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

Αξιοποίηση Νανοδομών ZnO (Nanoflowers) για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ιωάννης Χρ. Κουτσουμάρης

Αθήνα, Ιανουάριος 2016

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

Αξιοποίηση Νανοδομών ZnO (Nanoflowers) για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ιωάννης Χρ. Κουτσουμάρης

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος

Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή

.....	.....	.....
Κ. Δέρβος,	Π. Βασιλείου	Γ. Ματσόπουλος
Καθ. ΕΜΠ	Καθ. ΕΜΠ	Αν. Καθ. ΕΜΠ

Αθήνα, Ιανουάριος 2016

.....

Ιωάννης Χρ. Κουτσουμάρης

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

Copyright © Ιωάννης Κουτσουμάρης 2016
Με επιφύλαξη πάντως 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 Καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Δέρβο, την Δρ. Μαριάννα Αθανασοπούλου τον Υ.Δ. Γιώργο Γλένη για την πολύτιμη συμπαράσταση και βοήθεια τους τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πρακτικό επίπεδο για την επιτυχή περάτωση της διπλωματικής μου εργασίας

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδίας, τους καλούς συναδέλφους και συνοδοιπόρους μου σε όλα τα στάδια της ακαδημαϊκής μου πορείας για όλη την βοήθεια και συμπαράσταση σε αυτή μας την κοινή προσπάθεια.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την αμέριστη υποστήριξη και υπομονή τους.

Στην εκλιπούσα μητέρα μου Σταυρούλα,

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η οποία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών του τομέα Συστημάτων Μετάδοσης Πληροφορίας και Τεχνολογίας Υλικών παρουσιάζεται πειραματικά η αξιοποίηση Νανοδομών ZnO – Οξείδιο του Ψευδαργύρου (Nanoflowers) για Φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

Πιο αναλυτικά, η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης έγινε χρησιμοποιώντας λουτρό που περιείχε θειικό κάδμιο και έγινε σε συνθήκες συνεχούς τάσης. Στη συνέχεια ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των αποθεμάτων με χρήση περίθλασης ακτινών Χ – XRD Method και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Το θεωρητικό σκέλος είχε σκοπό να κατανοήσουμε τις βασικές έννοιες της φυσικής των ημιαγωγών και κυρίως ασχοληθήκαμε με τις φωτοηλεκτρικές ιδιότητες τους.

Λέξεις Κλειδιά: Ημιαγωγός, Ενεργειακό διάκενο, δίοδος p-n, δίοδος Schottky, ωμική επαφή, Φωτοβολταϊκό στοιχείο, Φωτοβολταϊκή μετατροπή, ηλεκτρολυτική εναπόθεση, Σεληνιούχο κάδμιο, Οξείδιο του Ψευδαργύρου, ZnO.

Abstract

This diploma thesis which is taken place in the laboratory of Electrical Materials (field of Information Transmission Systems and Material Technology) experimentally shown to utilize Nano ZnO - Zinc Oxide (Nanoflowers) for PV applications.

More specifically, the process of electrolysis was performed using a bath containing cadmium sulfate and was done at constant voltage conditions. The plating on the substrates was characterized by XRD and SEM Microscopy.

The theoretical part of the thesis was aimed to understand the basic concepts of the physics of semiconductors and mainly dealt with the photoelectric properties.

Keywords: Semiconductor, Energy gap, p-n Diode, Schottky diode, ohmic contact, Photovoltaic element Photovoltaic conversion, electrolytic deposition, cadmium selenide, Zinc Oxide, ZnO.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1- Βασικές έννοιες 12

1.1 Χημικοί Δεσμοί 12
1.2 Ενεργειακές Ζώνες – Ενεργειακό Διάκενο 15
1.3 Άμεσο και Έμμεσο Ενεργειακό Διάκενο 16

Κεφάλαιο 2 - Ημιαγωγοί 18

2.1 Εισαγωγή 18
2.2 Ιδιότητες Ημιαγωγών 19
2.3 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα 20
2.4 Ειδική Ηλεκτρική Αγωγιμότητα 21
2.5 Ενεργειακές Ζώνες στους Ημιαγωγούς 22
2.6 Κατανομή Fermi – Dirac 25
2.7 Αμιγείς Ημιαγωγοί 27
2.8 Ημιαγωγοί Προσμίξεων 28
2.9 Ειδική Αγωγιμότητα σε Ημιαγωγούς Προσμίξεων 32
2.10 Οπτική Διέγερση Ημιαγωγών 34

Κεφάλαιο 3 – Επαφή μετάλλου- ημιαγωγού 38

3.1 Η Ιδανική Δίοδος Schottky 38
3.2 Η Μη Ιδανική Δίοδος Schottky 41
3.3 Ωμικές Επαφές 43

Κεφάλαιο 4 – Φωτοβολταϊκή Μετατροπή 45

4.1 Γενικά 45
4.2 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο 45
4.3 Απορρόφηση Ηλιακής Ακτινοβολίας 48
4.4 Φωτορεύμα 51
4.5 Ηλεκτρικά Χαρακτηριστικά Φωτοβολταϊκών στοιχείων 52
4.6 Μέγιστη Ισχύς 54
4.7 Σύγκριση Φωτοβολταϊκών Διατάξεων p – n και Schottky 54
4.8 Απόδοση Φωτοβολταϊκού Στοιχείου 56
4.9 Παράμετροι που καθορίζουν την Απόδοση Φωτοβολταϊκού Στοιχείου 57
4.10 Τύποι αγωγών για Φωτοβολταϊκά Στοιχεία 58
4.11 Αξιολόγηση Ημιαγωγών ως Φωτοβολταϊκά Στοιχεία 62

Κεφάλαιο 5 - Ηλεκτρολυτική εναπόθεση 64

5.1 Εισαγωγή 64
5.2 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση 64
5.3 Σεληνιούχο κάδμιο 68
5.4 Κάδμιο 70
5.5 Σελήνιο 71
5.6 Το Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO) 73

Κεφάλαιο 6 - Ηλεκτρολυτική διάταξη – ηλεκτρολυτική διαδικασία 77

6.1 Εισαγωγή 77
6.2 Διατάξεις ηλεκτρόλυσης 77
6.3 Διατάξεις αξιολόγησης των δοκιμίων 84
6.4 Διαδικασία ηλεκτρόλυσης 88

Κεφάλαιο 7 - Μετρήσεις και συμπεράσματα 92

7.1 Εισαγωγή 92
7.2 Μετρήσεις και Αποτελέσματα 92
7.3 Δοκίμια με διάρκεια ηλεκτρόλυσης 2min (Δοκίμιο 1) 93
7.4 Δοκίμια με διάρκεια ηλεκτρόλυσης 2min (Δοκίμιο 2) 96
7.5 Δοκίμια με διάρκεια ηλεκτρόλυσης 5min (Δοκίμιο 3) 99
7.6 Δοκίμια με διάρκεια ηλεκτρόλυσης 5min (Δοκίμιο 4) 102
7.7 Δοκίμια με διάρκεια ηλεκτρόλυσης 10min (Δοκίμιο 5) 105
7.8 Δοκίμια με διάρκεια ηλεκτρόλυσης 10min (Δοκίμιο 6) 108
7.9 Γραφήματα από XRD 111
7.10 Συμπεράσματα 112

Βιβλιογραφία 114

Κεφάλαιο 1 – Βασικές Έννοιες

1.1 Χημικοί δεσμοί

Το μεγαλύτερο μέρος, αν όχι ολόκληρο, του πλούτου του κόσμου που μας περιβάλλει πηγάζει από τις ενώσεις που σχηματίζονται με τη συνένωση των στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Από τα εκατό περίπου στοιχεία προκύπτουν εκατομμύρια διαφορετικοί συνδυασμοί (χημικές ενώσεις), όπως από τους λίγους φθόγγους μιας γλώσσας παράγονται άπειρες λέξεις. Οι διασυνδέσεις αυτές των ατόμων προς σχηματισμό ενώσεων γίνονται μέσω των χημικών δεσμών. Οι χημικοί δεσμοί είναι η ελκτική δύναμη που συγκρατεί μεταξύ τους τα άτομα, τα μόρια ή τα ιόντα ενός υλικού ενώ η κατανομή και το είδος τους επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες ενός στερεού.

Χημικός δεσμός δημιουργείται, όταν οι δομικές μονάδες της ύλης (άτομα, μόρια ή ιόντα) πλησιάσουν αρκετά, ώστε οι ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους (π.χ. μεταξύ του πυρήνα του ενός ατόμου και των ηλεκτρονίων του άλλου) να υπερβούν τις απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται (π.χ. μεταξύ των πυρήνων ή μεταξύ των ηλεκτρονίων τους). Οι διασυνδέσεις αυτές των ατόμων γίνονται μέσω των ηλεκτρονίων σθένους, δηλαδή των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας. Ας μην ξεχνάμε πως η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων εμφανίζει μία περιοδικότητα, η οποία εκφράζεται στη διάταξη των στοιχείων στον περιοδικό πίνακα. Η δομή αυτή αντανακλάται στο είδος και την ισχύ των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των στοιχείων. Τα βασικά είδη των χημικών δεσμών είναι τα ακόλουθα:

1) Ομοιοπολικός Δεσμός: Σχηματίζεται μεταξύ ηλεκτραρνητικών στοιχείων με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων και δημιουργία κοινών ηλεκτρονικών ζευγών. Μετά την δημιουργία του δεσμού τα ηλεκτρόνια είναι πανομοιότυπα εξαιρώντας το αντί-παράλληλο spin τους (απαγορευτική αρχή του Pauli). Με άλλα λόγια, όταν δύο γειτονικά άτομα κατέχουν από κοινού ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων, λέμε ότι συνδέονται μέσω ενός ομοιοπολικού δεσμού.

2) Ιοντικός ή Ετεροπολικός Δεσμός: Αναπτύσσεται μεταξύ ετεροατόμων, συνήθως μεταξύ ενός μετάλλου (στοιχείου δηλαδή που έχει την τάση να αποβάλλει ηλεκτρόνια) και ενός αμετάλλου (στοιχείου δηλαδή που έχει την τάση να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια). Ο δεσμός αυτός απορρέει από την έλξη

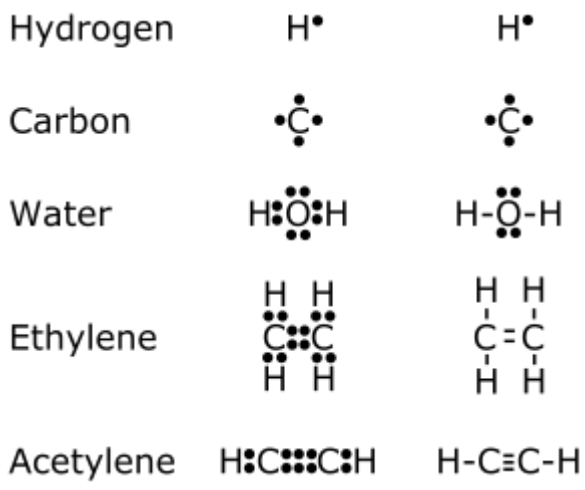
αντίθετα φορτισμένων ιόντων, κατιόντων (που είναι θετικά φορτισμένα) και ανιόντων (που είναι αρνητικά φορτισμένα). Τα ιόντα αυτά σχηματίζονται με *μεταφορά ηλεκτρονίων, π.χ. από το μέταλλο στο αμέταλλο. Με άλλα λόγια, κατά το σχηματισμό ιοντικού δεσμού μεταξύ δύο ατόμων, το ένα άτομο αποβάλλει 1 έως 3 ηλεκτρόνια, παίρνοντας έτσι τη μορφή κατιόντος (θετικό ιόν). Αντίθετα, το άλλο άτομο προσλαμβάνει 1 έως 3 ηλεκτρόνια, παίρνοντας έτσι τη μορφή ανιόντος (αρνητικό ιόν).* Τα ιόντα που σχηματίζονται έλκονται μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb και διατάσσονται στο χώρο σε κανονικά γεωμετρικά σχήματα, τους ιοντικούς κρυστάλλους.

3) Μεταλλικός Δεσμός: Στα άτομα των μεταλλικών στοιχείων τα ηλεκτρόνια σθένους είναι χαλαρά συνδεδεμένα με τον πυρήνα. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι τα ηλεκτρόνια σθένους μετακινούνται εύκολα από τον έναν πυρήνα στον άλλο και είναι κατά έναν τρόπο κοινό "κτήμα" όλων των ατόμων. Κατά την ελεύθερη μετάβαση των ηλεκτρονίων από πυρήνα σε πυρήνα κάθε ένας πυρήνας φορτίζεται προς στιγμήν θετικά. Αυτό δημιουργεί ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ αυτών των πυρήνων και των ελευθέρως κινούμενων ηλεκτρονίων. Οι έλξεις αυτές συγκρατούν τους πυρήνες μεταξύ τους. Δεδομένου δε ότι το ηλεκτρικό ρεύμα είναι κίνηση ηλεκτρονίων και ότι στα μέταλλα τα ηλεκτρόνια μετακινούνται ελεύθερα, τα μέταλλα είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού

4) Δεσμός Υδρογόνου: ονομάζεται ένα είδος ελκτικής διαμοριακής δύναμης που αναπτύσσεται μεταξύ δύο ηλεκτρικών φορτιών αντίθετης πολικότητας, λόγω ανισομερούς κατανομής του ηλεκτρικού φορτίου των μορίων. Αν και είναι ισχυρότερος από τις περισσότερες άλλες διαμοριακές δυνάμεις, ένας τυπικός δεσμός υδρογόνου είναι ασθενέστερος τόσο του ιοντικού όσο και του ομοιοπολικού δεσμού. Όπως υποδηλώνει το όνομα "δεσμός υδρογόνου", ένα μέλος του δεσμού περιλαμβάνει ένα άτομο υδρογόνου. Το άτομο του υδρογόνου πρέπει να συνδέεται με ένα από τα στοιχεία οξυγόνο, άζωτο ή φθόριο (όλα ισχυρά ηλεκτραρνητικά στοιχεία). Αυτά τα στοιχεία είναι γνωστά ως οι δότες του δεσμού υδρογόνου. Το ηλεκτραρνητικό στοιχείο προσελκύει

το ηλεκτρονικό νέφος από την περιοχή γύρω από τον πυρήνα του ατόμου υδρογόνου και εκτρέποντας το νέφος από το κέντρο, αφήνει το άτομο με θετικό μερικό φορτίο. Λόγω του μικρού μεγέθους του υδρογόνου σε σχέση με άλλα άτομα και μόρια, το προκύπτον φορτίο, αν και μόνο μερικό, αντιπροσωπεύει μια σημαντική πυκνότητα φορτίου. Ένας δεσμός υδρογόνου προκύπτει όταν αυτή η ισχυρή θετική κατανομή φορτίου προσελκύει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων ενός άλλου ατόμου, που γίνεται ο δέκτης του δεσμού υδρογόνου. Δεσμός υδρογόνου είναι ένα ιδιαίτερο είδος διαμοριακής δύναμης. Συγκεκριμένα συνδέει μόρια όπως εκείνα του νερού στον πάγο. Τα άτομα του υδρογόνου ενός μορίου νερού που βρίσκονται εκατέρωθεν εκείνου του οξυγόνου έλκονται από άτομα οξυγόνου δύο γειτονικών μορίων με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πλέον τρισδιάστατες μοριακές ενώσεις. Αυτή ακριβώς η έλξη είναι εκείνη που κάνει στερεό το νερό, δηλαδή πάγο.

5) Δεσμός Van der Waals: είναι οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων που συγκροτούν ένα μόριο. Πρόκειται για ενδομοριακές ηλεκτροστατικές δυνάμεις (δυνάμεις Κουλόμπ (Coulomb). Ουδέτερα άτομα και μόρια τα οποία δεν έχουν διαθέσιμα ηλεκτρόνια σθένους προς δημιουργία ιοντικού, ομοιοπολικού ή μεταλλικού δεσμού δείχνουν μια ασθενή έλξη το ένα για το άλλο όταν βρεθούν πολύ κοντά. Η ασθενής αυτή ελκτική δύναμη ονομάζεται δεσμός Van der Waals και οφείλεται σε "στιγμιαίες" μετατοπίσεις των ηλεκτρονίων και των πυρήνων σε αντίθετα άκρα των ατόμων, που έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό διπόλων.



Εικόνα 1.1.1: Παραδείγματα απεικόνισης χημικών δεσμών, με σημεία Λιούις (*Lewis dot*), μεταξύ Άνθρακα, Υδρογόνου και Οξυγόνου.

1.2 Ενεργειακές Ζώνες – Ενεργειακό διάκενο

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

Η ύπαρξη ή μη του ενεργειακού διάκενου όπως και το μέγεθος είναι καθοριστικό για τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Για να υπάρξει κίνηση ηλεκτρονίων δηλαδή αγωγή ρεύματος, εξαιτίας ενός ηλεκτρικού πεδίου πρέπει να υπάρχουν ελεύθερες ενεργειακές καταστάσεις στις οποίες μπορούν να μεταβούν τα ηλεκτρόνια.

Για παράδειγμα 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 $E_g \approx 1$eV θα έχει ένα σημαντικό αριθμό φορέων που θα διεγερθούν λόγω θερμότητας και θα διαπεράσουν το ενεργειακό διάκενο.

1.3 Άμεσο και έμμεσο ενεργειακό διάκενο

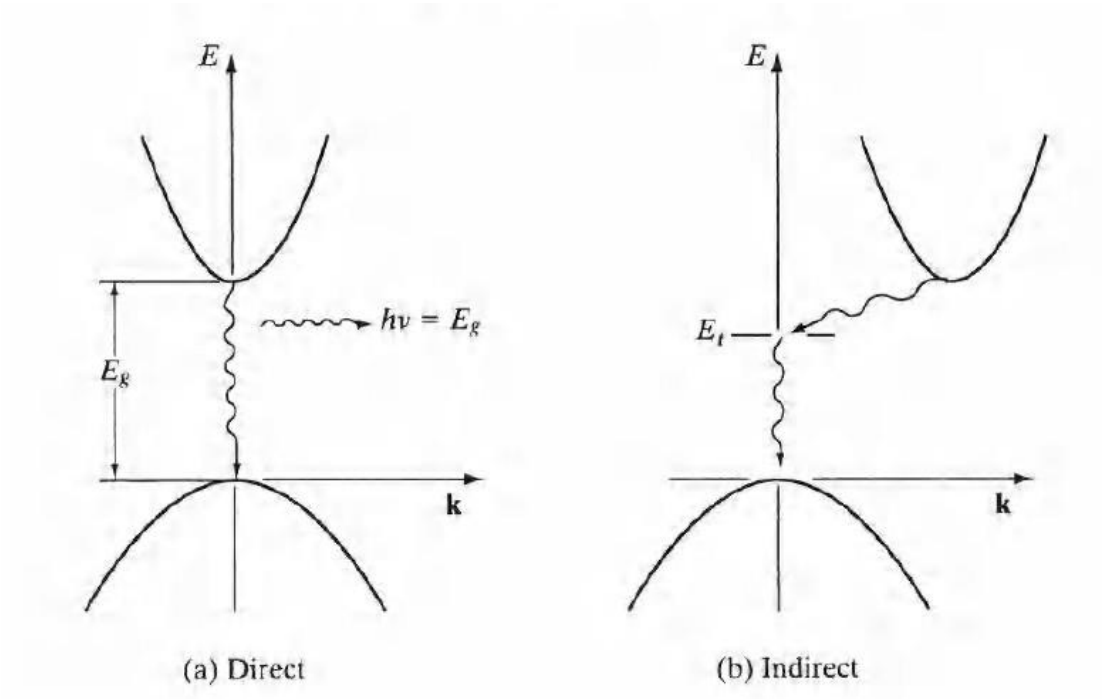
Σε ορισμένους ημιαγωγούς, όπως το GaAs, για τη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτείται ποσό ενέργειας ίσο ή μεγαλύτερο από το ενεργειακό διάκενο του υλικού. Οι ημιαγωγοί αυτοί έχουν άμεσο ενεργειακό διάκενο και καλούνται άμεσοι ημιαγωγοί (direct semiconductor). 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 1.3.1. 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 τη

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 1.3.1 είναι δύσχρηστα ιδιαίτερα όταν θέλουμε να απεικονίσουμε τις μεταβολές των διαφόρων ενεργειακών επιπέδων ως προς το μήκος του υλικού.



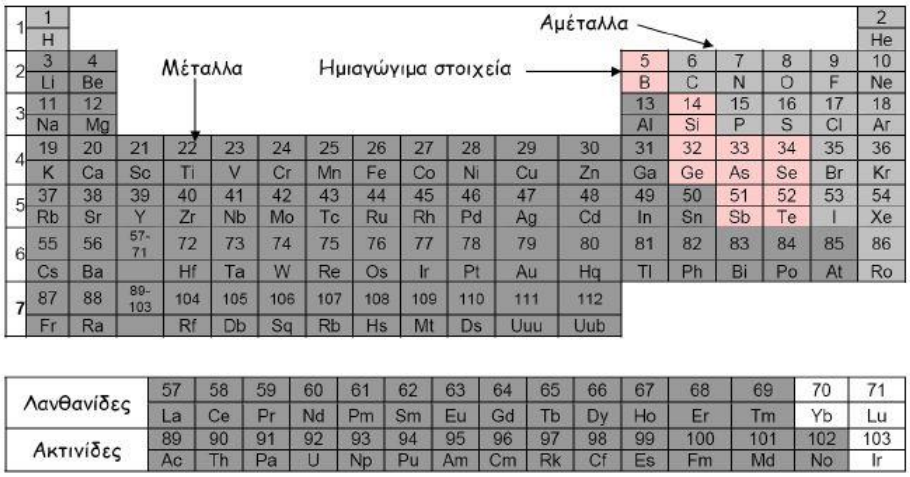
Σχήμα 1.3.1: Άμεση και έμμεση μετάβαση ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους. (a) άμεση μετάβαση με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου, (b) έμμεση μετάβαση μέσω ενός ενδιάμεσου επιπέδου.

Κεφάλαιο 2 – Ημιαγωγοί

2.1 Εισαγωγή

Ημιαγωγός λοιπόν είναι το στερεό που εμφανίζει ομοιοπολικούς ή ιοντικούς χημικούς δεσμούς και το οποίο παρουσιάζει αγωγιμότητα ελεύθερων φορέων μικρότερη από αυτήν που αντιστοιχεί στα μέταλλα, αλλά μεγαλύτερη από αυτήν που χαρακτηρίζει έναν καλό μονωτή. Λόγω της ιδιότητάς τους αυτής να επιτρέπουν τη διέλευση ηλεκτρικού φορτίου υπό ορισμένες περιπτώσεις, όπως η αύξηση θερμοκρασίας ή η πρόσπτωση φωτός οι ημιαγωγοί έχουν σημαδέψει την εποχή μας.

Τα υλικά εμπειρικά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες, στηριζόμενοι σε ενδεικτικές τιμές για την ειδική τους αντίσταση, τους αγωγούς, τους ημιαγωγούς και τους μονωτές.



Σχήμα 2.1.1 Οι ημιαγωγοί στον περιοδικό πίνακα.

Δεν υπάρχει ένα σαφώς καθορισμένο όριο μεταξύ των αγωγών και των ημιαγωγών, για αυτό μονωτής θεωρείται ένα υλικό με μεγάλη ειδική αντίσταση (ή μικρή αγωγιμότητα).

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 ομάδα 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).

2.2 Ιδιότητες των Ημιαγωγών

Μακροσκοπικές Ιδιότητες

Όπως αναφέραμε, οι ημιαγωγοί είναι μονωτικά (μη μεταλλικά) υλικά, τα οποία συνιστούν μια ομάδα λόγων των κοινών μακροσκοπικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Η ονομασία τους οφείλεται στο ότι η αγωγιμότητα τους (θα αναφερθούμε σε αυτήν στη συνέχεια) κυμαίνεται μεταξύ αυτής των μονωτών και των αγωγών. Η αγωγιμότητα των ημιαγωγών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κατάσταση στην οποία βρίσκονται (χημική καθαρότητα, θερμοκρασία κ.ά).

Στους επαρκώς καθαρούς ημιαγωγούς, η αγωγιμότητα ελαττώνεται καθώς αυτοί ψύχονται από την θερμοκρασία δωματίου στο απόλυτο 0 όπου και η αγωγιμότητα τους, σχεδόν, μηδενίζεται. Όσο αναφορά στην εξάρτηση της αγωγιμότητας από τον βαθμό καθαρότητας, έχει διαπιστωθεί ότι ένας ημιαγωγός σε συνθήκες απόλυτης καθαρότητας συμπεριφέρεται σαν μονωτικό υλικό, ενώ σε συνθήκες υψηλής νόθευσης αυτός

συμπεριφέρεται σαν μέταλλο. Επιπλέον, η ακτινοβόληση ενός ημιαγωγού με φώς μπορεί να προκαλέσει μετάβαση από συμπεριφορά μονωτή σε συμπεριφορά αγωγού.

Το οπτικό φάσμα απορρόφησης κάθε ημιαγωγού παρουσιάζει μια συχνότητα κατωφλίου. Για τιμές κατώτερες αυτής της συχνότητας, το φως μπορεί να διαπεράσει τον ημιαγωγό, πρακτικά, χωρίς απώλειες, ενώ για τιμές ανώτερες της συχνότητας κατωφλίου, παρατηρείται έντονη απορρόφηση του φωτός.

Ως συμπέρασμα λοιπόν, μπορούμε να πούμε πως οι ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται από ένα σύνολο κοινών ιδιοτήτων και όχι μόνο από την εκδήλωση μιας μετρίως καλής αγωγιμότητας. Ένα υλικό λοιπόν μπορεί να χαρακτηριστεί ημιαγωγός, αν ισχύουν όλες οι παραπάνω ιδιότητες.

Μικροσκοπικές Ιδιότητες

Οι μικροσκοπικές ιδιότητες των ημιαγωγών σχετίζονται άμεσα με την εσωτερική δομή τους, δηλαδή την κατανομή των ηλεκτρονίων στις επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες. Συγκεκριμένα, οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες ενός ημιαγωγού σχηματίζουν ζώνες, μεταξύ των οποίων βρίσκονται κάποιες απαγορευμένες περιοχές, τα ενεργειακά διάκενα, τα οποία και αναλύθηκαν στο Κεφάλαιο 1. Το πλήθος των ηλεκτρονίων στις επιτρεπόμενες στάθμες είναι τέτοιο ώστε στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός, ο ημιαγωγός να έχει μόνο πλήρως συμπληρωμένες και εντελώς κενές ενεργειακές ζώνες (όχι μερικώς συμπληρωμένες ζώνες).

Οι ημιαγωγοί στην πλειοψηφία τους αναμένεται να είναι κατά κύριο λόγο στερεά κρυσταλλικά υλικά, εφόσον η διαμόρφωση των ενεργειακών ζωνών με ενδιάμεσα διάκενα, είναι πιο πιθανό να συμβαίνει σε κρυσταλλικές δομές. Παρόλα αυτά, έχει διαπιστωθεί ότι τόσο οι άμορφοι (πυρίτιο, σελήνιο) όσο και οι υγροί (υγρό τελλούριο) ημιαγωγοί παρουσιάζουν αντίστοιχες δομές όσον αφορά στις σχετικές θέσεις των γειτονικών τους ατόμων.

