατικό φράγμα με το μηχανισμό της θερμιονικής εκπομπής που αποτελεί κβαντομηχανικό μηχανισμό.

Σε διόδους Schottky που προορίζονται για εφαρμογές οπτοηλεκτρικής μετατροπής το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού εκτείνεται σχεδόν μέχρι τη φωτιζόμενη επιφάνεια του στοιχείου, καθώς το στρώμα μετάλλου έχει πολύ μικρό πάχος. Με αυτόν τον τρόπο μεγιστοποιείται ο αριθμός των φωτονίων που απορροφώνται στην ενεργό περιοχή και αυξάνει η απόδοση της διάταξης. Αντίθετα στις διόδους p – n δεν έχουμε αυτή τη δυνατότητα καθώς το φράγμα δυναμικού εγκαθίσταται στο εσωτερικό της δομής, γεγονός που οδηγεί σε σημαντικές απώλειες.

Αν και οι δίοδοι Schottky παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση από τις διόδους p – n, το κατασκευαστικά εφικτό μικρό εμβαδόν τους περιορίζει τη χρήση τους κυρίως σε αισθητήρες ανίχνευσης φωτεινής ακτινοβολίας. Τέτοιοι αισθητήρες παράγονται είτε από δυαδικούς ημιαγωγούς (III-V ή II-VI) όπως το GaAs είτε από τριαδικούς ημιαγωγούς όπως το  $Ga_x Al_{1-x} As$ , στους οποίους μπορούμε να μεταβάλλουμε το ενεργειακό διάκενό τους, άρα και το χρώμα της ακτινοβολίας που έχουν ευαισθησία από την εξίσωση 4.3, μεταβάλλοντας την αναλογία των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο του ημιαγωγού.

Τέλος οι δίοδοι Schottky εμφανίζουν δύο ακόμα μειονεκτήματα έναντι των διόδων p – n για φωτοβολταϊκές χρήσεις. Η επιφάνειά τους σκιάζεται μερικώς από

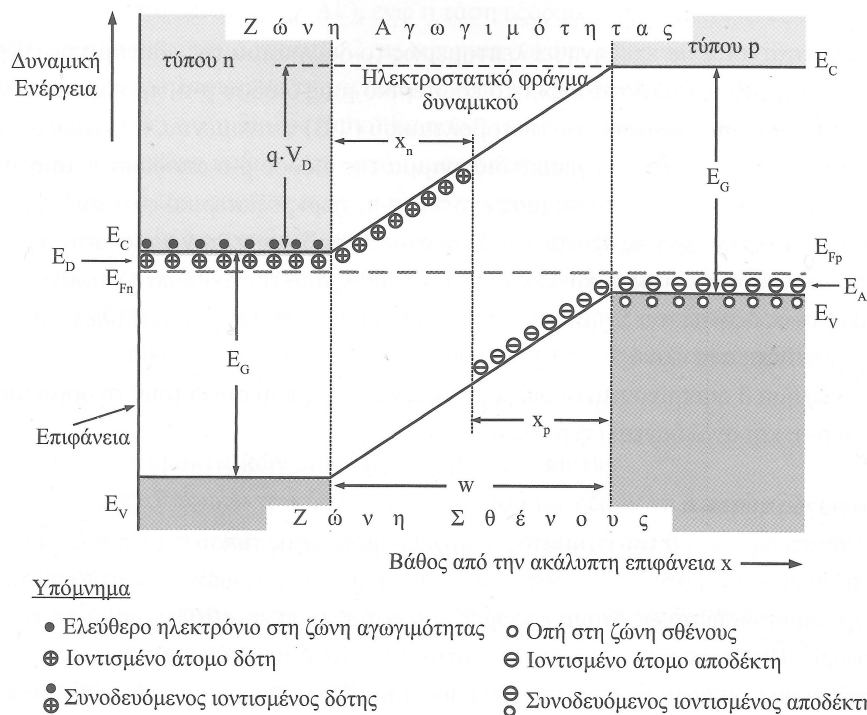
το άνω ηλεκτρόδιο λόγω του μεγάλου αναγκαίου πάχους του και το υποατομικό στρώμα μετάλλου κατασκευάζεται αποκλειστικά με Μοριακή Επεξεργασία Δέσμης (MBE – Molecular Beam Epitaxy) μία πολύ εξειδικευμένη διαδικασία.

#### 4.5 Δίοδος p – n ως φωτοβολταϊκό στοιχείο

Για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, τα φωτοβολταϊκά πλαίσια που χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική λειτουργούν με διόδους p – n και συνήθως επιλέγεται το πυρίτιο ως το ημιαγωγίμο υλικό.

##### 4.5.1 Δίοδος p – n σε θερμοδυναμική ισορροπία

Στο σχήμα 4.3 που ακολουθεί, παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα μία ένωσης p – n σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, που βρίσκεται δηλαδή στο σκοτάδι χωρίς την επιβολή εξωτερικής πόλωσης.



Σχήμα 4.3: Ενεργειακό διάγραμμα μίας διόδου p – n στο σκοτάδι και χωρίς την επιβολή εξωτερικής πόλωσης, στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Στο σχήμα φαίνεται η διαμόρφωση της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους στα δύο υλικά και στην περιοχή της ένωσης, όπως και το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού. Επίσης, φαίνονται οι ιοντισμένες προσμείξεις και οι φορείς πλειονότητας για τους δύο τύπους των ημιαγωγών [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Ο ημιαγωγός αποτελείται από τρεις περιοχές, τους ημιαγωγούς τύπου p και n και την περιοχή που αναπτύσσεται το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού.

Ο ημιαγωγός τύπου n εμπεριέχει πεντασθενή άτομα (δότες) με συγκέντρωση  $N_D$ . Τα περισσότερα από αυτά θα ιονιστούν δίνοντας ένα από τα ηλεκτρόνια τους στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού που συνεισφέρει στην αγωγιμότητά του. Οι ιονισμένοι δότες, που στο εξής η συγκέντρωσή τους θα συμβολίζεται με  $N_D^+$ , χαρακτηρίζονται ως συνοδευόμενοι δότες (compensated donors) γιατί για κάθε έναν από αυτούς αντιστοιχεί ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας του υλικού τύπου n. Για τη νόθευση του Si χρησιμοποιούνται συνήθως τα πεντασθενή άτομα του φωσφόρου (P), του αρσενικού (As) ή του αντιμονίου (Sb).

Ο ημιαγωγός τύπου p, που βρίσκεται στα δεξιά του σχήματος 4.3, εμπεριέχει τρισθενή άτομα (αποδέκτες) με συγκέντρωση  $N_A$ . Κατά τον ιονισμό τους τα τρισθενή άτομα απορροφούν ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους για να σχηματίσουν τον τέταρτο ομοιοπολικό δεσμό, αφήνοντας μία οπή στη ζώνη σθένους η οποία συνεισφέρει στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού. Οι ιονισμένοι αποδέκτες, συγκέντρωσης  $N_A^-$ , χαρακτηρίζονται ως συνοδευόμενοι αποδέκτες (compensated acceptors) γιατί για κάθε έναν από αυτούς αντιστοιχεί μία οπή στη ζώνη σθένους του υλικού τύπου p. Για την παραγωγή Si τύπου p, το Si νοθεύεται συνήθως με βόριο (B), γάλλιο (Ga), ίνδιο (In) ή αλουμίνιο (Al).

Κατά τη σύνθεση της επαφής παρατηρείται μία ταχύτατη μεταφορά ηλεκτρονίων από το υλικό με την υψηλότερη στάθμη Fermi (ημιαγωγός τύπου n) προς το υλικό με τη χαμηλότερη (ημιαγωγός τύπου p) που διαρκεί πολύ μικρό χρονικό διάστημα (της τάξης των  $10^{-12}$  s) με σκοπό την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας, δηλαδή εγκαθίδρυση ενιαίας και οριζόντιας στάθμης Fermi. Στο διάστημα αυτό ηλεκτρόνια από τον ημιαγωγό τύπου n ρέουν προς τον ημιαγωγό τύπου p, αφήνοντας πίσω του ασυνόδευτους δότες που εκτείνονται σε εύρος  $x_n$ , και επανασυνδέονται με οπές δημιουργώντας ασυνόδευτους αποδέκτες σε εύρος  $x_p$  του ημιαγωγού τύπου p. Μετά την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας δε θα υπάρχουν ελεύθεροι φορείς μέσα στο ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού το οποίο θα έχει εύρος  $w = x_n + x_p$ . Για αυτό και συνήθως καλείται "περιοχή απώθησης ηλεκτρικών φορέων" (depletion layer width).

Θεωρώντας ότι οι συγκεντρώσεις των  $N_D^+$  και  $N_A^-$  είναι σταθερές ως προς την απόσταση x από την διεπαφή, το ηλεκτρικό πεδίο στο φράγμα δυναμικού θα έχει τριγωνική μορφή. Άρα, μπορούμε να το προσδιορίσουμε πλήρως από το ύψος του ( $q \cdot V_D$ ) και το εύρος του (w).

Στη θερμοδυναμική ισορροπία το δυναμικό διάχυσης θα δίνεται από τον τύπο:

$$V_D = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln \frac{n_{n0}}{n_{p0}} = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln \frac{p_{p0}}{p_{n0}} \quad (4.5)$$

και το εύρος w θα δίνεται από τον τύπο:

$$w = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s}{q} \cdot \frac{N_D^+ + N_A^-}{N_D^+ \cdot N_A^-} \cdot V_D} \quad (4.6)$$

Από την εξίσωση 4.6 είναι προφανές ότι το εύρος του ηλεκτροστατικού φράγματος εξαρτάται τόσο από τη νόθευση των ημιαγωγών όσο και από την εφαρμογή εξωτερικής πόλωσης, καθώς σε τέτοια περίπτωση το δυναμικό διάχυσης θα αντικατασταθεί από το συνολικό δυναμικό ( $V_{total}$ ). Το δυναμικό αυτό αποτελείται από το δυναμικό διάχυσης επαυξημένο κατά την εφαρμοζόμενη τάση στην ανάστροφη πόλωση ( $V_{total} = V_D + V_{rev}$ ) ή μειωμένο στην περίπτωση της ορθής πόλωσης ( $V_{total} = V_D - V_{fwd}$ ). Μία τυπική τιμή του εύρους  $w$  σε μία δίοδο  $p - n$  από πυρίτιο κυμαίνεται από 0,1  $\mu\text{m}$  μέχρι 1  $\mu\text{m}$ .

Όταν η επαφή παρουσιάζει έντονη νόθευση στη μία από τις δύο περιοχές της, τότε η εξίσωση 4.6 απλοποιείται. Έτσι αν έχουμε ένα υλικό  $n^+ - p$  με  $N_D^+ \gg N_A^-$  τότε ισχύει:

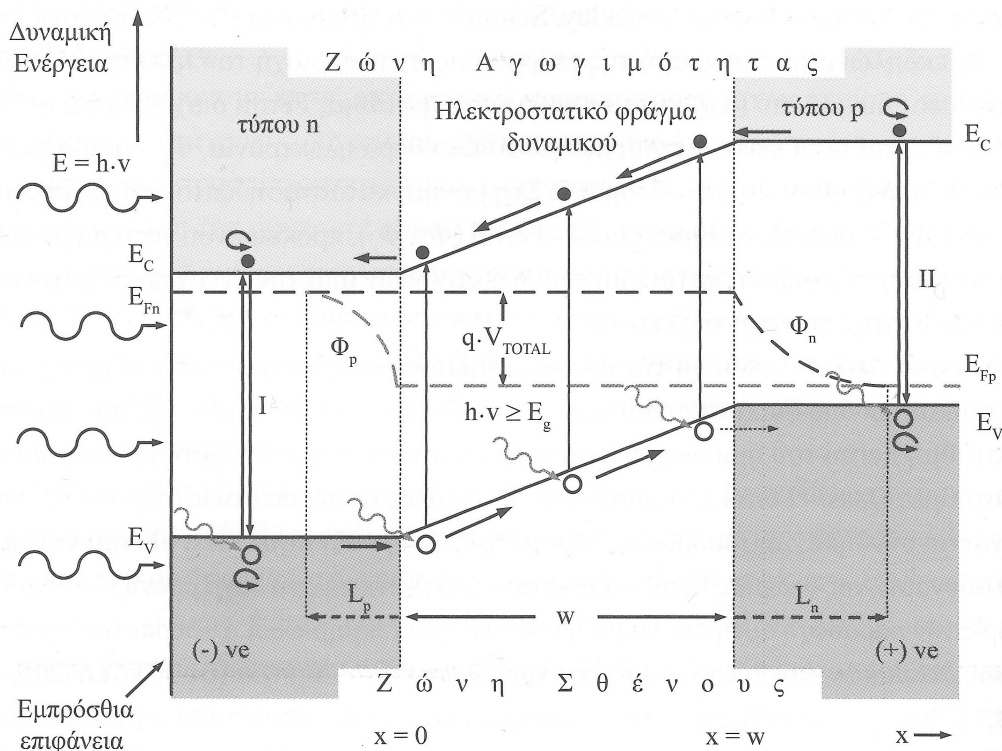
$$w = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s}{q} \cdot \frac{1}{N_A^-} \cdot V_D} \quad (4.7)$$

και το  $w$  θα εκτείνεται κυρίως στην πλευρά του ημιαγωγού με τη χαμηλότερη νόθευση.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η αύξηση του εύρους του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού αυξάνει την απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Άρα, για την αύξηση της απόδοσης μίας διόδου  $p - n$  σύμφωνα με την εξίσωση 4.6 θα πρέπει να κατασκευάσουμε διόδους με χαμηλά ποσοστά προσμείξεων. Η συγκεκριμένη απαίτηση έρχεται σε αντίθεση με κάποιες άλλες κατασκευαστικές επιδιώξεις για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, όπως για παράδειγμα την ελαχιστοποίηση της αντίστασης σειράς που απαιτεί υψηλά ποσοστά νόθευσης. Όταν τα αποτελέσματα για την επιθυμητή κατασκευή μία διάταξης οδηγεί σε αντικρουόμενες κατασκευαστικές επιλογές τότε ο συνδυασμός που θα επιλέξει ο κατασκευαστής οφείλει να ισορροπεί ανάμεσα στις δύο επιδιώξεις προκειμένου να παραχθεί το καλύτερο δυνατό προϊόν.

#### 4.5.2 Οπτική διέγερση της διόδου $p - n$

Στο σχήμα 4.4 φαίνεται μία δίοδος  $p - n$  που δέχεται φωτισμό από την πλευρά  $n$ . Τα φωτόνια απορροφώνται από το υλικό, από τα δεσμευμένα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους. Δεδομένου ότι η ενέργεια του φωτονίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού διάκενου τότε το ηλεκτρόνιο θα αποδεσμευτεί από τη ζώνη σθένους μεταβαίνοντας στη ζώνη αγωγιμότητας και ταυτόχρονα αφήνοντας μία οπή στη ζώνη σθένους. Έτσι, η οπτική διέγερση εισάγει ζεύγη οπών και ηλεκτρονίων σε όλο το εύρος της επαφής  $p - n$ , συμπεριλαμβανομένου και του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού.



Σχήμα 4.4: Ενεργειακό διάγραμμα μίας φωτιζόμενης διόδου p – n στη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας. Σε σύγκριση με τη μη φωτιζόμενη δίοδο παρατηρούμε το σχηματισμό των Quasi – Fermi επιπέδων, τη δημιουργία των ζευγών ηλεκτρονίων και οπών από την απορρόφηση φωτονίων και στη συνέχεια την κίνηση των φορέων [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Η ενεργός περιοχή του φωτοβολταϊκού φαινομένου αναπτύσσεται αρχικά στο στενό τμήμα όπου βρίσκεται το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού και επεκτείνεται στο εύρος της περιοχής  $w + L_n + L_p$ . Όπου τα μεγέθη  $L_n$  και  $L_p$  αντιστοιχούν στα μήκη διάχυσης των φορέων μειονότητας για τα υλικά εκατέρωθεν του φράγματος.

Η συνεχής εισαγωγή ηλεκτρικών φορέων στην περιοχή του ηλεκτροστατικού φράγματος αποτρέπει την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Για την περιγραφή της ενεργειακής κατανομής ηλεκτρονίων και οπών στο ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού σε περιπτώσεις διαταραχής της ισορροπίας οι Schockley, Schottky και Brattain πρότειναν την προσέγγιση Quasi – Equilibrium. Σύμφωνα με την προσέγγιση αυτή η στάθμη Fermi διαχωρίζεται σε δύο διακριτές στάθμες, στάθμες Quasi – Fermi ( $\Phi_n, \Phi_p$ ), μία για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και μία για τις οπές. Μακριά από την επαφή και την ενεργό περιοχή οι δύο αυτές στάθμες ταυτίζονται μεταξύ τους και με τη στάθμη Fermi του ημιαγωγού στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου στις περιοχές μακριά από την περιοχή απώθησης φορέων (διεγέρσεις I και II στο σχήμα 4.4) οι δημιουργούμενοι φορείς θα κινηθούν με τη θερμική τους ταχύτητα γύρω από τη θέση όπου δημιουργήθηκαν

μέχρι τελικά να επανασυνδεθούν. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας σε αυτές τις περιοχές της διάταξης δε συνεισφέρει στη φωτοβολταϊκή μετατροπή ενέργειας και το μοναδικό τους αποτέλεσμα είναι η μείωση του συντελεστή απόδοσης της διάταξης.

Η απορρόφηση ενός φωτονίου στην ενεργό περιοχή θα δημιουργήσει ένα ζεύγος οπής και ηλεκτρονίου. Οι φορείς θα διαχωριστούν αμέσως από το ηλεκτρικό πεδίο προκειμένου να ελαχιστοποιήσουν τη δυναμική τους ενέργεια. Το ηλεκτρόνιο θα κατευθυνθεί προς τον ημιαγωγό τύπου n, ενώ η οπή προς τον ημιαγωγό τύπου p, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4 από τα μαύρα βέλη. Η αντίθετη πορεία των οπών και των ηλεκτρονίων διασφαλίζει ότι οι παραγόμενοι φορείς δε θα μπορέσουν να επανασυνδεθούν.

Εξαιτίας του διαχωρισμού των φορέων ο n-ημιαγωγός θα αποκτήσει περισσότερα αρνητικά φορτία ενώ ο p-ημιαγωγός περισσότερα θετικά. Αυτή η κατανομή των φορτίων δημιουργεί συνθήκες ορθά πολωμένης διόδου. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των εξωτερικών ακροδεκτών της φωτιζόμενης διόδου ονομάζεται τάση ανοικτοκύκλωσης και στη μόνιμη κατάσταση δίνεται από τον τύπο:

$$V_{oc} = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln \left( \frac{L_n + L_p}{(L_n / \tau_n) \cdot n_p + (L_p / \tau_p) \cdot p_n} \cdot g_{opt} + 1 \right) \quad (4.8)$$

όπου  $\tau_n$  και  $\tau_p$  είναι ο χρόνος ζωής των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα, όπου αυτά συνιστούν φορέα μειονότητας και  $g_{opt}$  ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών οπών – ηλεκτρονίων λόγω της οπτικής διέγερσης.

Το φωτόρρευμα αυτής της διάταξης έχει φορά ίδια με το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης της διόδου και δίνεται από τον τύπο:

$$I_{opt} = q \cdot A \cdot (L_n + L_p) \cdot g_{opt} \quad (4.9)$$

όπου A είναι το εμβαδόν της επιφάνειας που δέχεται το φωτισμό.

Από την εξίσωση 4.9 εύκολα διαπιστώνουμε ότι για την αύξηση του ρεύματος που παρέχει ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο απαιτείται αύξηση της επιφάνειας που δέχεται το φωτισμό. Η αύξηση της επιφάνειας της διάταξης παρέχει το επιπρόσθετο πλεονέκτημα της μείωσης της συνολικής αντίστασης σειράς της διάταξης στην οποία θα αναφερθούμε στη συνέχεια.

Για να κατασκευάσουμε τις εξισώσεις ρεύματος – τάσης μίας φωτιζόμενης διόδου p – n θα στηριχθούμε στην αρχή της επαλληλίας. Το ρεύμα της διάταξης θα προκύπτει ως το άθροισμα των ρευμάτων που αναλογούν

- στην επιβολή ηλεκτρικής διέγερσης στο σκοτάδι και
- στην επιβολή μόνο φωτισμού

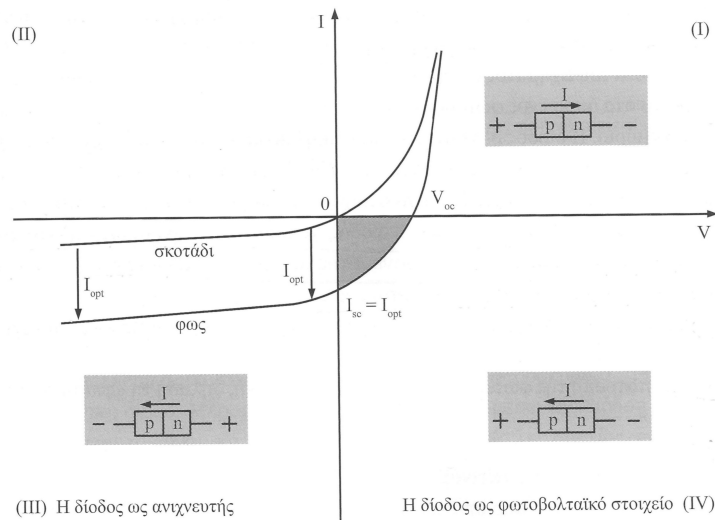


από τα παραπάνω, προκύπτουν οι εξισώσεις:

$$I_{fwd} = I_s \cdot \left( e^{\frac{q \cdot V_{fwd}}{k \cdot T}} - 1 \right) - q \cdot A \cdot (L_n + L_p) \cdot g_{opt} \quad (4.10)$$

και

$$I_{rev} = I_s + q \cdot A \cdot (L_n + L_p) \cdot g_{opt} \quad (4.11)$$



Σχήμα 4.5: I – V χαρακτηριστικές διόδου p – n, παρουσία και μη φωτεινής ακτινοβολίας [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Στο σχήμα 4.5 είναι χαραγμένες σε γραμμικούς άξονες οι γραφικές παραστάσεις ρεύματος – τάσης μίας διόδου p – n παρουσία και μη οπτικής διέγερσης.

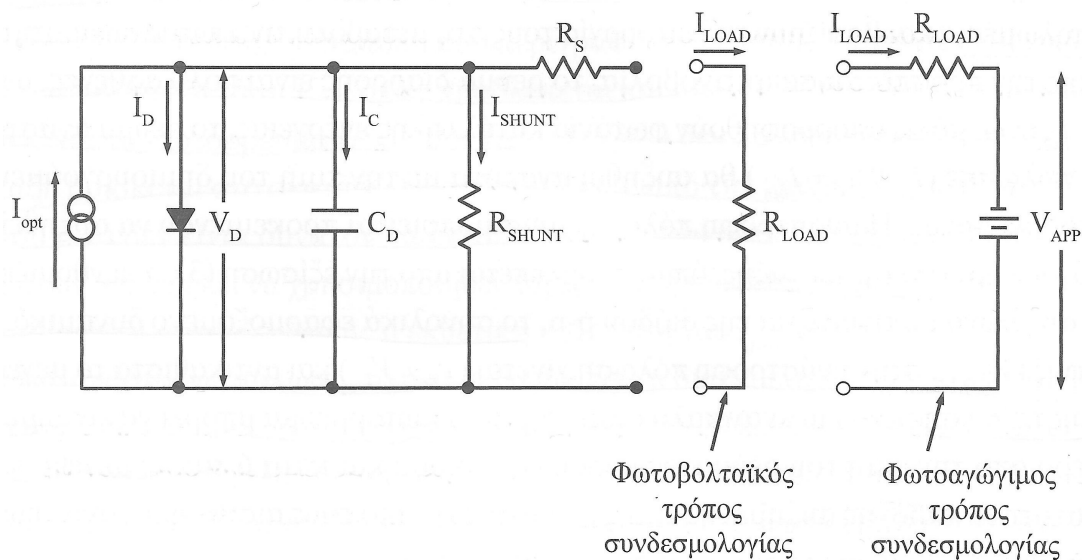
Βλέπουμε ότι η καμπύλη σκότους είναι σχεδόν σταθερή στην ανάστροφη πόλωση όπως προβλέπεται από την εξίσωση 4.11 με μηδενικό φωτόρευμα. Ενώ στην ορθή πόλωση φαίνεται η εκθετική εξάρτηση του ρεύματος από την τάση.

