



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Δ.Π.Μ.Σ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ**

Μεταπτυχιακή Εργασία

ΠΡΙΦΤΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

Πτυχιούχος Φυσικός Π.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. Χαριτίδης

Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Δ.Π.Μ.Σ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ**

Μεταπτυχιακή Εργασία

ΠΡΙΦΤΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

Πτυχιούχος Φυσικός Π.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. Χαριτίδης Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Α. Καραντώνης Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Α. Κυρίτσης Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2018

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

1.1 Εμπέδηση- εισαγωγή.....	1
1.2 Μαθηματικός ορισμός εμπέδησης.....	3
1.3 Δύο σημαντικά διαγράμματα εμπέδησης.....	4
1.3.1 Διαγράμματα Nyquist.....	5
1.3.1 Διαγράμματα Bode.....	8
1.4 CPE (Constant phase element).....	12

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

2.1 Θεωρία ημιαγωγών.....	13
2.2 Θεωρία ζωνών (ποιοτική ανάλυση).....	14
2.3 Θεωρία αερίου ελεύθερων ηλεκτρονίων.....	18
2.4 Ενεργειακές ζώνες σε περιοδικό δυναμικό	22
2.5 Ημιαγωγοί.....	24
2.6 Ηλεκτρικές επαφές.....	27
2.7 Στοιβάδα φορτίου χώρου.....	29
2.8 Επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη.....	31

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

3.1 Πειραματική διάταξη εναπόθεσης καδμίου-σεληνίου.....	38
3.2 Ηλεκτροαπόθεση ημιαγωγίμου στρώματος <i>CdSe</i>	39
3.3 Μελέτη συνθηκών εναπόθεσης ημιαγωγού.....	40
3.3.1 Αναγωγή σεληνίου (<i>Se</i>).....	40
3.3.2 Αναγωγή <i>CdSe</i>	42
3.4 Χαρακτηρισμός ημιαγωγίμων στρωμάτων.....	45
3.4.1 Δομικός χαρακτηρισμός.....	45
3.4.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός.....	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

4.Χαρακτηρισμός ημιαγώγιμων στρωμάτων με τη μέθοδο φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS).....	50
4.1.1 Πειραματική διάταξη.....	50
4.1.2 Διαδικασία μέτρησης.....	51
4.2 Εύρεση παραμέτρων CPE.....	56
4.2.1 Διαγράμματα Nyquist.....	57
4.2.2 Fitting γραφικών παραστάσεων – <i>Zimag vs ω</i>	60
4.3 Διαγράμματα Mott- Schottky.....	66
4.4 Υπολογισμός χωρητικότητας.....	68
4.5 Πειραματικά αποτελέσματα.....	70
4.6 Γενικά συμπεράσματα.....	75
4.7 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	76
 BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	 78

Περίληψη

Η παρούσα εργασία έχει σκοπό την παρασκευή ημιαγωγικών στρωμάτων *CdSe* και τον χαρακτηρισμό τους με χρήση της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδηση(EIS). Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων περνάει σε δεύτερη μοίρα σε αυτή την εργασία καθώς το κύριο αντικείμενο μελέτης είναι η μέθοδος (EIS) και το πώς τη χρησιμοποιείται προκειμένου να παραχθούν σωστά και αξιόπιστα αποτελέσματα για τη περιγραφή συστημάτων ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη.

Στην αρχή της εργασίας παρουσιάζεται μια θεωρητική εξήγηση του μεγέθους της εμπέδησης. Ακόμη, αναλύονται οι τεχνικές και τα διαγράμματα που αφορούν τις μετρήσεις εμπέδησης προκειμένου να σχεδιαστεί τελικά μία πειραματική διαδικασία χαρακτηρισμού των ημιαγωγικών στρωμάτων. Στο δεύτερο μέρος της θεωρίας παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των ημιαγωγών και πως αλληλεπιδρούν σε επαφή με άλλα συστήματα.

Στο πειραματικό μέρος αρχικά, περιγράφεται ο μορφολογικός και δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων προκειμένου να δημιουργηθεί μια εικόνα για το υλικό που μελετάται. Στη συνέχεια, αναλύεται λεπτομερώς η διαδικασία παραγωγής αποτελεσμάτων με τη μέθοδο EIS προκειμένου να χαρακτηριστεί με σαφήνεια το σύστημα ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη που μελετάται.

Τελικός στόχος της εργασίας είναι να εξαχθούν τιμές για μεγέθη όπως η χωρητικότητα και το δυναμικό επίπεδης ζώνης της επαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη προκειμένου να ελεγχτεί η ορθότητα της πειραματικής διαδικασίας.