2.3 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα περνάει μέσα από κάποιο αντικείμενο ή υλικό και αποτελεί το δυαδικό μέγεθος της ηλεκτρικής αντίστασης. Η μονάδα μέτρησης της αγωγιμότητας σύμφωνα με το Διεθνές σύστημα μονάδων (SI) είναι το Siemens. Οι Αγγλοσάξονες συνηθίζουν να χρησιμοποιούν για την μέτρηση της αγωγιμότητας και την μονάδα mho (℧), η οποία

προκύπτει από την αντιστροφή των γραμμάτων της μονάδας μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα δίνεται αριθμητικά εάν διαιρέσουμε την ένταση του ρεύματος που διαρρέει ένα αντικείμενο (σε Ampere) προς την διαφορά δυναμικού/τάση που εφαρμόζεται στα άκρα του (σε Volt). Πρόκειται δηλαδή για ένα μέγεθος αντίστροφο της ηλεκτρικής αντίστασης και δίνεται:

$G = I/R = I/V$

όπου:
G: Η αγωγιμότητα που εμφανίζει το αντικείμενο (σε Siemens)
R: Η αντίσταση που εμφανίζει το αντικείμενο (σε ohm)
V: Η διαφορά δυναμικού στα άκρα του αντικειμένου (σε volt)
I: Η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το αντικείμενο (σε ampere)

2.4 Ειδική Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ορίζεται ως το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης ρ (ιδιότητας ενός κύβου του σώματος να εμποδίζει την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος και να μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα) και μετράται στο SI σε $\Omega^{-1}m^{-1}$ ή mho/m.

Για την επιστήμη των υλικών, βασικό κριτήριο κατάταξης των σωμάτων είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα και η κατηγοριοποίηση (χωρίς αυστηρώς προκαθορισμένα όρια), έχει ως εξής:

1) Μονωτές ή κακοί αγωγοί: είναι υλικά όπως τα πολυμερή και τα κεραμικά και χαρακτηρίζονται από τιμή ειδικής αγωγιμότητας της τάξης του 10^{-10} με $10^{-20}\,\Omega^{-1}\,m^{-1}$

2) Ημιαγωγοί: χαρακτηρίζονται τα υλικά όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge) με ενδιάμεση τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 10^{-7} και $10^{5}\,\Omega^{-1}\,m^{-1}$

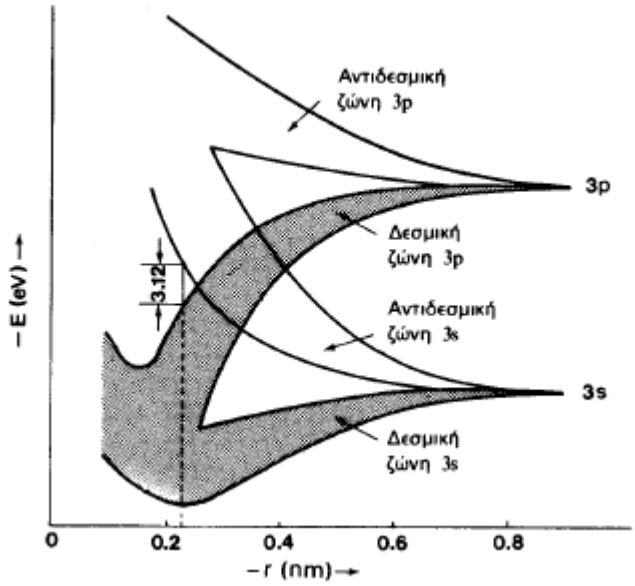
3) Αγωγοί: σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν κυρίως τα μέταλλα και τα κράματα με τιμή ειδικής αγωγιμότητας 10^5 και $10^8\,\Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$ και με κυριότερους καθαρά αγώγιμους εκπροσώπους το χαλκό και τον άργυρο.

4) Υπεραγωγοί: η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών αυτών εκδηλώνεται με πρακτικά μηδενική αντίσταση κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, τιμή μαγνητικού πεδίου και πυκνότητα ρεύματος και έχει εξαιρετικά υψηλές τιμές που είναι $>10^{28}\ \Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$. Τα υλικά αυτά άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα με μηδενικές απώλειες ισχύος.

Συνοψίζοντας η ύπαρξη ενός συγκεκριμένου συνόλου ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε ένα υλικό, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθιστά το υλικό αυτό ημιαγωγό. Ημιαγωγός είναι το στερεό που εμφανίζει ομοιοπολικούς ή ιοντικούς χημικούς δεσμούς και το οποίο παρουσιάζει αγωγιμότητα ελεύθερων φορέων μικρότερη από αυτήν που αντιστοιχεί στα μέταλλα, αλλά μεγαλύτερη από αυτήν που χαρακτηρίζει έναν καλό μονωτή.

2.5 Ενεργειακές Ζώνες στους Ημιαγωγούς

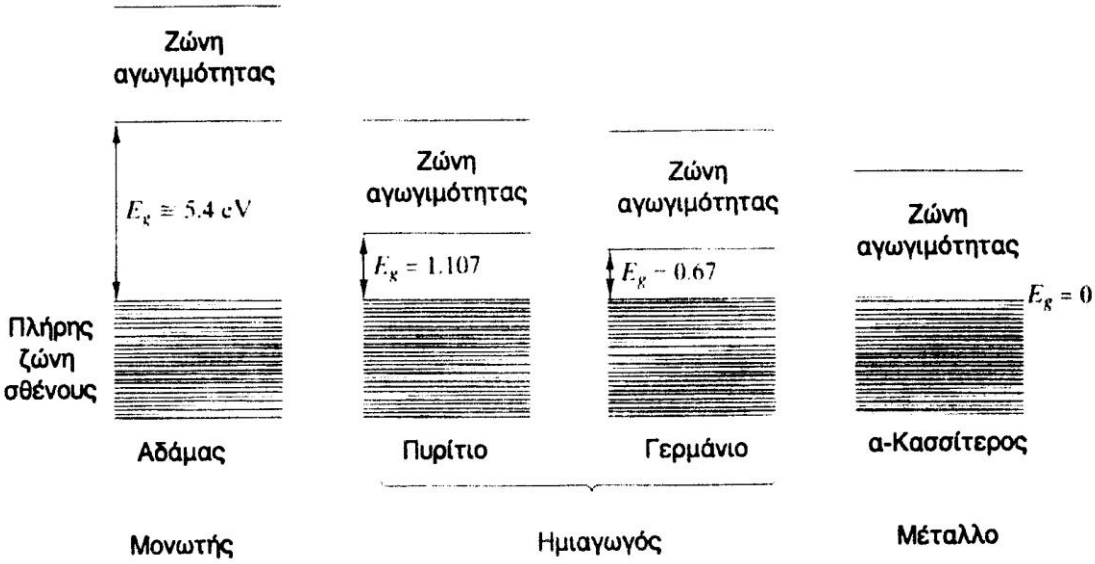
Η θεωρία λοιπόν των ενεργειακών ζωνών, εφαρμόζεται και στους ημιαγωγούς. Στο σχήμα 2.5.1 απεικονίζεται προσεγγιστικά η διεύρυνση σε ζώνες και η αναμόρφωση των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του πυριτίου, συναρτήσει της απόστασης των ατόμων του. Αρχικά από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους του πυριτίου, τα δύο ήταν κατανεμημένα στο τροχιακό 3s και τα άλλα δύο στα τροχιακά 3p. Όταν όμως τα άτομα αρχίζουν να έρχονται σε κοντινές αποστάσεις ώστε να σχηματισθεί ο κρύσταλλος του υλικού, τα ατομικά τροχιακά μετατρέπονται σε δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, ενώ οι ενεργειακές στάθμες τους διευρύνονται σε ενεργειακές ζώνες. Όσο η απόσταση ανάμεσα στα άτομα μειώνεται (μικρότερη από 0,4nm), οι ζώνες 3s και 3p επικαλύπτονται και έτσι έχουμε υβριδοποίηση των δύο αυτών δεσμικών ζωνών, που έχει ως αποτέλεσμα μία νέα υβριδική δεσμική και αντιδεσμική ζώνη που περιέχουν τέσσερα τροχιακά $3sp^3$ έκαστη για κάθε άτομο πυριτίου.



Σχήμα 2.5.1: Εφαρμογή της θεωρίας των ζωνών και διαμόρφωση των υβριδικών δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών στο κρυσταλλικό πυρίτιο.

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

Στο σχήμα 2.5.2, διαφαίνεται ο σχηματισμός ζωνών σθένους και αγωγιμό-τητας για μέταλλο, μονωτή και δύο ημιαγωγούς ευρείας εμπορικής χρήσης, που ανήκουν στα στοιχεία της ομάδας 14 του περιοδικού συστήματος. Γενικότερα η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μέσου εξαρτάται από το μέγεθος του ενεργειακού διακένου. Εάν η απαγορευμένη ζώνη έχει μεγάλο εύρος, τότε το υλικό είναι μονωτής και δεν άγει το ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ αν είναι περιορισμένου μεγέθους, το υλικό είναι ημιαγωγός. Για τους ημιαγωγούς το ενεργειακό διάκενο λαμβάνει τιμές μεταξύ των 0,2 eV και 2,5 eV (τυπικές τιμές) στους 0 K, ενώ για τους μονωτές έχει εύρος 2,5 eV και 10 eV.



Σχήμα 2.5.2: Σχηματισμός ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και τιμές των ενεργειακών διακένων στα στοιχεία της ομάδας 14 του περιοδικού, συστήματος που καθορίζουν την ηλεκτρική συμπεριφορά των υλικών.

Ένας άλλος ορισμός των ημιαγωγών που εμπεριέχει τις προαναφερθείσες έννοιες είναι: όταν ένα στερεό διαθέτει πλήρη ζώνη σθένους και κενή ζώνη αγωγιμότητας σε 0 K με εύρος απαγορευμένης ζώνης μικρότερο των 2,5 eV περίπου, μπορεί να χαρακτηριστεί ως ημιαγωγός. Στον πίνακα 2.1 αναγράφονται χημικά στοιχεία που στην συνηθισμένη στερεή τους κατάσταση είναι ημιαγωγοί και δίνεται το ενεργειακό τους διάκενο στην θερμοκρασία των 300K.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ-ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ		ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΙΑΚΕΝΟ ΣΤΟΥΣ 300K(eV)
Βόριο	B	1,1
Πυρίτιο	Si	1,12
Γερμάνιο	Ge	0,67
Φωσφόρος	P	1,5
Αρσενικό	As	1,2
Θείο	S	2,5
Σελήνιο	Se	1,7
Τελλούριο	Te	0,36
Ιώδιο	I	1,25

Πίνακας 2.1: Ημιαγώγιμα στοιχεία

Τέλος, τα ημιαγώγιμα αυτά στοιχεία, είναι συγκεντρωμένα σε γειτονικές θέσεις του περιοδικού συστήματος και ανήκουν σε κύριες ομάδες του, δηλαδή έχουν τις εσωτερικές ηλεκτρονικές στοιβάδες των ατόμων τους συμπληρωμένες.

2.6 Κατανομή Fermi – Dirac

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≈300 K), 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 Ε δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi–Dirac:

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

όπου k:σταθερά του Boltzmann, με τις ιδιότητες:

1) για $E = E_F \Rightarrow F(E) = \frac{1}{2}$

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

2) Για T=0 K, $F(E) = 1$ για $E<E_F$

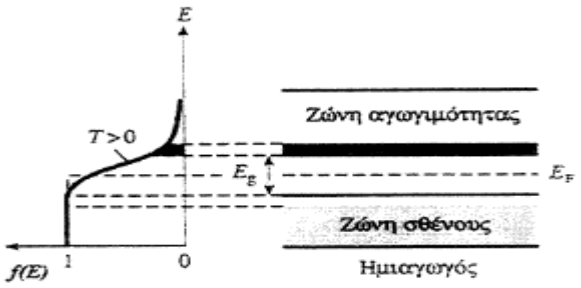
$F(E) = 0$ για $E>E_F$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός η ενεργειακή στάθμη Fermi εμφανίζεται ως η ανώτερη στάθμη που είναι κατειλημμένη από ηλεκτρικούς φορείς. Η πιθανότητα κατάληψης της στάθμης Fermi τείνει να γίνεται μοναδιαία για ενεργειακές τιμές χαμηλότερες από αυτήν και μηδενική για ενεργειακές τιμές υψηλότερες της.

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

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

Σε έναν αμιγή, τέλειο κρύσταλλο ημιαγωγού (χωρίς προσμίξεις και κρυσταλλικές ατέλειες), η στάθμη Fermi βρίσκεται περίπου στο μέσον του ενεργειακού διακένου.



Σχήμα 2.6.1: Για T>0, η στάθμη Fermi στους ημιαγωγούς βρίσκεται στο μέσον του ενεργειακού διακένου

Στο σχήμα 2.6.1 με T>0 K, ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού δείχνει τις στάθμες διεγερμένων ηλεκτρονίων. Αν E η ενέργεια του κάτω τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και E_g η ενέργεια του διακένου, θα έχουμε ότι:

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

Επειδή το ενεργειακό διάκενο είναι σχετικά μικρό στους ημιαγωγούς, η συγκέντρωση των θερμικά διεγερμένων ηλεκτρονίων-οπών (n), δίνεται σύμφωνα με αντικατάσταση της σχέσης (1.5.5) στον προσεγγιστικό τύπο του Boltzmann,

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

όπου n_0 η συγκέντρωση των διεγερμένων ηλεκτρονίων στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Για Eg=1eV, και για θερμοκρασία δωματίου 298 K (kT=0,03eV) παίρνουμε συγκέντρωση ηλεκτρονίων-οπών περίπου ίση με $n_0 * 10^{-20}$ (ελεύθεροι φορείς ανά m^3).

2.7 Αμιγείς Ημιαγωγοί

Η ενδογενής αγωγιμότητα προέρχεται από την μεταπήδηση διεγερμένων ηλεκτρονίων από την πλήρη ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας και πιο

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

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

$n_i = p_i$, όπου το i υποδηλώνει τον αμιγή ημιαγωγό.

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

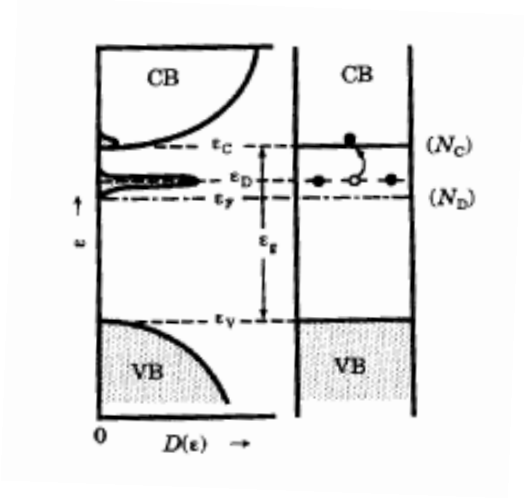
$$\sigma_i = \sigma_{i_e} + \sigma_{i_p} = n_i \cdot |e| \cdot \mu_e + p_i \cdot |e| \cdot \mu_p$$

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

2.8 Ημιαγωγοί Προσμίξεων

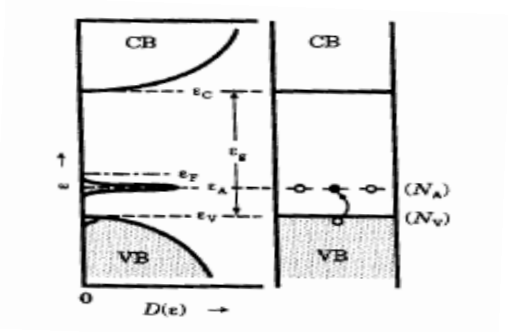
Οι αυστηρά αμιγείς ημιαγωγοί, δηλαδή καθαρά υλικά χωρίς άτομα προσμίξεων, δότες, αποδέκτες ή κρυσταλλικές ατέλειες είναι σπάνιοι. Οι περισσότερες κατασκευαστικές εφαρμογές διατάξεων στηρίζονται στην εισαγωγή πρόσθετων ενεργειακών σταθμών μέσα στην απαγορευμένη ζώνη με στόχο την αύξηση της αγωγιμότητας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

Ειδικότερα, η προσθήκη ατόμων ενός δότη στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, συνεπάγεται εμπλουτισμό του με ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Πιο συγκεκριμένα, η δομή αυτή αφήνει ασυνόδευτο το επιπλέον ηλεκτρόνιο του δότη, το οποίο είναι χαλαρά συνδεδεμένο με το μητρικό άτομο, με αποτέλεσμα αυτό να αποσπάται με την προσθήκη θερμικής ενέργειας και να περιφέρεται ελεύθερα στο στερεό, απαιτώντας ελάχιστη ενέργεια για την μετάβασή του στη ζώνη αγωγιμότητας. Τελικά, η πυκνότητα των αρνητικών φορέων είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των οπών και γι' αυτό ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός τύπου n. Ημιαγωγός δηλαδή τύπου n δημιουργείται όταν ένα πεντασθενές άτομο δότη με περίπου ίδιες ατομικές διαστάσεις με το άτομο του μητρικού κρυστάλλου, τοποθετείται σε πλεγματική θέση, και παρέχει ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να πλειοψηφούν έναντι των οπών. Στην περίπτωση αυτή στους 0 K, η στάθμη Fermi μετατοπίζεται προς την ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (σχήμα 2.8.1), παραμένοντας πάντοτε μέσα στο ενεργειακό διάκενο υπό την προϋπόθεση ότι το ποσοστό προσμίξεων διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, οπότε ο ημιαγωγός δεν έχει εκφυλιστεί (degenerated semiconductor).



Σχήμα 2.8.1: Η στάθμη Fermi στους ημιαγωγούς τύπου n βρίσκεται κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας: e_D : επίπεδο δότη, N_D : συγκέντρωση δότη

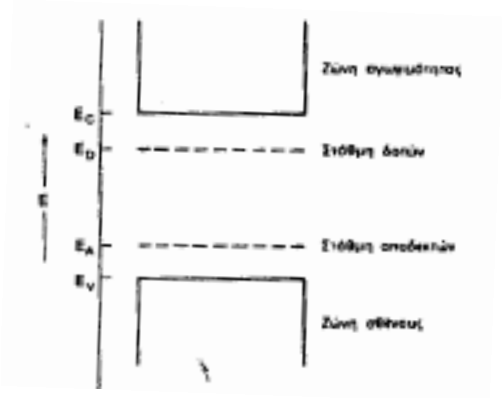
Στην αντίθετη περίπτωση, όταν γίνεται νόθευση του ημιαγωγού με τρισθενή άτομα στοιχείου-αποδέκτη, χρησιμοποιείται ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο από το τετρασθενές άτομο του ημιαγωγού, προς κατασκευή του δεσμού. Ο ατελής ομοιοπολικός δεσμός εμφανίζεται μέσω οπής και μετατοπίζεται ελεύθερα στο κρυσταλλικό πλέγμα (αγωγιμότητα οπών). Έτσι οι θετικοί φορείς υπερέχουν αριθμητικά σε σχέση με τα ηλεκτρόνια και γι' αυτό οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου p. Συνεπώς οι ημιαγωγοί τύπου p δημιουργούνται από την προσθήκη στοιχείου-αποδέκτη ηλεκτρονίων, ενώ η στάθμη Fermi στους 0 K βρίσκεται κοντά στην ζώνη σθένους (σχήμα 2.8.2), παραμένοντας πάντοτε μέσα στο ενεργειακό διάκενο υπό την προϋπόθεση ότι το ποσοστό προσμίξεων διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, οπότε ο ημιαγωγός δεν έχει εκφυλιστεί (degenerated semiconductor).



Σχήμα 2.8.2: Η στάθμη Fermi στους ημιαγωγούς τύπου p βρίσκεται κοντά στην ζώνη σθένους: e_A :επίπεδο αποδέκτη, N_A : συγκέντρωση αποδέκτη

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

Σύμφωνα με τα παραπάνω, μπορούμε να διαμορφώσουμε ένα διάγραμμα ενεργειακών ζωνών των ημιαγωγών, το οποίο να συμπληρώνεται με στάθμες δοτών και στάθμες αποδεκτών που τοποθετούνται μέσα στην απαγορευμένη ζώνη και σε αποστάσεις από την ζώνη αγωγιμότητας και την ζώνη σθένους που να αντιστοιχούν με τις αντίστοιχες ενέργειες για την διέγερση των προσμίξεων (σχήμα 2.8.3).



Σχήμα 2.8.3: Διαμόρφωση του διαγράμματος των ενεργειακών ζωνών ενός ημιαγωγού που περιέχει συγχρόνως προσμίξεις από άτομα δότες και αποδέκτες.

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

$$D \rightarrow D^{+} + e$$

$$A \rightarrow A^{-} + h$$

Η θερμοκρασία περιβάλλοντος επαρκεί συνήθως για να αποκτήσουν οι ημιαγωγοί την ελάχιστη ενέργεια που χρειάζονται για να διεγερθούν, οπότε θεωρούμε ότι πρακτικά σε έναν ημιαγωγό, όλοι οι δότες-αποδέκτες έχουν ιονιστεί.

2.9 Ειδική Αγωγιμότητα σε Ημιαγωγούς Προσμίξεων

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

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

όπου σ_{N} η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται στους φορείς πλειονότητας.

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

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

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

όπου N_D^+ η συγκέντρωση των ιονισμένων δοτών και μ_e η κινητικότητα των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση των ατόμων-δοτών ανά μονάδα όγκου (συνολική συγκέντρωση) είναι N_D, τότε για κάθε θερμοκρασία Τ, ισχύει ο τύπος:

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

όπου E_d είναι η ενεργειακή στάθμη των δοτών.

Στους ημιαγωγούς τύπου-p, η ειδική αγωγιμότητα των ημιαγωγών κατά αντιστοιχία , είναι:

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

όπου N_A^- είναι η συγκέντρωση των ιονισμένων αποδεκτών και μ_h η κινητικότητα των οπών. Αν πάλι η συνολική συγκέντρωση των ατόμων-δοτών είναι N_a, τότε η συγκέντρωση των ιονισμένων δοτών είναι:

$$\mathrm{N}_A^- = \mathrm{N}_A \cdot \exp(-\frac{E_a - E_g}{kT})$$

όπου η E_a αντιστοιχεί στην ενεργειακή στάθμη των αποδεκτών.

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

2.10 Οπτική Διέγερση Ημιαγωγών

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 Δn και Δp 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:

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = G^0 + g^t - r \quad (2.10.1)$$

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

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 Δn και Δp:

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

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:

$$n = n_0 + \Delta n \approx n_0 \quad (2.10.2)$$
$$p = p_0 + \Delta p \approx p_0 \quad (2.10.3)$$

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 2.10.2 και 2.10.3 μπορούμε να γράψουμε για το R:

$$R \propto np \approx n_0 \Delta p \rightarrow R \propto \Delta p \rightarrow R \propto \Delta p / T_p \quad (2.10.4)$$

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

Όταν το σύστημα φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας τότε θα έχουμε:

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = u$$

οπότε, από τις εξισώσεις 2.10.1 και 2.10.4 έχουμε

$$G_0 = R = \frac{\Delta p}{T_p} \rightarrow \Delta p = G_0 T_p \quad (2.10.5)$$

Με τη διαταραχή της θερμοδυναμικής ισορροπίας η έννοια της στάθμης Fermi χάνει 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, Φ_n , και μία για τις οπές, Φ_p . Με τη χρήση αυτών των δύο ενεργειακών

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

$$n = n_0 + \Delta n = N_c \exp[-\frac{E_c - \Phi_n}{kT}] \quad (2.10.6)$$

$$p = p_0 + \Delta p = N_v \exp[-\frac{\Phi_p - E_v}{kT}] \quad (2.10.7)$$

Από τις σχέσεις 2.10.6 και 2.10.7 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 (Δn) είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων μη φωτισμένου ημιαγωγού σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (n_0), η Φ_n ταυτίζεται με την στάθμη Fermi. Αντίθετα, λόγω της σημαντικής μεταβολής της συγκέντρωσης των φορέων μειονότητας η στάθμη Φ_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 Φ_n και Φ_p.

Μηχανισμοί επανασύνδεσης φορέων

Στο κεφάλαιο 1 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 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.

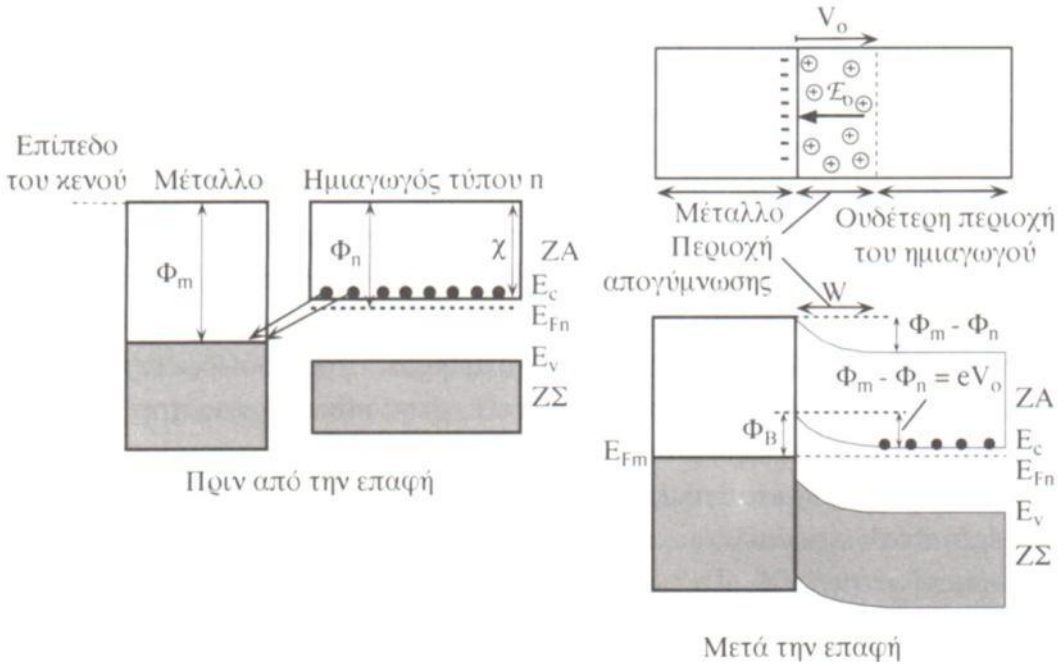
Παραπάνω περιγράψαμε τις συνηθέστερες διαδικασίες επανασύνδεσης φορέων, οι οποίες συνοδεύονται από εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φωτόνια). Μία διαφορετική διαδικασία επανασύνδεσης, σαφώς σπανιότερη, είναι η επανασύνδεση τύπου Auger, η οποία αποτελεί τον αντίστροφο φυσικό μηχανισμό του ιονισμού ατόμων με κρούσεις. Στην περίπτωση αυτή, η ενέργεια που χάνει ένα ηλεκτρόνιο καθώς μεταβαίνει από την ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους δεν εκλύεται 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.