Όταν η διάταξη φωτίζεται η χαρακτηριστική καμπύλη δεν περνά από την αρχή των αξόνων. Στην ανάστροφη πόλωση, τρίτο τεταρτημόριο, η δίοδος έχει σημαντικά αυξημένο ρεύμα λόγω του φωτορεύματος που προστίθεται στο ρεύμα ανάστροφης πόλωσης. Σε αυτή τη λειτουργία η διάταξη μπορεί να αποτελέσει ανιχνευτή ακτινοβολίας. Στην ορθή πόλωση η χαρακτηριστική της διόδου εμπίπτει στο πρώτο και στο τέταρτο τεταρτημόριο. Στην περίπτωση αυτή, το φωτόρευμα αφαιρείται από το ρεύμα ορθής πόλωσης της διόδου. Για τιμές της τάσης κάτω από την τάση ανοικτοκύκλωσης ( $V_{oc}$ ) το γινόμενο τάσης και ρεύματος είναι αρνητικό που σημαίνει ότι η διάταξη αποτελεί ενεργό στοιχείο και παράγει ηλεκτρική ισχύ που αποδίδει στο κύκλωμα.

## 4.6 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών στοιχείων

### 4.6.1 Ισοδύναμο κύκλωμα φωτιζόμενης διόδου p – n

Το ισοδύναμο κύκλωμα μίας φωτιζόμενης διόδου p – n, δίνεται στο σχήμα 4.6. Στο σχήμα φαίνεται η συνδεσμολογία του εξωτερικού κυκλώματος για τη λειτουργία της διόδου είτε ως αισθητήρας είτε ως φωτοβολταϊκό στοιχείο. Για τη λειτουργία στο 3<sup>ο</sup> τεταρτημόριο, λειτουργία αισθητήρα, απαιτείται η σύνδεση με αντίσταση φορτίου και πηγή τάσης ώστε η διόδος να είναι ανάστροφα πολωμένη. Αντίθετα, προκειμένου η διάταξη να λειτουργήσει στο 4<sup>ο</sup> τεταρτημόριο ως φωτοβολταϊκός μετατροπέας απαιτείται αντίσταση φορτίου η οποία θα καταναλώνει την παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ.



Σχήμα 4.6: Ισοδύναμο κύκλωμα φωτιζόμενης διόδου p – n. Στο σχήμα φαίνεται η συνδεσμολογία για λειτουργία ως φωτοαισθητήρας και ως φωτοβολταϊκός μετατροπέας [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

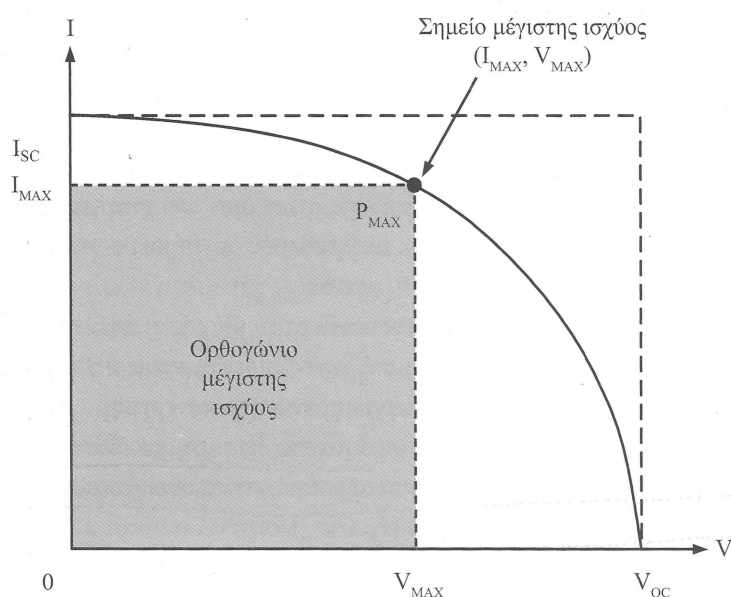
Το παραπάνω ισοδύναμο κύκλωμα μπορούμε να το χωρίσουμε σε δύο επιμέρους κυκλώματα.

Πρώτον, το κύκλωμα της ιδανικής φωτιζόμενης διόδου όπου περιλαμβάνει την πηγή του φωτορεύματος  $I_{opt}$ , παράλληλα σε μία ιδανική διόδο. Κατά τη λειτουργία της διάταξης ένα ρεύμα  $I_D$  ρέει μέσω της διόδου ώστε να διατηρείται το δυναμικό  $V_D$  που αναλογεί στο σημείο λειτουργίας.

Δεύτερον, το κύκλωμα που μοντελοποιεί τη μη ιδανική συνιστώσα της διόδου και αποτελείται από ένα κύκλωμα R – C, παράλληλα συνδεδεμένο στη διόδο. Ο πυκνωτής προσδιορίζεται από τη χωρητικότητα της διόδου ( $C_D$ ), στη μόνιμη κατάσταση σε DC εφαρμογές ο κλάδος του πυκνωτή μπορεί να παραλείπεται, παρ' όλα αυτά η μεταβαλλόμενη φωτεινότητα εισάγει χρονομεταβλητά ρεύματα, έτσι

προκύπτει η ανάγκη συνυπολογισμού αυτού του κλάδου σε κάθε εφαρμογή. Η παράλληλη αντίσταση διαρροής ( $R_{SHUNT}$ ), η οποία αποδίδει τους πρόσθετους μηχανισμούς μεταφοράς ηλεκτρικών φορέων εκατέρωθεν του φράγματος εκτός της διάχυσης, καθίσταται σημαντική κυρίως στην ανάστροφη πόλωση και παίρνει τιμές της τάξης των  $10^8 \Omega$ . Το κύκλωμα ολοκληρώνεται με την αντίσταση σειράς  $R_S$  που εισάγεται για να μοντελοποιήσει τις απώλειες στο υπόστρωμα και στις ωμικές επαφές και καθίσταται σημαντική κατά την ορθή πόλωση. Τυπικές τιμές για την αντίσταση σειράς είναι 2 – 5  $\Omega$ .

#### 4.6.2 Χαρακτηριστική I – V ενός ιδανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου



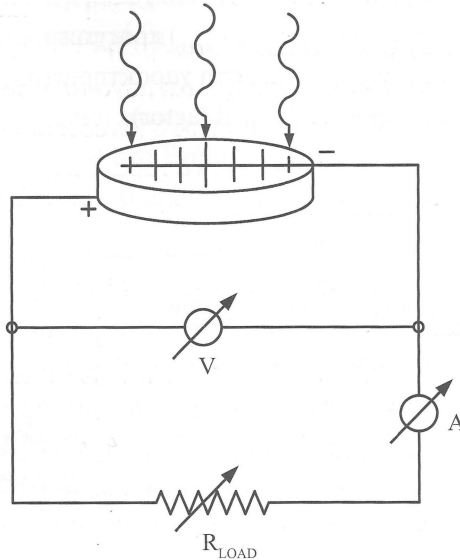
Σχήμα 4.7: Για δεδομένες συνθήκες φωτισμού η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου παρέχει το σημείο λειτουργίας μέγιστης παρεχόμενης ισχύος ( $I_{MAX}, V_{MAX}$ ) [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Στο σχήμα 4.7 απεικονίζεται το 4<sup>ο</sup> τεταρτημόριο του διαγράμματος 4.5 όπου ο άξονας των ρευμάτων έχει αναστραφεί ως προς τον οριζόντιο άξονα.

Για την καταγραφή της χαρακτηριστικής καμπύλης μίας διόδου p – n για φωτοβολταϊκές εφαρμογές χρησιμοποιείται το κύκλωμα του σχήματος 4.8. Οι καλωδιώσεις και τα όργανα μέτρησης θεωρούνται ιδανικά και ως φορτίο συνδέεται μία μεταβλητή αντίσταση προσαρμογής χαμηλής τιμής.

Στη χαρακτηριστική καμπύλη του σχήματος 4.7 τρία σημεία παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Σε ένα ιδανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο σε συνθήκες σταθερής ακτινοβολήσης μπορούμε να υπολογίσουμε το ρεύμα βραχυκύκλωσης το οποίο θα αντιστοιχεί σε μηδενική τάση στην αντίσταση φορτίου του κυκλώματος 4.8. Για τη μέτρηση θα χρησιμοποιήσουμε το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος

4.6, όπως το περιγράψαμε για την ιδανική δίοδο  $p - n$ . Δηλαδή  $R_S \rightarrow 0$  και  $R_{SHUNT} \rightarrow \infty$ , επίσης για την περίπτωση του βραχυκυκλώματος θα έχουμε  $V_D = 0$ , άρα  $I_D = 0$ . Παρεμβάλλοντας ένα αμπερόμετρο μηδενικής αντίστασης στους βραχυκυκλωμένους ακροδέκτες εξόδου του θα μετρήσουμε το ρεύμα βραχυκύκλωσης, που στην περίπτωση της ιδανικής διόδου δεν είναι άλλο παρά το φωτόρρευμα για τις υφιστάμενες συνθήκες φωτισμού ( $I_{SC} = I_{opt}$ ).



Σχήμα 4.8: Ηλεκτρικό κύκλωμα για την πειραματική καταγραφή της  $I - V$  χαρακτηριστικής ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Αν ανοικτοκυκλώσουμε τους ακροδέκτες ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου ( $R_{LOAD} \rightarrow \infty$ ) τότε μηδενίζουμε το ρεύμα φορτίου και μεγιστοποιούμε την τάση εξόδου. Η τάση αυτή μπορεί να μετρηθεί με τη σύνδεση ενός βολτομέτρου άπειρης αντίστασης στους ακροδέκτες της διάταξης και ονομάζεται τάση ανοικτοκύκλωσης ( $V_{OC}$ ). Για ιδανική δίοδο η μετρούμενη τάση ισούται με την πτώση τάσης στα άκρα της διόδου ( $V_D = V_{OC}$ ).

Όταν η αντίσταση φορτίου παίρνει τιμές μεταξύ 0 και  $+\infty$ , τότε αντίστοιχα το ρεύμα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών  $I_{SC}$  και 0, ενώ η τάση μεταξύ 0 και  $V_{OC}$ . Η ισχύς που παρέχει το φωτοβολταϊκό στοιχείο για δεδομένες συνθήκες φωτισμού ισούται με το γινόμενο της τάσης εξόδου επί το ρεύμα εξόδου. Η ισχύς αυτή μεγιστοποιείται για ένα ζεύγος  $I, V$  το οποίο καλείται σημείο λειτουργίας μέγιστης ισχύος ( $I_{MAX}, V_{MAX}$ ). Το ορθογώνιο που εγγράφεται μεταξύ της καμπύλης και των αξόνων στο σημείο μέγιστης ισχύος ονομάζεται ορθογώνιο μέγιστης ισχύος και στο σχήμα 4.7 αντιστοιχεί στη γραμμοσκιασμένη περιοχή.

Για σταθερές συνθήκες φωτισμού ορίζεται ο συντελεστής πλήρωσης FF (Fill Factor) ως η αναλογία μεταξύ του εμβαδού του ορθογωνίου μέγιστης ισχύος και του γινομένου του ρεύματος βραχυκύκλωσης επί την τάση ανοικτοκύκλωσης.

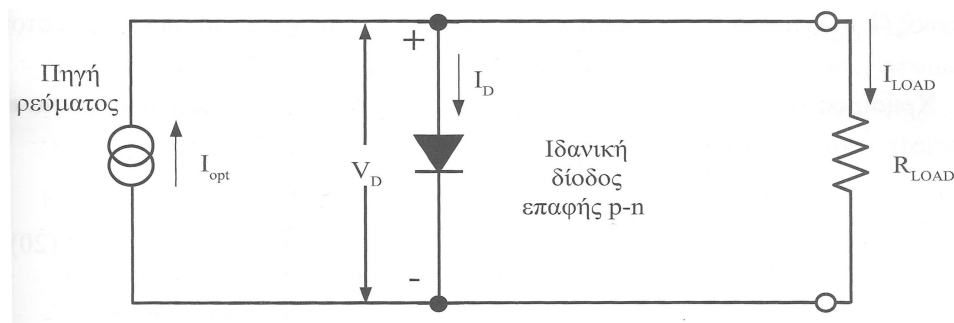
$$FF = \frac{I_{MAX} \cdot V_{MAX}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (4.12)$$

Για σταθερή ένταση ακτινοβολίας ( $H$ ) στην επιφάνεια ( $A$ ) ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου η απόδοση για την μετατροπή ενέργειας θα είναι:

$$n = \frac{P_{\text{ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ}}}{P_{\text{ΟΠΤΙΚΗ}}} = \frac{P_{MAX}}{H \cdot A} = \frac{I_{MAX} \cdot V_{MAX}}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot V_{OC}}{H \cdot A} \quad (4.13)$$

Οι ηλεκτρικές παράμετροι  $FF$ ,  $I_{SC}$  και  $V_{OC}$  καθορίζουν το συντελεστή απόδοσης και αποτελούν τα κύρια χαρακτηριστικά για την αξιολόγηση της λειτουργικής ικανότητάς του.

#### 4.6.3 Ηλεκτρικές παράμετροι ιδανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου



Σχήμα 4.9: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός φωτιζόμενου ιδανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζεται το ισοδύναμο κύκλωμα ενός ιδανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου. Παρατηρούμε ότι η τάση φορτίου ισούται με την τάση στα άκρα της διόδου, αφού η αντίσταση σειράς θεωρείται μηδενική στις ιδανικές διόδους, άρα  $V_{LOAD} = V_D$ .

Από τον πρώτο νόμο του Kirchhoff έχουμε για το ρεύμα φορτίου:

$$I_{LOAD} = I_{opt} - I_D \quad (4.14)$$

όμως το ρεύμα  $I_D$  που διαρρέει μία ιδανική δίοδο, με ρεύμα κόρου  $I_s$ , κατά την ορθή πόλωση, δίνεται από τον τύπο:

$$I_D = I_s \cdot \left( e^{\frac{q \cdot V_D}{k \cdot T}} - 1 \right)$$

άρα για το ρεύμα φορτίου έχουμε:

$$I_{LOAD} = I_{opt} - I_s \cdot \left( e^{\frac{q \cdot V_D}{k \cdot T}} - 1 \right) \quad (4.15)$$

από τη σχέση 4.15, θέτοντας  $I_{LOAD} = 0$ , παίρνουμε τη μέγιστη τάση  $V_D$  που ισούται με την τάση εξόδου και είναι η τάση ανοικτοκύκλωσης ( $V_D = V_{LOAD} = V_{OC}$ ).

$$V_{OC} = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln \left( \frac{I_{opt}}{I_s} + 1 \right) \quad (4.16)$$

Όσο το υλικό δέχεται οπτική διέγερση θα παρέχει στο φορτίο ηλεκτρική ισχύ. Η ισχύς αυτή ισούται με το γινόμενο της τάσεως επί το ρεύμα φορτίου, όμως επειδή  $V_D = V_{LOAD}$  και από την 4.15 έχουμε:

$$P_{LOAD} = I_{LOAD} \cdot V_{LOAD} = \left[ I_{opt} - I_s \cdot \left( e^{\frac{q \cdot V_D}{k \cdot T}} - 1 \right) \right] \cdot V_D \quad (4.17)$$

Ζητούμενο είναι η μεγιστοποίηση της ισχύος, όπως αυτή προκύπτει από τη σχέση 4.17. Για αυτό απαιτούμε το μηδενισμό της πρώτης παραγώγου της ισχύος ως προς την τάση και καταλήγουμε στη σχέση:

$$e^{\frac{q \cdot V_{MAX}}{k \cdot T}} \cdot \left( \frac{q \cdot V_{MAX}}{k \cdot T} + 1 \right) = \frac{I_{opt}}{I_s} + 1 = e^{\frac{q \cdot V_{OC}}{k \cdot T}} \quad (4.18)$$

όπου ο όρος  $\left( \frac{I_{opt}}{I_s} + 1 \right)$  αντικαταστάθηκε χρησιμοποιώντας τη σχέση 4.16.

η επίλυση ως προς το  $V_{MAX}$  της 4.18 γίνεται αριθμητικά μέσω αλγορίθμων. Στη συνέχεια, θέτοντας στην 4.15  $V_D = V_{MAX}$  υπολογίζουμε το ρεύμα μέγιστης ισχύος

$$I_{MAX} = \frac{I_{opt} \cdot \left( 1 + \frac{I_s}{I_{opt}} \right) \cdot \frac{q \cdot V_{MAX}}{k \cdot T}}{1 + \frac{q \cdot V_{MAX}}{k \cdot T}} \quad (4.19)$$

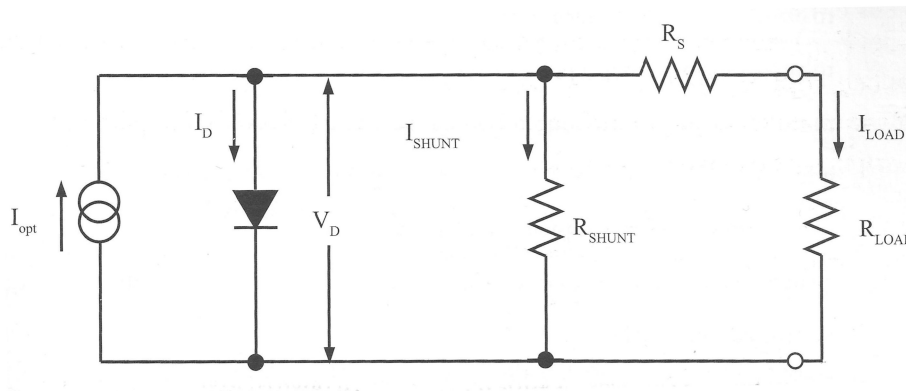
Η μέγιστη ισχύς για τη διάταξη θα δίνεται τότε από το γινόμενο των  $V_{MAX}$  και  $I_{MAX}$  που είναι:

$$P_{MAX} = I_{MAX} \cdot V_{MAX} = \frac{I_{opt} \cdot \left( 1 + \frac{I_s}{I_{opt}} \right) \cdot \frac{q \cdot V_{MAX}}{k \cdot T}^2}{1 + \frac{q \cdot V_{MAX}}{k \cdot T}} \quad (4.20)$$

Η αντίσταση φορτίου θα πρέπει να προσαρμόζεται συνεχώς έτσι ώστε να επιτρέπει τη μεταφορά μέγιστης ισχύος από τη διάταξη στο κύκλωμα εξόδου,

πρέπει δηλαδή να έχει τιμή  $R_{MAX} = V_{MAX} / I_{MAX}$ . Στις φωτοβολταϊκές εγκαταστάσεις επιφορτισμένοι με τον προσδιορισμό του σημείου μέγιστης ισχύος αλλά και με την προσαρμογή της αντίστασης φορτίου είναι οι ικνηλάτες σημείου μέγιστης ισχύος (Maximum Power Point Tracker – MPPT). Οι διατάξεις MPPT τοποθετούνται στους ρυθμιστές φόρτισης των συσσωρευτών, εφόσον υπάρχει αποθήκευση ενέργειας, ή διαφορετικά στους αντιστροφείς.

#### 4.6.4 Ηλεκτρικές παράμετροι πραγματικού φωτοβολταϊκού στοιχείου



Σχήμα 4.10: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός φωτιζόμενου πραγματικού φωτοβολταϊκού στοιχείου [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Κάτω από σταθερές συνθήκες φωτισμού στο ισοδύναμο κύκλωμα ενός μη ιδανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου μπορούμε να παραλείψουμε το χωρητικό κλάδο, οπότε το ισοδύναμο κύκλωμα θα είναι αυτό που απεικονίζεται στο σχήμα 4.10.

Από τον πρώτο νόμο του Kirchhoff στο νέο ισοδύναμο κύκλωμα έχουμε για το ρεύμα φορτίου:

$$I_{LOAD} = I_{opt} - I_D - I_{SHUNT} \quad (4.21)$$

Όπου  $I_D$  το ρεύμα που διαρρέει τον κλάδο της ιδανικής διόδου p – n και οφείλεται στη μεταφορά των φορέων μειονότητας με διάχυση, εκατέρωθεν του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού. Ενώ το ρεύμα  $I_{SHUNT}$  είναι το ρεύμα που διαρρέει την αντίσταση  $R_{SHUNT}$ . Το ρεύμα αυτό αντιστοιχεί στην απόκλιση της διόδου από την ιδανική συμπεριφορά της και οφείλεται στους επιπρόσθετους μηχανισμούς μεταφοράς που εκδηλώνονται κατά μήκος του φράγματος, όπως επανασυνδέσεις μέσω βαθιών ενεργειακών καταστάσεων.

Από το δεύτερο νόμο του Kirchhoff έχουμε για την τάση της διόδου:

$$V_D = V_{LOAD} + I_{LOAD} \cdot R_s \quad (4.22)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τη χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης της ιδανικής διόδου και αντικαθιστώντας την 4.22 στην 4.21 έχουμε:

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

Στην περίπτωση της πραγματικής διόδου το ρεύμα βραχυκύκλωσης δεν ισούται με το φωτόρευμα, αλλά προκύπτει ως το ρεύμα φορτίου αν αντικαταστήσουμε  $V_{LOAD} = 0$  στην 4.23. Στην περίπτωση αυτή, έχουμε:

$$I_{SC} = I_{opt} - I_s \cdot \left( e^{\frac{q \cdot R_s \cdot I_{SC}}{k \cdot T}} - 1 \right) - \frac{R_s \cdot I_{SC}}{R_{SHUNT}} \quad (4.24)$$

Για τον υπολογισμό της τάσης ανοικτοκύκλωσης πρέπει να μηδενίσουμε το ρεύμα εξόδου στην εξίσωση 4.21. Τότε, σε πλήρη αντιστοιχία με την ιδανική δίοδο, η τάση ανοικτοκύκλωσης θα ισούται με την τάση στα άκρα της διόδου, όμως ο παράλληλος κλάδος θα διαρρέεται από ρεύμα  $I_{SHUNT} = V_{OC} / R_{SHUNT}$ . Αντικαθιστώντας στην 4.21 έχουμε:

$$I_{opt} = I_s \cdot \left( e^{\frac{q \cdot V_{OC}}{k \cdot T}} - 1 \right) + \frac{V_{OC}}{R_{SHUNT}} \quad (4.25)$$

από τις εξισώσεις 4.24 και 4.25 προκύπτουν, μετά από αλγοριθμική επίλυση, τιμές για το ρεύμα βραχυκύκλωσης ( $I_{SC}$ ) και για την τάση ανοικτοκύκλωσης ( $V_{OC}$ ). Όπως είναι προφανές από τις παραπάνω σχέσεις τα δύο αυτά μεγέθη παρουσιάζουν έντονη εξάρτηση από τη θερμοκρασία (εκθετικοί θερμοκρασιακοί όροι, εξάρτηση από το  $I_s$  που έχει έντονη θερμοκρασιακή εξάρτηση) και από την ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας, καθώς οι εξισώσεις περιλαμβάνουν τον όρο  $I_{opt}$ .

#### 4.7 Παράγοντες που μεταβάλλουν τη I – V χαρακτηριστική φωτοβολταϊκού στοιχείου

Σε αυτήν την παράγραφο θα αναλύσουμε τους δύο παράγοντες, θερμοκρασία και ένταση φωτεινής ακτινοβολίας, που όπως αναφέρθηκε παραπάνω μεταβάλλουν τις I – V χαρακτηριστικές, καθώς επίσης και την επίδραση που έχει στη λειτουργία του φωτοβολταϊκού στοιχείου το μέγεθος των  $R_s$  και  $R_{SHUNT}$ .

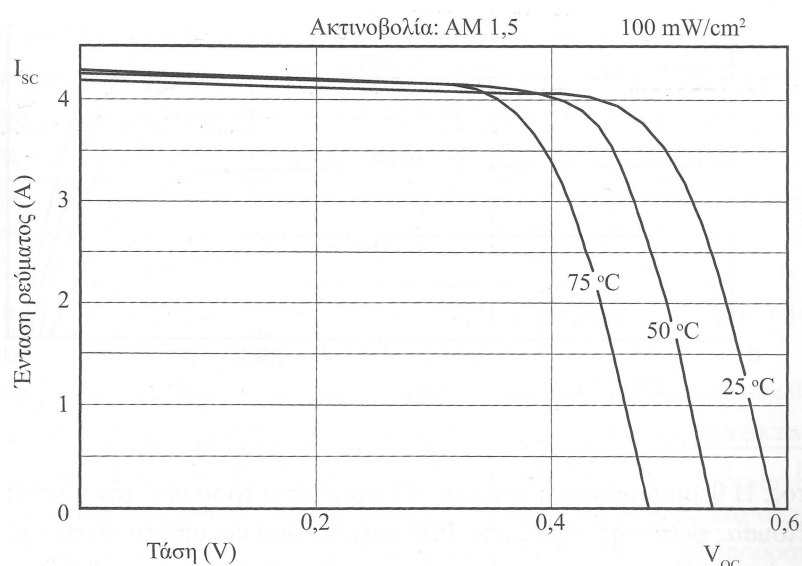
##### 4.7.1 Θερμοκρασιακή επίδραση

Στο σχήμα 4.11, που ακολουθεί, βλέπουμε τις χαρακτηριστικές ρεύματος – τάσης για ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο Si, για σταθερές συνθήκες φωτισμού σε διάφορες θερμοκρασίες. Παρατηρούμε από τις καμπύλες σημαντική μείωση της τάσης ανοικτοκύκλωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μείωση αυτή στα



συνήθη υλικά κυμαίνεται από 0,25% μέχρι 0,45% για αύξηση της θερμοκρασίας 1°C. Το ρεύμα βραχυκύκλωσης αντιθέτως αυξάνει με την άνοδο της θερμοκρασίας με πολύ αργό ρυθμό συγκρινόμενο με το ρυθμό μείωσης της τάσης. Ενδεικτικά, για το σύνηθες θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας το ρεύμα αυξάνει κατά 0,01% μέχρι 0,12% για αύξηση θερμοκρασίας 1°C.

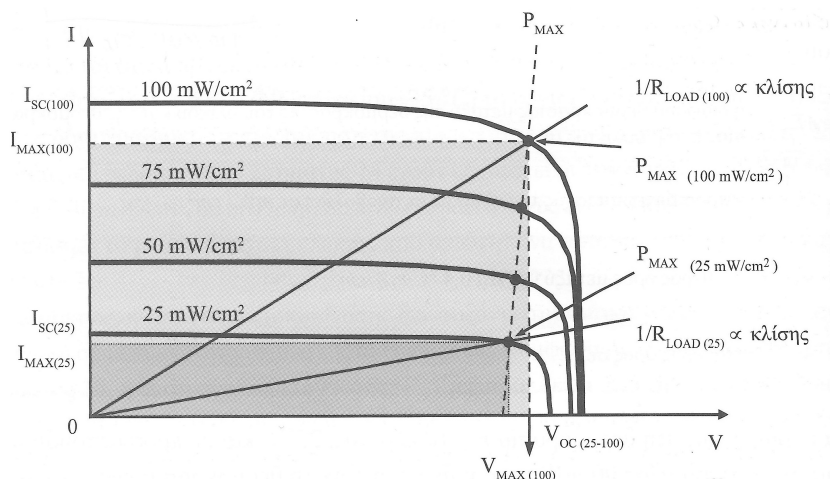
Είναι προφανές από τις καμπύλες ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση της αποδιδόμενης ισχύος του φωτοβολταϊκού, μία ένδειξη επ' αυτού είχαμε από τη σχέση 4.13. Η μέγιστη ισχύς προσεγγίζεται μαθηματικά, όπως και στην περίπτωση του ιδανικού στοιχείου, δηλαδή με την απαίτηση μηδενισμού της παραγώγου της ισχύος ως προς την τάση, ενώ το ρεύμα φορτίου θα αντικατασταθεί από τη σχέση 4.23. Πρακτικά έχει διαπιστωθεί ότι, για σταθερές συνθήκες φωτισμού, η μέγιστη ισχύς μειώνεται από 0,3% μέχρι 0,5% ανά 1°C αύξησης της θερμοκρασίας. Οι κατασκευαστές φωτοβολταϊκών στοιχείων οφείλουν να παρέχουν τη θερμοκρασία λειτουργίας για την αντίστοιχη τιμή μέγιστης ισχύος που παρέχουν στα τεχνικά χαρακτηριστικά της διάταξης.



Σχήμα 4.11: Μεταβολή της χαρακτηριστικής I – V ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου ως προς τη θερμοκρασία του για σταθερή φωτεινή ακτινοβολία [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

#### 4.7.2 Επίδραση της πυκνότητας της ηλιακής ακτινοβολίας

Στο σχήμα 4.12 φαίνεται η μεταβολή της I – V χαρακτηριστικής ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου και η μετατόπιση του σημείου μέγιστης ισχύος. Παρατηρούμε ότι το ρεύμα βραχυκύκλωσης αυξάνει σημαντικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας, μάλιστα για τα στοιχεία Si η σχέση είναι σχεδόν γραμμική. Από την άλλη πλευρά, η τάση ανοικτοκύκλωσης παρουσιάζει μία μικρή μόνο αύξηση με τη μεταβολή της έντασης του φωτός.



Σχήμα 4.12: Μεταβολή της χαρακτηριστικής  $I - V$  και του σημείου λειτουργίας μέγιστης ισχύος ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου για διαφορετικές συνθήκες φωτεινότητας [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Στο γράφημα 4.12 επίσης σημειώνονται τα σημεία μέγιστης ισχύος. Παρατηρούμε ότι η τάση φορτίου ( $V_{MAX}$ ) δε μεταβάλλεται σημαντικά με την αύξηση της απορροφούμενης φωτεινής ισχύος, στον αντίποδα βρίσκεται το ρεύμα ( $I_{MAX}$ ) όπου η αύξησή του είναι εμφανής.

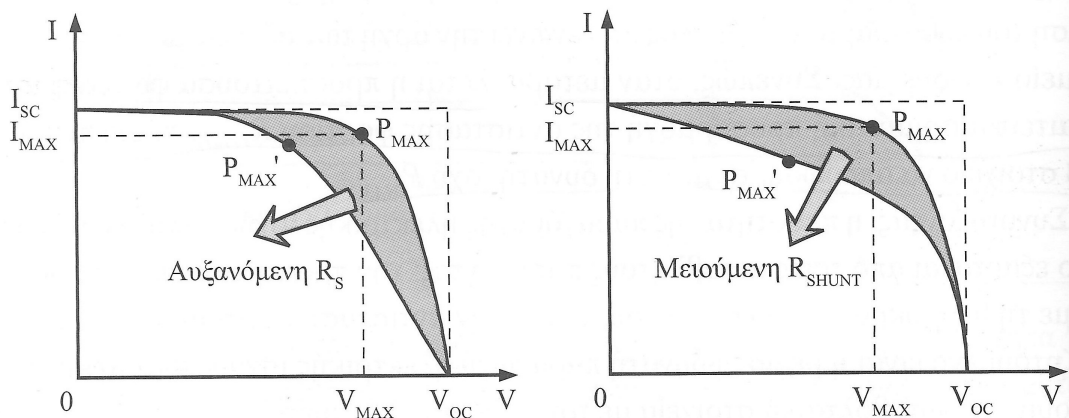
Για να συμπέσει το σημείο λειτουργίας του φωτοβολταϊκού στοιχείου με το σημείο μέγιστης ισχύος απαιτείται προσαρμογή της αντίστασης φορτίου ( $R_{LOAD}$ ) η οποία ισούται με το αντίστροφο κλίσης του ευθύγραμμου τμήματος που ενώνει την αρχή των αξόνων και το σημείο λειτουργίας.

Συμπερασματικά, η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου εξαρτάται από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, τη θερμοκρασία λειτουργίας του και την αντίσταση φορτίου.

Η ισχύς της φωτεινής ακτινοβολίας επηρεάζει και με έναν ακόμα τρόπο τη λειτουργία της διάταξης. Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες παραγράφους, μόνο ένα μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι ωφέλιμο. Το μέρος αυτό που απορροφάται μέσα στο ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού και είναι ικανό να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Η υπόλοιπη φωτεινή ισχύς μπορεί να απορροφηθεί εκτός της περιοχής απογύμνωσης ή να μην καταφέρει να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο κάτι που θα οδηγήσει σε αύξηση της θερμοκρασίας του στοιχείου. Είναι αναμενόμενο λοιπόν η θερμοκρασία ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου να μην ταυτίζεται πάντα με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Η θερμοκρασιακή διαφορά εξαρτάται από την πυκνότητα της φωτεινής ισχύος, από το υλικό και τη γεωμετρία του και από την ταχύτητα του ανέμου, ο οποίος συντελεί στη ψύξη της διάταξης. Τα στοιχεία πυριτίου ακολουθούν την εμπειρική σχέση  $\Delta T = k \cdot H$  όπου  $H$  είναι η προσπίπτουσα φωτεινή ισχύς (σε  $mW/cm^2$ ) και  $k$  ένας σταθερός όρος μεταξύ 0,2 και  $0,4^\circ C/mW \cdot cm^{-2}$ .

#### 4.7.3 Επίδραση των εσωτερικών αντιστάσεων

Οι εσωτερικές αντιστάσεις μίας μη ιδανικής διόδου  $p - n$  ( $R_s, R_{SHUNT}$ ) επηρεάζουν σημαντικά τη λειτουργία του φωτοβολταϊκού στοιχείου, όχι μεταβάλλοντας το ρεύμα βραχυκύκλωσης ή την τάση ανοικτοκύκλωσης, αλλά μεταβάλλοντας το σημείο μέγιστης ισχύος με αποτέλεσμα τη μείωση του συντελεστή πλήρωσης (FF) (σχήμα 4.13). Αν και οι τιμές των αντιστάσεων αυτών είναι πολύ σημαντικές για τη μοντελοποίηση ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου, δεν παρέχονται από τους κατασκευαστές. Τα μεγέθη  $R_s$  και  $R_{SHUNT}$  επηρεάζονται από τις συνθήκες λειτουργίας του φωτοβολταϊκού στοιχείου, όπως η πυκνότητα της έντασης ακτινοβολίας, η θερμοκρασία και η επιβαλλόμενη τάση.



Σχήμα 4.13: (αριστερά) Επίδραση της μεταβολής της αντίστασης σειράς στη  $I - V$  χαρακτηριστική ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου. (δεξιά) Επίδραση της μεταβολής της παράλληλης αντίστασης στη  $I - V$  χαρακτηριστική ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

Η διαφοροποίηση της  $R_{SHUNT}$  με την ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας προκύπτει από την εξάρτηση του ρεύματος επανασύνδεσης από το ρυθμό δημιουργίας οπών και ηλεκτρονίων, άρα και από το φωτισμό. Επίσης, η ακτινοβολία του ημιαγωγού εισάγει φωτοαγωγιμότητα που μεταβάλλει την αντίσταση στο υπόστρωμα του υλικού και επηρεάζει την αντίσταση σειράς  $R_s$ .

#### 4.8 Τύποι ημιαγωγών για φωτοβολταϊκά στοιχεία

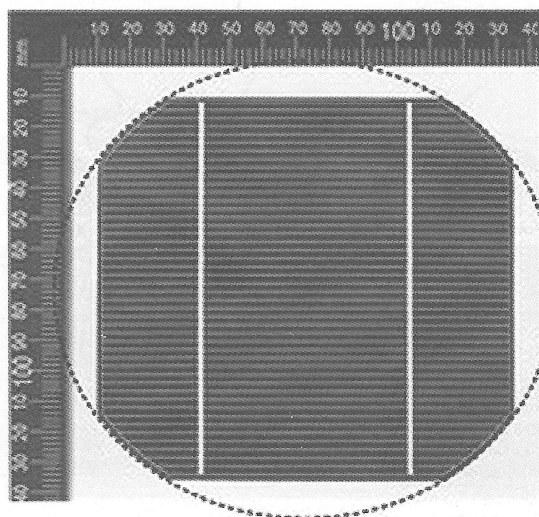
Για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων τα βασικά κριτήρια που καθορίζουν την επιλογή του υλικού είναι το ύψος, αλλά και το είδος (άμεσο ή έμμεσο) του ενεργειακού διάκενου, το εύρος της περιοχής απογύμνωσης ( $w$ ), το κόστος παραγωγής του πλαισίου καθώς και η σταθερότητά τους με τη μεταβολή των εξωτερικών συνθηκών, όπως η υγρασία και η θερμοκρασία.

Σήμερα, στις φωτοβολταϊκές εφαρμογές χρησιμοποιούνται στοιχεία από μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό πυρίτιο καθώς και στοιχεία λεπτών υμενίων,

μεταξύ των οποίων συγκαταλέγονται το τελουριούχο κάδμιο (CdTe), το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe), το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs), το άμορφο πυρίτιο (a-Si) και ο σεληνοιϊδιούχος χαλκός ( $Se_2Cu/In-CIS$ ).

#### 4.8.1 Μονοκρυσταλλικό πυρίτιο (mono – Si)

Τα μονοκρυσταλλικά στοιχεία πυριτίου έχουν αρχικά κυκλικό σχήμα από το οποίο συχνά αποκόπτεται μέρος του κυκλικού δίσκου, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.14, για να επιτευχθεί πυκνότερη στοίβαση των στοιχείων στο φωτοβολταϊκό πλαίσιο. Το κυκλικό σχήμα οφείλεται στην ανάπτυξη του μονοκρυστάλλου η οποία γίνεται με τη μέθοδο Czochralski. Τα μήκη διάχυσης των φορέων μειονότητας παρουσιάζουν μικρή διακύμανση στο μονοκρυσταλλικό πυρίτιο και παίρνουν τιμές στην περιοχή των 300μm.



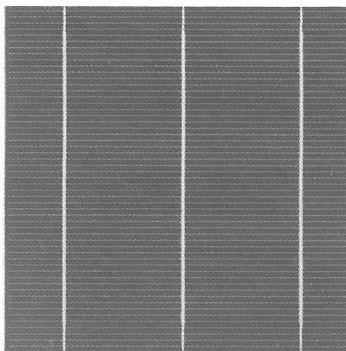
Σχήμα 4.14: Μονοκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό στοιχείο πυριτίου [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

#### 4.8.2 Πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (poly – Si)

Το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο παράγεται από επαναχρησιμοποιημένο πυρίτιο ηλεκτρονικής καθαρότητας. Κατά τις διαδικασίες παραγωγής του φωτοβολταϊκού στοιχείου παράγεται ένας τετραγωνικής γεωμετρίας πολυκρύσταλλος ο οποίος αποτελείται από πολλά μικρά τμήματα που έχουν κρυσταλλωθεί αυτοτελώς σε μονοκρυσταλλική μορφή.

Η ποιότητα των δίσκων του πολυκρυστάλλου καθορίζει τα μήκη διάχυσης των φορέων μειονότητας τα οποία μπορεί να κυμαίνονται από 50μm μέχρι 280μm, όπως επίσης και το χρόνο ζωής των φορέων μειονότητας, συνεπώς και το ρυθμό επανασύνδεσης μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών. Υπενθυμίζουμε ότι για τη

μεγιστοποίηση της απόδοσης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου επιθυμούμε μεγάλα μήκη διάχυσης σε συνδυασμό με χαμηλό ρυθμό επανασύνδεσης.



Σχήμα 4.15: Πολυκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό στοιχείο πυριτίου [από "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.]

#### 4.8.3 Στοιχεία λεπτών υμενίων

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων κατασκευάζονται με βιομηχανικές τεχνικές που εγγυώνται μεγάλη κλίμακα παραγωγής με χαμηλό κόστος. Τέτοιες είναι η επιταξία υγρής φάσης (Liquid Phase Epitaxy – LPE) και η επιταξία αέριου φάσης (Chemical Vapor Deposition – CVD). Αντίστοιχη κατασκευαστική τεχνική, που είναι κυρίως ερευνητική και αντενδείκνυται για βιομηχανική εφαρμογή, είναι η μοριακή επιταξία δέσμης (Molecular Beam Epitaxy – MBE) με την οποία παράγονται καλύτερης ποιότητας ενώσεις.

Τα ημιαγώγιμα υμένια εναποτίθενται πάνω σε κατάλληλο για την εφαρμογή υπόστρωμα στην πλευρά η οποία δέχεται το φωτισμό και εγκαθιστούν εκεί το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού που απαιτείται για τη λειτουργία του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Όταν το κάθε υμένιο αποτελείται από διαφορετικό ημιαγωγό, έχει δηλαδή διαφορετική τιμή ενεργειακού διάκενου, τότε η επαφή καλείται ετεροεπαφή (heterojunction), αντίθετα όταν πρόκειται για επαφή δύο υμενίων του ίδιου ημιαγωγού χαρακτηρίζεται ως ομοεπαφή (homojunction).

Φωτοβολταϊκά στοιχεία αυτής της τεχνολογίας είναι η δομή  $Au/Si_3N_4$ , το CIS, η δομή  $Cu_xS/CdS$ , οι ετεροεπαφές  $AlAs/GaAs$  και  $Ga_xAl_{1-x}As/GaAs$  όπως επίσης και τα ευρέως χρησιμοποιούμενα ημιαγώγιμα υλικά CdTe και CdSe. Τέλος, στοιχείο λεπτών υμενίων θεωρείται και το άμορφο πυρίτιο στο οποίο θα αναφερθούμε διεξοδικότερα στη συνέχεια.

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου δεν προκαλούν επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων που ζουν ή εργάζονται κοντά σε αυτά. Αντίθετα, στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων συχνά χρησιμοποιούνται ορισμένα τοξικά υλικά κατασκευής που υπαγορεύουν αυστηρούς κανόνες για τη χρήση τους. Για παράδειγμα, σε ορισμένες χώρες η χρήση του καδμίου έχει απαγορευτεί σε οικιακές εγκαταστάσεις. Πριν από την επιλογή και εγκατάσταση θα πρέπει να ζητείται ακριβής σύσταση των υλικών των πλαισίων.

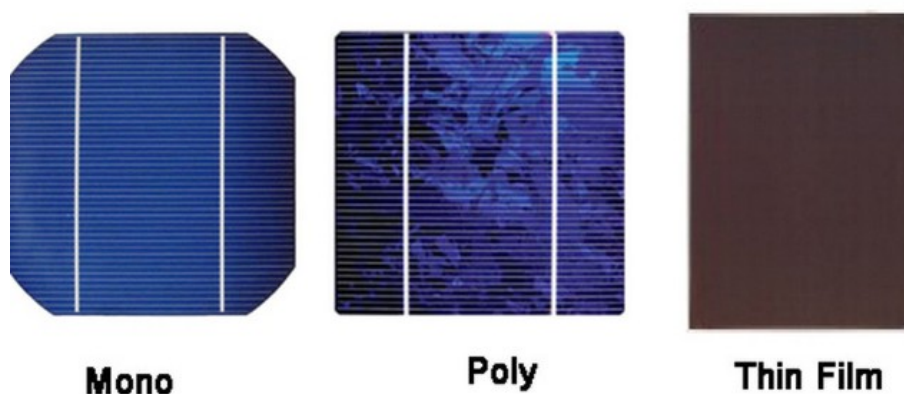
Θα πρέπει να δημιουργηθεί κατάλληλος ελεγκτικός φορέας, ο οποίος θα είναι υπεύθυνος για τον έλεγχο των εγκαταστάσεων, ούτως ώστε να απαγορεύεται η τοποθέτηση φωτοβολταϊκών στοιχείων που εμπεριέχουν επιβλαβή συστατικά κοντά σε κατοικημένες περιοχές. Ιδιαίτερης σημασίας είναι και η μέριμνα για τη διαχείριση αυτών των στοιχείων μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους, καθώς η κατάληξή τους σε Χ.Υ.Τ.Α. θα μολύνει άμεσα τον υδροφόρο ορίζοντα της περιοχής.

#### 4.8.4 Άμορφο πυρίτιο (a – Si)

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία που κατασκευάζονται από άμορφο πυρίτιο βασίζουν τη λειτουργία τους στο ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού της διόδου Schottky, καθώς ένα υμένιο a – Si εναποτίθεται σε ένα φύλλο ανοξειδωτού χάλυβα.

Σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές το άμορφο πυρίτιο έχει απόδοση μόλις 6%, σημαντικά χαμηλότερη από το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο, που ξεπερνάει το 18%, και από το πολυκρυσταλλικό που φτάνει μέχρι 15%. Παρ' όλα αυτά η απόδοση της διάταξης μεταβάλλεται ελάχιστα με την άνοδο της θερμοκρασίας. Χαρακτηριστικά η μέγιστη ισχύς μειώνεται μόλις 0.2% για αύξηση της θερμοκρασίας 1° C, ενώ άλλες διατάξεις εμφανίζουν υπερδιπλάσια ποσοστά μείωσης της μέγιστης ισχύος.

Σημαντικό επίτευγμα θα ήταν ο συνδυασμός υψηλής απόδοσης και μικρής θερμοκρασιακής εξάρτησης. Σε αυτήν την κατεύθυνση γίνονται έρευνες για την αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων άμορφου πυριτίου, ενώ στο εμπόριο υπάρχουν υβριδικά στοιχεία τα οποία συνδυάζουν μονοκρυσταλλικό και άμορφο πυρίτιο και πετυχαίνουν σχετικά υψηλή απόδοση (15%) με μικρό βαθμό θερμοκρασιακής εξάρτησης.



Σχήμα 4.16: Φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου. Μονοκρυσταλλικό (αριστερά). Πολυκρυσταλλικό (κέντρο). Στρώμα λεπτού υμενίου (δεξιά).

## 5 Ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου σε υπόστρωμα νικελίου

### 5.1 Εισαγωγή

Με σκοπό την παραγωγή φωτοβολταϊκών στοιχείων αναπτύχθηκαν σωρεία τεχνολογιών απόθεσης ημιαγώγιμων υλικών σε κατάλληλα υποστρώματα και κατάλληλες διεργασίες εμπλουτισμού τους με προσμείξεις δοτών ή αποδεκτών. Οι τεχνολογίες αυτές βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών, λόγω της ποικιλίας των υλικών που παρασκευάζονται, αλλά και λόγω του ελέγχου που μας προσφέρουν στην κρυσταλλική δομή του υλικού και κατ' επέκταση στις ιδότητές τους.

Σύμφωνα με τους Champagn και Anderson οι βασικές κατηγορίες των διαδικασιών απόθεσης είναι:

- Διεργασίες αγωγής και διάχυσης, όπως η ηλεκτροστατική ή η ηλεκτρολυτική απόθεση.
- Χημικές διεργασίες, όπως η χημική απόθεση από ατμούς (CVD), που αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.
- Διεργασίες διαβροχής, εfügρανσης.
- Διεργασίες ψεκασμού, όπως η εξαέρωση, η επίταξη μοριακής ή ιοντική δέσμης, ή εμφύτευσης ιόντων.

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης λεπτών υμενίων και θα δούμε με λεπτομέρεια τα υλικά που θα χρησιμοποιήσουμε στη διαδικασία αυτή. Η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μία πολύ σημαντική μέθοδος για την παραγωγή φωτοβολταϊκών στοιχείων από ημιαγώγιμα υλικά. Κατά τη διαδικασία αυτή έχουμε την παραγωγή ενός λεπτού επιστρώματος πάνω σε μία επιφάνεια άλλου υλικού με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Για την πραγματοποίηση της ηλεκτρόλυσης φορτίζουμε αρνητικά το προς επίστρωση υλικό και το βυθίζουμε σε ένα διάλυμα που περιέχει άλας (κάθοδος εντός ηλεκτρολυτικού κελιού).