Κεφάλαιο 3 – Επαφή Μετάλλου- Ημιαγωγού

3.1 Η Ιδανική Δίοδος Schottky

Η δίοδος Schottky αποτελεί εφαρμογή της ένωσης ενός μετάλλου με έναν ημιαγωγό. Στην πράξη αυτό επιτυγχάνεται μέσω εξάχνωσης του μετάλλου και της μεταφοράς του στην επιφάνεια του ημιαγώγιμου κρυστάλλου υπό συνθήκες κενού. Στη δίοδο Schottky η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος οφείλεται στους ίδιους μηχανισμούς με αυτούς στους οποίους υπακούουν οι ομοεπαφές, αλλά απορρέουν κυρίως από την παρουσία της θερμιονικής εκπομπής, δηλαδή την υπερπήδηση του φράγματος δυναμικού από τους φορείς.

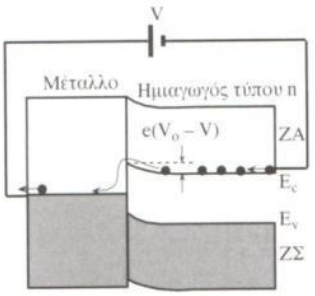
Συγκεκριμένα, όταν το μέταλλο έρθει σε επαφή με τον ημιαγωγό, έστω τύπου n, σε αντιστοιχία με τις ενώσεις p-n, θα δημιουργηθεί ένα φράγμα δυναμικού αφού η στάθμη Fermi του μετάλλου θα είναι πιο ψηλά από την ζώνη σθένους E_V του ημιαγωγού αλλά πιο χαμηλά από τη ζώνη αγωγιμότητας E_C. Θεωρώντας ότι το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από το έργο εξόδου του ημιαγωγού, τα ενεργειακά διαγράμματα της διάταξης φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 3.1.1: Η δημιουργία μίας ένωσης Schottky ανάμεσα σε ένα μέταλλο και σε έναν ημιαγωγό τύπου –n, όπου $\Phi_m > \Phi_n$.

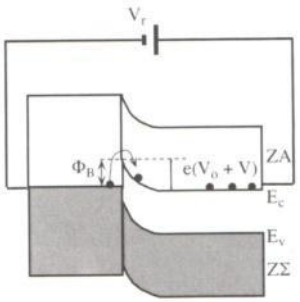
Τα ενεργά ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, έχοντας την τάση να βρεθούν σε μικρότερες ενεργειακές καταστάσεις, μπορούν εύκολα να μεταβούν στο μέταλλο μέσω του φαινομένου της σήραγγας και έτσι να δημιουργηθεί μία περιοχή απογύμνωσης από ηλεκτρόνια στη μεριά του ημιαγωγού. Η ύπαρξη θετικού συνολικού φορτίου στη μεριά του αγωγού, δημιουργεί μια διαφορά τάσης ανάμεσα στο μέταλλο και τον ημιαγωγό, η οποία ονομάζεται *εσωτερικό δυναμικό* V_O.

Εφαρμόζοντας θετική τάση στο μέταλλο, η δίοδος υπόκειται *ορθή πόλωση* και προκύπτει μεταβολή στην περιοχή απογύμνωσης, η οποία διευρύνεται από τη μεριά του ημιαγωγού. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν τώρα πιο εύκολα να μεταβούν στο μέταλλο καθώς το φράγμα δυναμικού για τη θερμική εκπομπή έχει μειωθεί σε $e(V_O-V)$.



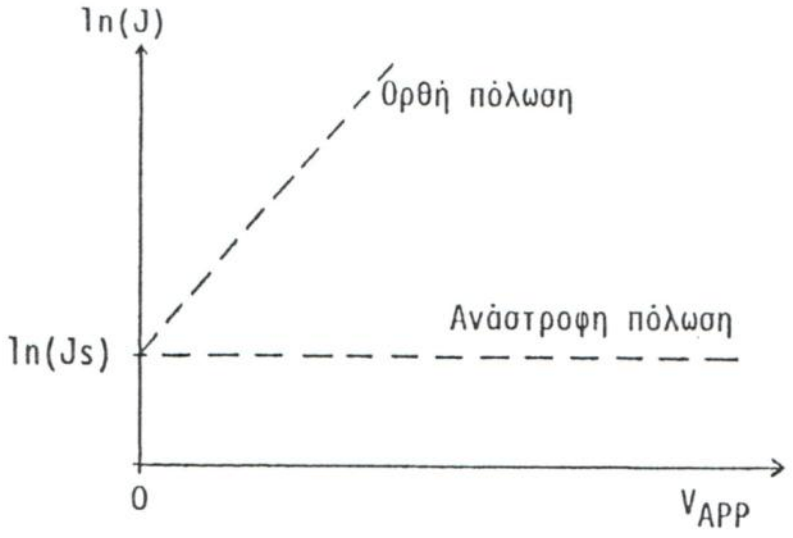
Σχήμα 3.1.2: Η ορθή πόλωση της ένωσης Schottky, όπου τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού μπορούν εύκολα να περάσουν το φράγμα ΔΕ και να εισέλθουν στο μέταλλο.

Στην ανάστροφη πόλωση, η θετική τάση εφαρμόζεται στον ακροδέκτη του ημιαγωγού με αποτέλεσμα την αύξηση του εσωτερικού δυναμικού σε $V_O+V_{ανασ}$. Αντίστοιχα αυξάνεται το φράγμα δυναμικού σε $e(V_O+V_{ανασ})$ και το ρεύμα οφείλεται κυρίως στη θερμική εκπομπή υπεράνω του φράγματος των ηλεκτρονίων που μεταβαίνουν από το μέταλλο στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Τα παραπάνω ισχύουν και για ημιαγωγό τύπου p με τις κατάλληλες αλλαγές



Σχήμα 3.1.3: Η ανάστροφη πόλωση της ένωσης Schottky, όπου τα ηλεκτρόνια του μετάλλου δεν μπορούν τι ίδιο εύκολα να περάσουν το φράγμα ΔΕ και να μεταβούν στον ημιαγωγό.

Η δίοδος Schottky είναι μία διάταξη μεταφοράς φορέων πλειονότητας και έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τις ενώσεις p-n σε ότι αφορά τον χρόνο αποκατάστασης. Ο *χρόνος αποκατάστασης* εκφράζει το χρόνο μετάβασης από την ορθή στην ανάστροφη πόλωση και αντιστρόφως. Στις διόδους Schottky ο χρόνος αποκατάστασης είναι μηδενικός ενώ στις ενώσεις p-n είναι της τάξης των εκατοντάδων nanoseconds ή μικρότερος από 100 ns για γρήγορες διόδους, χαρακτηριστικό που επιφέρει σημαντικό θόρυβο στις ηλεκτρονικές εφαρμογές.



Σχήμα 3.1.4: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης, I-V, για μία ιδανική δίοδο Schottky

3.2 Μη ιδανική Δίοδος Schottky

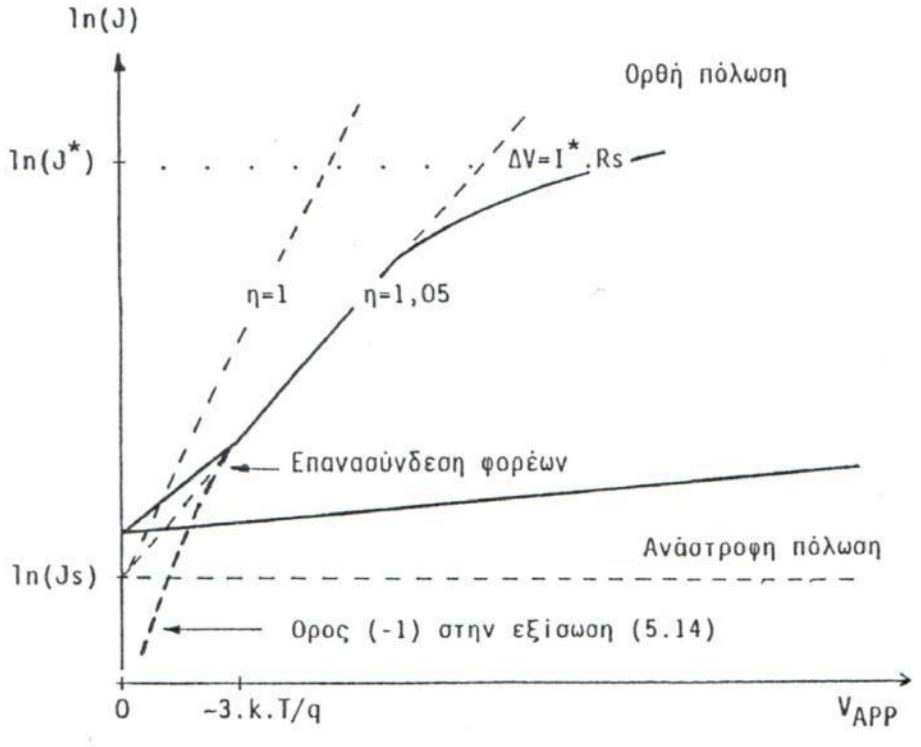
Οι πραγματικές δίοδοι Schottky είναι μη-ιδανικές. Το χαρακτηριστικό που τις διαφοροποιεί από τις ιδανικές διόδους είναι η ύπαρξη πρόσθετων ενεργειακών σταθμών στο εσωτερικό του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού, οι οποίες ονομάζονται *ενεργειακές στάθμες επιφάνειας*. Οι στάθμες αυτές δημιουργούνται εξαιτίας του τερματισμού του κρυστάλλου, ακαθαρσιών, επιφανειακών οξειδίων αλλά και από τη μηχανική καταπόνηση του τεμαχίου του ημιαγωγού. Άμεσο αποτέλεσμα είναι η ελάττωση του εσωτερικού δυναμικού και συνακόλουθα η επανασύνδεση φορέων στην επιφάνεια. Μειώνοντας την ιδανική συμπεριφορά του φράγματος δυναμικού.

Σχήμα 3.2.1: Οι ενεργειακές στάθμες επιφανείας και η ουδέτερη στάθμη, Φ_o, σε ημιαγωγό τύπου-n, όπου χ το βάθος από την επιφάνεια.

Κατά την επιβολή τάσης V_{APP} ένα ποσοστό αυτής θα διατεθεί στις ενδιάμεσες ενεργειακές στάθμες μειώνοντας την τάση που θα εφαρμοστεί στην περιοχή απογύμνωσης η οποία καθορίζει το ρεύμα της διόδου. Έτσι στην περιοχή απογύμνωσης θα εφαρμοστεί V_{APP}/n, όπου n ο *συντελεστής ποιότητας* της διόδου με τιμές ίσες ή μεγαλύτερης της μονάδας. Για να ισχύει η θερμική εκπομπή απαιτείται ο συντελεστής ποιότητας της διόδου να είναι μικρότερος από 1,06.

Μία πραγματική δίοδος χαρακτηρίζεται και από μία *αντίσταση σειράς*, η οποία εισάγεται από την αντίσταση όγκου του υλικού, την αντίσταση της ωμικής επαφής στο πίσω μέρος του ημιαγωγού για τη σύνδεση με τους εξωτερικούς ακροδέκτες και την αντίσταση της συγκόλλησης με τους ακροδέκτες

Η χαρακτηριστική I-V μιας μη-ιδανικής διόδου Schottky φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα όπου παρατηρούμε μεταβολή στην κλίση του ευθύγραμμου τμήματος της ορθής πόλωσης ανάλογα με το συντελεστής ποιότητας της διόδου. Στην ανάστροφη πόλωση το ρεύμα κόρου δεν παραμένει σταθερό λόγω των επιφανειακών ενεργειακών σταθμών, καθώς τα ηλεκτρόνια δεν χρειάζεται να υπερπηδήσουν το φράγμα αλλά περνούν απευθείας μέσα από αυτό.



Σχήμα 3.2.2: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης, I-V, για μία μη- ιδανική δίοδο Schottky

3.3 Ωμικές Επαφές

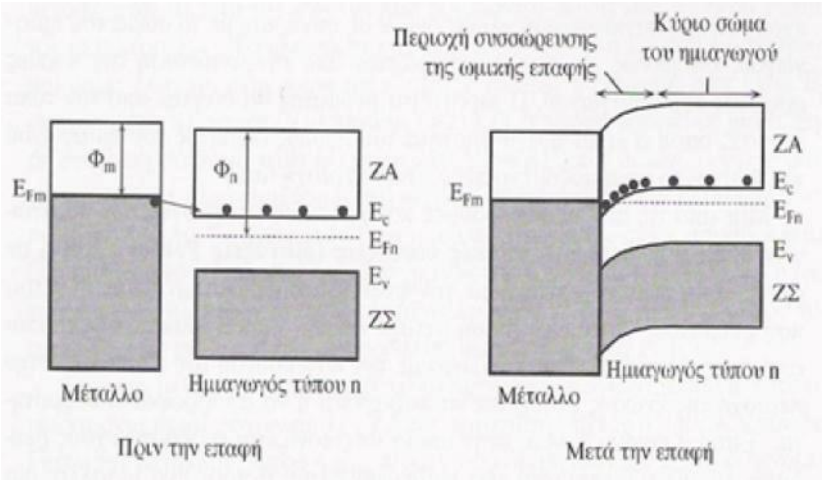
Οι ωμικές επαφές είναι μία ένωση μετάλλου-ημιαγωγού η οποία δεν περιορίζει τη ροή του ρεύματος. Η κατασκευή των ωμικών επαφών είναι συνδεδεμένη με τη θεωρία των διόδων Schottky και συντελείται με δύο τρόπους.

Όταν κριτήριο είναι η επιλογή του μετάλλου πρέπει να εξετάζεται το έργο εξόδου του μετάλλου ώστε να μη δημιουργηθεί ανορθωτική επαφή. Προτού συνεχίσουμε την ανάλυση θα παραθέσουμε δύο ορισμούς :

Έργο εξόδου είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται προκειμένου να αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο από το εσωτερικό ενός μετάλλου υπό συνθήκες κενού.

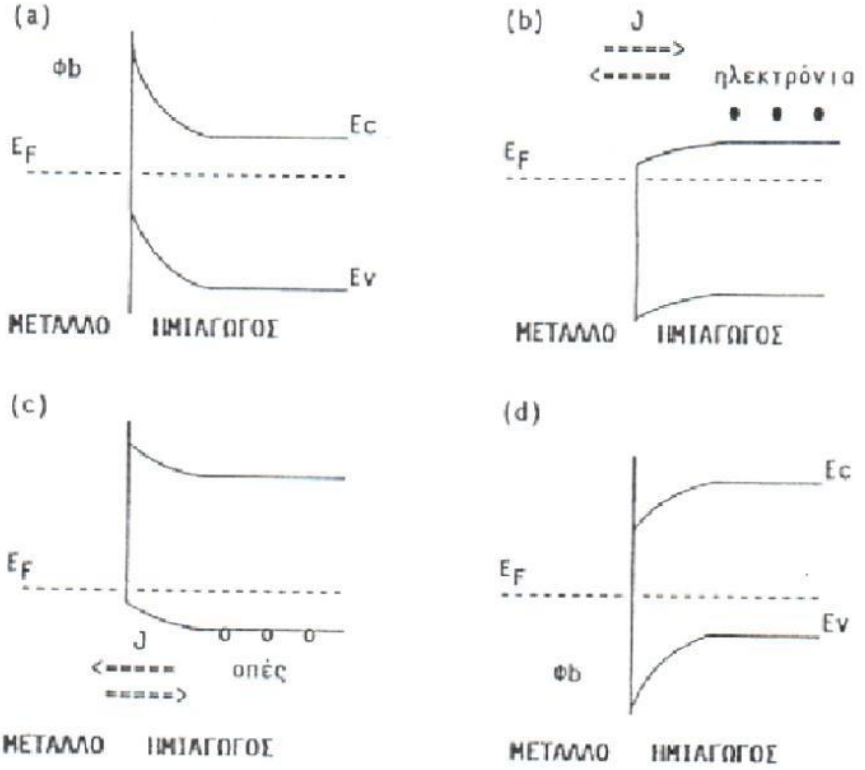
Ηλεκτροσυγγένεια είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης Fermi ενός ημιαγωγού και της ζώνης αγωγιμότητας αυτού. Συνήθως η ηλεκτροσυγγένεια παριστάνει τη διαφορά της ζώνης αγωγιμότητας από το κενό γιατί σε έναν αγωγό τύπου n η στάθμη Fermi είναι πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας.

Όταν γίνεται χρήση ημιαγωγού τύπου n τότε το έργο εξόδου του μετάλλου Φ_m πρέπει να είναι μικρότερο από την ηλεκτροσυγγένεια του ημιαγωγού X_S ,δηλαδή $\Phi_m < X_S$. Για ημιαγωγό τύπου p πρέπει το έργο εξόδου Φ_m να είναι μεγαλύτερο από την ηλεκτροσυγγένεια του ημιαγωγού X_S ,δηλαδή $\Phi_m > X_S$.



Σχήμα 3.3.1:Η επαφή ενός μετάλλου με ημιαγωγό τύπου-n, όπου το μέταλλο έχει μεγαλύτερο έργο εξόδου, οδηγεί σε μία ωμική επαφή, η οποία δεν περιορίζει τη ροή ρεύματος.

Όταν κριτήριο κατασκευής της ωμικής επαφής είναι η λειτουργία της με βάση το φαινόμενο σήραγγας τότε η κατασκευή γίνεται όμοια με μία ανορθωτική επαφή αλλά με εξαιρετικά λεπτή περιοχή απώθησης φορέων με σκοπό την απευθείας διέλευση των φορέων μέσα από το φράγμα δυναμικού



Σχήμα 3.3.2: Οι διάφοροι συνδυασμοί επαφών μετάλλου-ημιαγωγού, για υλικά τύπου-n και –p (a) $\Phi_m > \Phi_n \rightarrow$ Ανορθωτική επαφή, (b) $\Phi m < \Phi n \rightarrow$ Ωμική επαφή, (c) $\Phi_m > \Phi p \rightarrow$ Ωμική επαφή, (d) $\Phi m < \Phi p \rightarrow$ Ανορθωτική επαφή

Κεφάλαιο 4 - Φωτοβολταϊκή Μετατροπή

4.1 Γενικά

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 $17^{ου}$, 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 αιθέρα, ένα αβαρές, ακίνητο και ελαστικό ρευστό το οποίο πληρεί το σύμπαν. Η θεωρία του Νεύτωνα εγκαταλείφθηκε όταν στις αρχές του $19^{ου}$ 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 $20^{ου}$ 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:

$$E = h * f \qquad (4.1)$$

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

$$c = \lambda * f \qquad (4.2)$$

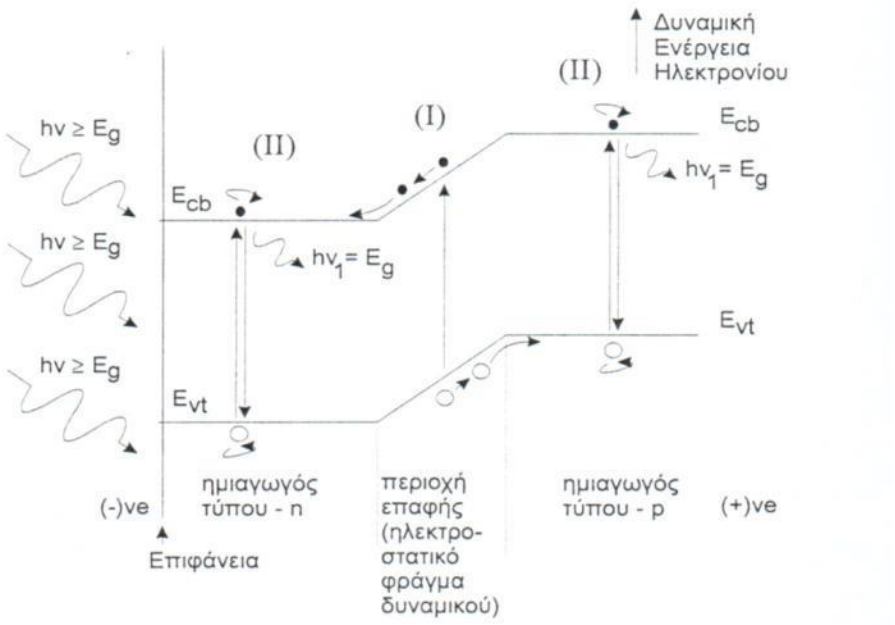
όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο μέσο διάδοσης και λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

4.2 Το Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Τα ηλιακά κύτταρα αποτελούν τη δομική μονάδα κάθε φωτοβολταϊκού συστήματος και κατασκευάζονται από μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά ή άμορφα ημιαγώγιμα υλικά σε δισκοειδή μορφή. Ανεξάρτητα όμως από την κρυσταλλική τους δομή, η λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων βασίζεται στην δημιουργία ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού, το οποίο εκτείνεται σε όλο το πλάτος του

στοιχείου που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία. Όλα τα ηλιακά κύτταρα λοιπόν αποτελούν μία δίοδο ημιαγωγού, η οποία συνήθως παρέχεται από την επαφή ενός στρώματος τύπου-n, με ένα στρώμα τύπου-p (δίοδος επαφής p-n) ή από την επαφή μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός κατάλληλα επιλεγμένου μετάλλου (δίοδος Schottky).

Αυτό το ηλεκτροστατικό φράγμα βρίσκεται σε μικρό βάθος από την επιφάνεια και τοποθετείται από την πλευρά που προσπίπτει το φως. Κάθε φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί από ένα χημικό δεσμό του στοιχείου και να ελευθερώσει ένα ζεύγος ελευθέρων φορέων, ένα ηλεκτρόνιο στην ζώνη αγωγιμότητας και μία οπή στην ζώνη σθένους. Κατά τη διάρκεια ακτινοβόλησης του στοιχείου, δημιουργείται περίσσεια από ζεύγη φορέων, που υπερβαίνει τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συνθήκες ισορροπίας. Οι ελεύθεροι αυτοί φορείς αν δεν επανασυνδεθούν θα βρεθούν στο ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο της διόδου και θα διαχωριστούν με σκοπό την μείωση της δυναμικής τους ενέργειας. Έτσι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου-n και οι οπές εκτρέπονται στο τμήμα τύπου-p, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας διαφοράς ανάμεσα στους ακροδέκτες της διόδου. Η διάταξη λοιπόν λειτουργεί ως ορθά πολωμένη δίοδος και ως πηγή ηλεκτρικού ρεύματος για όσο διάστημα διαρκεί η ακτινοβόληση.



Σχήμα 4.2.1:Το διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων σε συνάρτηση με το βάθος από την επιφάνεια του ηλιακού στοιχείου.

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

4.3 Απορρόφηση Ηλιακής Ακτινοβολίας

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

Η ενέργεια ενός φωτονίου δίνεται από την σχέση:

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \qquad (4.3.1)$$

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

$$\lambda_{\max g} = \frac{1{,}238}{E_g} \qquad (4.3.2)$$

Η ευκολία με την οποία πραγματοποιείται η απορρόφηση των φωτονίων είναι καθοριστικής σημασίας για την επιλογή του ημιαγωγού ως πρώτη ύλη για ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο, και συνδέεται με την ροή φωτονίων (Φ), δηλαδή το πλήθος των φωτονίων ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου σε συνάρτηση με την διανυόμενη

απόσταση της ακτινοβολίας μέσα στον ημιαγωγό. Ο ρυθμός μεταβολής της ροής φωτονίων μιας ακτινοβολίας σε ένα βάθος (έστω x μέσα στον ημιαγωγό) έχει αρνητική τιμή, αφού η ροή μειώνεται με την αύξηση της απόστασης και είναι ανάλογος με την τιμή της ροής στο σημείο αυτό, υπακούοντας στην σχέση:

$$-\frac{d\Phi}{dx} = a \cdot \Phi_x \qquad (4.3.3)$$

όπου α ο συντελεστής απορρόφησης της ακτινοβολίας. Θεωρώντας ότι στην επιφάνεια του ημιαγωγού (x=0), έχουμε αρχική τιμή ροής φωτονίων ίση με $\Phi(0) = \Phi_{\mathrm{O}}$, η λύση της διαφορικής εξίσωσης (4.3.3) δίνει την εξίσωση του Beer:

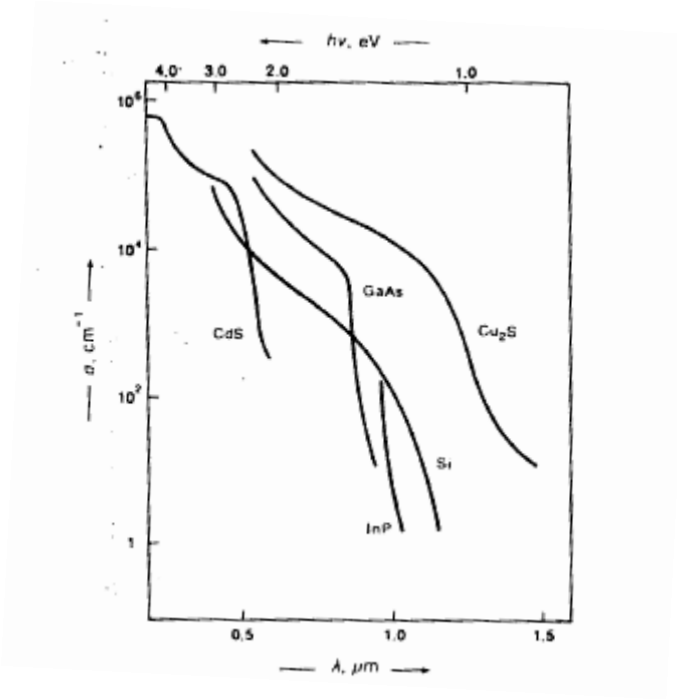
$$\Phi_x = \Phi_o \exp(-ax) \qquad (4.3.4)$$

Με συνδυασμό των δύο τελευταίων σχέσεων:

$$-\frac{d\Phi}{dx} = a \cdot \Phi_o \exp(-ax) \qquad (4.3.5)$$

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

Ο συντελεστής απορρόφησης μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα συναρτή-σει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και παρουσιάζει μηδενική τιμή, όταν το μήκος κύματος υπερβαίνει το μέγιστο χρησιμοποιήσιμο μήκος κύματος $\lambda_{\max g}$, αφού τότε δεν πραγματοποιείται απορρόφηση. Αντίθετα εμφανίζει την μέγιστη τιμή, όταν το μήκος κύματος είναι το ελάχιστο, που σημαίνει πρακτικά ότι η απορρόφηση γίνεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού (σχήμα 4.3.1).



Σχήμα 4.3.1: Μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης (α) συναρτήσει του μήκους κύματος (λ) και της ενέργειας των φωτονίων για τους κυριότερους φωτοβολταϊκούς ημιαγωγούς.