### 5.2 Κάδμιο

Το κάδμιο (Cd) είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 48, ατομικό βάρος 112,414 και σημείο τήξης 594,22K. Είναι ένα μαλακό, ελατό, όλκιμο, γαλάζιο, τοξικό δισθενές μέταλλο. Ανακαλύφθηκε το 1817 σε σκόνη ψευδαργύρου στη Γερμανία, ταυτόχρονα από τους Hermann και Stromeyer. Πήρε το όνομά του από τον Φοίνικα πρίγκηπα Κάδμο ο οποίος ίδρυσε την πόλη της Θήβας.

Το κάδμιο συναντάται ως πρόσμειξη σε πετρώματα ψευδαργύρου και λαμβάνεται με κλασματική απόσταξη από αυτά κατά την απομόνωση του ψευδαργύρου. Το 2001 η μεγαλύτερη παραγωγός χώρα ήταν η Κίνα, ακολουθούμενη από τη Νότιο Κορέα και την Ιαπωνία και βρίσκει εφαρμογές σε:

- επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου - καδμίου. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει απαγορεύσει τη χρήση του καδμίου σε ηλεκτρονικές συσκευές από το 2004, με ορισμένες εξαιρέσεις, λόγω της επικινδυνότητάς του.
- επικάλυψη μετάλλων κυρίως στη βιομηχανία της αεροναυπηγικής λόγω της αντοχής του καδμίου στη διάβρωση.
- παραγωγή χρωστικών ουσιών. Τα γνωστότερα είναι το θειούχο κάδμιο (CdS), κίτρινη βαφή, και το σεληνιούχο κάδμιο, κόκκινη βαφή.
- επιστημονικά εργαστήρια. Δύο χαρακτηριστικές εφαρμογές είναι το laser ηλίου – καδμίου, ένα laser μπλε και υπεριώδους φωτός, και οι ημιαγωγοί όπως το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe) και το τελουριούχο κάδμιο (CdTe) με εφαρμογές ως αισθητήρες φωτός ή φωτοβολταϊκά κύτταρα.
- δημιουργία διαφόρων κραμάτων μετάλλων.



Σχήμα 5.1: Κάδμιο

### 5.3 Σελήνιο

Το σελήνιο (Se) είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 34, ατομικό βάρος 78.971 και σημείο τήξης 494K, που ανήκει στη 16<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα. Είναι ένα αμέταλλο, συνήθως άμορφο, με τη μορφή κόκκινης σκόνης. Μετά από γρήγορη θέρμανση στο σημείο τήξης του, παίρνει υαλώδη μορφή μαύρου χρώματος. Οι δύο αυτές μορφές φαίνονται στο σχήμα 5.2.

Το σελήνιο ανακαλύφθηκε το 1817 στη Σουηδία, από τους χημικούς Berzelius και Gahn. Το όνομα προέρχεται από την ελληνική λέξη σελήνη και επιλέχτηκε γιατί το σελήνιο έχει σημαντικές ομοιότητες με το τελλούριο το οποίο το όνομα προέρχεται από το λατινικό tellus που σημαίνει γη.





Σχήμα 5.2: Σελήνιο: μαύρη, υαλώδης χάντρα (αριστερά), κόκκινη σκόνη (δεξιά)

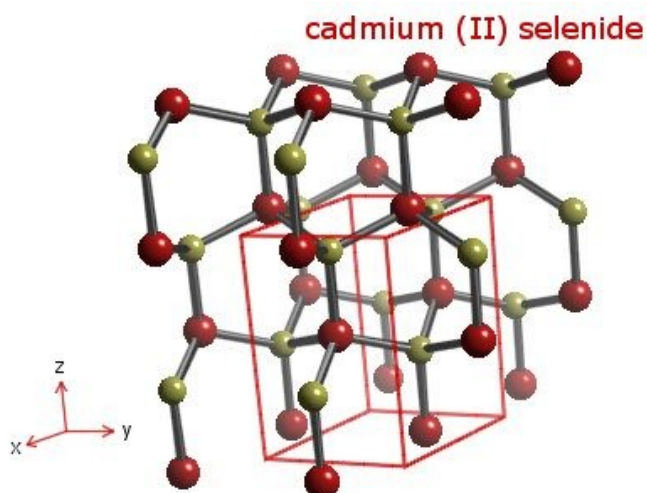
Το σελήνιο κυρίως βρίσκεται στα θειούχα πετρώματα του χαλκού, του αργύρου και του μολύβδου με τη μορφή της σεληνιακής ρίζας, από τα οποία και απομονώνεται. Το 2011 παρήχθησαν 2000 τόνοι σεληνίου με κυριότερους παραγωγούς τη Γερμανία (650 τόνοι) και την Ιαπωνία (630). Στοιχεία για δύο πολύ μεγάλους παραγωγούς, την Κίνα και τις Η.Π.Α., δεν είναι γνωστά.

Η χώρα με τη μεγαλύτερη κατανάλωση σεληνίου είναι η Κίνα με μέση ετήσια κατανάλωση που αγγίζει τους 2000 τόνους. Το σελήνιο χρησιμοποιείται:

- στην ηλεκτρόλυση μαγνησίου, όπου μία μικρή ποσότητα διοξειδίου του σεληνίου μειώνει σημαντικά την καταναλισκόμενη ενέργεια.
- στην παραγωγή γυαλιού.
- σε κράματα χάλυβα και χαλκού, όπου αντικαθιστά τον μόλυβδο.
- ως ημιαγωγός.

#### 5.4 Σεληνιούχο κάδμιο

Το σεληνιούχο κάδμιο ( $CdSe$ ) είναι ένα ημιαγωγίμο υλικό της κατηγορίας II – VI. Ο κρύσταλλός του έχει κυρίως εξαγωνική δομή, πιο συγκεκριμένα δομή βουρτσίτη όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3, όμως σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας ή υψηλής πίεσης παρατηρούνται δύο κυβικές κρυσταλλικές δομές που είναι όμως ασταθής. Το σεληνιούχο κάδμιο έχει πυκνότητα  $5,816 \text{ gr} / \text{cm}^3$  και ενεργειακό διάκενο  $1,74 \text{ eV}$  σε θερμοκρασία δωματίου. Ως ημιαγωγός είναι τύπου n και βρίσκει εφαρμογή σε οπτικοηλεκτρονικές και φωτοβολταϊκές διατάξεις, λόγω της υψηλής ευαισθησίας του στο ορατό φάσμα.



Σχήμα 6.3: Εξαγωγική δομή (βουρτσίτης) CdSe

## 5.5 Νικέλιο

Το νικέλιο (Ni) είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 28 και θερμοκρασία τήξης 1728K. Στη φύση απαντάται ως μείγμα πέντε σταθερών ισοτόπων,  $^{58}\text{Ni}$  (σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα),  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$  και  $^{64}\text{Ni}$ . Έχει αργυρόλευκο χρώμα με ελαφρώς χρυσή χροιά και είναι ένα από τα τέσσερα μέταλλα που παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες σε θερμοκρασία δωματίου. Επίσης, είναι σκληρό, ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και λόγω της πολύ αργής αντίδρασής του με το οξυγόνο, θεωρείται ανθεκτικό στη διάβρωση. Το νικέλιο ανακαλύφθηκε το 1751 από τον Σουηδό Cronstedt και πήρε το όνομά του από ένα κακό δαιμόνιο της γερμανικής μυθολογίας των μεταλλορύχων, το Nickel, το οποίο προσωποποιεί το γεγονός ότι το ορυκτό χαλκού και νικελίου διυλίζεται δύσκολα ώστε να απομονωθεί ο χαλκός.



Σχήμα 5.4: Νικέλιο

Το νικέλιο βρίσκεται κυρίως σε ορυκτά μαζί με θείο, σίδηρο και αρσενικό. Η μεγαλύτερη ποσότητα του νικελίου εξορυγνείται από δύο τύπους μεταλλευμάτων. Το πρώτο από αυτά είναι ο λατερίτης όπου το κυρίως μέταλλευμα αποτελείται από λεμονίτη  $(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH})$  και από γαρνιερίτη  $(\text{Ni, Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Το δεύτερο είναι μαγματικά κοιτάσματα θείου, όπου το κυρίως μέταλλευμα είναι ο πεντλαδίτης  $(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$ .

Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή Νικελίου είναι οι Φιλιπίνες, η Ινδονησία, η Ρωσία, ο Καναδάς και η Αυστραλία, ενώ στην μη ρωσική Ευρώπη τα μεγαλύτερα κοιτάσματα βρίσκονται στη Φινλανδία και την Ελλάδα.

Το παραγόμενο νικέλιο χρησιμοποιείται σε κράματα χάλυβα (46% της παραγόμενης ποσότητας), σε κράματα χωρίς σίδηρο (34%), σε επιμετάλλωση (14%), αλλά και άλλες εφαρμογές (6%). Τα κράματα του νικελίου είναι πολυάριθμα, αν και δεν κατασκευάζονται σε μεγάλες ποσότητες, λόγω των ειδικών τους χρήσεων. Πολλά από αυτά περιέχουν μικρές ποσότητες πυριτίου, μαγγανίου, άνθρακος και θείου. Μερικά από αυτά τα κράματα είναι:

- Χρωμονικέλιο (Ni + Cr)
- Ινκονέλ (Ni + Fe + Cr), ανθεκτικό σε θερμότητα και διάβρωση, χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις γαλακτοκομίας
- Περμαλλίου (Ni + Fe)
- Nichrome (Ni + Fe + Cr), χρησιμοποιείται στα σύρματα αντιστάσεων
- Χαστελλίου (Ni + Fe + Mo), ανθεκτικό στα οξέα
- Χιμπερνίκ (Ni + Fe)
- Κονσταντάν (Ni + Cu), παρουσιάζει σταθερή αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα ανεξάρτητα της θερμοκρασίας
- Ινβάρ (Ni + Fe), έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και χρησιμοποιείται στα πρότυπα μέτρων και σταθμών ως και στους διμεταλλικούς θερμοστάτες
- Έλινβαρ (Ni + Fe + Cr), χρησιμοποιείται στην κατασκευή ελατηρίων ρολογιών και οργάνων ακριβείας
- Θερμοανθεκτικό Ni (Ni + Fe + Cr)
- Alnico (Al + Ni + Co), κράμα για την κατασκευή οπλισμού ηλεκτρομαγνητών
- Χαλκονικέλιο (Ni + Cu)
- Νικέλιο κερμάτων (Ni + Cu)

## 5.6 Ηλεκτρολυτική απόθεση

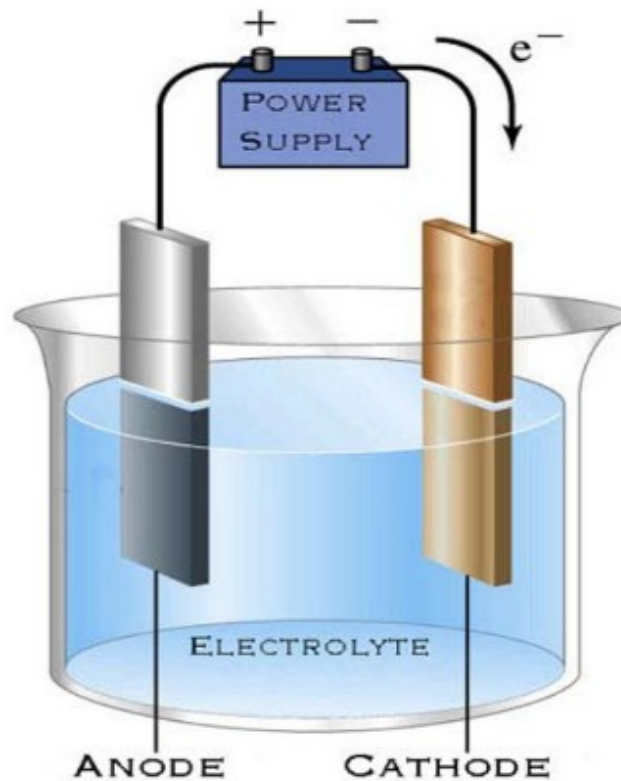
Όπως αναφέραμε και στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου, οι λεπτές επιστρώσεις πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα επιτυγχάνονται με τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Έτσι, τα νέα υλικά αποκτούν τις επιθυμητές ηλεκτρικές, χημικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες για την εφαρμογή που προορίζονται.

### 5.6.1 Ηλεκτρόλυση

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

Πολύ σημαντικά για την επίτευξη της ηλεκτρόλυσης, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.5, είναι:

- Ο ηλεκτρολύτης, που περιέχει τα ελεύθερα ανιόντα και κατιόντα.
- Τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου.
- Η τροφοδοσία, που παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για την εκδήλωση ηλεκτρικού ρεύματος.



Σχήμα 5.5: Απλοποιημένη διάταξη ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Σημειώνεται η πραγματική φορά κίνησης του ηλεκτρονίου.

Με την επιβολή της τάσης τα ιόντα του διαλύματος διαχωρίζονται. Το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) έλκει τα ανιόντα του διαλύματος, ενώ το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) έλκει τα κατιόντα. Στα ηλεκτρόδια γίνεται απορρόφηση ή προσφορά ηλεκτρονίων και έτσι σχηματίζονται ουδέτερα άτομα τα οποία διαχωρίζονται από τον ηλεκτρολύτη. Την ενέργεια για το διαχωρισμό προσφέρει η τροφοδοσία.

Το 1834 διατυπώθηκαν από τον Michael Faraday οι δύο θεμελιώδεις νόμοι της ηλεκτρόλυσης:

#### 1<sup>ος</sup> νόμος της ηλεκτρόλυσης

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

#### 2<sup>ος</sup> νόμος της ηλεκτρόλυσης

Για δεδομένη φόρτιση, η μάζα ενός στοιχείου που αποτίθεται σε ένα ηλεκτρόδιο είναι ευθέως ανάλογη προς το ισοδύναμο βάρος του στοιχείου. Το ισοδύναμο βάρος μίας ουσίας είναι η μοριακή μάζα διαιρεμένη με έναν ακέραιο ο οποίος εξαρτάται από την αντίδραση που έχει υποστεί από το υλικό.

### 5.6.2 Πλεονεκτήματα ηλεκτρολυτικής απόθεσης

Η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία με πολλές και σημαντικές εφαρμογές σε βιομηχανική κλίμακα. Με την κατάλληλη επιλογή του υποστρώματος, του ηλεκτρολύτη και της τροφοδοσίας μπορούμε να επιτύχουμε:

- Χαμηλή θερμοκρασία διεξαγωγής, που συνεπάγεται μείωση του ενεργειακού κόστους.
- Αποτελεσματικό διαχωρισμό των ουσιών, με αποτέλεσμα τη χρήση μη υπερκαθαρών πρώτων υλών χωρίς σημαντικά προβλήματα στην παραγωγή.
- Εύκολη παραγωγή δειγμάτων μεγάλης επιφάνειας.
- Εύκολος και ακριβής έλεγχος της επιβαλλόμενης τάσης, του ηλεκτρικού φορτίου και του χρόνου απόθεσης.

Τέλος, κατά την παραγωγή ημιαγωγών μπορούμε να ρυθμίσουμε με ευκολία τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες όπως το εύρος του ενεργειακού διακένου, τον τύπο των φορέων πλειονότητας του ημιαγωγού και το ποσοστό των προσμείξεων.

### 5.6.3 Επιθυμητά χαρακτηριστικά υποστρώματος

Η επιλογή του υποστρώματος πρέπει να γίνει με ιδιαίτερη προσοχή ως προς τις ιδιότητές του (μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές και χημικές). Το υπόστρωμα πρέπει να είναι ανθεκτικό στην καταπόνηση και να παρουσιάζει θερμική διαστολή αντίστοιχη με αυτήν του επιστρώματος. Ως προς τις ηλεκτρικές ιδιότητες απαιτείται καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και μικρός συντελεστής διάχυσης από την επιφάνειά του στο διάλυμα. Τέλος, το υπόστρωμα δεν πρέπει να αντιδρά χημικά με το διάλυμα ηλεκτρόλυσης και δεν πρέπει να διαλύεται σε αυτό.

#### 5.6.4 Ηλεκτρολυτικό διάλυμα

Ο ηλεκτρολύτης είναι το μέσο για τη δημιουργία του ρεύματος και είναι συνήθως διάλυμα, υδατικό ή μη, όπου το χρησιμοποιούμενο άλας διαλύεται σε ανιόντα και κατιόντα. Ο διαλύτης επιλέγεται ώστε να έχει υψηλή διαλυτότητα και χαμηλή δραστηριότητα. Ο πιο διαδεδομένος διαλύτης είναι το νερό, σε άλλες εφαρμογές χρησιμοποιούνται και ακετόνη, αιθανόλη, φορμικό οξύ κ.ά..

#### 5.6.5 Τροφοδοσία ηλεκτρολυτικής απόθεσης

Ο τύπος της τροφοδοσίας της ηλεκτρόλυσης επηρεάζει τις ιδιότητες που προσδίδονται στην επιφάνεια. Η τροφοδοσία μπορεί να είναι DC τάσης, και τότε η ηλεκτρόλυση λέγεται ποτενσιοστατική εναπόθεση, DC ρεύματος, που τότε ονομάζεται γαλβανοστατική εναπόθεση ή τροφοδοσία εναλλασσόμενου ρεύματος ή τάσης.

#### 5.7 Ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου

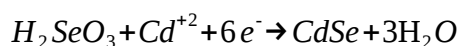
Στις μέρες μας υπάρχουν πολλές έρευνες και εργασίες για την ηλεκτρολυτική εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου σε υδατικά και μη υδατικά διαλύματα ή σε τετηγμένα διαλύματα.

Ιστορικά, η τεχνική αναπτύχθηκε για πρώτη φορά το 1968 από Λιθουανούς ερευνητές, οι οποίοι χρησιμοποίησαν όξινο λουτρό, μηδενικού pH, που περιείχε θειικό κάδμιο ( $CdSO_4$ ) και σεληνιώδες οξύ ( $H_2SeO_3$ ) σε θερμοκρασία  $20^\circ C$ . Ως υπόστρωμα χρησιμοποίησαν χαλκό (Cu) και μόλυβδο (Pb).

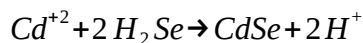
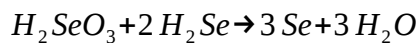
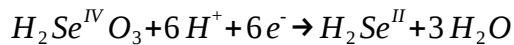
Αργότερα, το 1976, οι Hodes et. Al. υπέβαλαν ημιαγώγιμο φιλμ σεληνιούχου καδμίου σε θερμική κατεργασία και τα χρησιμοποίησαν σε φωτοηλεκτρικό στοιχείο, χωρίς όμως ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Ενώ την ίδια περίοδο οι Miller et. Al. κατάφεραν να παρασκευάσουν σεληνιούχο κάδμιο από αλκαλικό ηλεκτρολύτη που περιείχε ιόντα  $Se^{-2}$ , τεχνική όμως που παρουσίαζε προβλήματα στη μεταφορά ιόντων μέσω του ανοδικού σωλήνα.

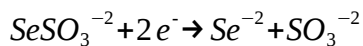
Η καθοδική απόθεση σεληνιούχου καδμίου στηρίζεται στην ταυτόχρονη αναγωγή μίας ένωσης Se, όπως το σεληνιώδες οξύ που αναφέρθηκε παραπάνω, και των ιόντων  $Cd^{+2}$ , σε τέτοιες συνθήκες ώστε να συναποτίθενται και τα δύο. Επομένως, αν χρησιμοποιηθεί το σεληνιώδες οξύ, η αντίδραση σχηματισμού του ημιαγωγού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



Οι ερευνητές Maria Skyllas – Kazacos και Barry Miller εφάρμοσαν τον παραπάνω μηχανισμό της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου και σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου – δακτυλίου. Σύμφωνα με την έρευνά τους, κατά την ηλεκτρολυτική εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου, πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις:



Οι ίδιοι δύο ερευνητές πρότειναν μία ακόμα μέθοδο κατά την οποία χρησιμοποιούνται ιόντα  $SeSO_3^{-2}$ , πετυχαίνοντας με αυτόν τον τρόπο την απελευθέρωση ιόντων σεληνίου ( $Se^{-2}$ ) σύμφωνα με την αντίδραση:



Καθώς το κανονικό δυναμικό του καδμίου είναι ηλεκτροθετικότερο από το κανονικό δυναμικό της παραπάνω αντίδρασης, υπάρχει πιθανότητα σχηματισμού στοιχειακού καδμίου στην κάθοδο. Για την αποφυγή αυτού, προστίθεται ένα σύμπλοκο για τη μείωση της συγκέντρωσης των κατιόντων καδμίου και τη μετατόπιση του κανονικού δυναμικού αναγωγής του καδμίου στα ηλεκτραρνητικότερα. Αυτή η τεχνική έχει απόδοση 1%, ενώ ο Cocivera τη βελτίωσε χρησιμοποιώντας τριοξικό νιτρίλιο για τη συμπλοκοποίηση των ιόντων του καδμίου, πετυχαίνοντας απόδοση 5,9%.

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

Οι Boudreau και Rauh προσδιόρισαν τις κατάλληλες περιοχές τιμών του ρεύματος για τη λήψη ομογενών αποθεμάτων σεληνιούχο καδμίου σε συνθήκες γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης, ενώ διερεύνησαν επίσης την εξάρτηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των δειγμάτων από τον ρυθμό της ηλεκτραπόθεσης τους.

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

## 6 Ηλεκτρολυτική διάταξη – ηλεκτρολυτική διαδικασία

### 6.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγραφεί αναλυτικά η διαδικασία ηλεκτρολυτικής απόθεσης σεληνιούχο καδμίου σε υπόστρωμα νικελίου που ακολουθήθηκε, καθώς και οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή της. Επίσης, θα περιγραφούν και οι διατάξεις αξιολόγησης των παραχθέντων δοκιμίων.

### 6.2 Διατάξεις ηλεκτρόλυσης

Οι διατάξεις και τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης και την προετοιμασία των δοκιμίων παρατίθενται στη συνέχεια, ταξινομημένα σύμφωνα με το στάδιο στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν.

Προετοιμασία των δοκιμίων:

- Θερμοσυστελλόμενο πλαστικό
- Φούρνος Nabertherm HTC 03/15 με ελεγκτή B170
- Απιονισμένο νερό
- Διάλυμα υδροχλωρίου (HCl 33%)

να σημειωθεί ότι τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ήδη λειασμένα. Σε αντίθετη περίπτωση, για τη λείανσή τους χρησιμοποιείται λειαντικός τροχός και γυαλόχαρτα με διαβαθμίσεις grid 800, 1200 και 2000.

Διάταξη ηλεκτρόλυσης:

- Ηλεκτρολυτικό λουτρό, για την παρασκευή του οποίου χρησιμοποιήθηκαν:
  - a) θειικό κάδμιο  $CdSO_4$
  - b) οξείδιο του σεληνίου  $SeO_2$
  - c) θειικό οξύ  $H_2SO_4$
  - d) υπερκαθαρό νερό
  - e) ζυγός ακριβείας, με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων
  - f) ογκομετρικές φιάλες των 100ml και των 500ml
  - g) συσκευή θέρμανσης και μέτρησης του pH του διαλύματος με μαγνητική

ανάδευση

- Ηλεκτρολυτικό κελί
- Ηλεκτρόδια
  - a) ηλεκτρόδιο αναφοράς σε κορεσμένο διάλυμα  $K_2SO_4$
  - b) βοηθητικό ηλεκτρόδιο, άνοδος
  - c) ηλεκτρόδιο εργασίας, κάθοδος
- Κυκλοφορητής και θερμαστής
- Θερμαινόμενο δοχείο
- Υδραργυρικό θερμομέτρο μέγιστης ένδειξης  $150^\circ C$



- Ρότορας
- Ρυθμιστής στροφών
- Διποτενσιοστάτης

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

Ο φούρνος χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή του θερμοσυστελλόμενου πλαστικού στα δοκίμια. Μέσω του ελεγκτή ο χρήστης μπορεί να ορίσει τη μέγιστη επιθυμητή θερμοκρασία, το χρόνο ανόδου σε αυτή, το χρόνο παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία και τη χρονοκαθυστέρηση εκκίνησης της διαδικασίας.



Εικόνα 6.1: Φούρνος Nabertherm

#### 6.2.2 Ηλεκτρολυτικό κελί

Το ηλεκτρολυτικό κελί της διάταξης, είναι ένα γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος και χωρητικότητας 400ml. Τοποθετείται μέσα σε θερμαινόμενο δοχείο η θέρμανση του οποίου ελέγχεται από ειδική συσκευή, στην οποία θα αναφερθούμε στη συνέχεια. Μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί τοποθετείται το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και τα απαραίτητα όργανα για την ηλεκτρόλυση και τη λήψη των μετρήσεων κατά τη διαδικασία αυτή.

Μετά την τοποθέτηση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, το κελί κλείνει με ένα καπάκι από τεφλόν. Το καπάκι παρουσιάζει μία μεγάλη οπή στο κέντρο, μέσω της οποίας περνάει το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Επίσης έχει και άλλες οπές για τη στήριξη του υδραργυρικού θερμομέτρου, του ηλεκτροδίου αναφοράς καθώς και σωλήνων για την παροχή εξωτερικών υλικών στο διάλυμα, όπως αζώτου, αν και δε χρησιμοποιήθηκε αυτή η δυνατότητα. Το ηλεκτρολυτικό κελί φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 6.2: Το ηλεκτρολυτικό κελί με το καπάκι από τεφλόν στο οποίο στηρίζονται το υδραργυρικό θερμόμετρο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και ο σωλήνας παροχής

### 6.2.3 Ηλεκτρόδια

Για την ηλεκτρόλυση χρησιμοποιήθηκαν τρία ηλεκτρόδια.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας (W.E. – working electrode) είναι το ηλεκτρόδιο καθόδου της ηλεκτρόλυσης. Σε αυτό το ηλεκτρόδιο προσαρτάται το εκάστοτε δοκίμιο και ο άξονας αυτού του ηλεκτροδίου ταυτίζεται με τον άξονα περιστροφής του ρότορα που αναδεύει το διάλυμα. Τα δοκίμια προσαρτώνται με τη χρήση κατάλληλης υποδοχής στην άκρη του ηλεκτροδίου, το οποίο στο εσωτερικό του αποτελείται από ορείχαλκο για τη δημιουργία αγώγιμης οδού με το δοκίμιο.



Εικόνα 6.3: Ηλεκτρόδιο εργασίας χωρίς δοκίμιο (αριστερά), όπου φαίνεται η υποδοχή του δοκίμιου. Ηλεκτρόδιο εργασίας με προσαρτημένο το δοκίμιο (δεξιά)

Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (C.E. – counter electrode) αποτελεί την άνοδο της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Είναι κατασκευασμένο από ένα πλέγμα πλατίνας και περιβάλλει το δοκίμιο. Η πλατίνα προτιμάται γιατί είναι δύσστηκτο μέταλλο ενώ επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση μετά από πυράκτωση.



Εικόνα 6.4: Βοηθητικό ηλεκτρόδιο από πλέγμα πλατίνας

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (R.E. – reference electrode), είναι το ηλεκτρόδιο ως προς το οποίο συγκρίνεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Στη διάταξη χρησιμοποιείται υδράργυρος/ θειικός υδράργυρος (mercury/ mercurous sulfate) σε ηλεκτρολύτη κορεσμένου υδατικού διαλύματος θειικού καλίου ( $Hg/Hg_2SO_4/$ κορεσμένο  $K_2SO_4$ ). Το δυναμικό του σε θερμοκρασία  $22^\circ C$  είναι  $0,412mV$  ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.



Εικόνα 6.5: Ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα θειικού καλίου

Τα παραπάνω ηλεκτρόδια στηρίζονται στο μονωτικό καπάκι από τεφλόν του ηλεκτρολυτικού κελιού, με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται το βραχυκύκλωμα των μεταλλικών ηλεκτροδίων.

#### 6.2.4 Κυκλοφορητής – θερμαστής

Ο κυκλοφορητής αποτελεί τη συσκευή όπου ρυθμίζει και διατηρεί τη θερμοκρασία του λουτρού. Η θέρμανση γίνεται έμμεσα καθώς το ηλεκτρολυτικό κελί θερμαίνεται από το δοχείο στο οποίο είναι βυθισμένο. Μεταξύ των διπλών τοιχωμάτων του δοχείου υπάρχει κατάλληλο έλαιο του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται και καταγράφεται από τον κυκλοφορητή. Το υδραργυρικό θερμόμετρο χρησιμοποιείται για καλύτερη επίβλεψη της θερμοκρασίας καθώς αυτό βυθίζεται απευθείας μέσα στο λουτρό.



Εικόνα 6.6: Ο κυκλοφορητής που ρυθμίζει τη θερμοκρασία του λουτρού και το ηλεκτρονικό θερμόμετρο

#### 6.2.5 Ρότορας και ρυθμιστής στροφών

Ο ρότορας έχει δύο εισόδους για τα ηλεκτρόδια εργασίας, τα οποία στη συγκεκριμένη εφαρμογή είναι βραχυκυκλωμένα, ενώ είναι συνδεδεμένος με τον διποτενσιοστάτη. Στο ρότορα είναι τοποθετημένο το ηλεκτρόδιο εργασίας. Αντί για μαγνητική ανάδευση του λουτρού ο ρότορας αναλαμβάνει να περιστρέφει το δοκίμιο, που είναι τοποθετημένο στο ηλεκτρόδιο εργασίας, με σταθερή και προκαθορισμένη γωνιακή ταχύτητα, έτσι ώστε η επικάλυψη του υποστρώματος με σεληνιούχο κάδμιο να γίνεται όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη. Την ταχύτητα περιστροφής ρυθμίζει μία άλλη συσκευή, ο ρυθμιστής στροφών.



Εικόνα 6.7: Ρυθμιστής στροφών για τον ρότορα



Εικόνα 6.8: Ο ρότορας και οι υποδοχές των καλωδίων για τα ηλεκτρόδια εργασίας

#### 6.2.6 Διποτενσιοστάτης

Ο διποτενσιοστάτης είναι το όργανο που εφαρμόζει το δυναμικό στην κάθοδο της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Με τον διποτενσιοστάτη μπορούμε να εφαρμόσουμε σταθερή τιμή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας ή να σαρώσουμε μία περιοχή τιμών δυναμικού. Συνδέεται με το ηλεκτρόδιο αναφοράς καθώς και με το ηλεκτρόδιο εργασίας, μέσω του οποίου τροφοδοτεί με ρεύμα το ηλεκτρολυτικό κελί ενώ διατηρεί σταθερή τη διαφορά δυναμικού των δύο ηλεκτροδίων.

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.9, ο διποτενσιοστάτης έχει μία οθόνη LCD, στην οποία μπορεί να απεικονιστεί το ρεύμα που παρέχει η διάταξη ή η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων, καθώς και κατάλληλα όργανα για τη μέτρηση αυτών των τιμών.



Εικόνα 6.9: Διποτενσιοστάτης

### 6.3 Διατάξεις αξιολόγησης των δοκιμίων

Μετά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν υποβλήθηκαν σε μετρήσεις για την εξαγωγή των  $I - V$  χαρακτηριστικών στο σκοτάδι και παρουσία φωτός. Επίσης με τη βοήθεια φασματογράφου περίθλασης ακτίνων  $X$  έγινε ποιοτική χημική ανάλυση των δοκιμίων για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων που αποτελούν το δοκίμιο και της κρυσταλλικής δομής αυτών. Τέλος, με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, παρατηρήσαμε την επιφάνεια των δοκιμίων.

Οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των δοκιμίων είναι:

- Κλωβός Faraday (HEWLETT PACKARD 16055A TEXT FIXTURE) και  $\mu A$  meter/DC voltage source (HEWLETT PACKARD 4140B) για τον προσδιορισμό των  $I - V$  χαρακτηριστικών στο σκοτάδι και στο φως
- Φασματόμετρο περίθλασης ακτίνων  $X$  (Siemens 5000), XRD: X-ray Diffractometer
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – SEM (Scanning electron microscopy)

#### 6.3.1 Κλωβός Faraday (HEWLETT PACKARD 16055A TEXT FIXTURE)

Ο κλωβός Faraday είναι ένα περίβλημα από αγωγίμο υλικό που απομονώνει το εσωτερικό του από εξωτερικά στατικά ηλεκτρικά πεδία και διατηρεί σταθερές συνθήκες κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Ο κλωβός που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των  $I - V$  χαρακτηριστικών των δοκιμίων περιέχει ορειχάλκινη βάση διαστάσεων  $10\text{cm} \times 5\text{cm} \times 2\text{cm}$ , η οποία έχει δύο οπές διαμέτρου  $0,9\text{cm}$  κατά μήκος της σε απόσταση  $1,6\text{cm}$  από κάθε ακμή για τη στήριξη και προσαρμογή του probe χρυσού. Το probe πρέπει να τοποθετείται προσεκτικά πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου και χωρίς να ασκείται μεγάλη πίεση, ώστε να αποφεύγεται η απευθείας επαφή με το μεταλλικό υπόστρωμα. Να σημειωθεί ότι για τη διενέργεια των μετρήσεων σε φυσικό φωτισμό ο κλωβός παρέμενε ανοιχτός.



Εικόνα 6.10: Εσωτερικό του κλωβού Faraday που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις

### 6.3.2 pA meter/DC voltage source (HEWLETT PACKARD 4140B)

Η συσκευή pA meter/DC voltage source (HEWLETT PACKARD 4140B) είναι μία σύνθετη γεννήτρια τάσης η οποία χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή τάσης και την ταυτόχρονη μέτρηση ρευμάτων. Έχει τη δυνατότητα μέτρησης ρευμάτων πολύ χαμηλής έντασης με μεγάλη ακρίβεια και ο έλεγχός της γίνεται με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού μέσω υπολογιστή.



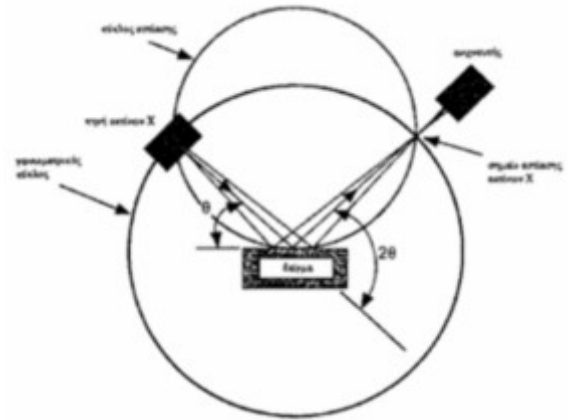
Εικόνα 6.11: Συσκευή pA meter/DC voltage source (HEWLETT PACKARD 4140B)

### 6.3.2 Φασματογράφος περίθλασης ακτίνων X – XRD (Siemens 5000)

Ο φασματογράφος περίθλασης ακτίνων X είναι ένα όργανο ποιοτικής χημικής ανάλυσης. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων που συνιστούν το υπό εξέταση δείγμα και της κρυσταλλικής δομής του. Το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες X υπό συγκεκριμένη γωνία και μετράται η ισχύς που περιθλάται στις διάφορες γωνίες. Η ένταση της ισχύος σε διάφορες γωνίες περίθλασης εξαρτάται από τη μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια του υλικού. Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης του δείγματος επιτυγχάνεται με τη σύγκριση των μετρούμενων κορυφών με γνωστές κορυφές που είναι αποθηκευμένες σε μία βάση δεδομένων. Η ένταση των κορυφών των ενώσεων είναι ανάλογη με τη συγκέντρωσή τους στο δείγμα. Τόσο ο έλεγχος του οργάνου όσο και η καταγραφή των μετρήσεων γίνεται μέσω υπολογιστή με τη χρήση του λογισμικού DiffracPlus. Το λογισμικό περιλαμβάνει επίσης και τη βάση δεδομένων για τον προσδιορισμό των κορυφών.



Εικόνα 6.12: Φασματογράφος περίθλαση



Εικόνα 6.13: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας του XRD

#### 6.3.4 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – SEM

Η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μοιάζει με αυτή ενός οπτικού μικροσκοπίου. Για την εξέταση των επιφανειών των αντικειμένων σε πιο λεπτομερή κλίμακα χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να εστιάσουν εξαιτίας της κυματικής φύσης τους, σε πολύ μικρότερη επιφάνεια συγκριτικά με τα φωτεινά κύματα. Η επιφάνεια του προς εξέταση δείγματος σαρώνεται από τη δέσμη ηλεκτρονίων και από την αλληλεπίδραση προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα που απαρτίζουν την επιφάνεια του υλικού. Το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας του εξεταζόμενου υλικού.



Εικόνα 6.14: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – SEM



## 6.4 Διαδικασία ηλεκτρόλυσης

### 6.4.1 Προετοιμασία δοκιμών

Τα δοκίμια είναι κυλινδρικά δισκία νικελίου με διάμετρο 1,5cm και ύψος 1,3cm. Τα ήδη γυαλισμένα δοκίμια τοποθετούνται στο φούρνο Nabertherm, αφού περαστούν μέσα σε κομμάτι του θερμοσυστελλόμενου πλαστικού, έτσι ώστε αυτό να καλύψει την εξωτερική επιφάνεια του κυλίνδρου, εκτός από τις κυκλικές βάσεις. Το πλαστικό θα προσφέρει μόνωση στο δοκίμιο όπως επίσης θα αποτρέψει την εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου στη μη επιθυμητή περιοχή. Η θέρμανσή του διαρκεί λίγα λεπτά στη θερμοκρασία των 160° C.

Πριν την αρχή της ηλεκτρόλυσης τα δοκίμια πρέπει να καθαριστούν από τυχόν υπολείμματα και λίπη. Για αυτό πλένονται πολύ προσεκτικά με σαπουνόνερο και στη συνέχεια βυθίζονται για μισό λεπτό σε υδροχλώριο. Αφού ξεπλυθούν με απιονισμένο νερό είναι έτοιμα για την ηλεκτρολυτική εναπόθεση.

### 6.4.2 Προετοιμασία ηλεκτρολυτικού λουτρού

Κατά την προετοιμασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι πολύ σημαντικό να τηρηθούν αυστηρά οι αναλογίες της χημικής του σύστασης. Το λουτρό περιέχει θειικό κάδμιο ( $CdSO_4$ ) και οξείδιο του σεληνίου ( $SeO_2$ ) με τυπικές συγκεντρώσεις 0,2M και 0,01M αντίστοιχα. Ο διαλύτης των ουσιών είναι το υπερκαθαρό νερό με κατάλληλη αγωγιμότητα για ηλεκτρολυτικές εφαρμογές. Το επιθυμητό pH είναι 2,2 και η όξυνση του διαλύματος γίνεται με θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ).

Για την παρασκευή του διαλύματος θειικού καδμίου προσθέτουμε 250ml υπερκαθαρού νερού και 25,65g θειικού καδμίου, μετρημένα σε ζυγαριά ακριβείας, σε ογκομετρική φιάλη 500ml. Στη συνέχεια αναδεύουμε το διάλυμα μέχρι τη διάλυση του θειικού καδμίου και προσθέτουμε 250ml υπερκαθαρού νερού ώστε να πετύχουμε την επιθυμητή συγκέντρωση των 0,2M.

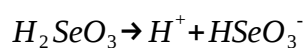
Αντίστοιχα, για την παρασκευή του οξειδίου του σεληνίου σε ογκομετρική φιάλη 100ml προσθέτουμε 30 ml υπερκαθαρού νερού και 1,1g οξειδίου του σεληνίου. Η φιάλη αναδεύεται μέχρι τη διάλυση του οξειδίου και έπειτα προστίθενται 70ml υπερκαθαρού νερού για διάλυμα τελικής συγκέντρωσης 0,01M.

Το τελικό διάλυμα που θα χρησιμοποιηθεί στην ηλεκτρόλυση προκύπτει με την προσθήκη 5ml από το διάλυμα του οξειδίου του σεληνίου στο διάλυμα των 500ml θειικού καδμίου. Το νέο διάλυμα τοποθετείται στη διάταξη της εικόνας 6.15 και βυθίζεται μέσα του ένας μαγνήτης για τη μαγνητική ανάδευση του λουτρού. Ταυτόχρονα, γίνεται μέτρηση του pH με ηλεκτρονικό πεχάμετρο με τη βοήθεια πρότυπου διαλύματος γνωστού και σταθερού pH. Για να κατεβάσουμε το pH του διαλύματος στο 2,2 προσθέτουμε μερικές σταγόνες θειικού οξέος.

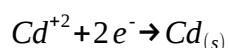
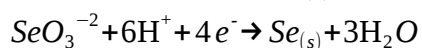
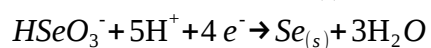
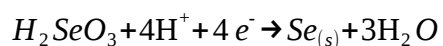


Εικόνα 6.15: Διάταξη μέτρησης του pH και μαγνητικής ανάδευσης

Το οξείδιο του σεληνίου εντός ενός υδατικού διαλύματος σχηματίζει σεληνιώδες οξύ, το οποίο στη συνέχεια διαλύεται όπως φαίνεται παρακάτω:

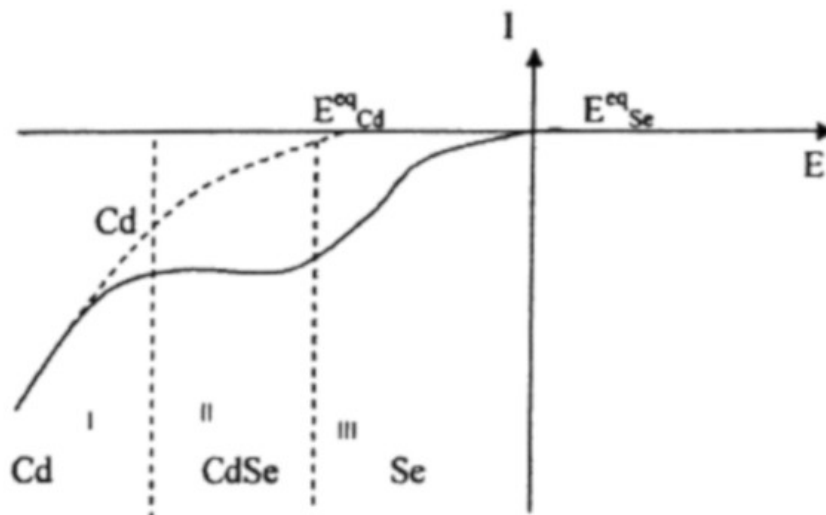


έτσι στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι παραπάνω αντιδράσεις αναγωγής πραγματοποιούνται χάρη στην έκλυση ενέργειας από τον αυθόρμητο σχηματισμό εξαγωγικού σεληνιούχου καδμίου. Έτσι, το κάδμιο συναποτίθεται με το σελήνιο σε δυναμικά θετικότερα από ότι αναμένεται με βάση τα αρχικά δυναμικά ισορροπίας.

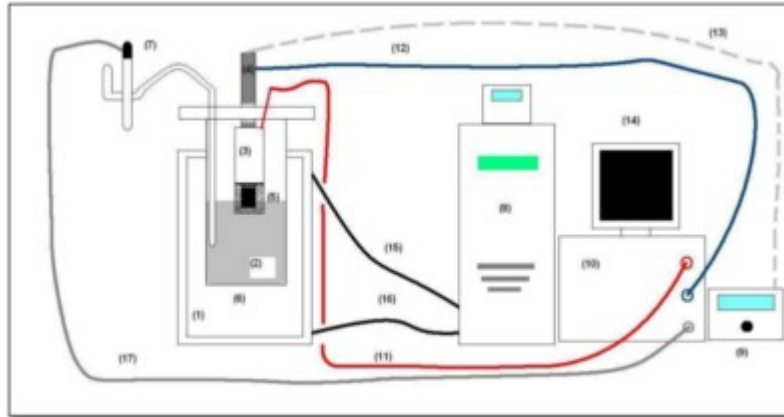
Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει μία τυπική καμπύλη πόλωσης που φαίνεται παρακάτω. Στην περιοχή I αποτίθεται μόνο Cd, στην περιοχή III αποτίθεται μόνο Se ενώ στην περιοχή II έχουμε από κοινού εναπόθεση καδμίου και σεληνίου προς σχηματισμό του επιθυμητού ημιαγώγιμου φιλμ σεληνιούχου καδμίου (CdSe).



Εικόνα 6.16: Βολτογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού για ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου

#### 6.4.3 Συνδεσμολογία ηλεκτρολυτικής διάταξης

Αφού προετοιμάσουμε τα δοκίμια και τοποθετήσουμε το ηλεκτρολυτικό λουτρό στο ηλεκτρολυτικό κελί, τοποθετούμε το δεύτερο στο δοχείο της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας τίθεται σε λειτουργία ο κυκλοφορητής. Οι επιθυμητές θερμοκρασίες ήταν  $60^{\circ}C$ , για τα έξι πρώτα δοκίμια, και  $65^{\circ}C$ , για τα τρία τελευταία. Για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας στο λουτρό ρυθμίζουμε τον κυκλοφορητή σε λίγο υψηλότερη θερμοκρασία, ενώ τη θερμοκρασία του λουτρού μετράμε με το υδραργυρικό θερμόμετρο που βρίσκεται τοποθετημένο στο καπάκι από τεφλόν που κλείνει το ηλεκτρολυτικό κελί. Στο καπάκι, επίσης, τοποθετούνται το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Στη συνέχεια, προσαρμόζουμε το δοκίμιο στον άξονα του ρότορα και αφού εξασφαλίσουμε την επιθυμητή θερμοκρασία στο λουτρό βυθίζουμε μέσα το δοκίμιο που θα αποτελέσει το ηλεκτρόδιο εργασίας. Μέσω του ρυθμιστή στροφών ορίζουμε την ταχύτητα περιστροφής του ρότορα στις 500ΣΑΛ και τέλος συνδέουμε τα ηλεκτρόδια της διάταξης με τον διποτενσιοστάτη. Ο διποτενσιοστάτης θα εφαρμόσει σταθερή τάση  $-1V$ , ενώ για τα δύο λεπτά που διήρκεσε η κάθε ηλεκτραπόθεση καταγράφηκαν δειγματοληπτικά οι τιμές του αποδιδόμενου ρεύματος.