4.4 Φωτορεύμα

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

$$I_\phi = eg(L_n + L_p) \qquad (4.4.1)$$

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

Το πλήθος των φορέων που συλλέγονται στα δύο ηλεκτρόδια του φωτοβολταϊκού στοιχείου συναρτήσει της φωτονικής ροής (Φ), είναι ένα μέγεθος χρήσιμο για τον υπολογισμό του φωτορεύματος και ονομάζεται φασματική απόκριση S (ή κβαντική απόδοση). Η τιμή της κβαντικής απόδοσης εξαρτάται από το μήκος κύματος και ο τύπος της δίνεται από την σχέση (4.4.2):

$$S(\lambda) = \frac{\mathrm{I}_\phi(\lambda)}{e\Phi(\lambda)} \qquad (4.4.2)$$

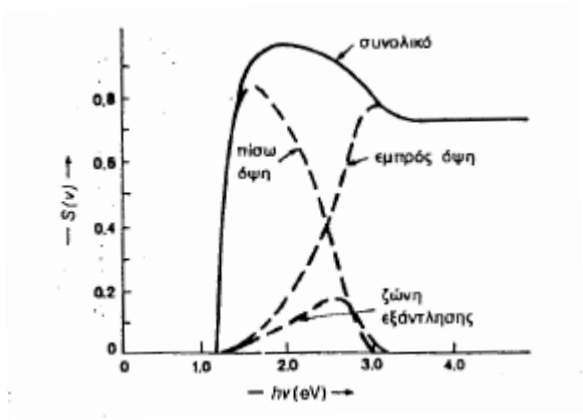
όπου Φ(λ) είναι το πλήθος των φωτονίων μονοχρωματικής ακτινοβολίας μήκους λ. Έτσι λοιπόν, το συνολικό φωτόρευμα του στοιχείου, δίνεται από την σχέση:

$$I_\phi = e\int_0^{\lambda_{\max g}} S(\lambda)[1 - R(\lambda)]\Phi(\lambda)d\lambda \qquad (4.4.3)$$

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

Η τιμή της φασματικής απόκρισης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, πέραν του συντελεστή ανακλάσεως. Κατασκευαστικοί παράγοντες όπως ο συντελεστής απορρόφησης, το πάχος του ημιαγωγού, το πλήθος των επανασυνδέσεων των φορέων επιδρούν σημαντικά στην κβαντική απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Στο σχήμα 4.4.1, δείχνεται η μεταβολή της φασματικής απόκρισης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου

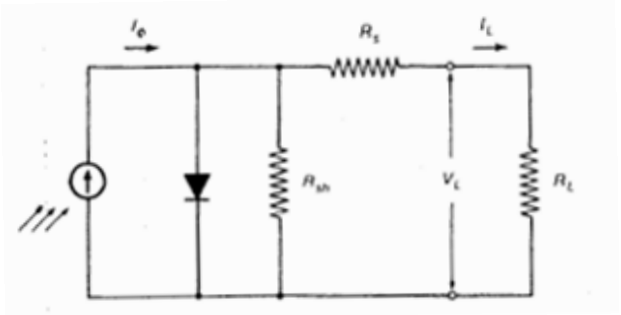
του εμπορίου σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται.



Σχήμα 4.4.1: Η μεταβολή της φασματικής απόκρισης S(v) σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας, στις 3 περιοχές ενός φωτοβολταϊκού ηλιακού στοιχείου πυριτίου: εμπρός όψη τύπου n, ζώνη εξάντλησης, και πίσω όψη τύπου p.

4.5 Ηλεκτρικά Χαρακτηριστικά Φωτοβολταϊκών στοιχείων

Η λειτουργία ενός Φωτοβολταϊκού στοιχείου μπορεί να προσομοιωθεί με το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος 4.5.1. Κύριο στοιχείο του διαγράμματος αυτού είναι η ιδανική πηγή εντάσεως, η οποία ελέγχεται από μία δίοδο και απεικονίζει την λειτουργία του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Επίσης στο κύκλωμα συμπεριλαμβάνεται μία παρασιτική αντίσταση σε σειρά (Rs), που εκφράζει τις αντιστάσεις που παρεμβάλλονται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό (κυρίως στο μπροστινό επιφανειακό τμήμα του) και στις επαφές με τα ηλεκτρόδια. Πέραν της αντίστασης Rs, το κύκλωμα περιέχει και την παράλληλη αντίσταση Rsh, η οποία παρεμβάλλει τις αναπόφευκτες διαρροές ρεύματος διαμέσου της διόδου, λόγω κατασκευαστικών ατελειών της τελευταίας.



Σχήμα 4.5.1: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου, που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις σειράς Rs καθώς και τις παράλληλες αντιστάσεις Rsh.

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

$$I_L = I_\phi - I_D - I_{sh} \qquad (3.5.1)$$

$$I_L = I_\phi - I_o\left[\exp(\frac{e(V_L + I_L R_s)}{\gamma kT}) - 1\right] - \frac{V_L + R_s I_L}{R_{sh}} \qquad (3.5.2)$$

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

$$V_{oc} = \frac{\gamma kT}{e} \ln \frac{I_\varphi}{I_o} \qquad (3.5.3)$$

Αν το φωτοβολταϊκό στοιχείο βραχυκυκλωθεί, δηλαδή για $V_L = 0$ και οι αντιστάσεις Rs, Rsh αμεληθούν, το ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} υπακούει στην σχέση:

$$I_{sc} = I_\phi \qquad (3.5.4)$$

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

$$I_L = I_\phi - I_D \qquad (3.5.5)$$

$$I_L = I_\phi - I_o\left[\exp(\frac{eV_L}{\gamma kT}) - 1\right] \qquad (3.5.6)$$

4.6 Μέγιστη Ισχύς

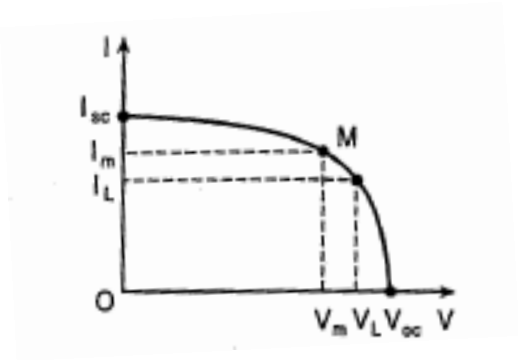
Όταν λοιπόν το φωτοβολταϊκό στοιχείο παρουσιάζει ιδανικές συνθήκες και το κύκλωμά του κλείνει μέσω εξωτερικής αντίστασης (R_L), το ρεύμα που διαρρέει το φορτίο ακολουθεί την εξίσωση (3.5.4). Προφανώς, υπάρχει κάποια τιμή της αντίστασης φορτίου, η οποία μεγιστοποιεί την παραγόμενη ισχύ του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Για την τιμή αυτή της αντίστασης, η μέγιστη ισχύς P_m, δίνεται από την σχέση:

$$P_m = I_m V_m \qquad (3.6.1)$$

Στην χαρακτηριστική τάσεως-εντάσεως V-I ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου (σχήμα 4.6.1), διακρίνουμε την τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc}, την ένταση βραχυκυκλώσεως I_{sc}, την τάση και ένταση μέγιστης ισχύος V_m, I_m και την τάση και ένταση τυχόντος σημείου V_L, I_L στο οποίο το φωτοβολταϊκό στοιχείο λειτουργεί, με ισχύ:

$$P_L = I_L V_L \le P_m \qquad (3.6.2)$$

Η μέγιστη ισχύς P_m, προφανώς ισούται με το εμβαδόν του ορθογωνίου $I_m M V_m O$ και αναφέρεται και ως ονομαστική ισχύς του φωτοβολταϊκού στοιχείου.



Σχήμα 4.6.1: Χαρακτηριστική τάσεως- εντάσεως

4.7 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 επιταξίακό στρώμα Si τύπου n μικρού πάχους περίπου 50μm και συγκέντρωση δοτών περίπου $10^{16}\ cm^{-3}$. Το στρώμα αυτό είναι αναπτυγμένο πάνω σε έντονα νοθευμένο υπόστρωμα Si τύπου n με συγκέντρωση δοτών της τάξης των $10^{18}\ cm^{-3}$. Στις διόδους Schottky ο φωτισμός προσπίπτει από την πλευρά του μετάλλου το οποίο κατασκευάζεται από υποατομικό ή ολιγο-ατομικό στρώμα μετάλλου με πολύ μικρό πάχος (100Å). Για το σχηματισμό ανορθωτικής επαφής η επιλογή του μετάλλου σχετίζεται με τον τύπου του ημιαγωγού. Έτσι, για ημιαγωγούς Si τύπου n χρησιμοποιείται Au ενώ για Si τύπου p χρησιμοποιείται Al. Πάνω από το στρώμα του μετάλλου τοποθετούνται αγώγιμοι δίαυλοι μεγάλου πάχους, ώστε να μειώνονται οι ωμικές απώλειες, και με μεγάλα ανοίγματα, ώστε να επιτρέπουν την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από την ημιαγώγιμη 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.

4.8 Απόδοση Φωτοβολταϊκού Στοιχείου

Οι πιο βασικοί παράμετροι για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της λειτουργίας των φωτοβολταϊκών είναι ο συντελεστής πλήρωσης (FF), το ρεύμα βραχυκυ-κλώσεως (I_{sc}) και η τάση ανοιχτοκυκλώσεως (V_{oc}). Οι παράμετροι αυτοί καθορίζουν την απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων, η οποία ισούται με τον λόγο της μέγιστης αποδιδόμενης ισχύος του φωτοβολταϊκού στοιχείου, προς την προσπίπτουσα φωτεινή ισχύ, ανά μονάδα επιφανείας. Έτσι ο συντελεστής απόδοσης υπολογίζεται από την σχέση:

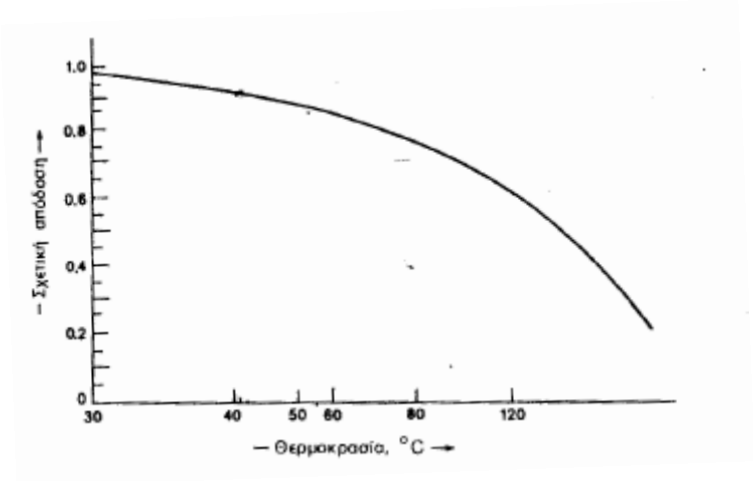
$$n = \frac{P_m}{H \cdot A} = \frac{I_m \cdot V_m}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{H \cdot A} \qquad (4.8.1)$$

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

4.9 Παράμετροι που καθορίζουν την Απόδοση Φωτοβολταϊκού Στοιχείου

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

Ο συντελεστής απόδοσης εξαρτάται επίσης από την θερμοκρασία και μάλιστα η σχέση των δύο αυτών μεγεθών είναι αντιστρόφως ανάλογη. Όπως προκύπτει από την σχέση (4.5.2), η τάση ανοιχτοκύκλωσης εξαρτάται από διάφορες ιδιότητες του ημιαγωγού, όπως το ενεργειακό διάκενο (E_g), την ενδογενή συγκέντρωση των φορέων (n_i) και τις συγκεντρώσεις προσμίξεων (N_A, N_D). Μια αύξηση της θερμοκρασίας, λοιπόν, επιφέρει αντίστοιχη αύξηση της ενδογενούς συγκέντρωσης των φορέων του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται περισσότερες επανασυνδέσεις φορέων. Έτσι εκδηλώνεται μείωση της τάσης ανοιχτοκύκλωσης V_{oc} (λόγω ισχυρότερου ρεύματος διαρροής) που συνεπάγεται και μείωση της απόδοσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου (σχήμα 4.9.1).



Σχήμα 4.9.1: Τυπική καμπύλη της μεταβολής της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων συναρτήσει της θερμοκρασίας τους

Τέλος, υπάρχουν και άλλες συνθήκες που μεγιστοποιούν τον συντελεστή απόδοσης, όπως η βελτιστοποίηση του ενεργειακού διακένου, η πλήρης απορρόφηση φωτονίων με ενέργειες μεγαλύτερες από το ενεργειακό διάκενο, το υψηλό ενσωματωμένο δυναμικό διάχυσης της διόδου και ο τέλειος διαχωρισμός των παραγόμενων φορέων στην περιοχή της επαφής (w). Στα πραγματικά φωτοβολταϊκά, η βέλτιστη απόδοση επιτυγχάνεται για μια μέση τιμή των μεγεθών που εμπλέκονται (λόγω ανταγωνιστικών μεγεθών), ενώ υπάρχουν και παράμετροι που δεν μπορούν να βελτιστοποιηθούν.

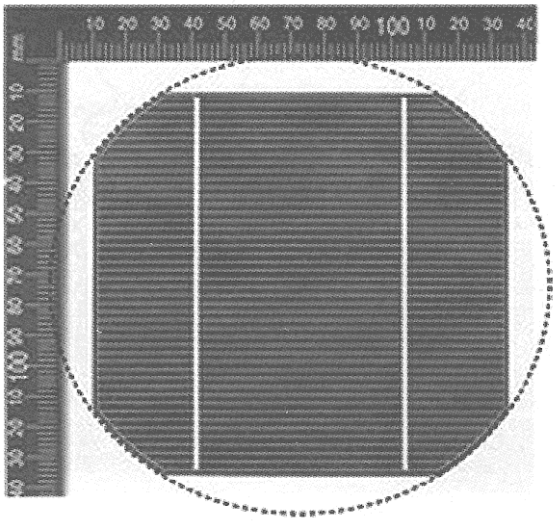
4.10 Τύποι αγωγών για Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

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 σεληνοϊνδιούχος χαλκός ($Se_2Cu/\text{In}-CIS$).

Μονοκρυσταλλικό πυρίτιο (mono – Si)

Τα μονοκρυσταλλικά στοιχεία πυριτίου έχουν αρχικά κυκλικό σχήμα από το οποίο συχνά αποκόπτεται μέρος του κυκλικού δίσκου, 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.

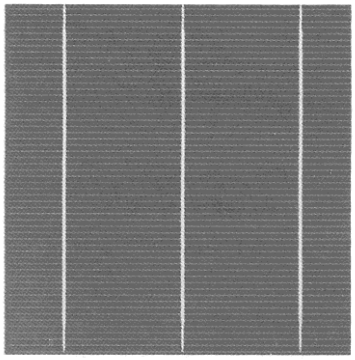


Σχήμα 4.10.1: Μονοκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό στοιχείο πυριτίου [από "ΦΩΤΟΒΟΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ από τη Θεωρία στην Πράξη", Κ. Θ. Δέρβος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.

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

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, έχε 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.

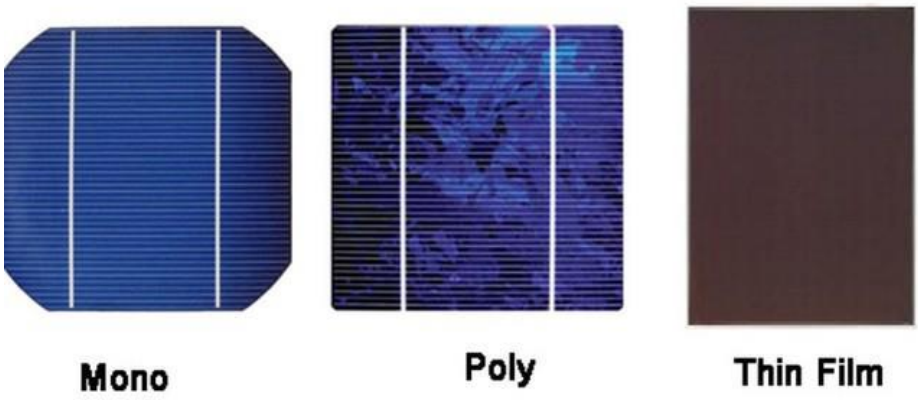
Θα πρέπει να δημιουργηθεί κατάλληλος ελεγκτικός φορέας, ο οποίος θα είναι υπεύθυνος για τον έλεγχο των εγκαταστάσεων, ούτως ώστε να απαγορεύεται η τοποθέτηση φωτοβολταϊκών στοιχείων που εμπεριέχουν επιβλαβή συστατικά κοντά σε κατοικημένες περιοχές. Ιδιαίτερης σημασίας είναι και η μέριμνα για τη διαχείριση 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.

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 ανοξείδωτου 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 $1^{o}C$, ενώ άλλες διατάξεις εμφανίζουν υπερδιπλάσια ποσοστά μείωσης της μέγιστης ισχύος.

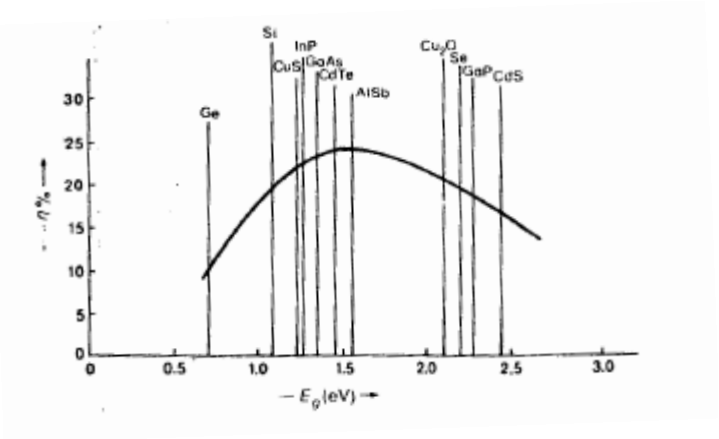
Σημαντικό επίτευγμα θα ήταν ο συνδυασμός υψηλής απόδοσης και μικρής θερμοκρασιακής εξάρτησης. Σε αυτήν την κατεύθυνση γίνονται έρευνες για την αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων άμορφου πυριτίου, ενώ στο εμπόριο υπάρχουν υβριδικά στοιχεία τα οποία συνδυάζουν μονοκρυσταλλικό και άμορφο πυρίτιο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



Σχήμα 4.10.3: Φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου. Μονοκρυσταλλικό (αριστερά). Πολυκρυσταλλικό (κέντρο). Στρώμα λεπτού υμενίου (δεξιά).

4.11 Αξιολόγηση Ημιαγωγών ως Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

Ένα από τα βασικότερα κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου ημιαγωγού ως πρώτη ύλη για ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι η τιμή του ενεργειακού διακένου. Στο σχήμα 4.11.1, παρατηρείται ότι το βέλτιστο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, που μεγιστοποιεί την απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι περίπου 1,5 eV. Ένα επίσης σημαντικό κριτήριο για την επιλογή κατάλληλου ημιαγωγού είναι το είδος του διακένου, αν δηλαδή είναι άμεσο ή έμμεσο. Η απορρόφηση γίνεται ευκολότερα για ημιαγωγούς με άμεσο ενεργειακό διάκενο και επομένως απαιτείται μικρότερο πάχος, που συνεπάγεται εξοικο-νόμηση υλικού.



Σχήμα 4.11.1: Η θεωρητική απόδοση (n) των φωτοβολταϊκών στοιχείων συναρτήσει του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού, από τον οποίο κατασκευάζονται.

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

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

Από τα υπάρχοντα ημιαγώγιμα στοιχεία, τεχνικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν κυρίως το πυρίτιο, το γερμάνιο και σε μικρότερο βαθμό το σελήνιο. Από τα στοιχεία αυτά, μόνο το πυρίτιο έχει εφαρμοστεί σημαντικά στην ηλιακή φωτοβολταϊκή τεχνολογία, γιατί οι επιτυχημένες μέθοδοι διεργασίας του, έχουν οδηγήσει σε αφθονία ποσοτήτων με τέλεια κρυσταλλική δομή και ικανοποιητική χημική καθαρότητα. Τέλος, προοπτικές για ανάπτυξη έχουν επίσης και το θειούχο κάδμιο (CdS) λόγω χαμηλού κόστους καθώς επίσης και το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) λόγω υψηλής απόδοσης.

Κεφάλαιο 5 – Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης λεπτών υμενίων και θα δούμε με λεπτομέρεια τα υλικά που θα χρησιμοποιήσουμε στη διαδικασία αυτή. Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση 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 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση

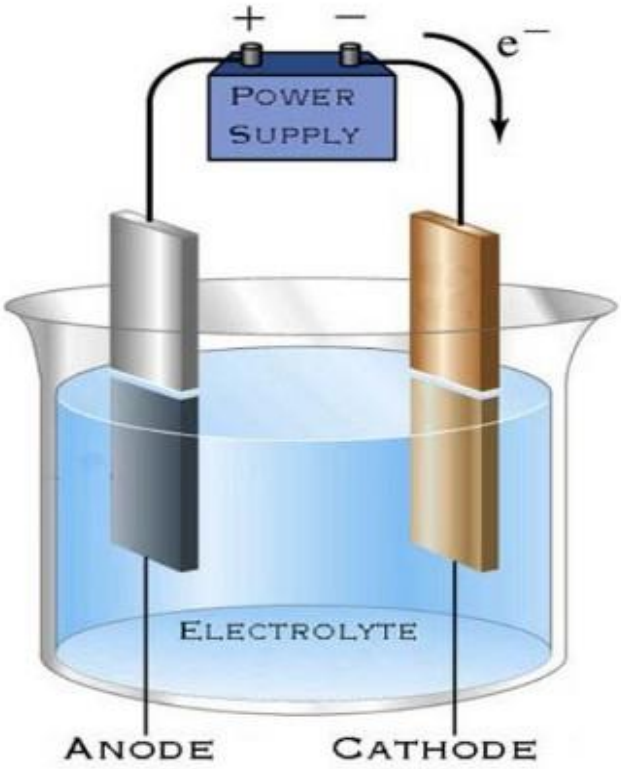
Όπως αναφέραμε και στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου, οι λεπτές επιστρώσεις πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα επιτυγχάνονται με τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης. Έτσι, τα νέα υλικά αποκτούν τις επιθυμητές ηλεκτρικές, χημικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες για την εφαρμογή που προορίζονται.

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 στο σχήμα 5.2.1, 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 5.2.1: Απλοποιημένη διάταξη ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης. 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:

$1^{ος}$ 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.

$2^{ος}$ 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.

Πλεονεκτήματα ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης:

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

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.

Ηλεκτρολυτικό Διάλυμα

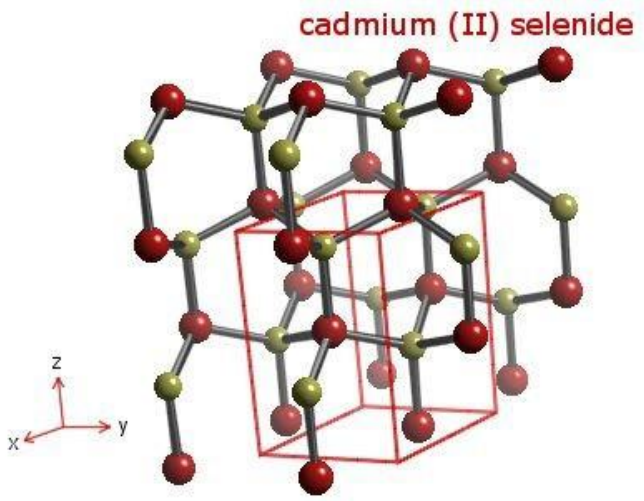
Ο ηλεκτρολύτης είναι το μέσο για τη δημιουργία του ρεύματος και είναι συνήθως διάλυμα, υδατικό ή μη, όπου το χρησιμοποιούμενο άλας διαλύεται σε ανιόντα και κατιόντα. Ο διαλύτης επιλέγεται ώστε να έχει υψηλή διαλυτότητα και χαμηλή δραστικότητα. Ο πιο διαδεδομένος διαλύτης είναι το νερό, σε άλλες εφαρμογές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

Τροφοδοσία ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης

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

5.3 Σεληνιούχο κάδμιο

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



Σχήμα 5.3.1: Εξαγωνική δομή (βουρτσίτης) CdSe

Πολλές τρέχουσες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στα νανοσωματίδια και ιδιαίτερα στην ανάπτυξη ελεγχόμενων νανοσωματιδίων CdSe. Εξαιτίας του κατάλληλου ενεργειακού διακένου και της υψηλής φωτο-ευαισθησίας του στο ορατό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές χαμηλού κόστους.

Το σεληνιούχο κάδμιο αναπτύχθηκε για χρήση στις οπτικό-ηλεκτρονικές συσκευές, διόδους laser και βιοϊατρικές απεικονίσεις. Έχουν επίσης δοκιμαστεί για χρήση σε υψηλής ποιότητας Φωτοβολταϊκά στοιχεία. Σήμερα η μεγαλύτερη πρακτική χρησιμότητα του σεληνιούχου καδμίου απορρέει από τα νανοσωματίδια, σωματίδια δηλαδή μεγέθους μικρότερο των 100nm.

Μια εφαρμογή αρκετά διαδεδομένη τα τελευταία χρόνια και η οποία σε ευρεία κλίμακα χρησιμοποιεί αποκλειστικά το σεληνιούχο κάδμιο είναι το Quantum Dots. Ως Quantum Dots ή κβαντικό σημείο ορίζεται αυστηρά μια κουκίδα σε μια έκταση αρκετών νανομέτρων,

κατασκευασμένη από μεταλλικό ή ημιαγώγιμο υλικό και περιγράφει ένα αντικείμενο σχεδόν μηδενικών διαστάσεων. Αυτά τα κβαντικά σημεία έχουν μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αποθηκεύσουν ηλεκτρόνια για παράδειγμα, ή να μεταβάλλουν το χρώμα του φωτός. Το κβαντικό σημείο θεωρείται ότι έχει μεγαλύτερη ευκαμψία από άλλα φθορίζοντα υλικά, που το κάνει ικανό να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία πληροφορίας. Είναι φτιαγμένα από πολλά και διάφορα συστατικά όπως το σεληνιούχο κάδμιο.

Ουσιαστικά λοιπόν, τα quantum dots είναι ημιαγώγιμα σωματίδια της κλίμακας του νανόμετρου φτιαγμένα από σεληνιούχο κάδμιο (CdSe) θειούχο κάδμιο (CdS) και τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) με μια αδρανή πολυμερική επένδυση. Το ημιαγώγιμο υλικό που χρησιμοποιείται για τον πυρήνα επιλέγεται με βάση την εκπομπή μια γκάμας μηκών κύματος. CdS για μπλέ-UV, CdSe για το σύνολο του ορατού φάσματος, CdTe για το μακρινό ερυθρό και το κοντινό υπέρυθρο. Το μέγεθος του σωματιδίου ορίζει το ακριβές χρώμα ενός δεδομένου κβαντικού σημείου. Η πολυμερής επένδυση προφυλάσσει τα κύτταρα από την τοξικότητα του καδμίου αλλά έχει και την δυνατότητα να επιτεθεί κατά μιας σειράς στοχευτικών μορίων, περιλαμβανομένων των μονοκλωνικών αντισωμάτων που κατευθύνονται στους ειδικούς βιοκατασκευαστές όγκων. Εξαιτίας του μικρού μεγέθους, τα κβαντικά σημεία μπορούν να λειτουργήσουν ως ειδικοί σημειωτές κυττάρων – ακόμα και μορίων – που δεν θα παρέμβουν στην κανονική εργασία ενός κυττάρου. Επιπλέον η διαθεσιμότητα κβαντικών κουκίδων διαφόρων χρωμάτων παρέχει ένα ισχυρό εργαλείο για την παρακολούθηση της δράσης πολλών κυττάρων και μορίων ταυτόχρονα.

Τον Αύγουστο του 2004, ερευνητές ανακοίνωσαν την επιτυχή ετοιμασία υδατοδιαλυούμενων κβαντικών σημείων χρυσού που μπορούν να αξιοποιηθούν και για να εκπέμπουν φως σε μια ποικιλία μηκών κύματος. Αυτά τα ενδεδυμένα με πολυμερές υλικό, κβαντικά σημεία μπορεί να αποδεχτούν πιο κατάλληλα για χρήση σε ανθρώπινες κλινικές εφαρμογές.