Εικόνα 6.16: Συνδεσμολογία ηλεκτρολυτικής διάταξης:

- (1) δοχείο διπλού τοιχώματος για τη θέρμανση του λουτρού
- (2) ηλεκτρολυτικό λουτρό (διάλυμα CdSe)
- (3) βοηθητικό ηλεκτρόδιο από πλατίνα
- (4) ρότορας
- (5) ηλεκτρόδιο εργασίας – δοκίμιο
- (6) ηλεκτρολυτικό κελί
- (7) ηλεκτρόδιο αναφοράς
- (8) κυκλοφορητής
- (9) ρυθμιστής στροφών του ρότορα
- (10) διποτενσιοστάτης
- (11) σύνδεση διποτενσιοστάτη με το βοηθητικό ηλεκτρόδιο
- (12) σύνδεση διποτενσιοστάτη με το ηλεκτρόδιο εργασίας
- (13) σύνδεση ρυθμιστή στροφών με το ρότορα
- (14) υπολογιστής για το χειρισμό του διποτενσιοστάτη
- (15) είσοδος κυκλοφορητή – δοχείο
- (16) έξοδος κυκλοφορητή – δοχείο
- (17) σύνδεση διποτενσιοστάτη με ηλεκτρόδιο αναφοράς



Εικόνα 6.17: Φωτογραφία της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Ρότορας και το θερμαινόμενο δοχείο στο οποίο τοποθετείται το ηλεκτρολυτικό κελί (αριστερά). Κυκλοφορητής (δεξιά)

## 7 Μετρήσεις και συμπεράσματα

### 7.1 Εισαγωγή

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εξετάστηκαν συνολικά εννέα δοκίμια. Η εναπόθεση του σεληνιούχου καδμίου πάνω σε αυτά έγινε με τη διαδικασία που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Για τα έξι πρώτα δοκίμια η θερμοκρασία του λουτρού επιλέχθηκε στους  $60^{\circ}\text{C}$ , ενώ τα τρία τελευταία παρασκευάστηκαν στους  $65^{\circ}\text{C}$ . Σε όλες τις περιπτώσεις η ηλεκτρόλυση διήρκεσε δύο λεπτά. Στη συνέχεια συλλέξαμε  $I - V$  χαρακτηριστικές για όλα τα δοκίμια σε συνθήκες φωτός και σκοταδιού για μία πληθώρα σημείων της επιφάνειάς τους, αλλά και διάγραμμα δομής XRD για γωνίες από  $20^{\circ}$  έως  $80^{\circ}$ . Τέλος, η επιφάνεια δύο δοκιμίων μελετήθηκε και με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

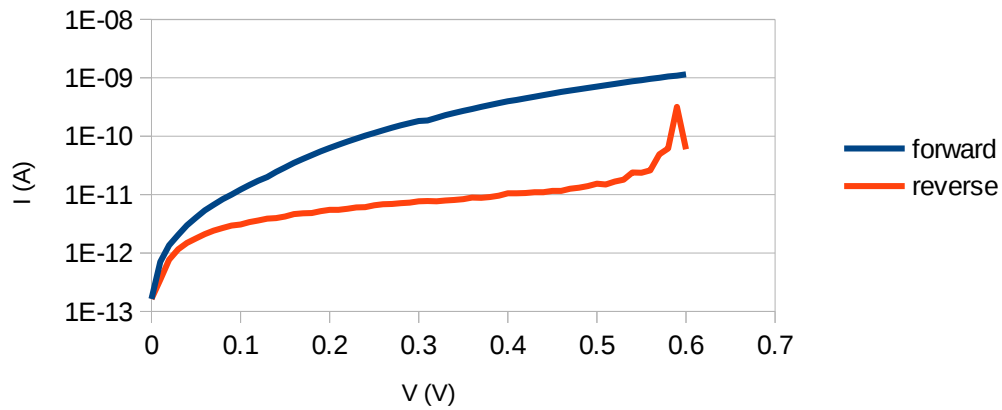
Στο κεφάλαιο σταχυολογούμε και παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων από τα οποία θα προσπαθήσουμε να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για την ηλεκτρική συμπεριφορά των διατάξεων που κατασκευάσαμε καθώς και την επίδραση που είχε σε αυτήν η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης και η διαφοροποίηση της θερμοκρασίας του λουτρού.

### 7.2 Μετρήσεις και αποτελέσματα

Για την εκτίμηση του φορτίου που αποδόθηκε σε κάθε ηλεκτρόλυση έγινε καταγραφή του ρεύματος, όπως εμφανιζόταν από μέτρηση του διποτενσιοστάτη, κάθε δέκα δευτερόλεπτα (10s). Το εκτιμώμενο φορτίο για την ηλεκτρόλυση κάθε δοκιμίου θα συνοδεύει τις μετρήσεις ρεύματος – τάσης που ακολουθούν. Για το χαρακτηρισμό της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των δοκιμίων μετρήθηκε η απόκρισή τους σε τάσεις από  $-0,60\text{V}$  μέχρι  $0,60\text{V}$  με βήμα  $0,01\text{V}$ . Οι χαρακτηριστικές  $I - V$  σχεδιάστηκαν σε ημιλογαριθμική κλίμακα για να γίνουν εμφανείς οι περιοχές που το ρεύμα είναι εκθετική συνάρτηση της τάσης.

### 7.2.1 Δοκίμιο 1

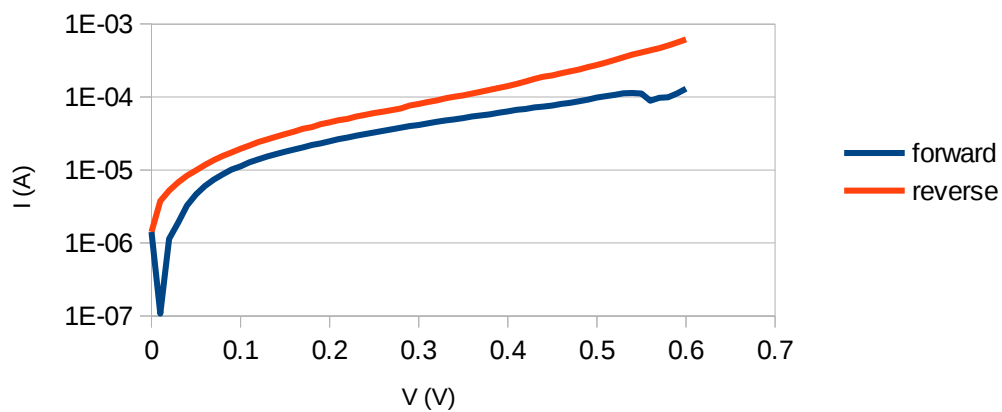
#### Δοκίμιο 1 μέτρηση στο σκοτάδι



Σχήμα 7.1: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 1 ( $60^{\circ}C$ ) στο σκοτάδι

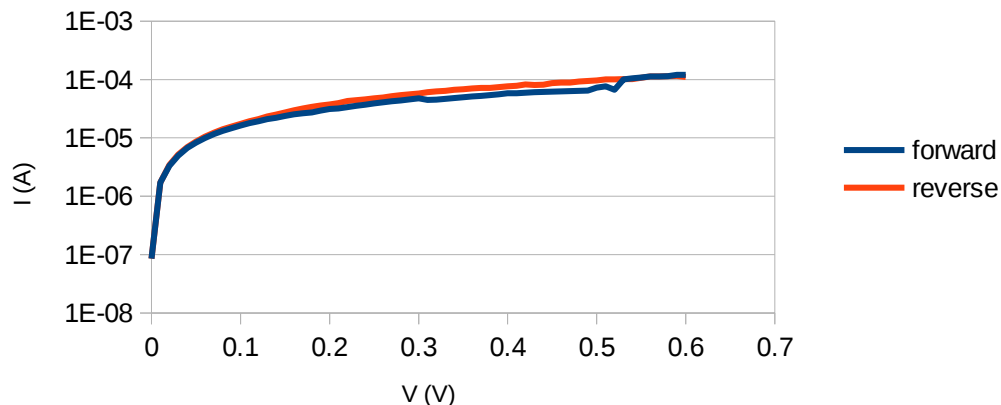
Στην παραπάνω μέτρηση είναι εμφανή τα ανορθωτικά χαρακτηριστικά της επαφής μετάλλου – ημιαγωγού στο δοκίμιο 1. Η μέτρηση για ανάστροφη τάση 0,59V πιθανότατα προέρχεται από εξωτερικό θόρυβο και δεν αξιολογείται για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Αξίζει να σημειώσουμε, ότι η διαφορά μεταξύ των ρευμάτων της ορθής και της ανάστροφης πόλωσης παρουσιάζει διαφορά μόνο 1,5 με 2 τάξεις μεγέθους.

#### Δοκίμιο 1 μέτρηση σε φως



Σχήμα 7.2: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 1 ( $60^{\circ}C$ ) στο φως

### Δοκίμιο 1 μέτρηση σε φως



Σχήμα 7.3: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 1 ( $60^{\circ}C$ ) στο φως

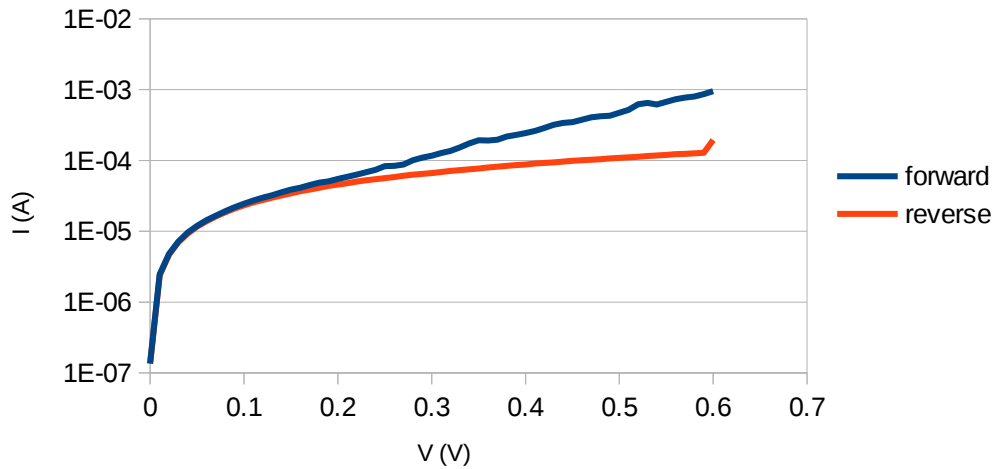
Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα που παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων, σε συνθήκες φωτισμού το δοκίμιο 1 δεν παρουσίασε επαναληψιμότητα. Στο πρώτο διάγραμμα, φαίνεται η δημιουργία φωτορεύματος η οποία όμως συνοδεύεται από πολύ χαμηλή τάση ανοικτοκύκλωσης. Από την άλλη μεριά, στο δεύτερο διάγραμμα το δοκίμιο παρουσιάζει ωμική συμπεριφορά, καθώς οι χαρακτηριστικές για την ορθή και την ανάστροφη πόλωση σχεδόν ταυτίζονται.

Δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε παραπάνω από ένα σημεία της επιφάνειας των δοκιμίων. Η διαφοροποίηση, λοιπόν, των αποτελεσμάτων οφείλεται ενδεχομένως στην ανομοιογενή κάλυψη του υποστρώματος από το ημιαγώγιμο φιλμ, γεγονός λογικό αν αναλογιστούμε το μικρό χρονικό διάστημα που διήρκεσε η ηλεκτρόλυση.

Το διερχόμενο ηλεκτρικό φορτίο κατά την ηλεκτρόλυση του δοκιμίου 1 ήταν 714,55mCb, η μεγαλύτερη τιμή φορτίου και για τα εννέα δοκίμια.

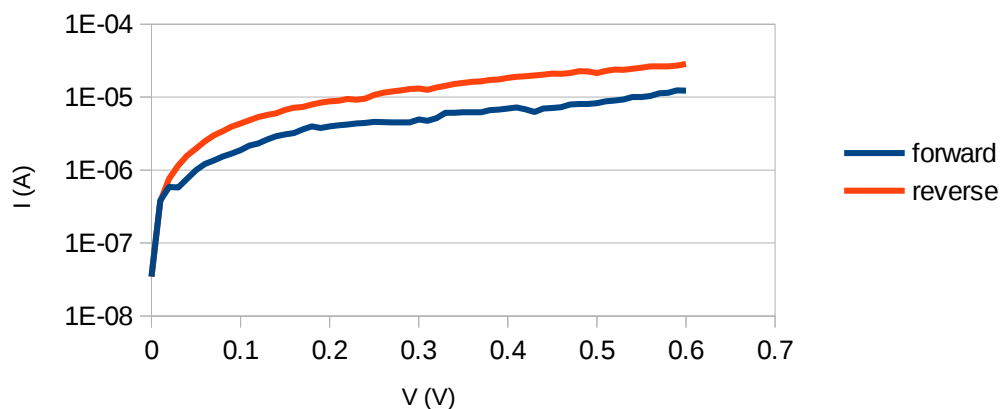
## 7.2.2 Δοκίμιο 2

### Δοκίμιο 2 μέτρηση στο σκοτάδι



Σχήμα 7.4: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 2 ( $60^{\circ}C$ ) στο σκοτάδι

### Δοκίμιο 2 μέτρηση σε φως



Σχήμα 7.5: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 2 ( $60^{\circ}C$ ) στο φως

Είναι φανερό από τις μετρήσεις I – V ότι στην περίπτωση του δοκιμίου 2 δεν έχουμε επιτυχή εναπόθεση του ημιαγωγικού φιλμ πάνω στο υπόστρωμα του νικελίου. Στη μέτρηση που πραγματοποιήθηκε στο σκοτάδι διακρίνουμε μία ωμική περιοχή, όπου τα ρεύματα ανάστροφης και ορθής πόλωσης ταυτίζονται, και στη συνέχεια το διαχωρισμό των ρευμάτων όμως με πολύ μικρή διαφορά, μόλις μία τάξη μεγέθους.

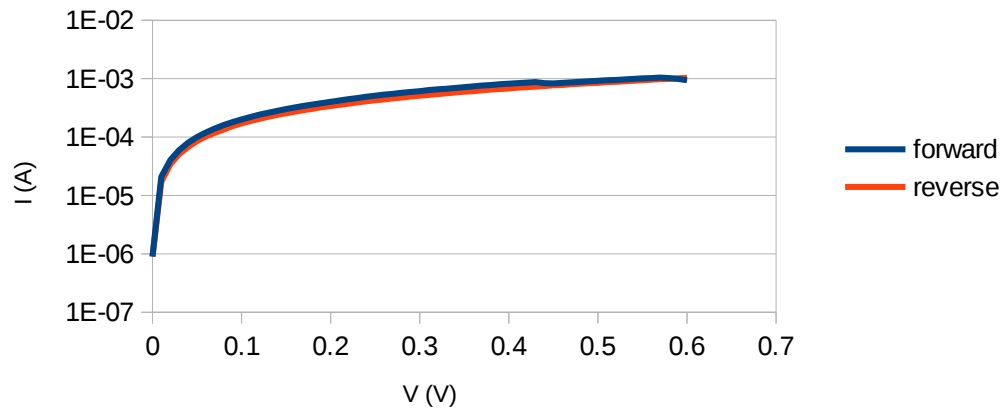
Αντίστοιχα, στη μέτρηση παρουσία φωτός το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης είναι μεγαλύτερο κατά απόλυτη τιμή από το ρεύμα ορθής πόλωσης, κάτι που υποδεικνύει την ύπαρξη φωτορεύματος παρ' όλα αυτά απουσιάζει το γόνατο της



ορθής πόλωσης και στις τάσεις κοντά στα 0V το δοκίμιο παρουσιάζει ωμικά χαρακτηριστικά. Το διερχόμενο φορτίο της ηλεκτρόλυσης ήταν 579,25mCb.

### 7.2.3 Δοκίμιο 3

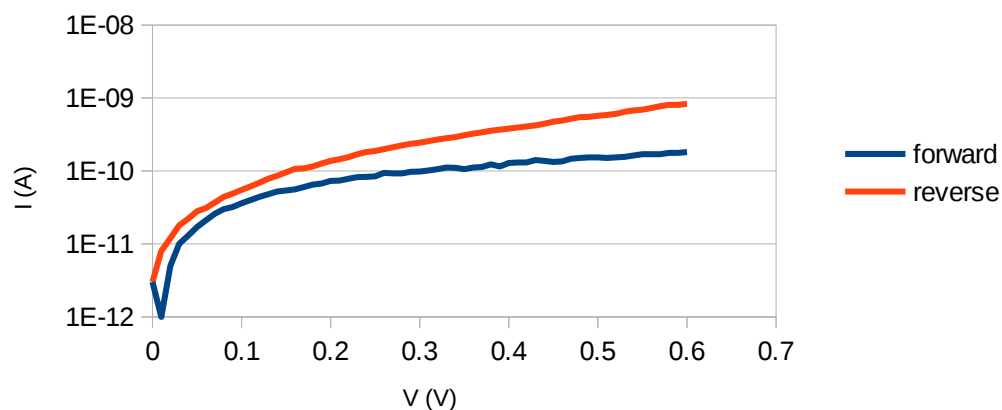
#### Δοκίμιο 3 μέτρηση στο σκοτάδι



Σχήμα 7.6: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 3 ( $60^{\circ}C$ ) στο σκοτάδι

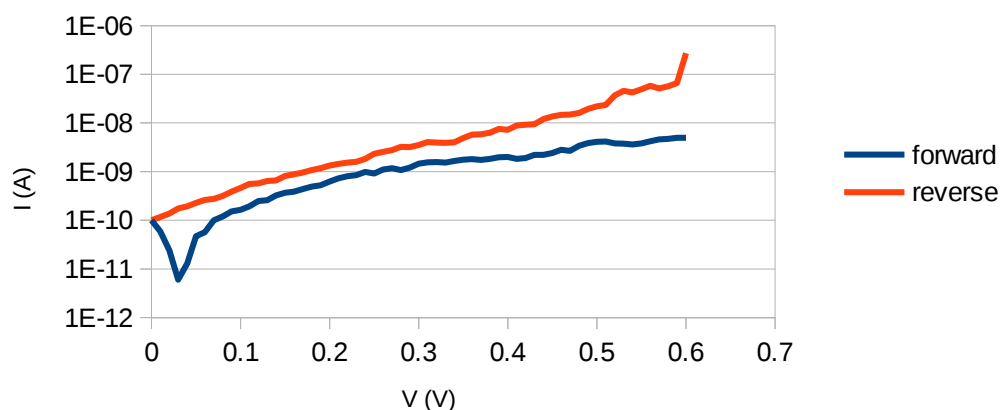
Στο σχήμα 7.6 βλέπουμε ότι τα ρεύματα της ορθής και της ανάστροφης πόλωσης ταυτίζονται και μάλιστα είναι σχετικά υψηλότερα από άλλες μετρήσεις. Εξ αρχής στόχος της διπλωματικής ήταν η παρασκευή επαφών μετάλλου – ημιαγωγού πολύ λεπτών υμενίων, της τάξεως του νανόμετρου. Η επίτευξη αυτού του στόχου δημιουργεί πρόβλημα κατά τη λήψη μετρήσεων καθώς είναι πιθανό η ακίδα (probe) μέτρησης να έρθει σε άμεση επαφή με το υπόστρωμα νικελίου και να δημιουργηθεί αγώγιμος δρόμος που παρακάμπτει το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού.

#### Δοκίμιο 3 μέτρηση σε φως



Σχήμα 7.7: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 3 ( $60^{\circ}C$ ) στο φως

### Δοκίμιο 3 μέτρηση σε φως

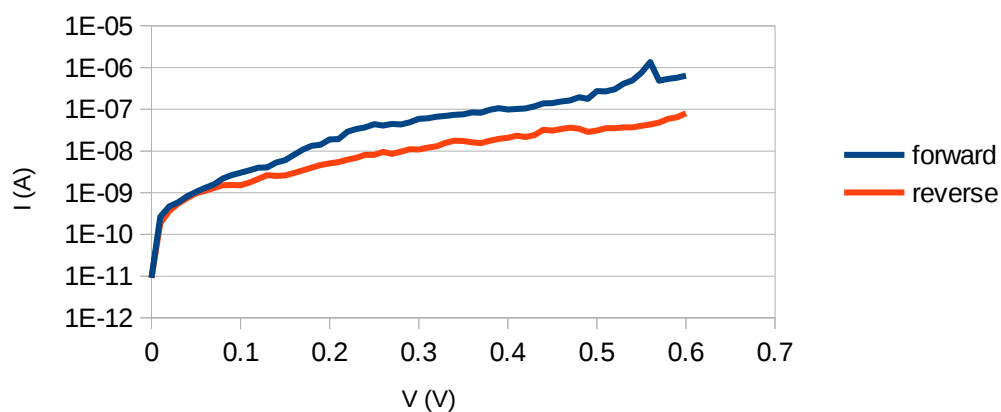


Σχήμα 7.8: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 3 ( $60^{\circ}C$ ) στο φως

Οι μετρήσεις με φωτισμό για το δοκίμιο 3, σε αντίθεση με τις μετρήσεις στο σκοτάδι, δείχνουν την ύπαρξη του ηλεκτροστατικού φράγματος και τη δημιουργία φωτορεύματος. Η τάση ανοικτοκύκλωσης είναι μικρή, όπως και στο δοκίμιο 1. Το φορτίο της ηλεκτρόλυσης για το δοκίμιο 3 ήταν 545,55mCb.

#### 7.2.4 Δοκίμιο 4

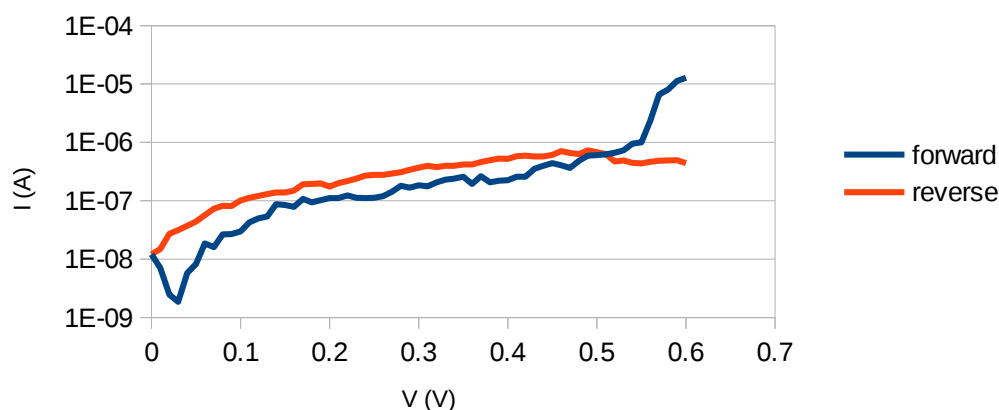
### Δοκίμιο 4 μέτρηση στο σκοτάδι



Σχήμα 7.9: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 4 ( $60^{\circ}C$ ) στο σκοτάδι

Από το σχήμα 7.9 εύκολα συμπεραίνουμε ότι το δοκίμιο 4 στο σκοτάδι παρουσιάζει ανορθωτική συμπεριφορά, αν και η διαφορά των ρευμάτων ορθής και ανάστροφης πόλωσης είναι μόλις μία τάξη μεγέθους.

### Δοκίμιο 4 μέτρηση σε φως

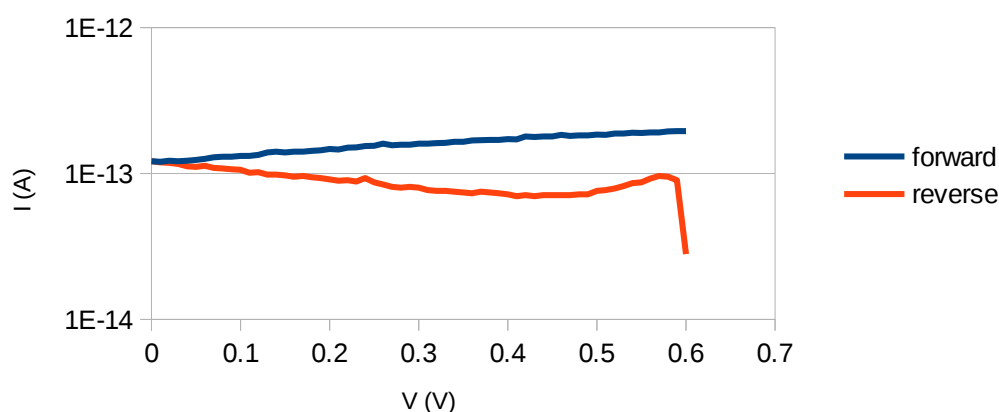


Σχήμα 7.10: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 4 ( $60^{\circ}C$ ) στο φως

Στην καμπύλη I – V για το δοκίμιο 4, παρατηρούμε το χαρακτηριστικό γόνατο της ορθής πόλωσης παρουσία φωτισμού. Η τάση ανοικτοκύκλωσης συνεχίζει, όπως στα προηγούμενα δοκίμια, να είναι χαμηλή, ενώ στη μέτρηση αυτή η επίδραση του θορύβου είναι εμφανής σε όλο το εύρος τάσεων, αλλά ιδιαίτερα από τα 0,55V και πάνω. Να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις σε φως έγιναν με τον κλωβό Faraday ανοιχτό, γεγονός που αυξάνει την πιθανότητα εμφάνισης θορύβου συνδυαζόμενο μάλιστα με την ανάγκη για μέτρηση πολύ μικρών ρευμάτων, πολλές φορές της τάξης του  $10^{-11}$  ή και χαμηλότερων. Κατά την ηλεκτρόλυση του δοκιμίου 4 μετρήθηκε φορτίο 532,00mCb.