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

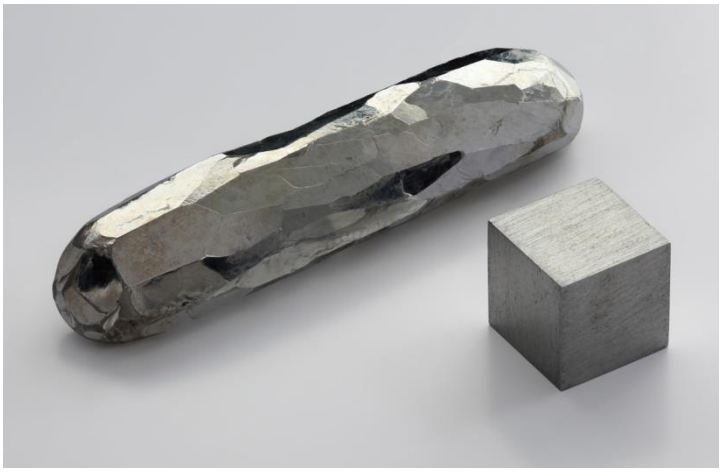
Εφαρμογή βρίσκουν στους τομείς της πληροφορικής, της βιολογίας, της ηλεκτρονικής και των φωτοβολταϊκών συστημάτων αφού είναι σε θέση να αυξήσουν την αποτελεσματικότητα και να μειώσουν το κόστος των σημερινών φωτοβολταϊκών κυττάρων από πυρίτιο. Τέλος, θα πρέπει να αναφέρουμε πως σε πολλές περιοχές του κόσμου υπάρχει περιορισμός ή ακόμα και απαγόρευση στη ρήση βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα όσα quantum dots είναι φτιαγμένα από κάδμιο να είναι ακατάλληλα για οικιακή χρήση. Ως αποτέλεσμα αυτού γίνεται προσπάθεια προκειμένου να αναπτυχθεί μια σειρά νέων κβαντικών σημείων απαλλαγμένων από βαρέα μέταλλα η οποία θα έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα στο ορατό και υπέρυθρο φάσμα ενώ οι οπτικές ιδιότητες θα παραμείνουν παρεμφερείς με αυτές των κβαντικών σημείων CdSe.

5.4 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 πρίγκιπα 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 θειιούχο κάδμιο (CdS), κίτρινη βαφή, και το σεληνιούχου 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 5.4.1: Κάδμιο

5.5 Σελήνιο

Το σελήνιο (Se) είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 34, ατομικό βάρος 78.971 και σημείο τήξης 494K, που ανήκει στη $16^{η}$ 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 5.3.1.

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

Το σελήνιο κυρίως βρίσκεται στα θειιούχα 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.

5.6 Το Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)

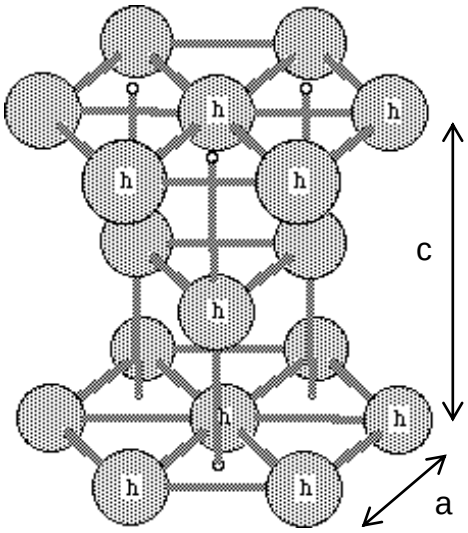
Μια σημαντική κατηγορία οξειδίων είναι αυτή του τύπου του οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), όπου κάθε κατιόν περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου τοποθετημένα στις κορυφές ενός τετραέδρου και αντίστροφα, σε αντίθεση με τις άλλες κατηγορίες οξειδίων, όπου τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται συνήθως στις κορυφές οκταέδρου σε σχέση μα τα άτομα του μετάλλου. Αυτή η τετραεδρική δομή προέρχεται κυρίως από την (κυρίως πολικού χαρακτήρα) ομοιοπολικότητα των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ του μετάλλου και του οξυγόνου (όπως συμβαίνει στην περίπτωση του SiO_2).

Από τα οξείδια των μετάλλων, το ZnO μελετήθηκε πρώτο ως αισθητήρας αερίων και ιδιαίτερα του υδρογόνου στη δεκαετία του '50, οπότε και κατά την έκθεση ενός κρυστάλλου ZnO θερμοκρασίας 200^{o}C σε ρεύμα υδρογόνου, παρατηρήθηκε αύξηση της αγωγιμότητάς του. Για διάφορους λόγους (κυρίως λόγω της αδυναμίας κατανόησης της ιδιαιτερότητας του μηχανισμού αίσθησης αερίων από το ZnO) στους αισθητήρες τύπου αντίστασης κυριάρχησε το SnO_2 ως υλικό αίσθησης. Όπως θα φανεί παρακάτω, η ποικιλία των πιθανών εφαρμογών του ZnO επανέφερε το ενδιαφέρον των ερευνητών στο υλικό αυτό 30 χρόνια μετά την πρώτη ένδειξη της ικανότητάς του ως υλικού αισθητήρων αερίων. Το ZnO είναι ημιαγωγός τύπου II-VI με ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

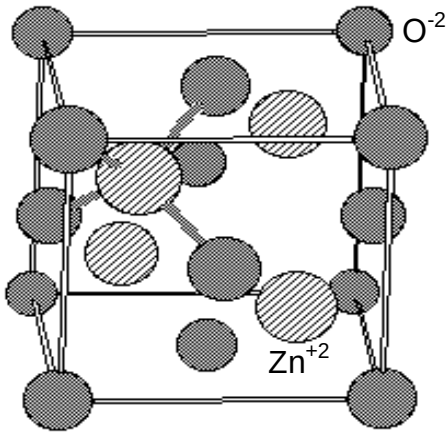
Παράμετροι πλέγματος στους 300K:	
a	**0,32495nm**
c	**0,52069nm**
a/c	**1,602(ιδανική τιμή της εξαγωνικής δομής:1,633)**
u	**0,345**
Πυκνότητα	**5,606 g/cm^3**
Σταθερή κρυσταλλική δομή στους 300K	**Wurtzite**
Σημείο τήξης	**1975°C**
Θερμική αγωγιμότητα (W.cm^{-1}.°C^{-1})	**0,6, 1-1,2**
Συντελεστής γραμμικής διαστολής (°C^{-1})	**a:6,5x10^{-6}, c:3,0x10^{-6}**
Διηλεκτρική σταθερά (DC)	**8,656**
Δείκτης διάθλασης	**2,008, 2,029**
Ενεργειακό διάκενο	**3,4 eV (άμεσο)**
Ενδογενής συγκέντρωση φορέων αγωγιμότητας	**<10^6 cm^{-3}**
Ενέργεια εκπομπής φωτονίου	**60 meV**
Ενεργός μάζα ηλεκτρονίων	**0,24**
Κινητικότητα ηλεκτρονίων για χαμηλή αγωγιμότητα τύπου n (300K)	**200 cm^2/V.s**
Ενεργός μάζα οπών	**0,59**
Κινητικότητα οπών για χαμηλή αγωγιμότητα τύπου p (300K)	**5-50 cm^2/V.s**

Πίνακας 5.6.1 : Γενικές ιδιότητες του ZnO στην εξαγωνική δομή wurtzite

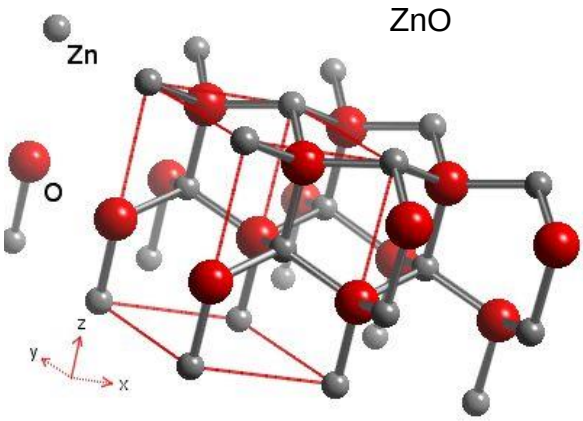
Η κρυσταλλική του δομή είναι σπάνια για οξείδιο μετάλλου. Άλλες ενώσεις που υιοθετούν την δομή του ZnO είναι τα SiC, AlN, CiSe, BN, GaN, C(αδάμας). Συγκεκριμένα, παρουσιάζει δύο τύπους κρυσταλλικής δομής: α) την τετραεδρικού τύπου εξαγωνική δομή του ορυκτού



Σχήμα 5.6.2 : Ορισμός παραμέτρων πλέγματος εξαγωνικής δομής μεγίστης πυκνότητας



Σχήμα 5.6.1 : Κρυσταλλική δομή του ZnO τύπου zinc-blende (ορυκτό σφαλερίτης)



Σχήμα 5.6.1 : Κρυσταλλική δομή του ZnO τύπου wurtzite (σταθερή στους 300K)

wurtzite (Σχήμα 5.6.) με παραμέτρους a = 3,250 Å και c = 5,207 Å, που προκύπτει από την εξαγωνική μεγίστης πυκνότητας (Σχήμα 5.6.) διάταξη ανιόντων με πλήρωση των διαθέσιμων ενδοπλεγματικών κενών από κατιόντα και είναι η σταθερή του φάση στους 300K και β) την επίσης τετραεδρικού τύπου κυβική δομή του ορυκτού σφαλερίτης (Σχήμα 5.6.1) με παράμετρο a = 4,28 Å, που προκύπτει από δυο κυβικές εδροκεντρωμένες διατάξεις (μια των ανιόντων και μια των κατιόντων) που επικαλύπτονται μερικά. Στη δομή τύπου wurtzite το κατιόν του ψευδαργύρου περιβάλλεται από τέσσερα ανιόντα οξυγόνου τοποθετημένα στα άκρα ενός ελαφρά παραμορφωμένου τετραέδρου (ελάχιστες αποστάσεις Zn-O 1,992 Å και 1,973 Å).

Το ZnO έχει πολυάριθμες χρήσεις που βασίζονται στις σπάνιες ιδιότητές του. Λόγω του μεγάλου ενεργειακού διακένου του έχει χρησιμοποιηθεί σε στοιχεία υψηλής

ισχύος (varistor) και καθώς είναι σχεδόν διαφανές στο οπτικό φάσμα (όπως και τα ανταγωνιστικά In_2O_3 και SnO_2) σε διαφανή ηλεκτρονικά ισχύος. Υπάρχει η δυνατότητα μεταβολής του εύρους του ενεργειακού διακένου μέσω προσμίξεων, όπως π.χ. με την εισαγωγή Cd σε πλεγματικές θέσεις του Zn το διάκενο μπορεί να μειωθεί στα 3 eV περίπου, ενώ με την εισαγωγή Mg μπορεί να αυξηθεί στα 4 eV. Εμφανίζει έντονα το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται σε αισθητήρες επίπεδων ακουστικών κυμάτων (Surface Acoustic Wave, SAW). Η ιδιότητα της υψηλής διαπερατότητας στο ορατό φάσμα έχει χρησιμοποιηθεί σε διαφανή ηλεκτρόδια σε επίπεδες οθόνες πεδίου (Field Effect Displays, FED) και φωτοβολταϊκά κύτταρα. Τα τελευταία χρόνια, λόγω του αυξανόμενου ενδιαφέροντος για εύκολη υλοποίηση ημιαγώγιμων διατάξεων εκπομπής φωτός (Light Emitting Diodes,LED) και διόδων laser (Laser Diodes,LD) πράσινου, ιώδους ή υπεριώδους φωτός βασισμένων στο GaN, έχει βρεθεί ότι το ZnO μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα, καθώς εμφανίζει εκπληκτική ομοιότητα στην κρυσταλλική δομή (απόκλιση 2,2%) με το GaN, ιδιαίτερα με τη μορφή λεπτών υμενίων. Η εύκολη διαθεσιμότητα κρυστάλλων ZnO και η ιδιαίτερα μεγάλη ενέργεια σύνδεσης ζευγών ηλεκτρονίων – οπών (60 meV σε σχέση με τα 25 meV του GaN, που μεταφράζεται σε πιο ισχυρές πηγές φωτός και σταθερότητα στις διάφορες συνθήκες λειτουργίας) είναι βασικοί λόγοι για τους οποίους το ZnO μπορεί να υποκαταστήσει το GaN

Χρησιμοποιείται στην κεραμική ως λευκή βαφή και γενικά στη βαφική, ως ενεργοποιητής στη βιομηχανία συνθετικού καουτσούκ (rubber), ως επικάλυψη σε φωτοαγώγιμες επιφάνειες σε φωτοτυπικά μηχανήματα και ως αντισηπτικό σε περιπτώσεις εγκαυμάτων. Επίσης, επειδή απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία, χρησιμοποιείται σε αντιηλιακά σκευάσματα.

Μια σημαντική ιδιότητα του ZnO είναι η αμφοτερική δράση του σε όξινο και βασικό περιβάλλον, όπως φαίνεται στις εξισώσεις (5.6.1-5.6.2).

$$ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O \qquad (5.6.1)$$

$$ZnO + H_2O + 2OH^- \rightarrow \left[Zn(OH)_4\right]^{2-} \qquad (5.6.2)$$

Επίσης, το ZnO βρίσκει στη χημική βιομηχανία σημαντικές εφαρμογές ως υλικό κατάλυσης ή υπόβαθρο μετάλλων-καταλυτών (η ετεροδομή $Cu/ZnO/Al_2O_3$ χρησιμοποιείται ευρύτατα), όπως στις αντιδράσεις σύνθεσης μεθανόλης (5.6.3-5.6.4)

και την παραγωγή H_2 από το υδραέριο (τελικό στάδιο της αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων υπό ατμό προς H_2) (5.5.5).

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH \qquad (5.6.3)$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O \qquad (5.6.4)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad (5.6.5)$$

Ωστόσο, απαραίτητη προϋπόθεση για την κατασκευή διατάξεων που βασίζονται σε ημιαγωγούς, είναι ο έλεγχος της συγκέντρωσης των σκόπιμα εισαγόμενων προσμίξεων (dopants), που καθορίζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες. Οι προσμίξεις καθορίζουν αν το ρεύμα διαμέσου του ημιαγωγού (και εντέλει η πληροφορία που η διάταξη θα επεξεργαστεί) καθορίζεται από ηλεκτρόνια ή οπές. Για ένα συγκεκριμένο ημιαγώγιμο οξείδιο, το ένα είδος αγωγιμότητας επιτυγχάνεται εύκολα, ενώ δε συμβαίνει το ίδιο με το άλλο. Οι προσμίξεις που εισάγουν καταστάσεις πολύ κοντά σε μια από τις επιτρεπτές ζώνες του ημιαγωγού (ζώνη σθένους ή αγωγιμότητας) ονομάζονται ρηχού τύπου, καθώς ο ιονισμός τους (η εξαγωγή δηλ. φορέων αγωγιμότητας από το ενεργειακό διάκενο) είναι εύκολος (π.χ. 10 - 50 meV για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγιμότητας στο ZnO). Συνήθως κατά τη διαδικασία παρασκευής των ημιαγωγών, εισάγονται ανεπιθύμητες προσμίξεις ή ατέλειες που δηλητηριάζουν κατά κάποιο τρόπο την επιθυμητή συμπεριφορά του υλικού. Οι προσμίξεις ή ατέλειες αυτές εισάγουν καταστάσεις βαθιά στο ενεργειακό διάκενο και είτε προκύπτουν από «μόλυνση» με ξένα σωματίδια του περιβάλλοντος χώρου κατά τη φάση ανάπτυξης του υλικού, είτε εισάγονται ως ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος. Οι ατέλειες αυτές μπορεί να είναι κενές θέσεις πλεγματικών ατόμων ή ενδοπλεγματικές προσμίξεις (interstitials), οπότε πρόκειται για άτομα που βρίσκονται στον κενό ενδοπλεγματικό χώρο. Και στις δύο περιπτώσεις, εισάγουν καταστάσεις βαθιά στο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού και δρουν ως παγίδες των φορέων αγωγιμότητας. Οι ανεπιθύμητες αυτές προσμίξεις ή ατέλειες είναι το βασικό εμπόδιο προς την επαναλήψιμη παρασκευή διατάξεων υψηλής απόδοσης και αξιοπιστία.

Κεφάλαιο 6. Ηλεκτρολυτική Διάταξη – Ηλεκτρολυτική Διαδικασία

6.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγράψουμε αναλυτικά την διαδικασία ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης σεληνιούχου 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 θερμόμετρο μέγιστης ένδειξης $150^{O}C$
- Ρότορας
- Ρυθμιστής στροφών

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 6.2.1: Φούρνος Nabertherm

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

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 προσαρτόνται 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 6.2.3: Ηλεκτρόδιο εργασίας χωρίς δοκίμιο (αριστερά), όπου φαίνεται η υποδοχή του δοκιμίου. 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 περιβάλει το δοκίμιο. Η πλατίνα προτιμάται γιατί είναι δύστηκτο μέταλλο ενώ επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση μετά από πυράκτωση.

Εικόνα 6.2.4: 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 ^oC είναι 0,412mV ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Εικόνα 6.2.5: 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.

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

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 μαγνητικήανάδευση 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 6.2.7: Ρυθμιστής στροφών για τον ρότορα

Εικόνα 6.2.8: Ο ρότορας και οι υποδοχές των καλωδίων για τα ηλεκτρόδια εργασίας

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 6.2.9: Διποτενσιοστάτης

6.3 Διατάξεις αξιολόγησης των δοκιμίων

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 $160^{o}C$.

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 Χ 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 pA meter/DC voltage source (HEWLETT PACKARD 4140B) για τον προσδιορισμό των I–V χαρακτηριστικών στο σκοτάδι και στο φως
- Φασματόμετρο περίθλασης ακτίνων Χ (Siemens 5000), XRD: X-ray Diffractometer
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – SEM (Scanning electron microscopy)

Κλωβός Faraday (HEWLETT PACKARD 16055A TEXT FIXTURE)

Ο κλωβός Faraday είναι ένα περίβλημα από αγώγιμο 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 10cmx5cmx2cm, η οποία έχει δύο οπές διαμέτρου 0,9cm κατά μήκος της σε απόσταση 1,6cm 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 6.3.1: Εσωτερικό του κλωβού Faraday του χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις

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.

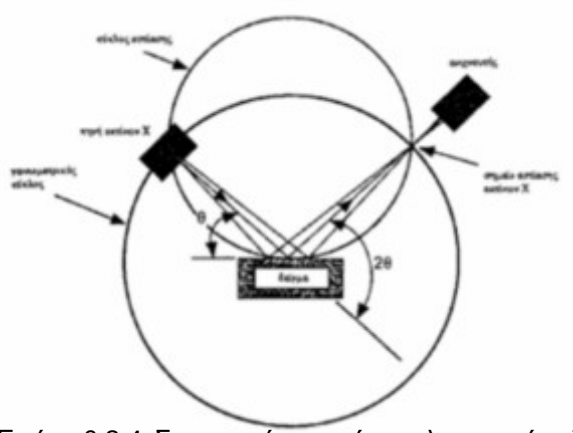
Εικόνα 6.3.2: Συσκευή pA meter/DC voltage source (HEWLETT PACKARD 4140B)

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 DifracPlus. Το λογισμικό περιλαμβάνει επίσης και τη βάση δεδομένων για τον προσδιορισμό των κορυφών.

Εικόνα 6.3.3: Φασματογράφος περίθλαση



Εικόνα 6.3.4: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας XRD

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 6.3.5: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – SEM

6.4 Διαδικασία ηλεκτρόλυσης

Προετοιμασία δοκιμίων

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.

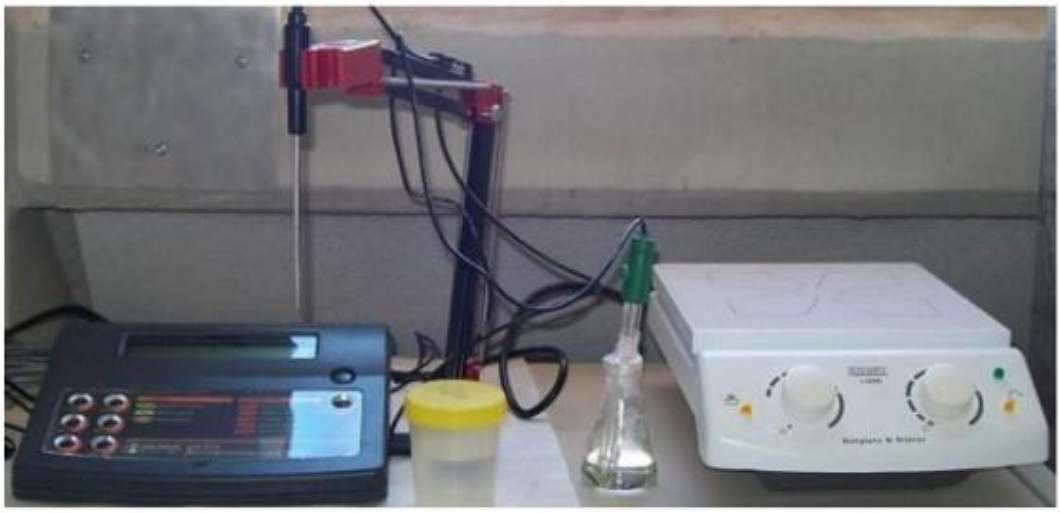
Προετοιμασία ηλεκτρολυτικού λουτρού

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 0,2 M και 0,01 M 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 250 ml υπερκαθαρού νερού και 25,65 gr θειικού καδμίου, μετρημένα σε ζυγαριά ακριβείας, σε ογκομετρική φιάλη 500 ml. Στη συνέχεια αναδεύουμε το διάλυμα μέχρι τη διάλυση του θειικού καδμίου και προσθέτουμε 250 ml υπερκαθαρού νερού ώστε να πετύχουμε την επιθυμητή συγκέντρωση των 0,2 M .

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

Το τελικό διάλυμα που θα χρησιμοποιηθεί στην ηλεκτρόλυση προκύπτει με την προσθήκη 5 ml από το διάλυμα του οξειδίου του σεληνίου στο διάλυμα των 500 ml θειικού καδμίου. Το νέο διάλυμα τοποθετείται στη διάταξη της εικόνας 6.4.1 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 6.4.1 ηλεκτρονικός μετρητής ph και αναδευτήρας

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

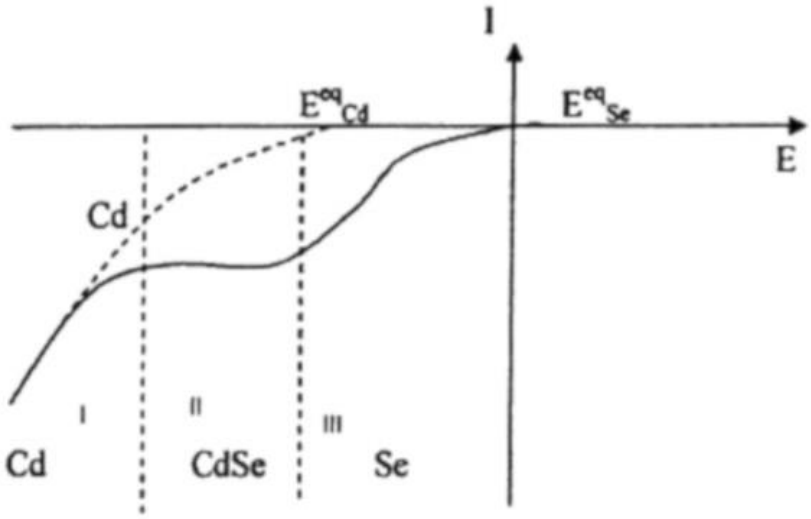
$$H_2SeO_3 \rightarrow H^+ + HSeO_3^-$$
$$HSeO_3^- \rightarrow H^+ + SeO_3^{-2}$$

έτσι στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:

$$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4\,e^- \rightarrow Se_{(s)} + 3H_2O$$
$$HSeO_3^- + 5H^+ + 4\,e^- \rightarrow Se_{(s)} + 3H_2O$$
$$SeO_3^{-2} + 6H^+ + 4\,e^- \rightarrow Se_{(s)} + 3H_2O$$
$$Cd^{+2} + 2\,e^- \rightarrow Cd_{(s)}$$

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

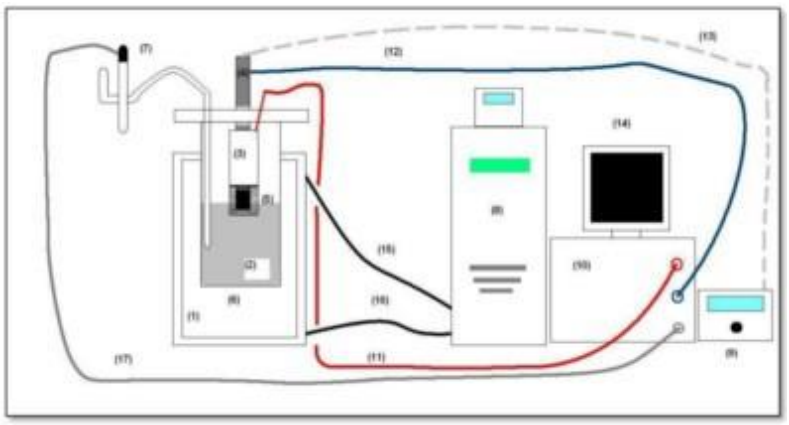
Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει μία τυπική καμπύλη πόλωσης που φαίνεται παρακάτω. Στην περιοχή I αποτίθεται μόνο Cd, στην περιοχή III αποτίθεται μόνο Se ενώ στην περιοχή II έχουμε από κοινού εναπόθεση καδμίου και σεληνίου προς σχηματισμό του επιθυμητού ημιαγώγιμου φιλμ σεληνιούχου καδμίου (CdSe).



Εικόνα 6.4.2: Βολτογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού για ηλεκτρολυτική εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου

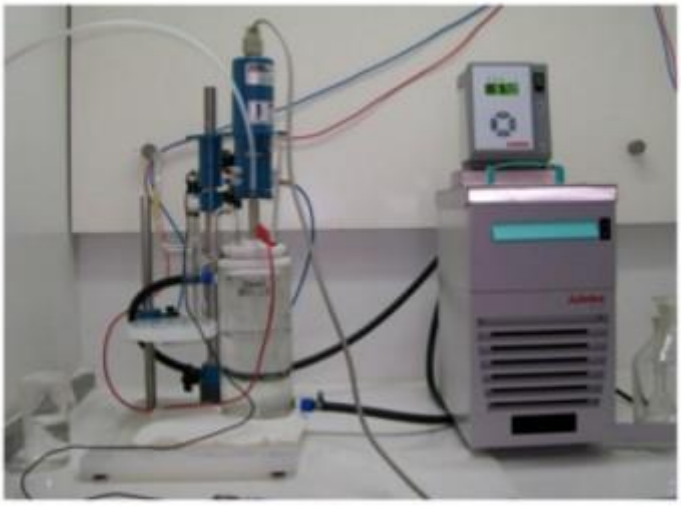
Συνδεσμολογία ηλεκτρολυτικής διάταξης

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 του λουτρού ήταν 65 ^{O}C, και για τα 6 δοκίμια. 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 500 ΣΑΛ και τέλος συνδέουμε τα ηλεκτρόδια της διάταξης με τον διποτενσιοστάτη. Ο διποτενσιοστάτης θα εφαρμόσει σταθερή τάση -1 V. Η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης κυμάνθηκε μεταξύ 2, 5 και 10 λεπτών (2 δοκίμια 2 λεπτών, 2 δοκίμια 5 λεπτών και 2 δοκίμια 10 λεπτών).