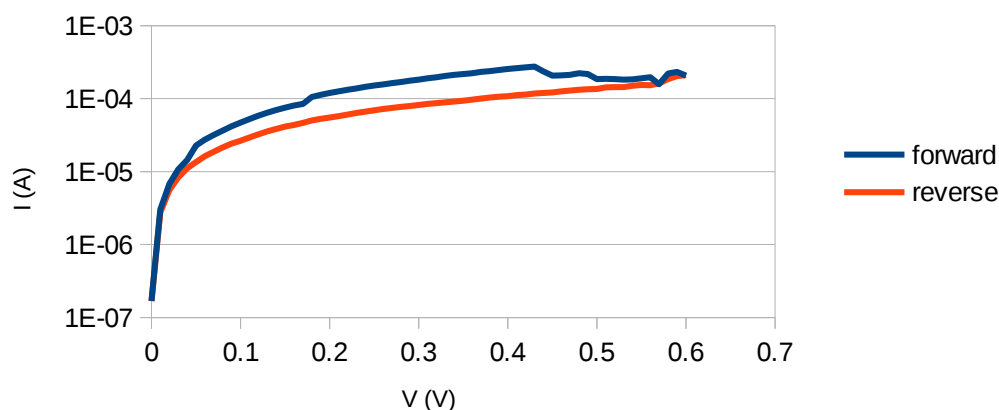
#### 7.2.5 Δοκίμιο 5

### Δοκίμιο 5 μέτρηση στο σκοτάδι



Σχήμα 7.11: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 5 ( $60^{\circ}C$ ) στο σκοτάδι

### Δοκίμιο 5 μέτρηση σε φως



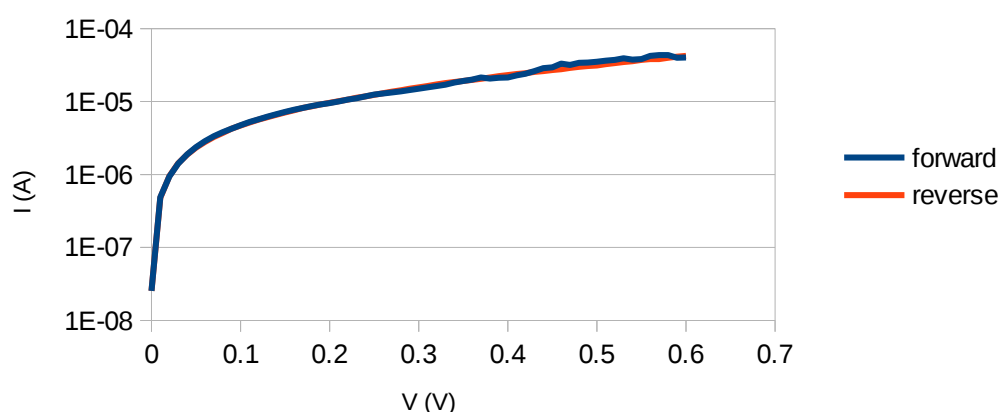
Σχήμα 7.12: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 5 ( $60^{\circ}C$ ) στο φως

Το δοκίμιο 5 υποβλήθηκε σε μία σειρά μετρήσεων αλλάζοντας τη θέση της ακίδας πάνω στην επιστρωμένη με σεληνιούχο κάδμιο επιφάνειά του. Στις μετρήσεις στο σκοτάδι, σε ορθή και ανάστροφη πόλωση, τα ρεύματα ήταν της τάξης των  $10^{-13}A$  ανεξάρτητα της επιβαλλόμενης τάσης. Μετρήσεις που παραπέμπουν σε μονωτή.

Αντίστοιχα μη αναμενόμενες ήταν και οι μετρήσεις με φωτισμό, όπου οι χαρακτηριστικές ταυτίζονταν και το ρεύμα παρουσίαζε ωμική εξάρτηση από την τάση. Κατά την ηλεκτρολύση του δοκιμίου 5 διήλθε φορτίο ίσο με 579,50mCb.

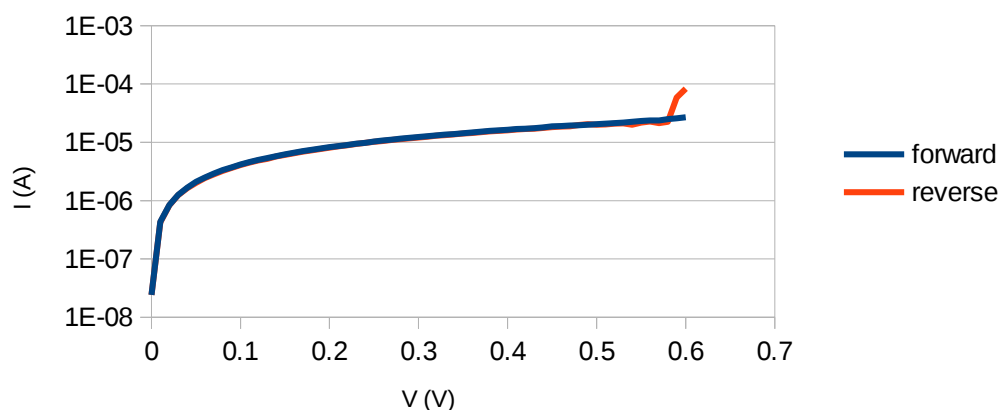
#### 7.2.6. Δοκίμιο 6

### Δοκίμιο 6 μέτρηση στο σκοτάδι



Σχήμα 7.13: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 6 ( $60^{\circ}C$ ) στο σκοτάδι

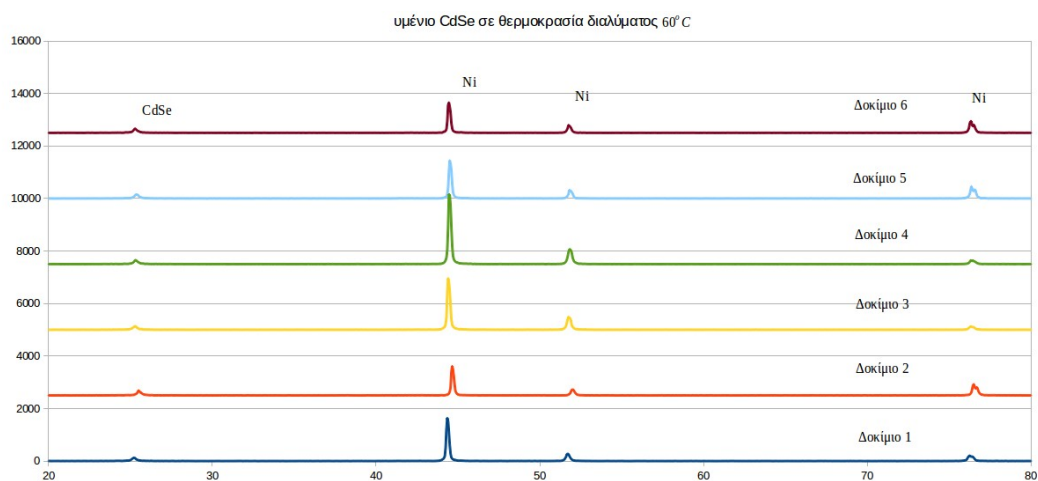
### Δοκίμιο 6 μέτρηση σε φως



Σχήμα 7.14: χαρακτηριστική I – V δοκίμιου 6 (60° C) στο φως

Παρατηρούμε ότι για το δοκίμιο 6 οι μετρήσεις σε φως και σε σκοτάδι δε διαφέρουν μεταξύ τους. Οι δύο μετρήσεις παρουσιάζουν ωμική συμπεριφορά με τα ρεύματα να ταυτίζονται στην ορθή και στην ανάστροφη πόλωση.

Όπως αναφέραμε στην αρχή του κεφαλαίου, τα δοκίμια που παρουσιάστηκαν μέχρι τώρα παρασκευάστηκαν με τη θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού να είναι στους 60° C. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του XRD για τα έξι πρώτα δοκίμια ομαδοποιημένα σε ένα διάγραμμα.

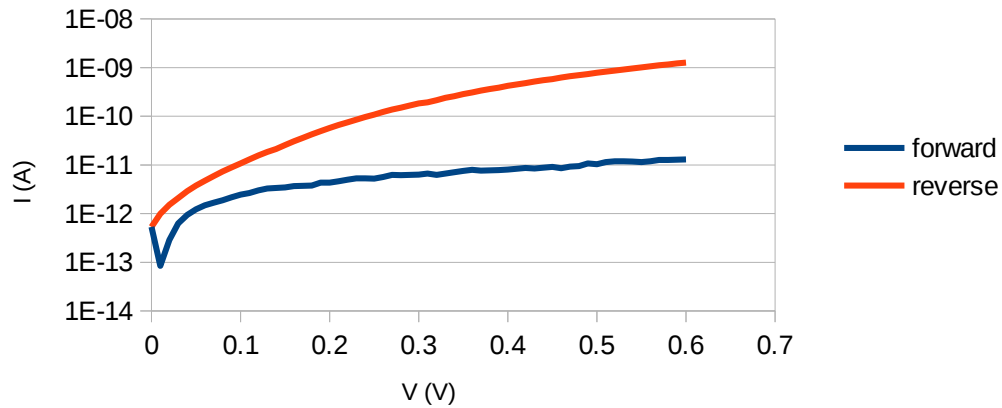


Σχήμα 7.15: Διάγραμμα XRD για τα δοκίμια 1, 2, 3, 4, 5 και 6

Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.15 για τα έξι πρώτα δοκίμια η πρώτη κορυφή, που αντιστοιχεί στην ύπαρξη σεληνιούχου καδμίου, είναι σημαντικά χαμηλότερη συγκρινόμενη με τις άλλες τρεις, που αντιστοιχούν σε κρύσταλλο νικελίου.

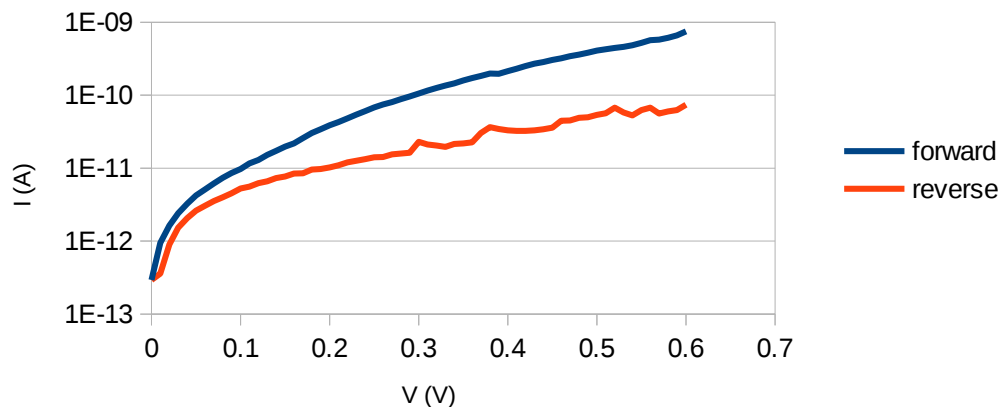
### 7.2.7 Δοκίμιο 7

#### Δοκίμιο 7 μέτρηση στο σκοτάδι



Σχήμα 7.16: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 7 ( $65^{\circ}C$ ) στο σκοτάδι

#### Δοκίμιο 7 μέτρηση στο σκοτάδι



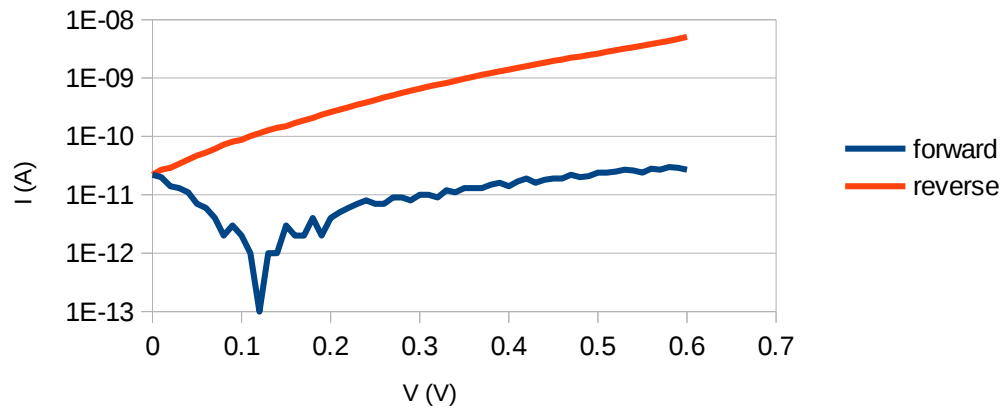
Σχήμα 7.17: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 7 ( $65^{\circ}C$ ) στο σκοτάδι

Στην συντριπτική πλειοψηφία των μετρήσεων για το δοκίμιο 7, απουσία φωτισμού, είναι εμφανή τα ανορθωτικά χαρακτηριστικά του, όπως στη χαρακτηριστική του σχήματος 7.17. Αξίζει να σημειωθεί παρ' όλα αυτά ότι η διαφορά του ρεύματος ορθής από το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης είναι μόλις μία τάξη μεγέθους.

Μεταξύ των μετρήσεων στο σκοτάδι ήταν και η χαρακτηριστική του σχήματος 7.16. Το γόνατο που παρουσιάζει αυτή η καμπύλη αντιστοιχεί σε συνθήκες φωτισμού που παράγει φωτόρρευμα. Όμως, τόσο η τάση ανοικτοκύκλωσης όσο και το φωτόρρευμα φαίνεται να παίρνουν χαμηλές τιμές συγκρινόμενες με τις

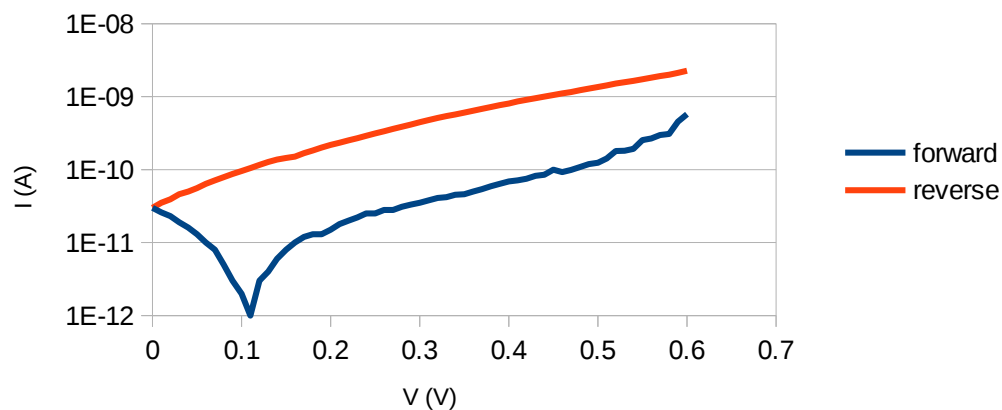
αντίστοιχες για μετρήσεις με φως, όπως θα διαπιστώσουμε στη συνέχεια. Μία πιθανή εξήγηση για αυτά τα απροσδόκητα αποτελέσματα είναι η εισροή φωτός στον κλωβό Faraday από το άνοιγμα που αφήνουν τα καλώδια των μετρήσεων.

### Δοκίμιο 7 μέτρηση με φως



Σχήμα 7.18: χαρακτηριστική  $I - V$  δοκιμίου 7 ( $65^{\circ}C$ ) στο φως

### Δοκίμιο 7 μέτρηση με φως

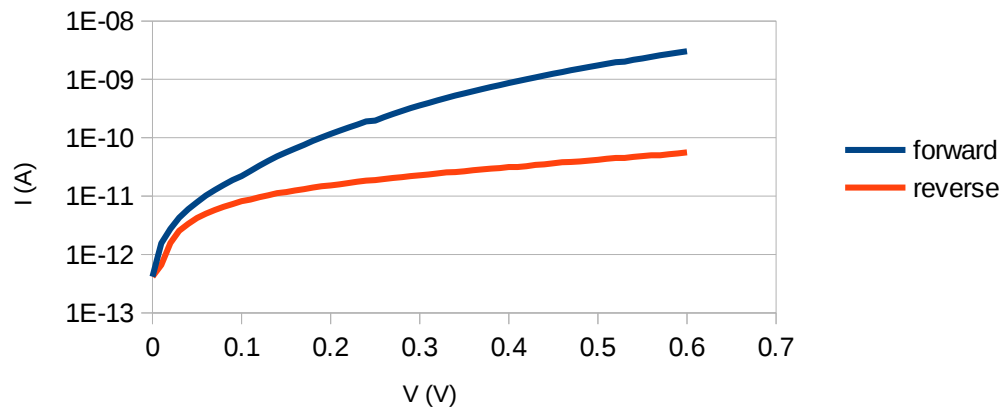


Σχήμα 7.19: χαρακτηριστική  $I - V$  δοκιμίου 7 ( $65^{\circ}C$ ) στο φως

Οι μετρήσεις υπό συνθήκες φωτισμού επιβεβαιώνουν τη δημιουργία ηλεκτροστατικού φράγματος στο δοκίμιο 7. Παρατηρούμε ότι η τάση ανοικτοκύκλωσης είναι λίγο παραπάνω από 0,1V, τιμή υπερδεκαπλάσια από αυτή που παίρνουμε από τις μετρήσεις του σχήματος 7.16. Γεγονός αναμενόμενο αν αναλογιστεί κανείς ότι η φωτεινή ακτινοβολία στις μετρήσεις με φως είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την ακτινοβολία που εισέρχεται εντός του κλειστού κλωβού Faraday εξαιτίας των ανοιγμάτων των καλωδίων. Άρα, το αναμενόμενο φωτόρρευμα είναι μεγαλύτερο και έτσι μεγαλύτερη τιμή θα παίρνει και η τάση ανοικτοκύκλωσης. Το φορτίο της ηλεκτρόλυσης για το δοκίμιο 7 ήταν 569,45mCb.

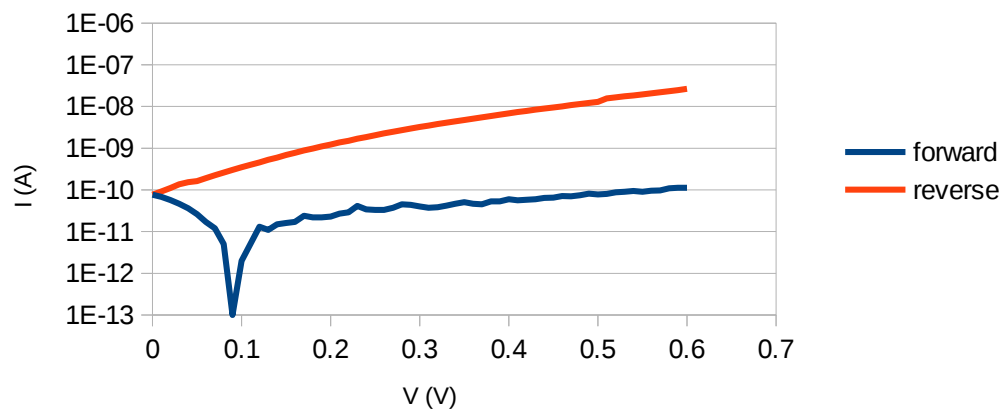
7.2.8 Δοκίμιο 8

Δοκίμιο 8 μέτρηση στο σκοτάδι



Σχήμα 7.20: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 8 ( $65^{\circ}C$ ) στο σκοτάδι

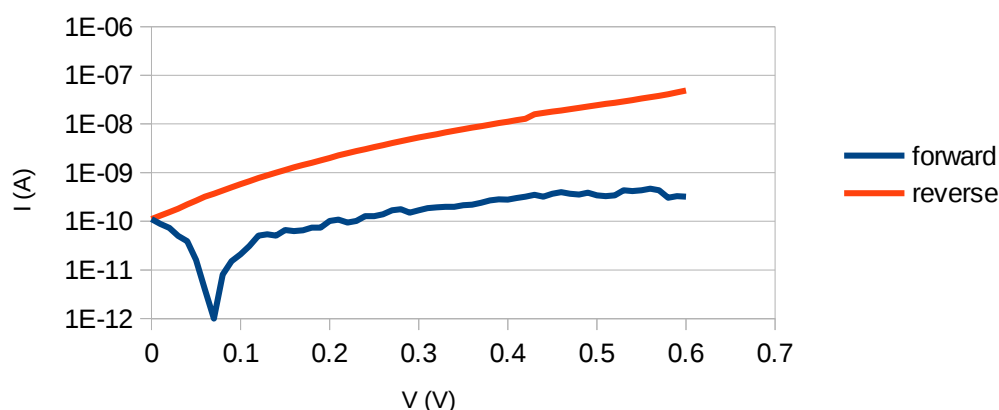
Δοκίμιο 8 μέτρηση με φως



Σχήμα 7.21: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 8 ( $65^{\circ}C$ ) στο φως



### Δοκίμιο 8 μέτρηση με φως

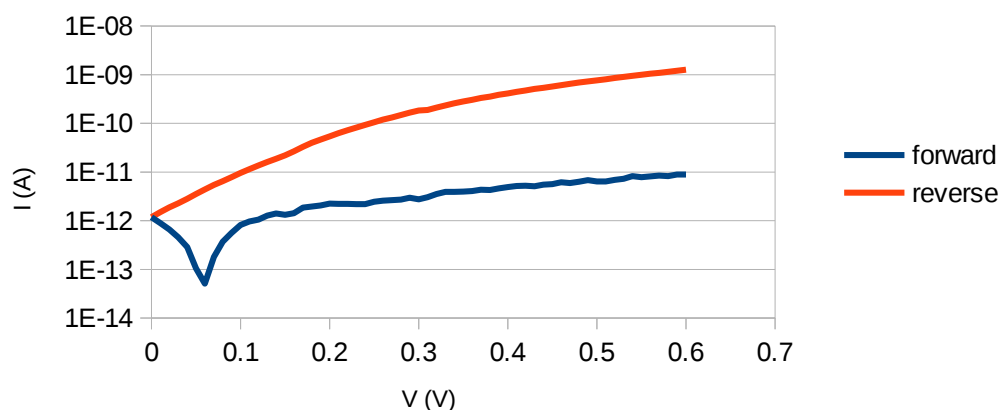


Σχήμα 7.22: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 8 ( $65^{\circ}C$ ) στο φως

Οι παραπάνω χαρακτηριστικές καμπύλες επιβεβαιώνουν την ανάπτυξη ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού στο δοκίμιο 8. Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 7.20 για τη μέτρηση στο σκοτάδι βλέπουμε την ανορθωτική συμπεριφορά της ένωσης με το ρεύμα ορθής πόλωσης να ξεπερνά το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης μέχρι και δύο τάξεις μεγέθους. Στις δύο επόμενες μετρήσεις, σε συνθήκες φωτισμού αυτή τη φορά, είναι εμφανές, παρά την παρουσία θορύβου, το γόνατο που οφείλεται στο φωτόρευμα με τιμές της τάσης ανοικτοκύκλωσης κοντά στο 0,1V. Κατά την ηλεκτρόλυση του δοκιμίου 8 διήλθε φορτίο ίσο με 578,50mCb.