Εικόνα 6.4.3: 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 6.4.4: Φωτογραφία της ηλεκτρολυτικής διάταξης.

7 Μετρήσεις και συμπεράσματα

7.1 Εισαγωγή

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρικές δοκιμές, ακτινο-ανάλυση και με οπτικό χαρακτηρισμό SEM συνολικά έξι δοκίμια. Η εναπόθεση του σεληνιούχου καδμίου πάνω σε αυτά έγινε με τη διαδικασία που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η θερμοκρασία του λουτρού επιλέχθηκε στους 65^{o} C. Η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ήταν από 2 λεπτά μέχρι και 10 λεπτά υπό σταθερή θερμοκρασία. Στη συνέχεια συλλέξαμε I – V χαρακτηριστικές για όλα τα δοκίμια σε συνθήκες φωτός και σκοταδιού, διάγραμμα XRD για γωνίες από 20^{o} έως 80^{o} C ενώ η επιφάνεια όλων των δοκιμίων μελετήθηκε και με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Εν συνεχεία έγινε η εναπόθεση του ZnO επάνω στο ηλεκτρολυτικό στρώμα του CdSe με τη θερμο χημική μέθοδο του spin coating. Το ZnO ήταν σε μέγεθος νανοσωματιδίων με ακανθώδη μορφολογία (Nano-thorns, Nanoflowers) τα οποία δημιουργήθηκαν στα πλαίσια άλλης διπλωματικής εργασίας. Τα νανοσωματίδια του ZnO διαλύθηκαν σε στεατικό οξύ (steatic acid) και εν συνεχεία σε κάθε δοκίμιο τοποθετήθηκε μια σταγόνα του διαλύματος αυτού. Η διαδικασία του spin coating επαναλήφτηκε 10 φορές με ταχύτητα περιστροφής 600 ΣΑΛ για ένα λεπτό σε κάθε επανάληψη. Στη συνέχεια, για να αφαιρέσουμε το στεατικό οξύ το κάθε δοκίμιο θερμάνθηκε στους 450 βαθμούς Κελσίου υπό την παρουσία αέρα (όχι σε κενό) για 4 ώρες.

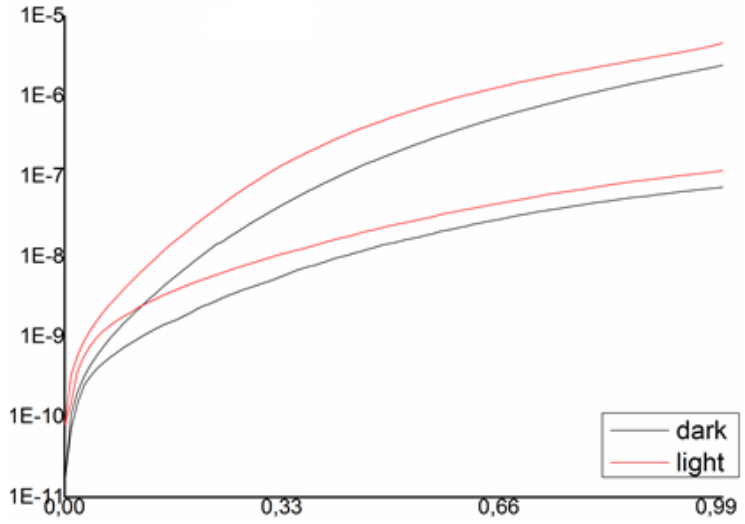
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων από τα οποία θα προσπαθήσουμε να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για την ηλεκτρική συμπεριφορά των διατάξεων Ni / CdSe / ZnO που κατασκευάσαμε.

7.2 Μετρήσεις και αποτελέσματα

Για το χαρακτηρισμό της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των δοκιμίων μετρήθηκε η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης σε τάσεις από -1 V μέχρι + 1 V και βήμα 0,01 V. Τα ηλεκτρόδια εφαρμογής των τάσεων είναι το υπόστρωμα του Νικελίου στην πίσω όψη και το σφαιρικό probe χρυσού διαμέτρου 1 mm, το οποίο εφάπτεται μηχανικά στην πάνω όψη η οποία εμπεριέχει το ZnO. Οι χαρακτηριστικές I – V σχεδιάστηκαν σε ημιλογαριθμική κλίμακα για να γίνουν εμφανείς οι περιοχές τάσεων για τις οποίες το ρεύμα είναι εκθετική συνάρτηση της τάσης. Για το κάθε δοκίμιο εξετάστηκαν 3 χαρακτηριστικές I-V. Η μια πριν την εναπόθεση ZnO υπό την παρουσία φωτός στην μια περίπτωση και σε κλωβό Faraday στην άλλη (σκοτάδι). Η δεύτερη πάρθηκε μετά την εναπόθεση ZnO σε φως και σκοτάδι όπως προηγουμένως. Και η τρίτη, μετά την αφύγρανση των δοκιμίων

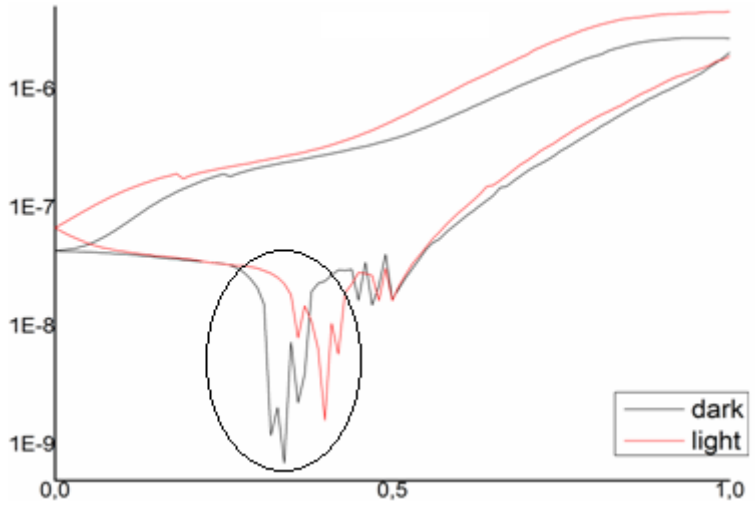
υπό μέτριο κενό ($2x10^{-3}$ mbar). Με τον όρο φως εννοούμε την ένταση της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας που αντιστοιχεί σε διάχυτη ακτινοβολία εσωτερικού χώρου ισχύος 0,2mV/cm³.

7.3. Δοκίμια με διάρκεια ηλεκτρόλυσης 2min (Δοκίμιο 1)



Εικόνα 7.3.1 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι πρώτου δοκιμίου πριν την εναπόθεση ZnO (CdSe)

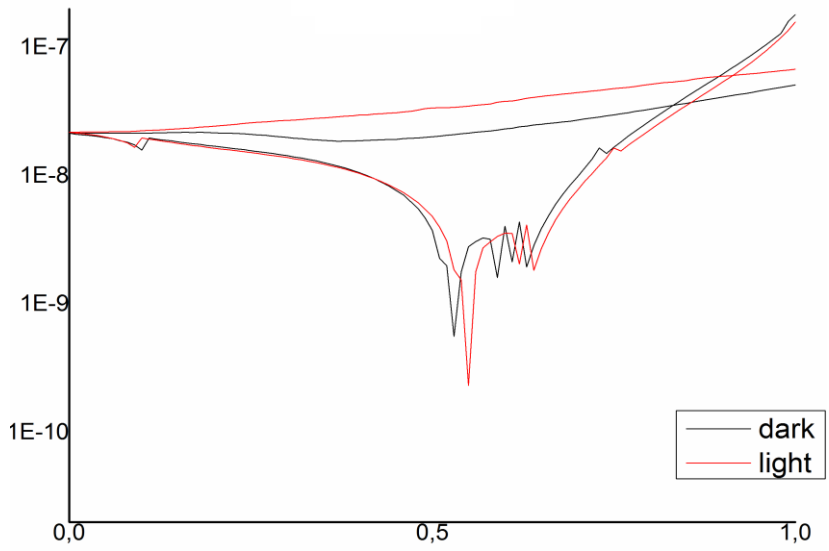
7.3.1: Η στρώση του σεληνιούχου καδμίου εμφανίζει ανορθωτική συμπεριφορά με τον συνδυασμό των ηλεκτροδίων (Χρυσός – Νικέλιο). Η Κρυσταλλική ποιότητα του συγκεκριμένου δείγματος χαρακτηρίζεται ως ικανοποιητική αφού δεν υπάρχουν έντονες επανασυνδέσεις για τάσεις μικρότερες της τιμής k.T/q=25mV ορθής πόλωσης



Εικόνα 7.3.2 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι πρώτου δοκιμίου μετά την εναπόθεση ZnO

7.3.2: Η εναπόθεση των νανο-σωματιδίων ZnO οδηγεί στον σχηματισμό ενεργού διάταξης η οποία μπορεί να παράγει ηλεκτρική ισχύ (και στο φως και στο σκοτάδι) και αυτό φαίνεται από το χαρακτηριστικό σημείο της καμπύλης. Απ' το τμήμα αυτό της καμπύλης μπορεί να υπολογιστεί και η αποδιδόμενη ηλεκτρική ισχύς. Έτσι, προσδιορίζονται η μέγιστη αποδιδόμενη ισχύς $0,4x10^{-8}$ W στο σκοτάδι και $0,6x10^{-8}$ W στο φως.

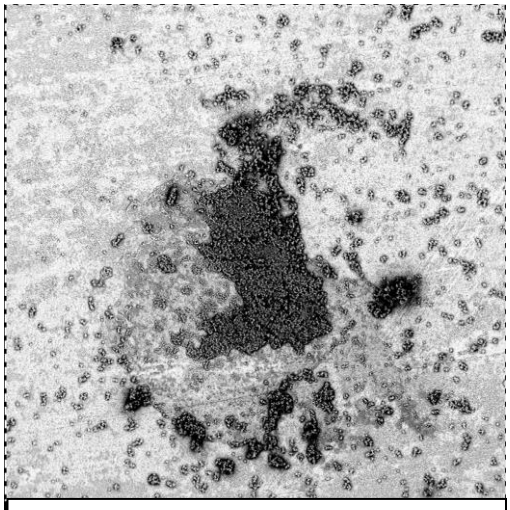
Η επαύξηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος μετά από την πρόσπτωση του φωτισμού καταδεικνύει ότι υπάρχουν τουλάχιστον δύο μηχανισμοί που συνεργούν στην παραγωγή της ηλεκτρικής ισχύος. Ο κυρίαρχος μηχανισμός (στο σκοτάδι) θα μπορούσε να αποδοθεί στις ηλεκτροχημικές διεργασίες που επιτελούνται στην επιφάνεια του ZnO (ενδεχομένως και λόγω της ρόφησης αερίων ή υδρατμών). Η μικρή προσαύξηση που παρατηρείται με την πρόσπτωση της διάχυτης φωτεινής ακτινοβολίας θα μπορούσε να αποδοθεί στην ενίσχυση των προηγούμενων μηχανισμών λόγω της οπτικής ενέργειας των απορροφούμενων φωτονίων στους κρυστάλλους του ZnO.



Εικόνα 7.3.3 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι πρώτου δοκιμίου μετά την Αφύγρανση,

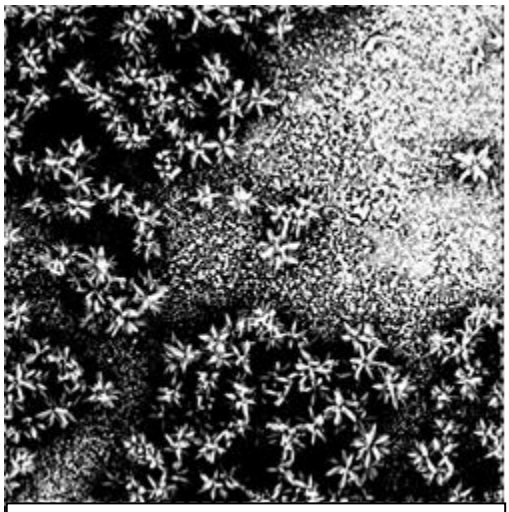
7.3.3: Η αφαίρεση υγρασίας ή εκρόφηση αερίων από το ZnO οδηγεί στην ταύτιση των χαρακτηριστικών I-V για το φως και το σκοτάδι. Η λαμβανόμενη ισχύς είναι ίδια με αυτή του φωτιζόμενου δοκιμίου στο προηγούμενο σχήμα (σχ. 7.2.3). Τέλος, παρατηρούνται λίγο μικρότερες τιμές ρεύματος βραχυκύκλωσης και λίγο μεγαλύτερες τάσεις ανοικτοκύκλωσης από ότι κατεγράφησαν πριν από την αφύγρανση.

7.3.4 Ακολουθούν οι φωτογραφίες SEM των δοκιμίων με τις επιστρώσεις ZnO (για διαφορετικές μεγεθύνσεις)

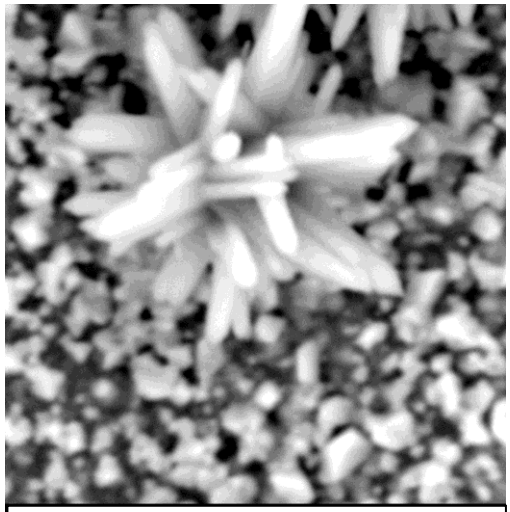


Κλίμακα Μήκους 100μm _____

Η επιφάνεια καλύπτεται απ τους κρυστάλλους ZnO με ανομοιόμορφη κατανομή. Οι νανοκρύσταλλοι ZnO αποτελούνται κυρίως από κυλινδρικούς νανοράβδους μήκους 2μm και πάχους έως 300nm

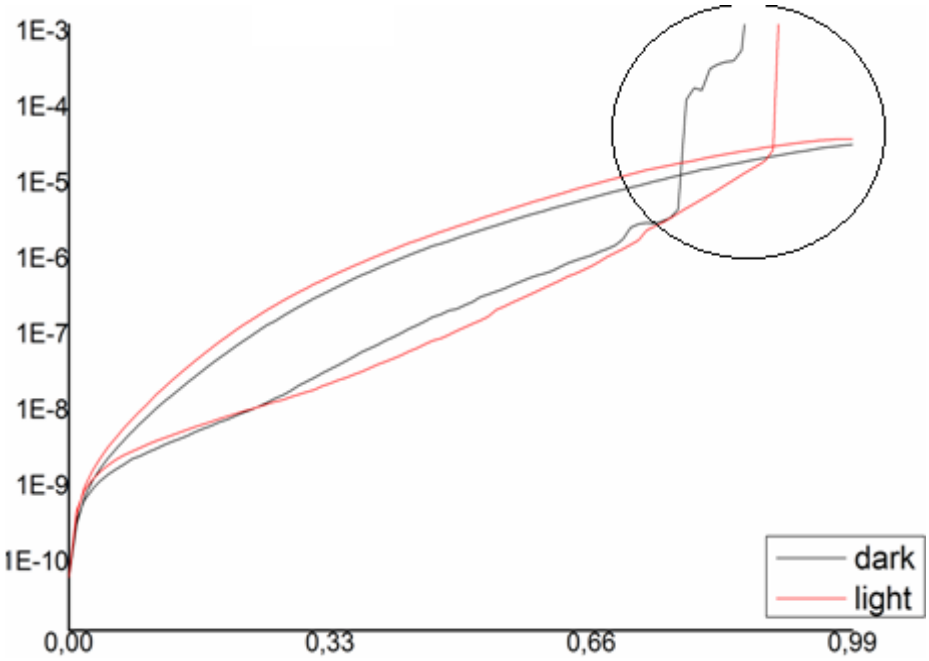


Κλίμακα Μήκους 50μm _____



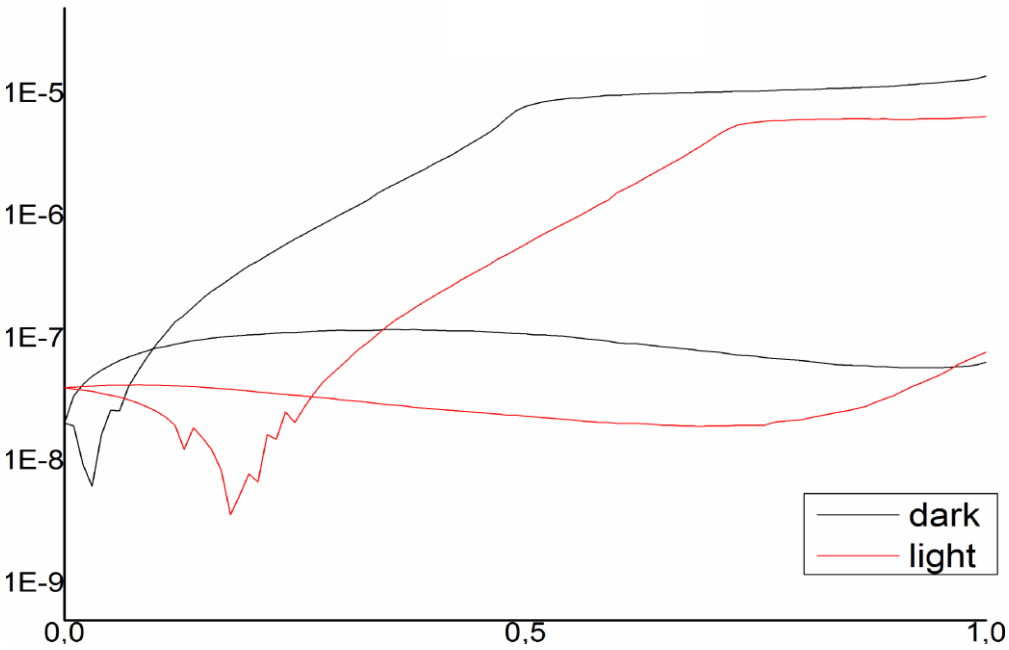
Κλίμακα Μήκους 2μm. _____

7.4 Δοκίμια με διάρκεια ηλεκτρόλυσης 2min (Δοκίμιο 2)



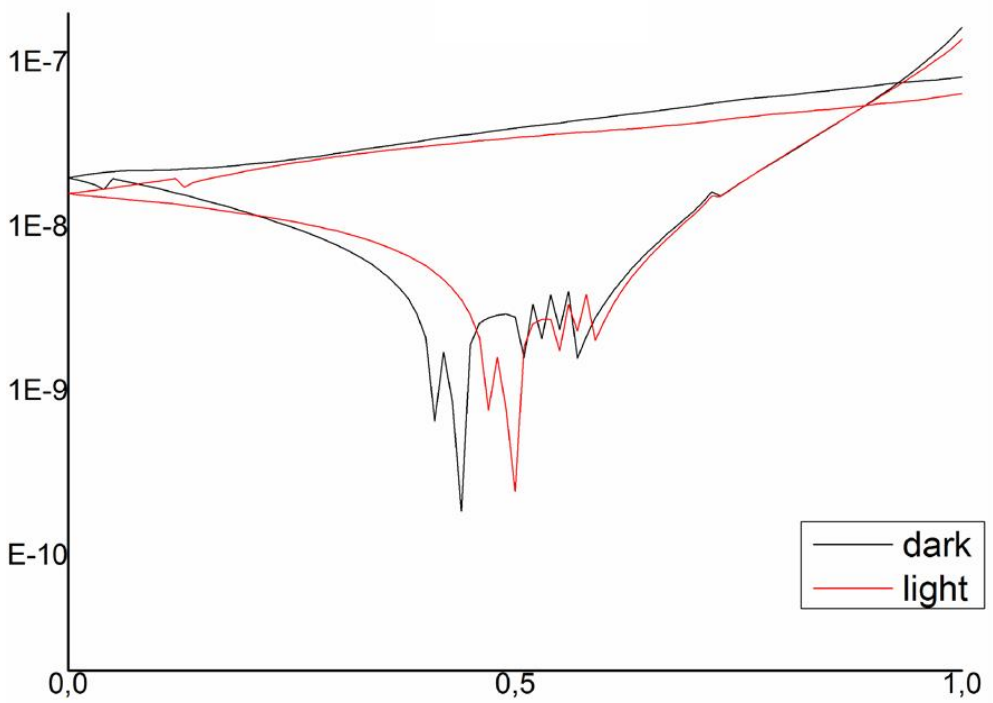
Εικόνα7.4.1 Μέτρηση I-V σε φως και σκοτάδι δευτέρου δοκιμίου πριν την εναπόθεση ZnO (CdSe)

7.4.1: Παρατηρείται ανάλογη συμπεριφορά με το δοκίμιο 1. Εμφανίζονται κάποιες διαφοροποιήσεις λόγω κατασκευαστικών ιδιαιτεροτήτων – ατελειών. Επίσης παρατηρούμε ότι κατά την ανάστροφη πόλωση της δομής (Χρυσός – Νικέλιο – Σεληνιούχο Κάδμιο) εκδηλώνεται μηχανισμός διάσπασης για εφαρμοζόμενες τάσεις μεγαλύτερες από 0,75 V, μεταξύ των ηλεκτροδίων.



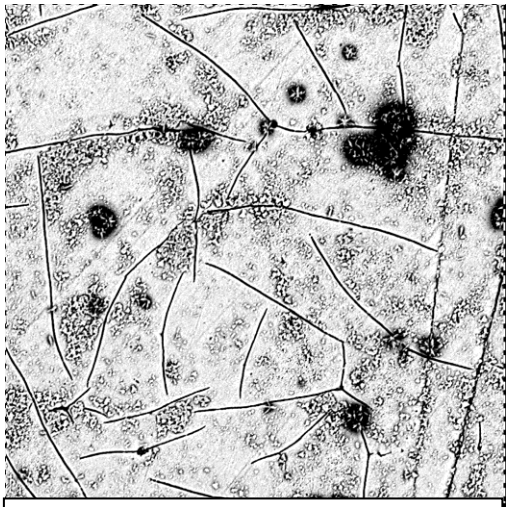
Εικόνα 7.4.2 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι δευτέρου δοκιμίου μετά την εναπόθεση ZnO

7.4.2 Παρατηρούμε πως η ύπαρξη nano σωματιδίων πάνω στο CdSe οδηγεί σε ενεργό διάταξη. Η λαμβανόμενη ισχύς στο σκοτάδι υπολείπεται σημαντικά έναντι της λαμβανόμενης ισχύος μετά τον φωτισμό. $0,04x10^{-8}$ W(σκότος), . $0,4x10^{-8}$ W (φως).



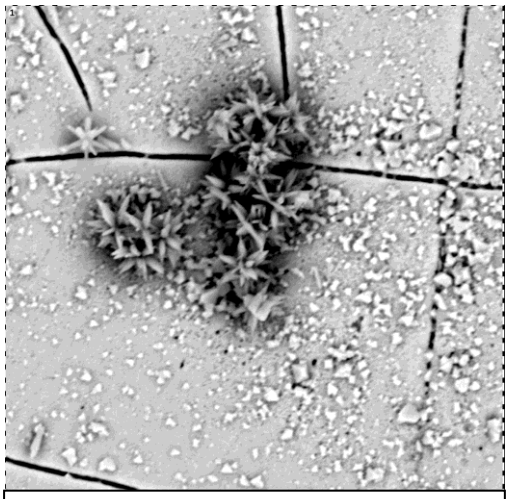
Εικόνα7.4.3 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι δευτέρου δοκιμίου μετά την Αφύγρανση

7.4.3 Η Χαρακτηριστική I-V παρέχει ενεργές διατάξεις ίδιες με πριν (στο φως και στο σκοτάδι) όμως υπάρχει σημαντική αύξηση της παραγόμενης ισχύος με τον φωτισμό (x10). Επίσης, το υπόστρωμα CdSe φέρει έντονες κρυσταλλικές ατέλειες λόγω ρυγματώσεων οι οποίες προκλήθηκαν κατά την θερμική κατεργασία του δείγματος.

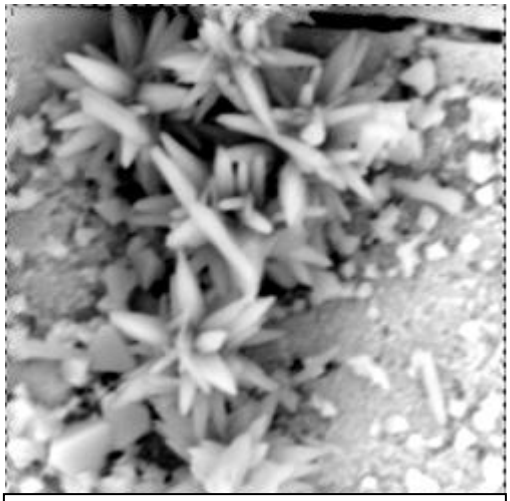


Κλίμακα Μήκους 30 μm _____

7.4.4 Παραπλεύρως οι φωτογραφίες του SEM του δοκιμίου 2. Ni/CdSe/ZnO.

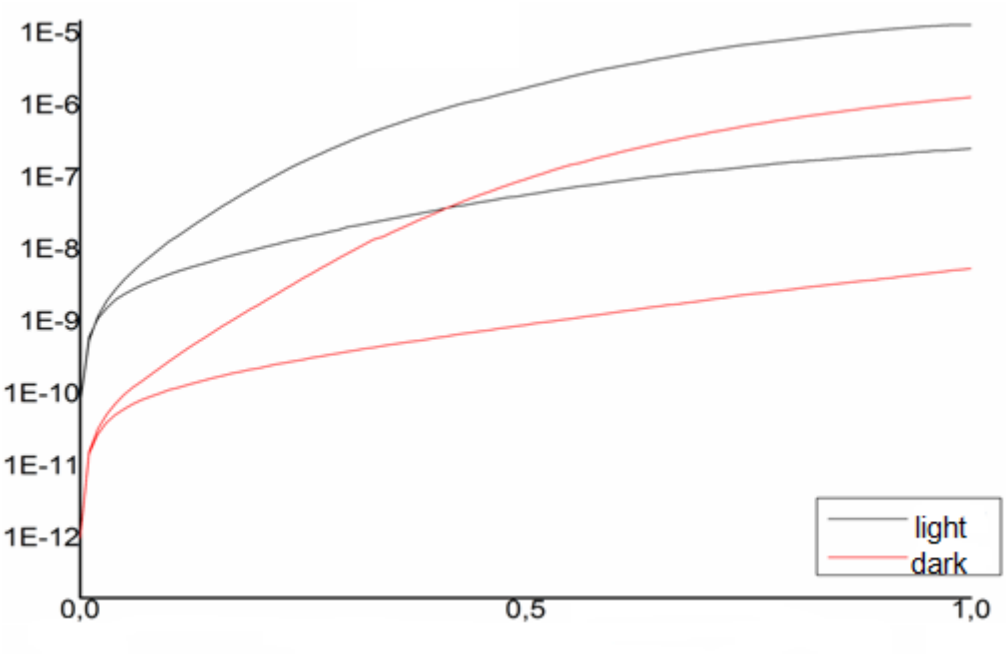


Κλίμακα Μήκους 10μm. _____



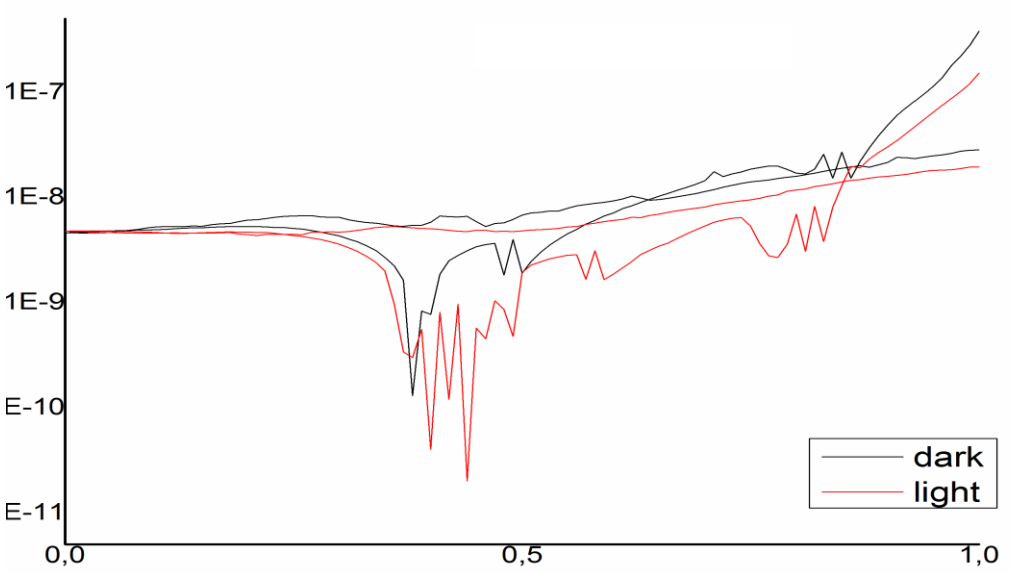
Κλίμακα Μήκους 3μm _____

7.5. Δοκίμια με διάρκεια ηλεκτρόλυσης 5min (Δοκίμιο 3)



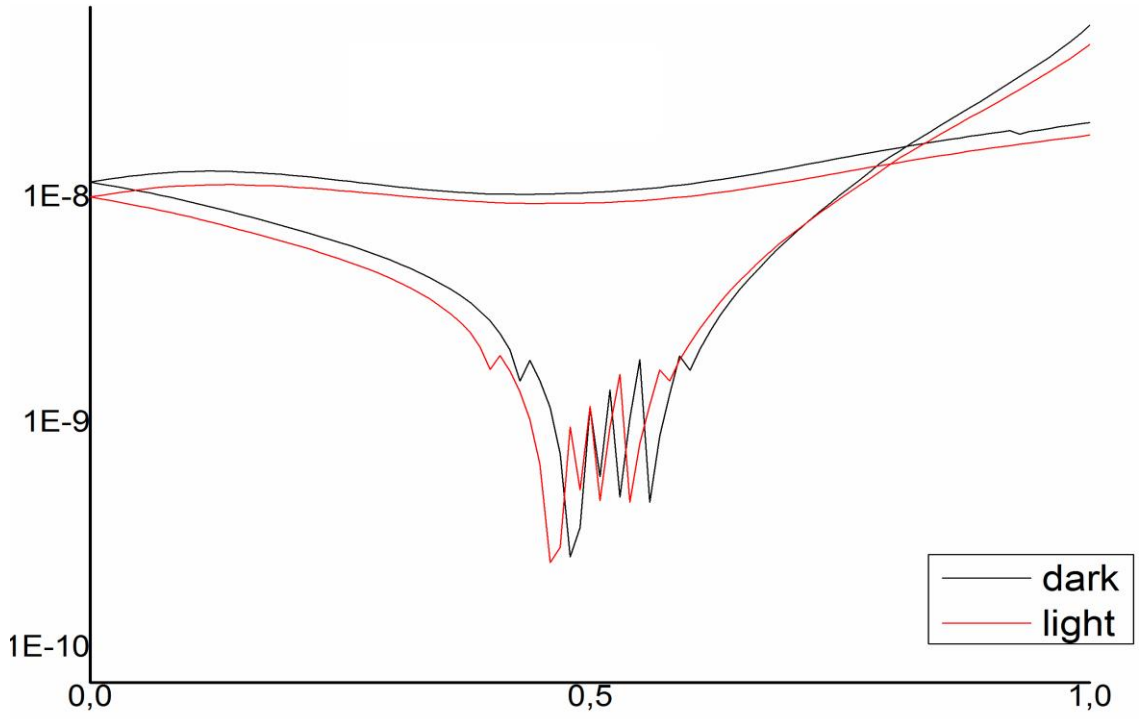
Εικόνα 7.5.1 Μέτρηση I-V σε φως και σκοτάδι πρώτου δοκιμίου πριν την εναπόθεση ZnO (CdSe)

7.5.1: Παρατηρείται καλή ποιότητα κρυστάλλου καθώς δεν εκδηλώνονται φαινόμενα επανασύνδεσης στην ορθή πόλωση. Η δομή Ni/CdSe παρουσίαζει αναρθωτική συμπεριφορά. Εκδηλώνεται φωτοαγωγιμότητα που οδηγεί σε επαύξηση του ρεύματος μετά από τον φωτισμό κατά την ορθή και ανάστροφη πόλωση.



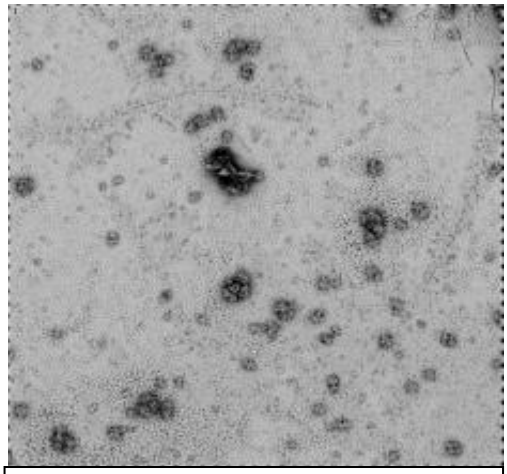
Εικόνα 7.5.2 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι πρώτου δοκιμίου μετά την εναπόθεση ZnO.

7.5.2 Η ύπαρξη νανό-κρυστάλλων ZnO στην επιφάνεια του CdSe συντελεί στο σχηματισμό μιας ενεργούς διάταξης η οποία παράγει ηλεκτρική ισχύ. Η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς είναι της τάξης των $1,4x10^{-9}$ W (στο σκοτάδι και το φως).



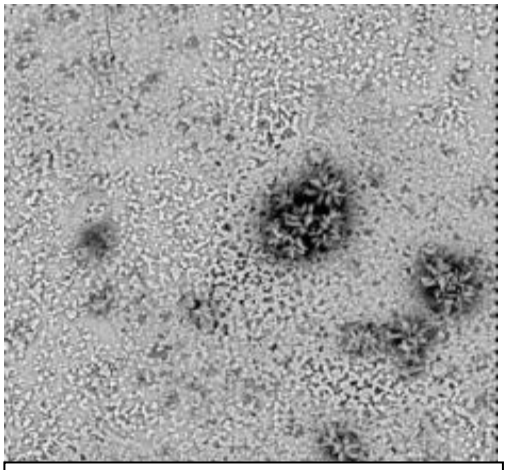
Εικόνα 7.5.3 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι πρώτου δοκιμίου μετά την αφύγρανση

7.5.3 Δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες μεταβολές στις χαρακτηριστικές ρεύματος τάσης στο φως και το σκοτάδι σε σχέση με τις μετρήσεις πριν την αφύγρανση. Ενδεικτική τιμή παραγόμενης ισχύος: $1,8x10^{-9}$ W.

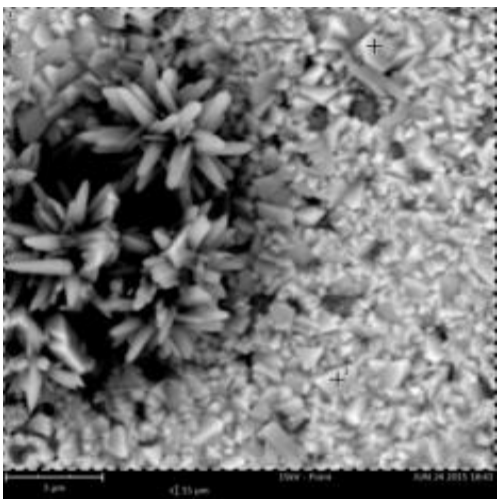


Κλίμακα Μήκους 100μm _____

7.5.4 Οι νανοδομές είναι διάσπαρτες στην επιφάνεια του κρυστάλλου του CdSe.Δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός μεγάλων συσσωματώσεων όπως στο προηγούμενο δοκίμιο 2 (σχ. 7.4.4) Τέλος, η επιφάνεια του κρυστάλλου δεν εμφανίζει την χαρακτηριστική ρυγμάτωση όπως στο δοκίμιο 2.



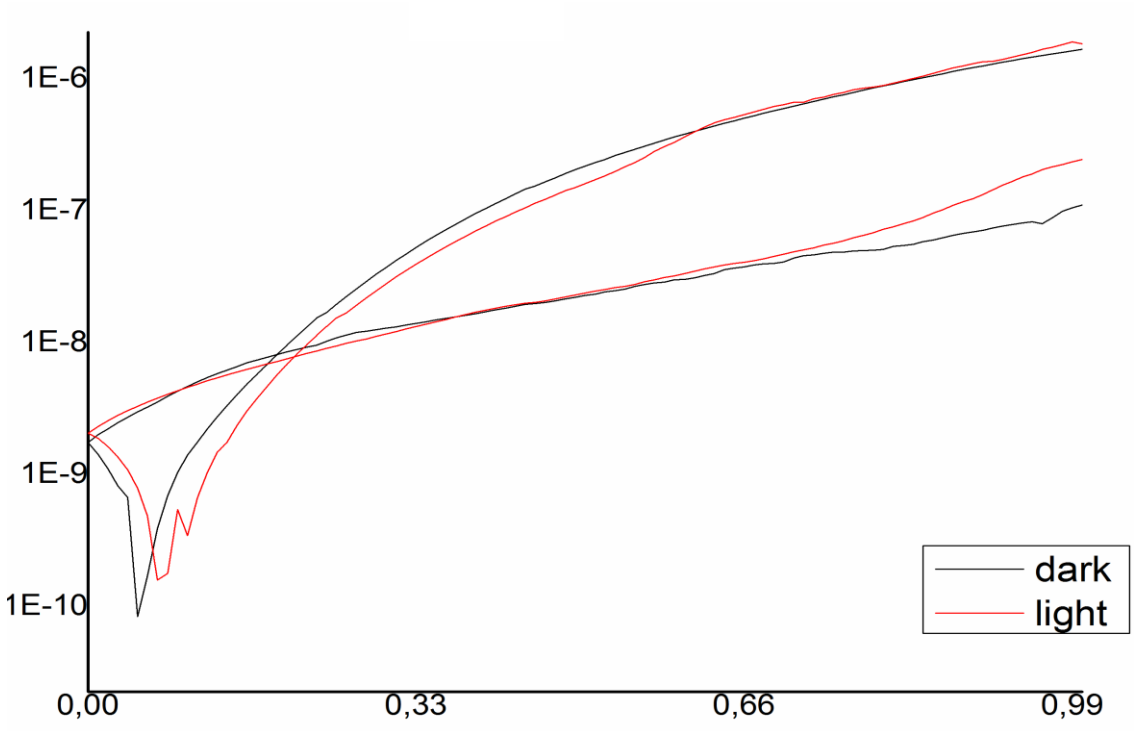
Κλίμακα Μήκους 50μm _____



Κλίμακα Μήκους 1 μm. _____

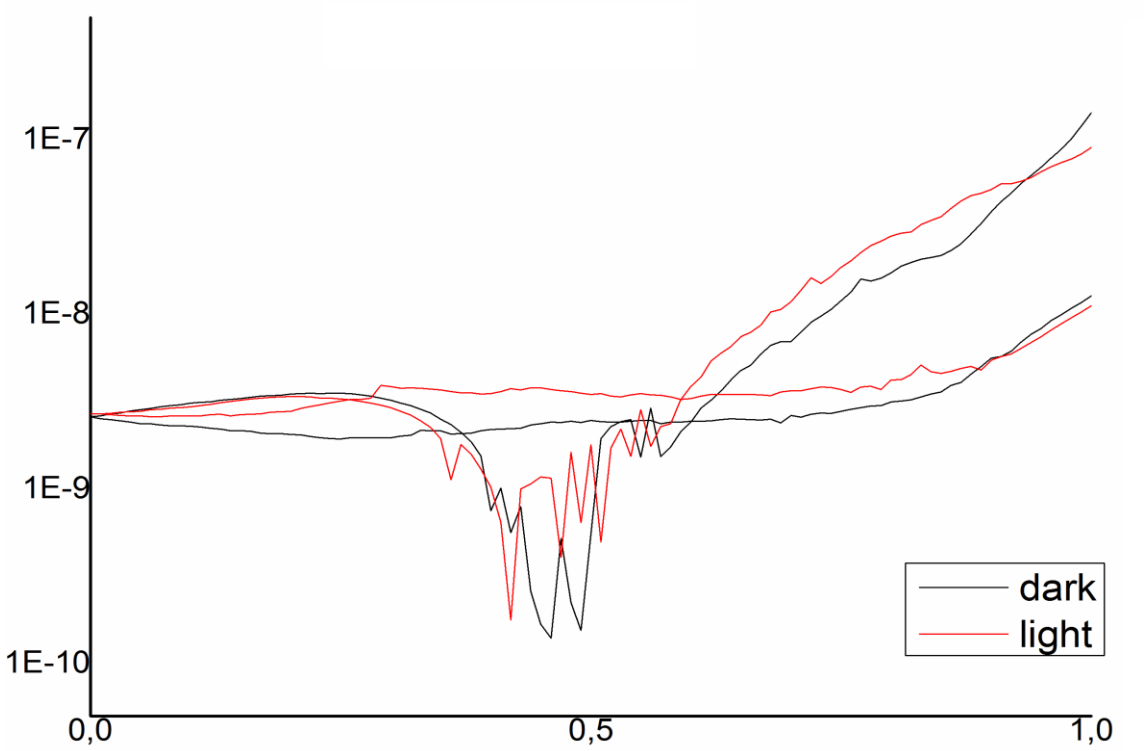
Τα nanoflowers αποτελούνται από ραβδοειδείς σχηματισμούς μήκους 0,8μm και διαμέτρου 150nm

7.6 Δοκίμια με διάρκεια ηλεκτρόλυσης 5min (Δοκίμιο 4)



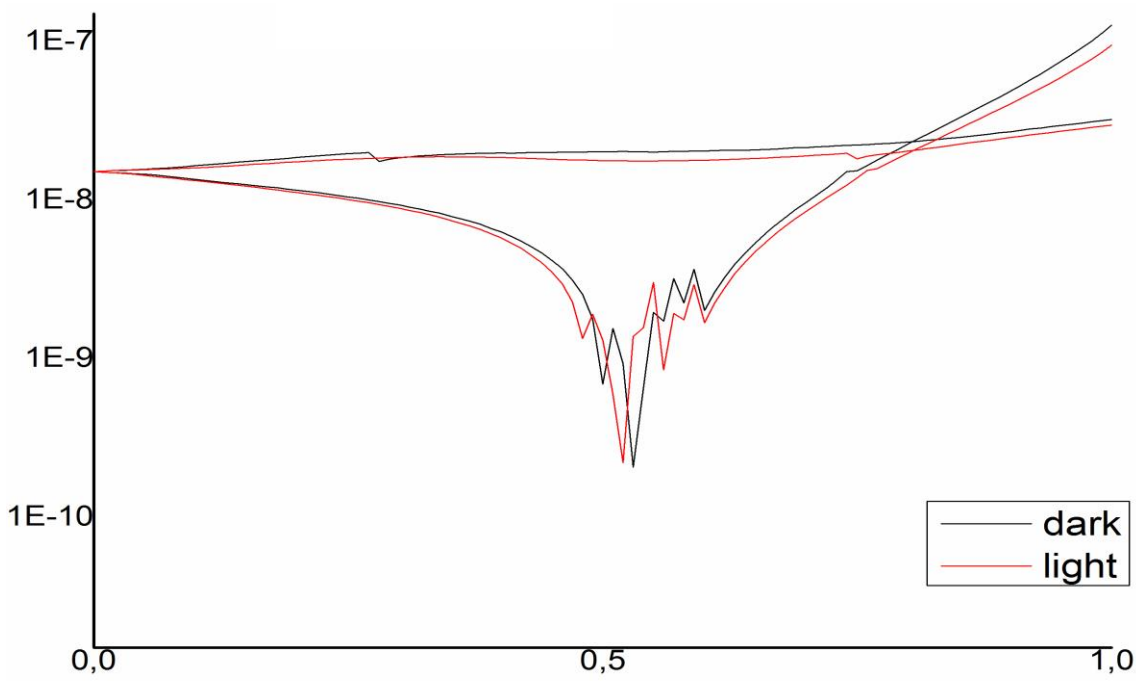
Εικόνα 7.6.1 Μέτρηση I-V σε φως και σκοτάδι δευτέρου δοκιμίου πριν την εναπόθεση ZnO (CdSe)

7.6.1 Παρατηρούνται μηχανισμοί επανασύνδεσης (στο φως και το σκοτάδι). Αυτό φαίνεται απ΄ την χαρακτηριστική βύθιση που υπάρχει στην ορθή πόλωση για εύρος τάσεων συγκρίσιμο του κ.T/q=~30mV. Οι μηχανισμοί επανασύνδεσης στους μονοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς συνήθως συνδέονται με κρύσταλλο χαμηλής ποιότητας κατασκευής και χαρακτηρίζονται από βαθιές ενεργειακές στάθμες στο διάκενο των ημιαγωγών.



Εικόνα 7.6.2 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι δευτέρου δοκιμίου μετά την εναπόθεση ZnO

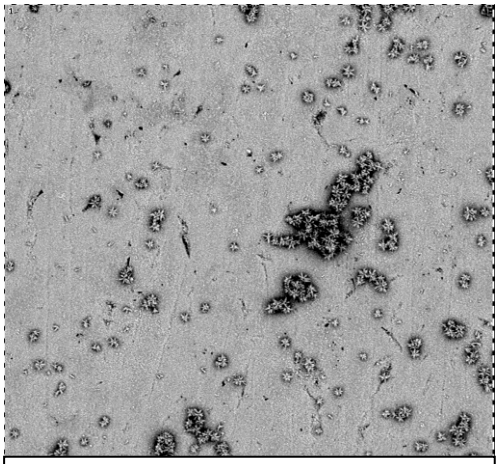
7.6.2: Η ύπαρξη κρυστάλων ZnO επάνω στο στρώμα του CdSe οδηγεί στο σχηματισμό μιας ενεργούς δομής. Παράγεται ηλεκτρική ισχύς η οποία είναι ταυτόσημη στο φως και το σκοτάδι με τιμή ~1,4x10^{-9} W.



Εικόνα 7.6.3 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι δευτέρου δοκιμίου μετά την αφύγρανση,

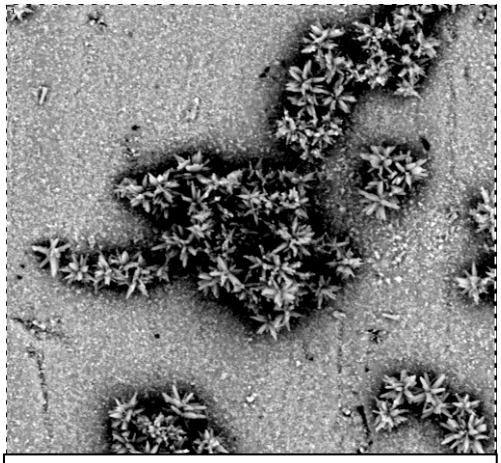
7.6.3 Μετά την αφύγρανση της δομής παρατηρείται ότι η καμπύλη I-V οδηγεί σε μεγαλύτερο ρεύμα βραχυκυκλώσης. Και αυξημένες τιμές τάσης ανοικτοκύκλωσης. Οι καμπύλες I-V γίνονται σταθερότερες και οδηγούν σε με τιμές παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος ~$3x10^{-9}$ W.

7.6.4 Ακολουθούν οι φωτογραφίες απ΄ το SEM.

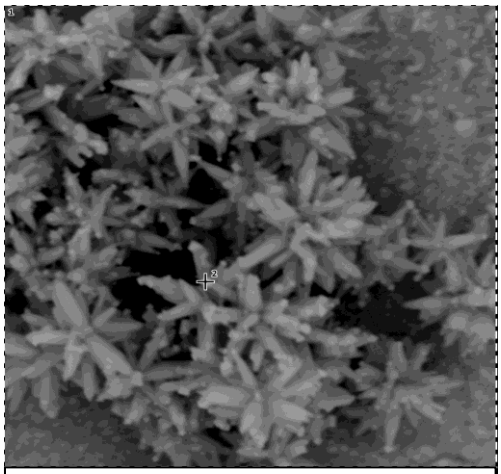


Κλίμακα Μήκους 50 μm _____

Στις πρώτες δύο φωτογραφίες παρατηρείται ότι η επιφάνεια του CdSe παρουσίαζει κοιλότητες και ανομοιομορφίες.



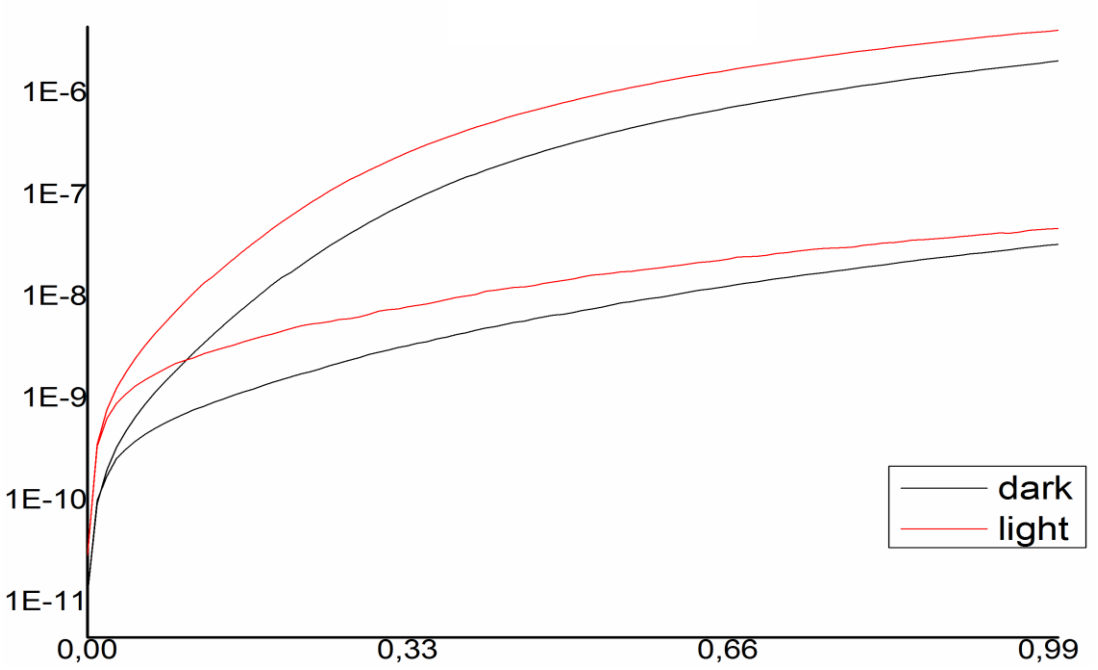
Κλίμακα Μήκους 10μm. _____



Κλίμακα Μήκους 3μm _____

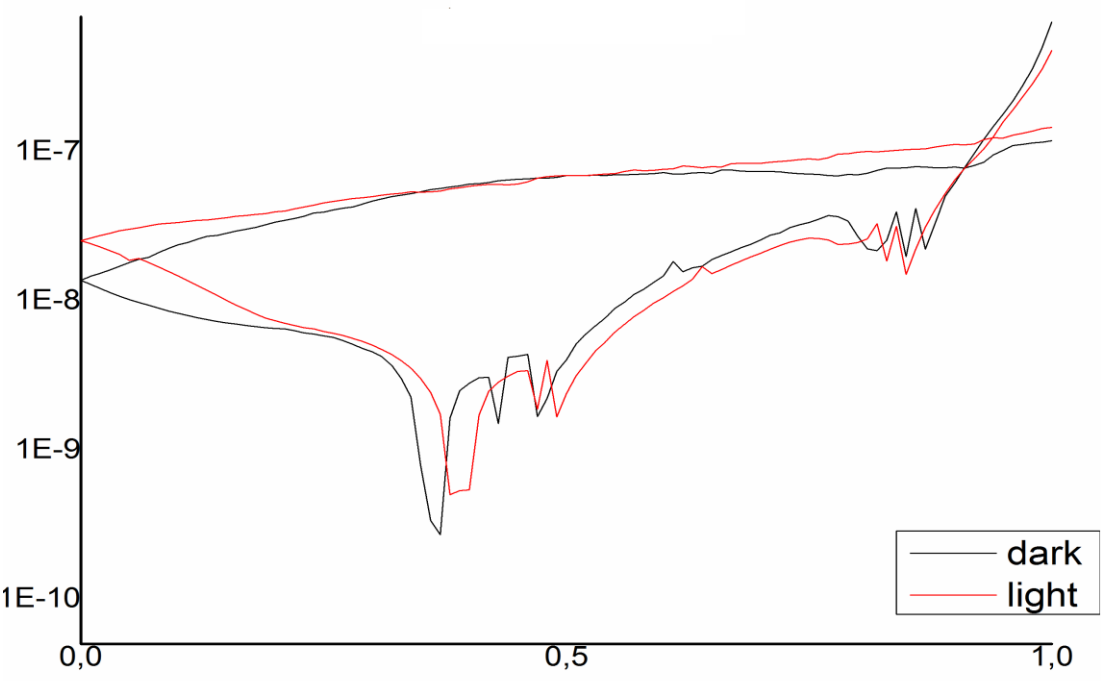
Οι γεωμετρίες των ράβδων ZnO δεν είναι ομοιόμορφες και οι σχηματισμοί των δομών δείχνουν περισσότερο την δομή των nano-thorns. Μήκος νανο ράβδων 2-3μm και πάχος ~800nm.