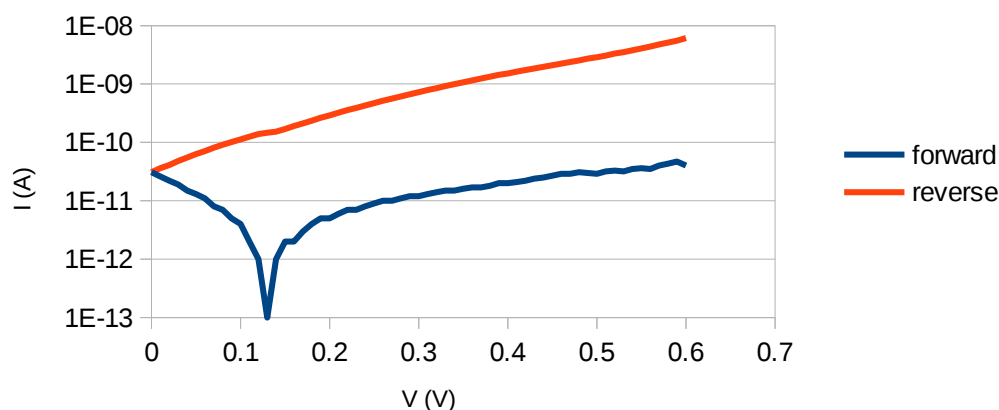
#### 7.2.9 Δοκίμιο 9

### Δοκίμιο 9 μέτρηση στο σκοτάδι



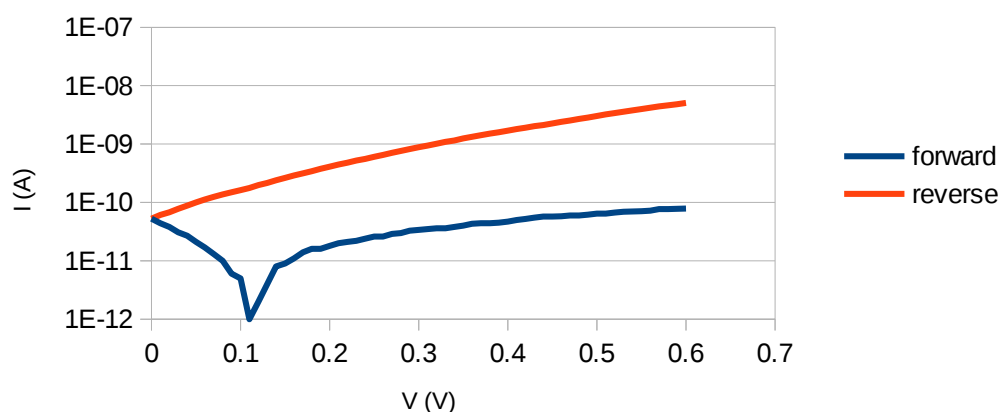
Σχήμα 7.23: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 9 ( $65^{\circ}C$ ) στο σκοτάδι

### Δοκίμιο 9 μέτρηση με φως



Σχήμα 7.24: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 9 ( $65^{\circ}C$ ) στο φως

### Δοκίμιο 9 μέτρηση με φως

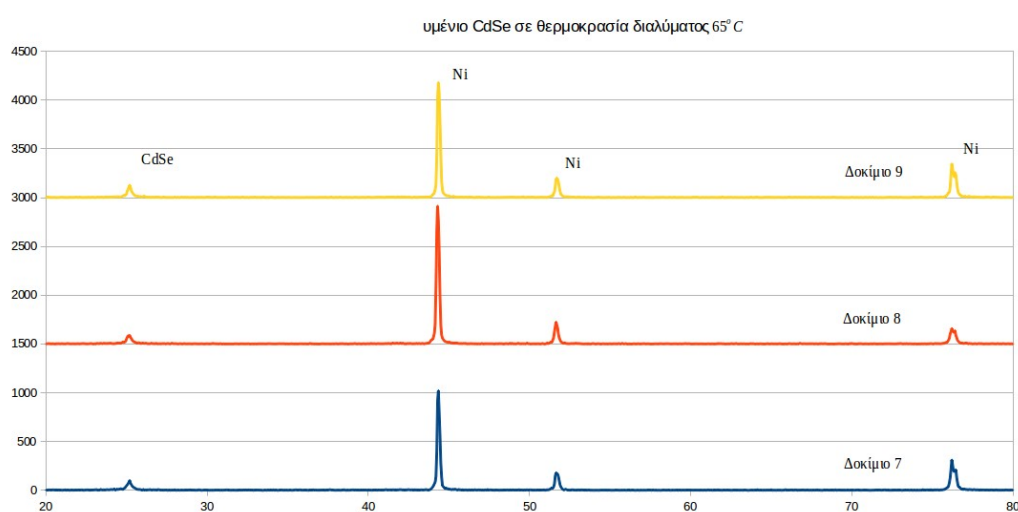


Σχήμα 7.25: χαρακτηριστική I – V δοκιμίου 9 ( $65^{\circ}C$ ) στο φως

Στις χαρακτηριστικές του δοκιμίου 9 παρατηρούμε καμπύλες όμοιες με αυτές του δοκιμίου 7. Στις μετρήσεις παρουσία φωτός φαίνεται η εγκαθίδρυση του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού στο εσωτερικό της επαφής, καθώς η καμπύλη στην ορθή πόλωση σχηματίζει γόνατο εξαιτίας του φωτορεύματος. Η τάση ανοικτοκύκλωσης είναι μεγαλύτερη του 0,1V, όπως και στις μετρήσεις προηγούμενων δοκιμίων. Όλες οι μετρήσεις στο σκοτάδι για το δοκίμιο 9 ήταν της μορφής του σχήματος 7.23. Το φωτόρευμα που παρατηρείται σε αυτές τις μετρήσεις, όπως και η μικρή τάση ανοικτοκύκλωσης δε μπορεί παρά να προέρχονται από εισροή φωτός μέσα στον κλωβό Faraday κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Το διερχόμενο ηλεκτρικό φορτίο κατά την ηλεκτρόλυση του δοκιμίου 9 ήταν 561,45mCb.

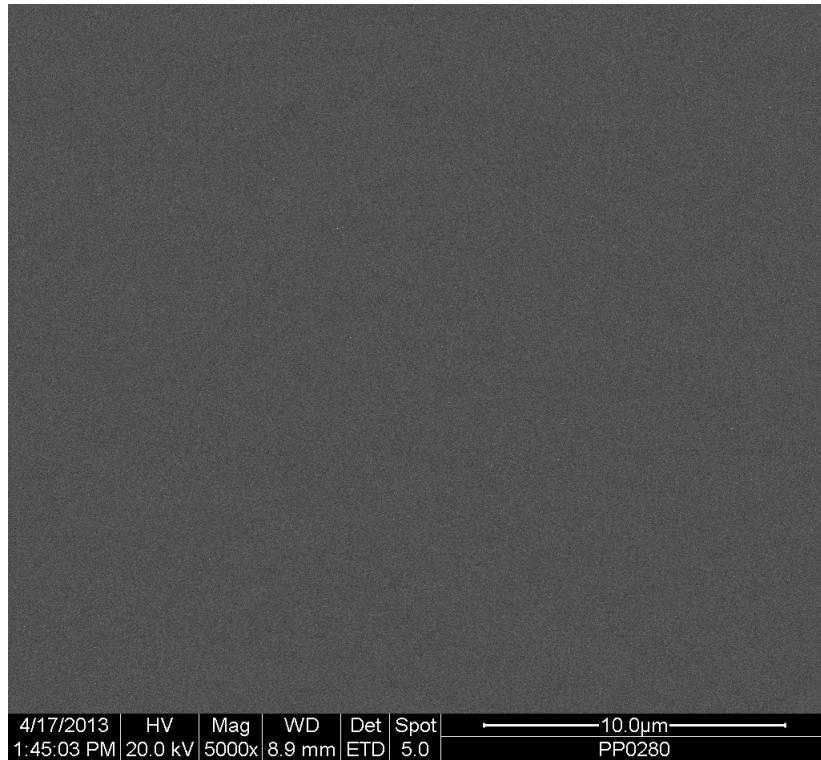
Τα τρία τελευταία δοκίμια (7, 8 και 9) παρασκευάστηκαν με τη θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού στους 65°C. Αν και οι χαρακτηριστικές ρεύματος – τάσης των τελευταίων δοκιμών παρουσιάζουν περισσότερες ομοιότητες με τις ιδανικές καμπύλες μίας επαφής μετάλλου με ημιαγωγό, η φασματογραφία περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) δεν έδωσε σημαντικά διαφοροποιημένα αποτελέσματα. Αντίθετα, τα αποτελέσματα του XRD και για τα εννέα δοκίμια απλά επιβεβαιώνουν την εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου στο υπόστρωμα νικελίου. Τα αποτελέσματα για τα τρία τελευταία δοκίμια φαίνονται ομαδοποιημένα στο παρακάτω διάγραμμα.



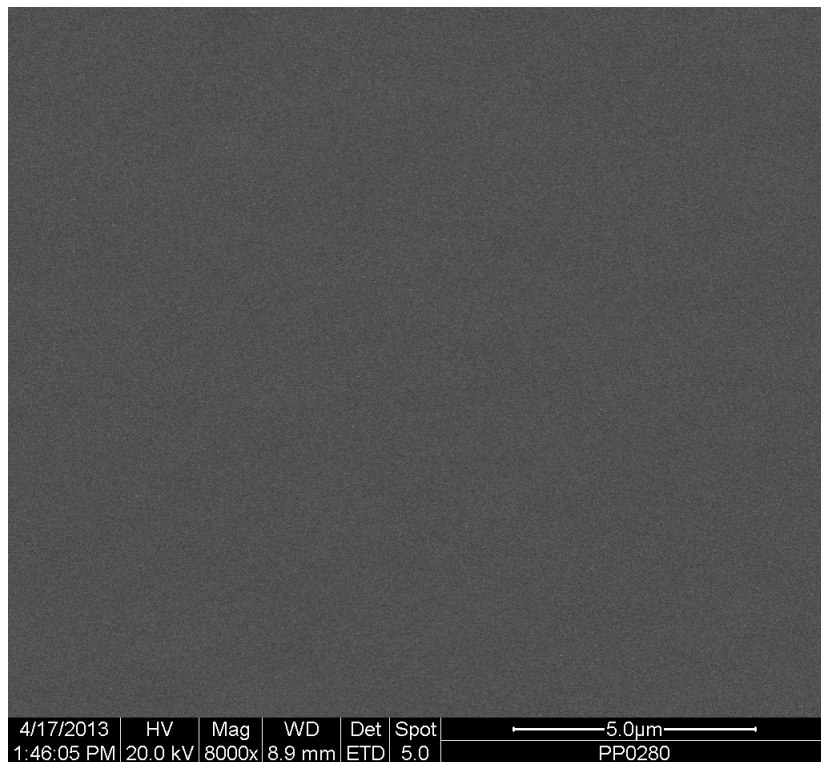
Σχήμα 7.26: Διάγραμμα XRD για τα δοκίμια 7, 8 και 9

### 7.3 Φωτογραφίες από SEM

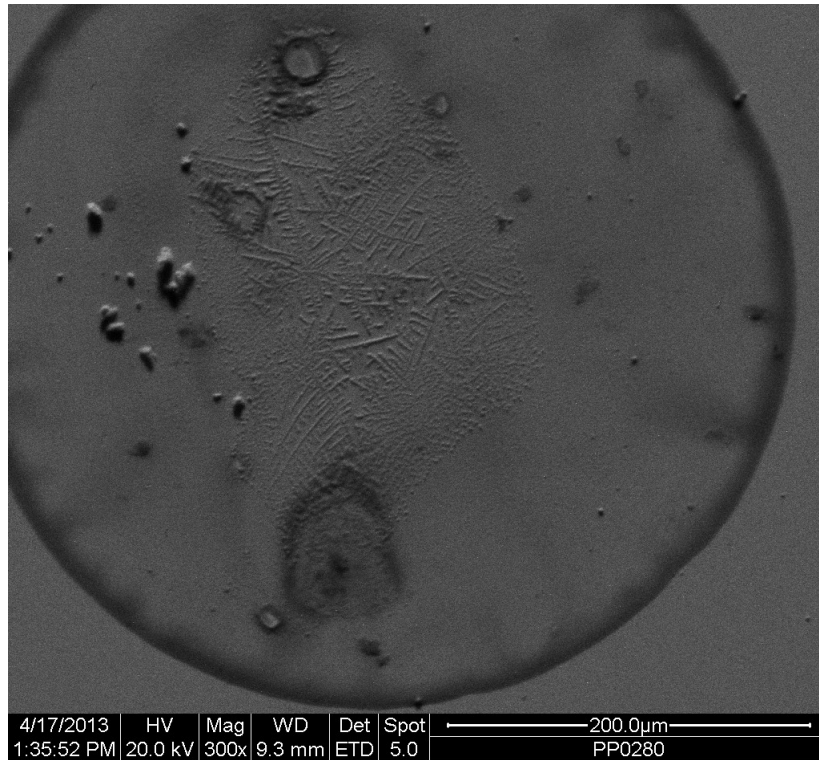
Με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου παρατηρήσαμε την κρυστάλλωση της επιφάνειας των δοκιμών 2, που κατασκευάστηκε στους 60°C, και 7, που κατασκευάστηκε στους 65°C. Ακολουθούν οι φωτογραφίες.



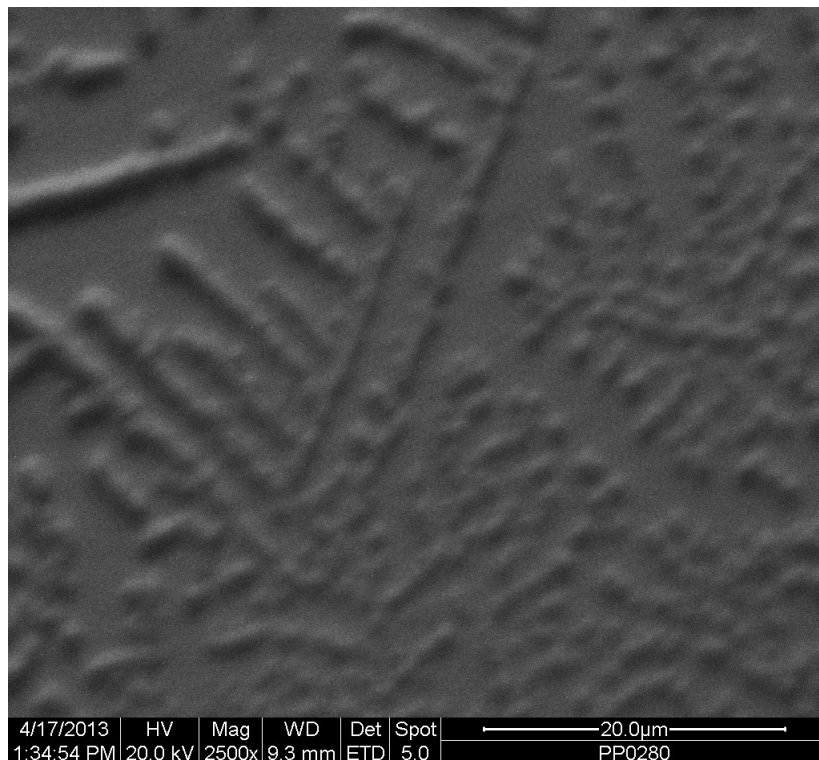
Εικόνα 7.27: Μεγέθυνση X5000, δοκίμιο 2



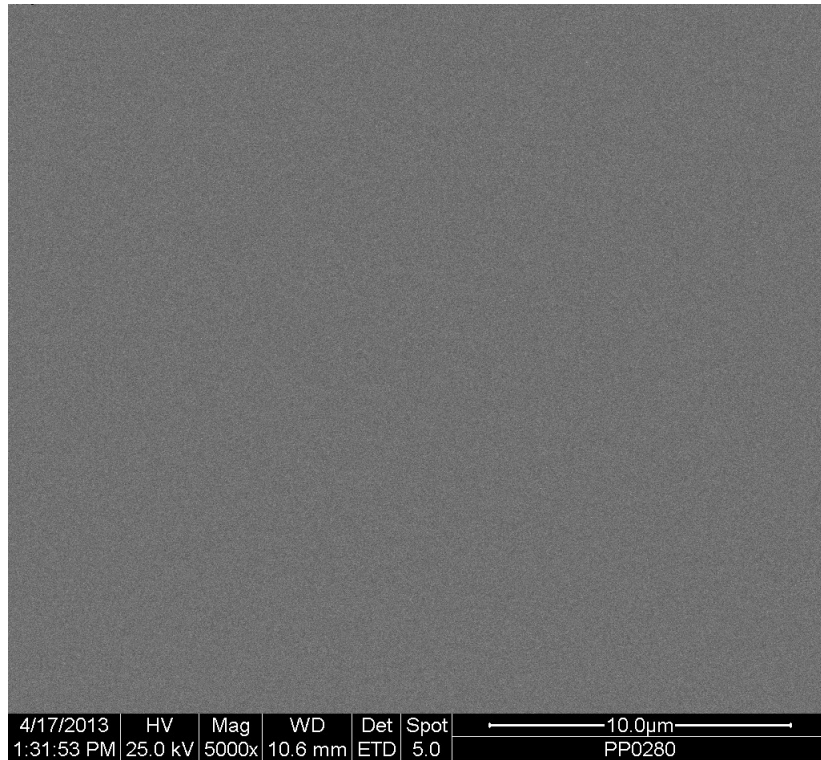
Εικόνα 7.28: Μεγέθυνση X8000, δοκίμιο 2



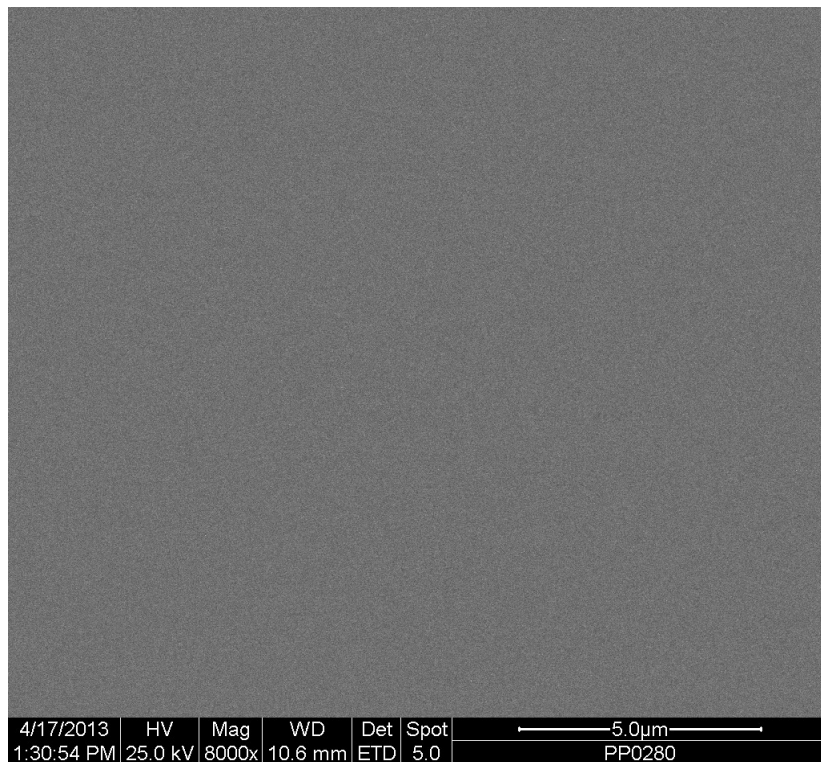
Εικόνα 7.29: Μεγέθυνση X300, δοκίμιο 7



Εικόνα 7.30: Μεγέθυνση X2500, δοκίμιο 7



Εικόνα 7.31: Μεγέθυνση X5000, δοκίμιο 7



Εικόνα 7.32: Μεγέθυνση X8000, δοκίμιο 7

#### 7.4 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική η ηλεκτρόλυση διήρκεσε μικρό χρονικό διάστημα, 2 λεπτά ανά δοκίμιο. Ο στόχος ήταν η κατασκευή ενώσεων μετάλλου – ημιαγωγού, με το πάχος του ημιαγωγού να μην ξεπερνά τις μερικές δεκάδες νανόμετρα. Η μικρή διάρκεια της εφαρμογής της τάσης μέσα στο λουτρό περιόρισε, όπως είναι φυσικό, το φορτίο της ηλεκτρόλυσης με τη μέση τιμή για τα εννέα δοκίμια που παρασκευάσαμε να είναι περίπου υποδεκαπλάσια συγκρινόμενη με την τιμή του φορτίου ηλεκτρόλυσης για διαδικασίες που διήρκεσαν 20 λεπτά και πραγματοποιήθηκαν για την εκπόνηση άλλων διπλωματικών στο ίδιο εργαστήριο.

Τα πρώτα έξι δοκίμια, που παρασκευάστηκαν με θερμοκρασία λουτρού στους  $60^{\circ}\text{C}$ , παρουσιάζουν είτε φτωχή ανορθωτική συμπεριφορά στο σκοτάδι και μικρή φωτοαγωγιμότητα όταν ακτινοβολούνται, είτε μη αναμενόμενη συμπεριφορά σε σκοτάδι και φως. Αντίθετα, οι χαρακτηριστικές ορθής και ανάστροφης πόλωσης στο σκοτάδι για τα τρία εναπομείναντα δοκίμια, που παρασκευάστηκαν στους  $65^{\circ}\text{C}$ , διαφέρουν έως και δύο τάξεις μεγέθους. Δηλαδή έχουν πολύ καλή ανορθωτική συμπεριφορά. Επίσης όταν εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία παρουσιάζουν συμπεριφορά φωτοβολταϊκού στοιχείου με τάση ανοικτοκύκλωσης κοντά στο 0,1V.

Από τα διαγράμματα XRD των δοκιμίων βλέπουμε ότι η κορυφή του CdSe είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή του Ni. Γεγονός αναμενόμενο καθώς το στρώμα του ημιαγωγού είναι πολύ λεπτό.

Οι φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) επιβεβαιώνουν το σχηματισμό του στρώματος του ημιαγωγού πάνω στο υπόστρωμα του νικελίου, παρ' όλο το μικρό του πάχος. Ιδιαίτερα όμως οι "τραχιές" επιφάνειες στις φωτογραφίες του 7<sup>ου</sup> δοκιμίου χαμηλής μεγέθυνσης πιθανότατα προκλήθηκαν κατά τη βύψιση του δοκιμίου στο υδροχλωρικό οξύ κατά τον καθαρισμό του πριν την ηλεκτρόλυση.

## Βιβλιογραφία

- [1] Ben G. Streetman, Sanjay Kumar Banerjee, "SOLID STATE ELECTRONIC DEVICES", 6<sup>th</sup> EDITION, Pearson Education Inc., 2006
- [2] Sze S.M., "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons Inc, 1969
- [3] Κ. Θ. Δέρβος, "ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2013
- [4] E. H. Rhoderick, "Metal – Semiconductor Contacts", Oxford Science Publications, 1978
- [5] Μαρία Δ. Αθανασοπούλου, "Διηλεκτρικές Ιδιότητες Υλικών", Διδακτορική διατριβή, 2012
- [6] Αγγελική Ι. Κάτσικα, "Αξιολόγηση Ημιαγωγίμων Υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου σε Υπόστρωμα Νικελίου για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές", Διπλωματική εργασία, 2011
- [7] Διονύσιος Δ. Μπουλμπασάκος, "Ηλεκτρολυτικές Ιδιότητες Λεπτών Υμενίων CdSe", Διπλωματική εργασία, 2012
- [8] Πέτρος Α. Τσακόπουλος, "Παραγωγή και Χαρακτηρισμός Ηλεκτρολυτικών Εναποθέσεων Σεληνιούχου Καδμίου σε υπόστρωμα Νικελίου για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές", Διπλωματική εργασία, 2010
- [9] Φαίδων Παπαδημούλης, "Θερμική Επεξεργασία και Αξιολόγηση Ημιαγωγίμων Υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου σε Υπόστρωμα Νικελίου για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές", Διπλωματική εργασία, 2011
- [10] [http://en.wikipedia.org/wiki/Work\\_function](http://en.wikipedia.org/wiki/Work_function)
- [11] [http://en.wikipedia.org/wiki/Electron\\_affinity](http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_affinity)
- [12] <http://en.wikipedia.org/wiki/Light>
- [13] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- [14] <http://en.wikipedia.org/wiki/Selenium>
- [15] <http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium>
- [16] [http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium\\_selenide](http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_selenide)