7.7. Δοκίμια με διάρκεια ηλεκτρόλυσης 10min (Δοκίμιο 5)



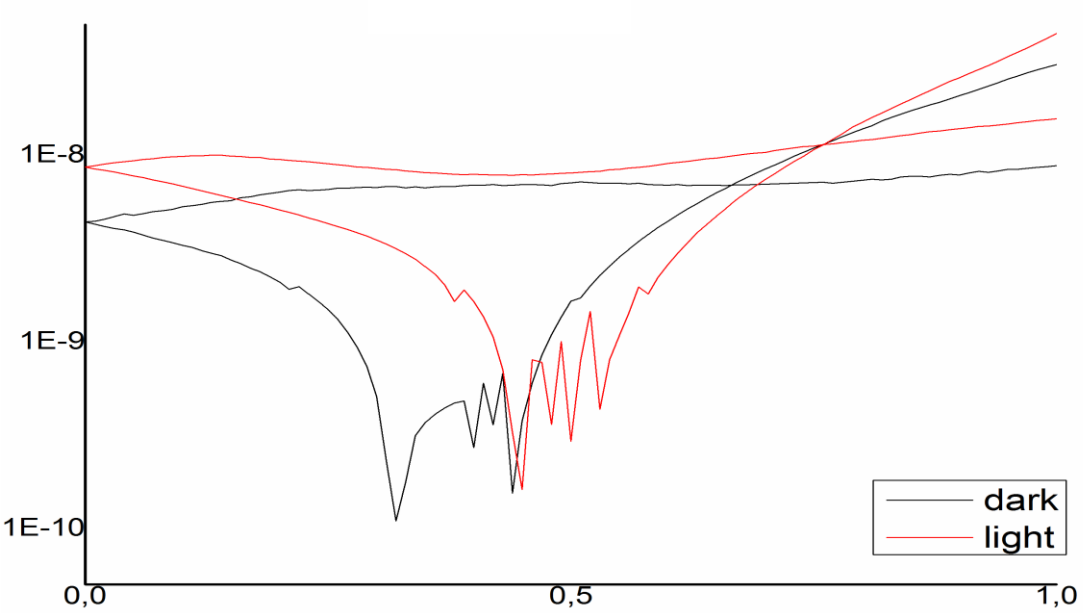
Εικόνα 7.7.1 Μέτρηση I-V σε φως και σκοτάδι πρώτου δοκιμίου πριν την εναπόθεση ZnO (CdSe)

7.7.1 Πρόκειται για τέλειο κρύσταλλο CdSe και η χαρακτηριστική του προσδιορίζει μια πολύ καλή ανορθωτική συμπεριφορά της δομής Ni/CdSe/Au



Εικόνα 7.7.2 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι πρώτου δοκιμίου μετά την εναπόθεση ZnO

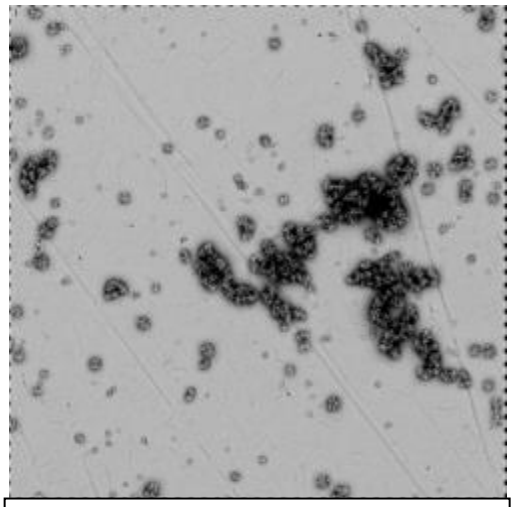
7.7.2: Το ρεύμα αυξάνεται λόγω φωτο-αγωγιμότητας του κρυστάλλου CdSe. Φαίνεται να υπάρχει και δεύτερος μηχανισμός παραγωγής ισχύος. Οι αντίστοιχες τάσεις ανοικτοκύκλωσης για τους δύο μηχανισμούς παραγωγής ισχύος είναι 0,4V και 0,85V Τέλος παρατηρείται μηδαμινή διαφοροποίηση της χαρακτηριστικής I-V από το φως στο σκοτάδι.



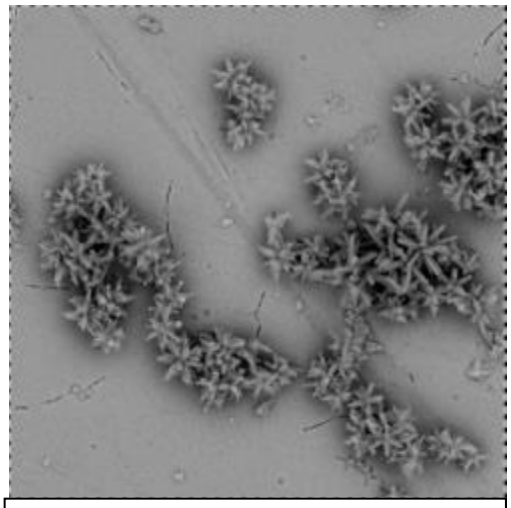
Εικόνα 7.7.3 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι πρώτου δοκιμίου μετά την αφύγρανση

7.7.3 Παρατηρούμε πως μετά την διαδικασία της αφύγρανσης φαίνεται να έχει επαλειφθεί ο δεύτερος μηχανισμός παραγωγής ισχύος (Voc=0,85V)

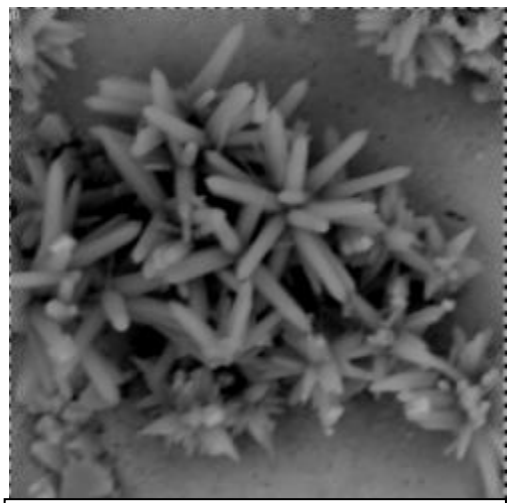
7.7.4 Ακολουθούν οι φωτογραφίες SEM για το δοκίμιο 5. Πρόκειται για έναν καλό ημιαγώγιμο κρύσταλλο CdSe. Μήκος ZnO νανό ράβδων ~1,5μm και πάχους ~ 500nm.



Κλίμακα Μήκους 50 μm _____

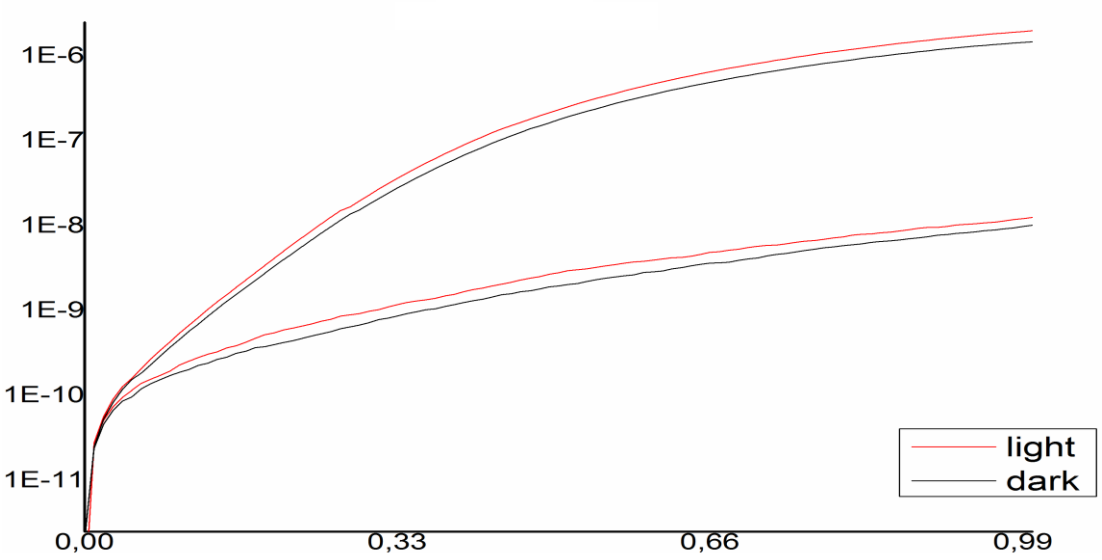


Κλίμακα Μήκους 10μm. _____



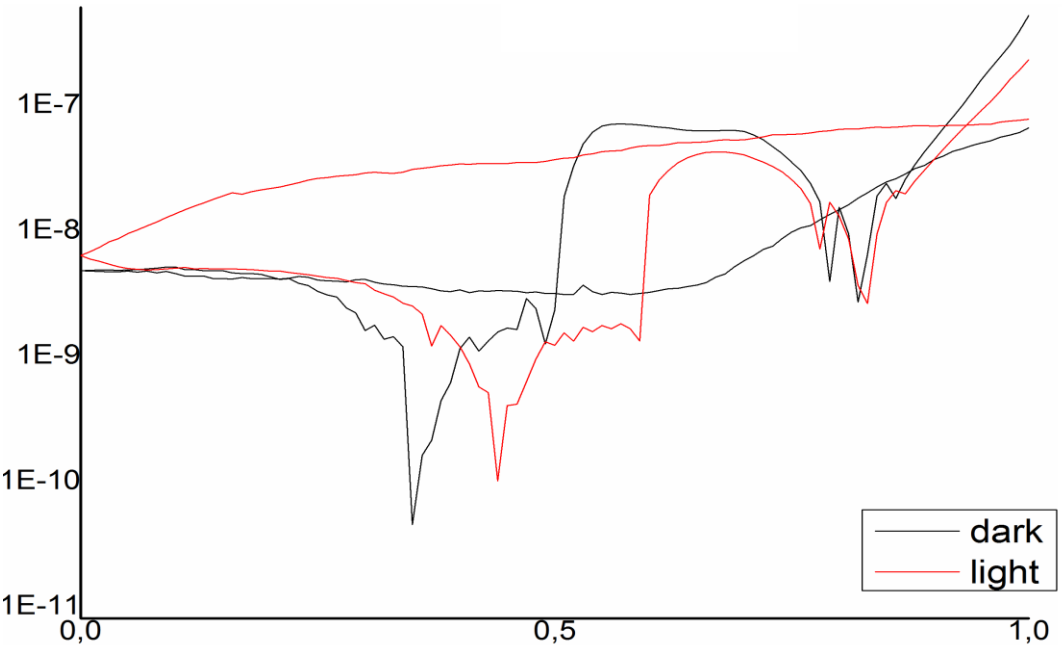
Κλίμακα Μήκους 3μm _____

7.8. Δοκίμια με διάρκεια ηλεκτρόλυσης 10min (Δοκίμιο 6)



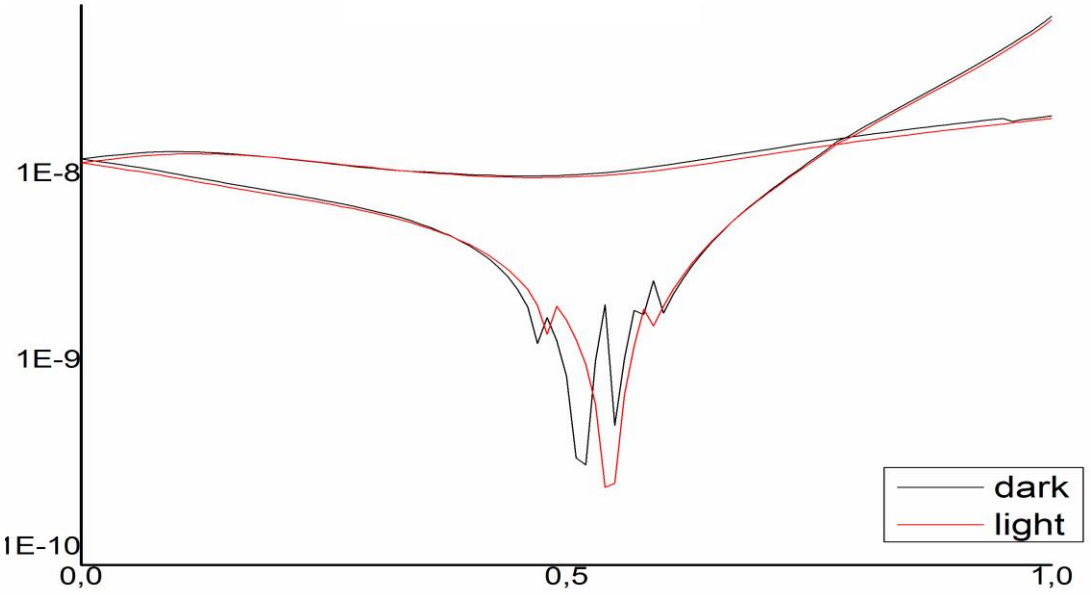
Εικόνα 7.8.1 Μέτρηση I-V σε φως και σκοτάδι δευτέρου δοκιμίου πριν την εναπόθεση ZnO (CdSe)

7.8.1 Όπως εύκολα μπορούμε να παρατηρήσουμε, πρόκειται για έναν πολύ καλό κρύσταλλο CdSe. Η δομή Ni/CdSe/Au παρουσιάζει ανορθωτική συμπεριφορά. Δεν εκδηλώνεται σημαντική φωτο-αγωγιμότητα.



Εικόνα 7.8.2 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι δευτέρου δοκιμίου μετά την εναπόθεση ZnO

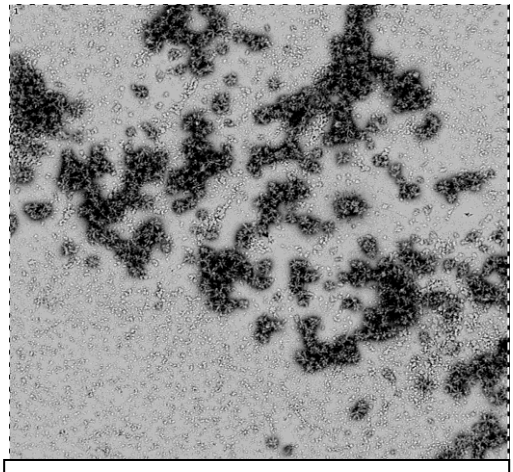
7.8..2: Παρατηρούμε και εδώ δύο μηχανισμούς ηλεκτρικής ισχύος. Μετά τον πρώτο φυσιολογικό μηχανισμό που εκδηλώνεται σε τάσης ανοικτοκύκλωσης Voc=~0,4V ακολουθεί ένας δεύτερος μηχανισμός παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος με χαρακτηριστική τιμή τάσης ανοικτοκύκλωσης ~0,85V. Ο μηχανισμός αυτός, μπορεί να συνδέεται με ροφούμενα μορία/ιόντα αερίων (οξυγόνου) ή/και υγρασίας. Η απομάκρυνση του δεύτερου μηχανισμού μετά την αφύγρανση (σχ. 7.8.3) συνηγορεί στην παραπάνω υπόθεση



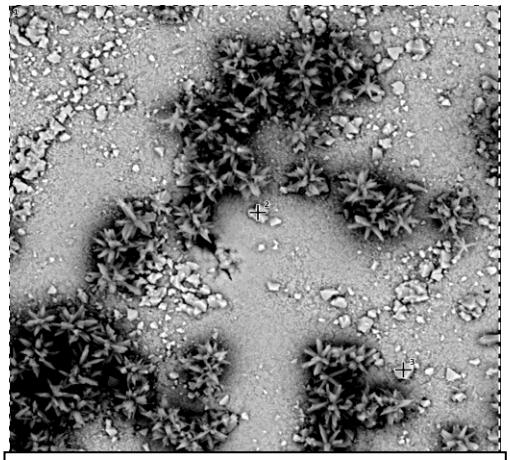
Εικόνα 7.8.3 Μέτρηση σε φως και σκοτάδι δευτέρου δοκιμίου μετά την Αφύγρανση,

7.8.3: Παρατηρούμε πως μετά την αφύγρανση έχουμε εξάλειψη του δεύτερου μηχανισμού παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος (Voc=~0,85V).

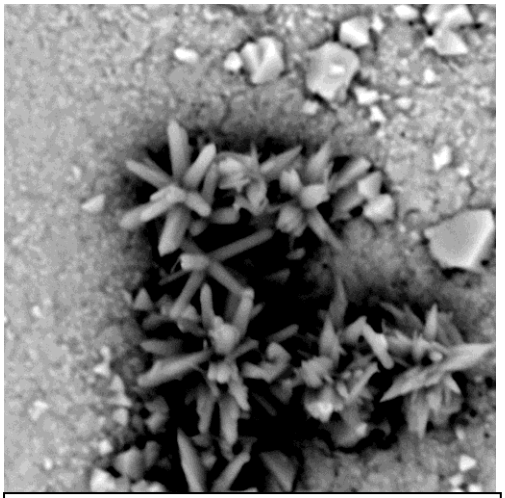
7.8.4 Ακολουθούν οι φωτογραφίες από το SEM για το δοκίμιο 6.



Κλίμακα Μήκους 50 μm _____

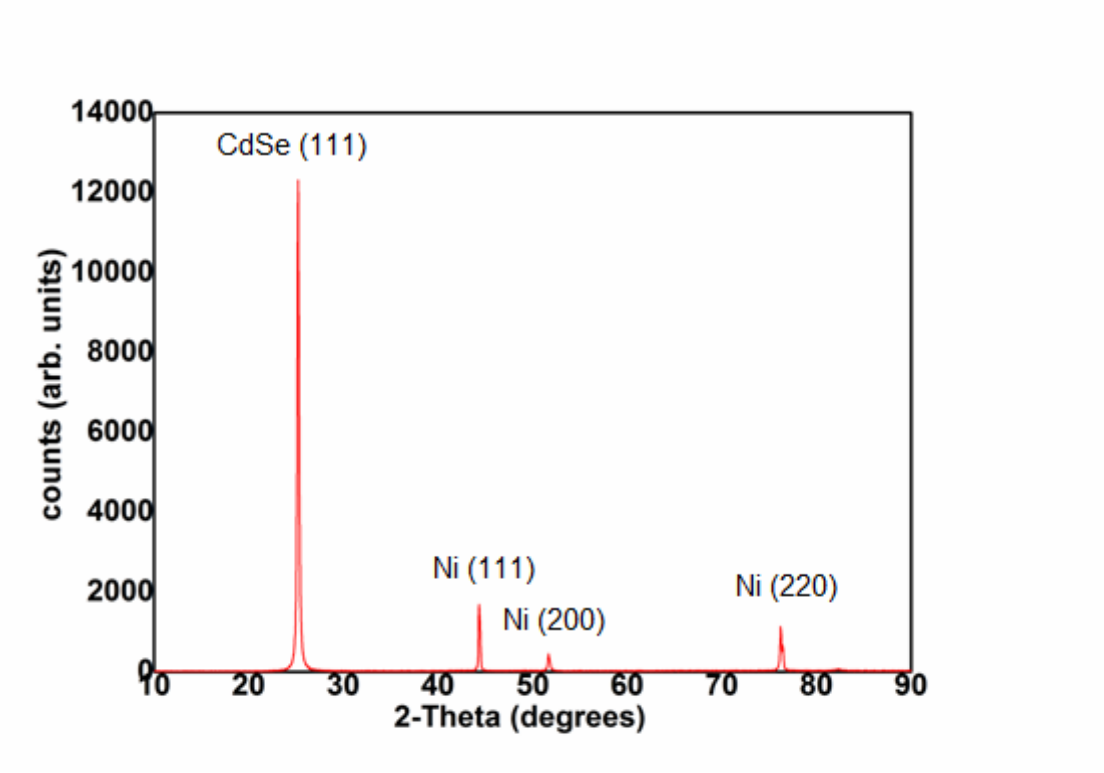


Κλίμακα Μήκους 10μm. _____

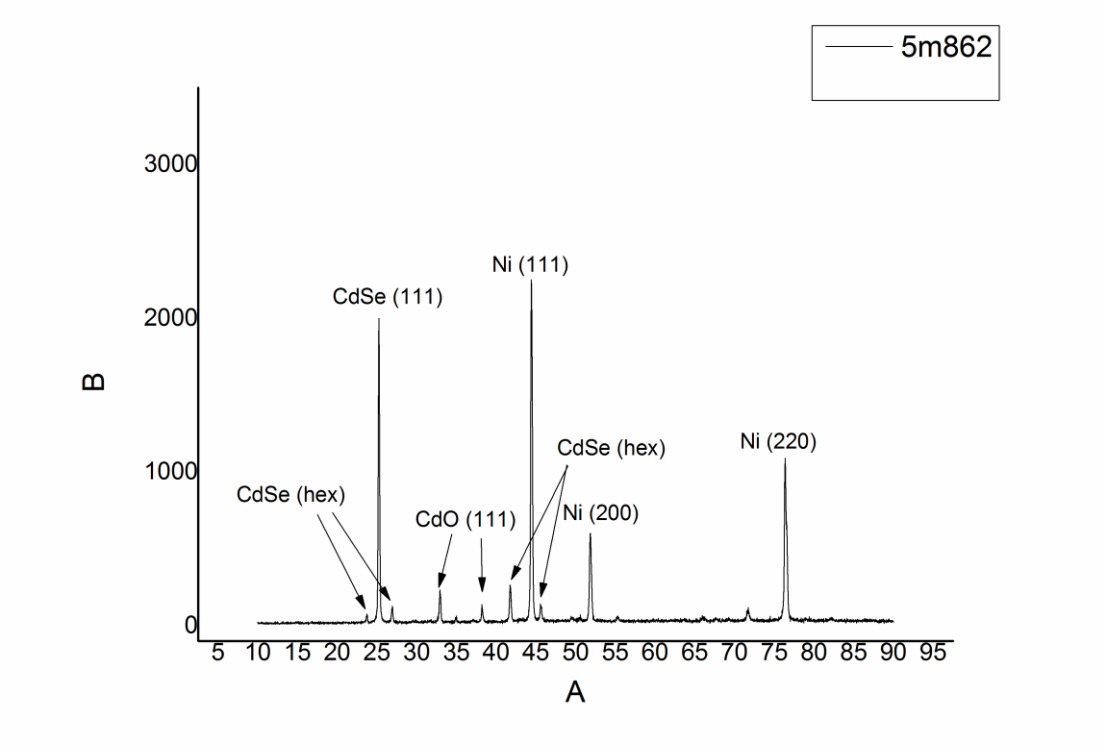


Κλίμακα Μήκους 3μm _____

7.9 Γραφήματα από το XRD



7.9.1 Σάρωση περίθλασης ακτινών x της επιφάνειας των δοκιμίων Ni/CdSe XRD πριν το Spin Coating



7.9.2 Σάρωση περίθλασης ακτινών x της επιφάνειας των δοκιμίων Ni/CdSe/ZnO XRD μετά το Spin Coating.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XRD βλέπουμε ότι η δομή των ZnO nano-flowers δεν εμφανίζονται στις κορυφές του 7.9.2. Όμως εμφανίζονται οξείδια του καδμίου CdO κάτι που φαίνεται και στο SEM. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο αφού λόγω της θέρμανσης του δοκιμίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες για να φύγει η στεατίνη σ αναπτύσσεται το οξείδιο του καδμίου.

7.10 Συμπεράσματα

Όπως προκύπτει από όλα τα διαγράμματα και τις φωτογραφίες του SEM η ηλεκτρολυτική εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου ήταν επιτυχής σε όλες τις περιπτώσεις. Όσο μεγαλύτερος ο χρόνος ηλεκτρόλυσης, τόσο καλύτερη η κρυστάλλωση του σεληνιούχου καδμίου. Αυτό φαίνεται λόγω του ότι δεν εμφανίζονται κορυφές που συνδέονται με μηχανισμούς επανασύνδεσης στις καμπύλες I-V των δοκιμίων Ni/CdSe/Au. Όλα τα δοκίμια Ni/CdSe/Au πριν την εναπόθεση ZnO έχουν ανορθωτική συμπεριφορά και χαρακτηρίζονται ως φωτοευαίσθητα μόνον όταν αλλάζει η καμπύλη I-V από το φως στο σκοτάδι. Τέλος δεν παρατηρείται Φωτοβολταϊκή συμπεριφορά εφόσον δεν εμφανίζεται απόκριση της διάταξης στο 4^{ο} Τεταρτημόριο κατά τον φωτισμό για το οποίο θα μπορούσαν να σχηματισθούν τα μεγέθη για την τάση ανοικτού κυκλώματος και ρεύμα βραχυκυκλώματος στο φως.

Επιπροσθέτως, μετά από την εναπόθεση του ZnO επάνω στο CdSe άλλαξε η συμπεριφορά τους. Αυξήθηκε η φωτοευαισθησία τους και οι δομές Ni/CdSe/ZnO/Au έχουν αποκτήσει ενεργή συμπεριφορά (έστω και μικρή) αφού εμφανίζεται τουλάχιστον μια κορυφή στο φως/σκοτάδι και η τιμή του ρεύματος των καμπυλών έχει αυξηθεί. Όπως τεκμηριώνεται και από την βιβλιογραφία, εμφανίζονται μηχανισμοί βαθέων ενεργειακών καταστάσεων οι οποίοι οδηγούν στο σχηματισμό βυθίσεων της τάσης στην τιμή Voc στο φως και το σκοτάδι. Ο σχηματισμός της ενεργούς δομής οφείλεται στο ότι τα Nanoflowers απορροφούν αέρια μόρια ή/και ιόντα που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα οδηγώντας στον σχηματισμό ηλεκτροχημικών αντιδράσεων γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται από την εξάλειψη των περισσότερων βυθίσεων τάσεων (Voc) μετά την αφύγρανση. Οι μηχανισμοί αυτοί φαίνεται να

είναι αργοί αφού δεν επανεμφανίζονται μετά από την διαδικασία της αφύγρανσης και την επανέκθεση των δοκιμίων στην ατμόσφαιρα.

Γενική παρατήρηση: Στις κατασκευές των ετεροεπαφών συνηθίζεται να γίνεται πρώτα η εναπόθεση του ZnO στο Νικέλιο και μετά του Σεληνιούχου καδμίου καθότι το ZnO έχει μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο από το CdSe. Όμως με την ηλεκτρολυτική εναπόθεση η διατήρηση αυτής της σειράς των στρώσεων δεν είναι εφικτή λόγω του πολύ χαμηλού PH που απαιτείται στο διάλυμα για την ηλεκτρική εναπόθεση του CdSe. Το όξινο περιβάλλον διαλύει του νανο-κρυστάλλους του ZnO.

Βιβλιογραφία

[1] Ben G. Streetman, Sanjay Kumar Banerjee, "SOLID STATE ELECTRONIC DEVICES", 6th 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 στη

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 Ημιαγώγιμων 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 Ημιαγώγιμων Υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου σε Υπόστρωμα Νικελίου για Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές", Διπλωματική εργασία, 2011

[10] Κώστας Αντωνόπουλος, "Κατασκευή και Οπτοηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Λεπτών Ημιαγώγιμων Υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου CdSe", Διπλωματική εργασία, 2014

[11] http://en.wikipedia.org/wiki/Work_function

[12] http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_affinity

[13] http://en.wikipedia.org/wiki/Light

[14] http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel

[15] http://en.wikipedia.org/wiki/Selenium

[16] http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium

[17] http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_selenide

[18] The energetically confined traps on a semiconductor surface as a potent energy harvester: Case study for the ZnO nano-flowers

C.T. Dervos1*, G.X. Glenis1, P.C. Georgiou 2 and Th.G. Argyropoulos1