Abstract

This work focuses on the characterization of semiconductor / electrolyte junction through the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Thin films of *CdSe* were cathodically electrodeposited from acidic baths. The characterization of the samples using the method of (EIS) took place in order to confirm the credibility of the method.

In the beginning of this work we introduce a theoretical definition for the impedance in general. We study the characteristics of the method (EIS) and we explain the variety of diagrams that occur from this particular method (EIS). Finally, in the first part of this work we present the behavior and physical properties of a semiconductor / electrolyte junction .

The second part of this work focuses on the processing of the experimental data through the EIS method in order to get a well structure illustration of the semiconductor / electrolyte junction that we study. Final goal of this work is to measure the capacitance and the flat-band potential for the specimens in order to verify the rightness of our experimental process.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy ή EIS) είναι μία σχετικά καινούργια αλλά πολύ σημαντική μέθοδος χαρακτηρισμού υλικών και συστημάτων ηλεκτροχημείας. Μέσα από αυτή τη μέθοδο μπορούν να εξαχθούν πολλά συμπεράσματα για τις ιδιότητες ενός υλικού καθώς και συμπεράσματα για την αλληλεπίδρασή του με άλλα συστήματα. Τα τελευταία χρόνια η μέτρηση μιας απόκρισης σε ένα ηλεκτρικό σήμα δε γίνεται σε σχέση με το χρόνο αλλά τη συχνότητα και αυτός είναι ο λόγος που ονομάζεται φασματοσκοπία ενώ στην πραγματικότητα η μέθοδος της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS) δεν έχει καμία σχέση με ακτινοβολία αλλά με το φάσμα των συχνοτήτων το οποίο μελετάται. Η (EIS) αποτελεί μία πολύπλοκη μέθοδο τόσο στην εκτέλεση της όσο και στο χειρισμό και εξήγηση των αποτελεσμάτων. Πολλές φορές είναι σχεδόν αδύνατον να βγουν συμπεράσματα από μετρήσεις (EIS), αν ο ερευνητής δεν είναι εξοικειωμένος με τη μέθοδο. Η δυσκολία έγκειται στο ότι πολλές φορές προκειμένου να παραχθούν τα φυσικοχημικά μεγέθη που μελετούνται πρέπει πρώτα να γίνει μία πολύπλοκη μαθηματική επεξεργασία στα πειραματικά αποτελέσματα.

1.1 Εμπέδηση- εισαγωγή

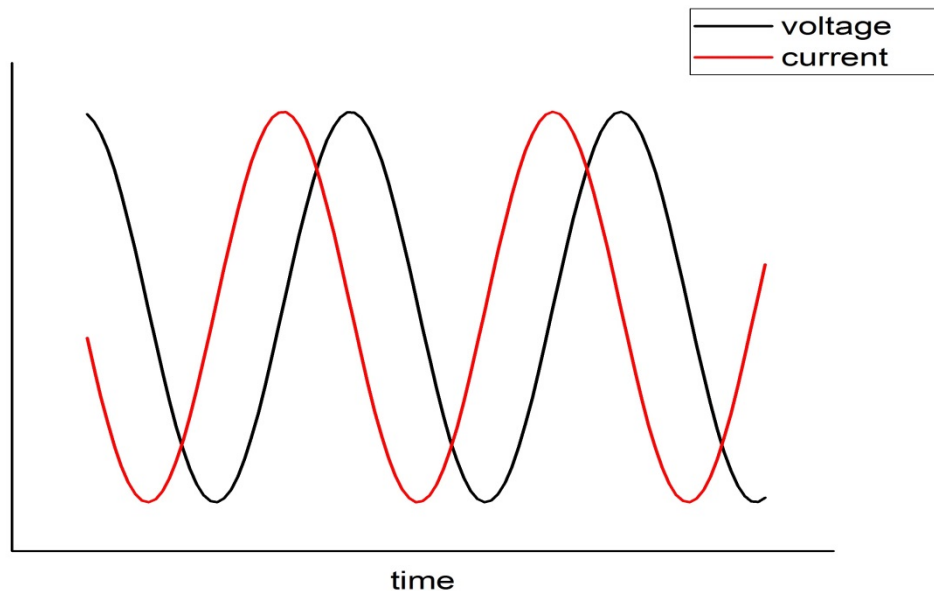
Η εμπέδηση γενικά είναι το μιγαδικό μέγεθος της αντίστασης του ηλεκτρικού ρεύματος. Πιο σωστά θα λέγαμε ότι η εμπέδηση παριστά, τόσο τη δυσκολία του φορτίου να μετακινηθεί στο μέσο, όσο και το παραμένον πεδίο που δημιουργείται στο μέσο λόγω της εφαρμογής διαφοράς δυναμικού. Την απόκλιση δηλαδή που θα έχει το σήμα εξόδου σε σχέση με το σήμα εισόδου λόγω παρεμβολής αντιστάτη, πηνίου ή πυκνωτή. Σε μία εναλλασσόμενη πηγή η εμπέδηση θα εξαρτιόταν μόνο από την ένταση του δυναμικού που θα εφαρμόζαμε αν το μέσο στο οποίο διαδιδόταν το πεδίο είχε φορείς οι οποίοι έχουν συγκεκριμένες ιδανικές ιδιότητες όπως:

- Άμεσο προσανατολισμό με το εξωτερικό επιβαλλόμενο πεδίο.
- Τέλεια ελαστική κρούση μεταξύ τους.

Η εμπέδηση σε μία απλή θεώρηση αναλύεται στο φανταστικό και το πραγματικό μέρος της , $Z(i\omega) = R + \frac{1}{i\omega C}$ ή $Z(i\omega) = R - i\frac{1}{\omega C}$, όπου i ο φανταστικός τελεστής $i = \sqrt{-1}$. Από εδώ και πέρα το φανταστικό μέρος της εμπέδησης θα συμβολίζεται με Z'' και το πραγματικό με Z' .

Σε ένα εναλλασσόμενο κύκλωμα η διαφορά φάσης μεταξύ της τάσης και του ρεύματος μπορεί να αποτυπωθεί μέσα από την εξίσωση $\varphi = \arctan\left(-\frac{1}{\omega RC}\right)$. Φαίνεται, λοιπόν, ότι η διαφορά φάσης μεταξύ της τάσης και του ρεύματος είναι εξαρτώμενη από την συχνότητα που επιβάλουμε στο κύκλωμα. Ακόμα από την παραπάνω εξίσωση είναι φανερό πως γνωρίζοντας για την φάση, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την αντίσταση του κυκλώματος καθώς και για τις χωρητικές του ιδιότητες

Τελικά, η εμπέδηση ενός οποιαδήποτε συστήματος μπορεί να παρασταθεί θεωρώντας την αντίσταση ως R , τη χωρητικότητα ως $\frac{1}{i\omega C}$ και την επαγωγή του πηνίου ως $i\omega L$. Εφαρμόζοντας λοιπόν τους κανόνες του Kirchhoff στο κάθε στοιχείο για το σύστημα το οποίο μελετάται κατασκευάζουμε την εξίσωση της ολικής εμπέδησης που προκύπτει στο κύκλωμα μας.



κύκλωμα

1.2 Μαθηματικός ορισμός εμπέδησης

Εάν σε ένα απλό ηλεκτρικό κύκλωμα εφαρμόσουμε ηλεκτρικό εναλλασσόμενο σήμα $E(t) = \sin \omega t$ τότε αυτό θα παράξει ένα ρεύμα μορφής $I(t) = \sin(\omega t - \theta)$. Οι προηγούμενες σχέσεις ορίστηκαν στο πεδίο του χρόνου, κανονικά δεν είναι ανάγκη να έχουν ημιτονοειδή εξάρτηση από αυτόν αλλά κάτι τέτοιο επιλέχτηκε για λόγους απλότητας. Στις ηλεκτρικές μετρήσεις είναι πολύ βολικότερο να μιλάμε για τα μεγέθη συναρτήσεων της συχνότητας και όχι του χρόνου. Μετασχηματίζουμε οπότε τις παραπάνω από συναρτήσεις του χρόνου σε συναρτήσεις συχνότητας με χρήση του τελεστή Laplace \mathcal{L} [4]. Πιο συγκεκριμένα:

$$\mathcal{L}(E(t)) = E(s) = \int_0^{\infty} E(t)e^{-st} dt \quad (1.1)$$

$$\mathcal{L}(I(t)) = I(s) = \int_0^{\infty} I(t)e^{-st} dt \quad (1.2)$$

Η παράμετρος s ορίζει και το μετασχηματισμό Laplace. Αν θέσουμε το $s = i\omega$ τότε το ολοκλήρωμα που σχηματίζεται είναι στην ουσία ένας μετασχηματισμός Fourier και εκφράζει πλέον το σήμα (τάση) και την απόκριση του (ρεύμα) συναρτήσει της συχνότητας

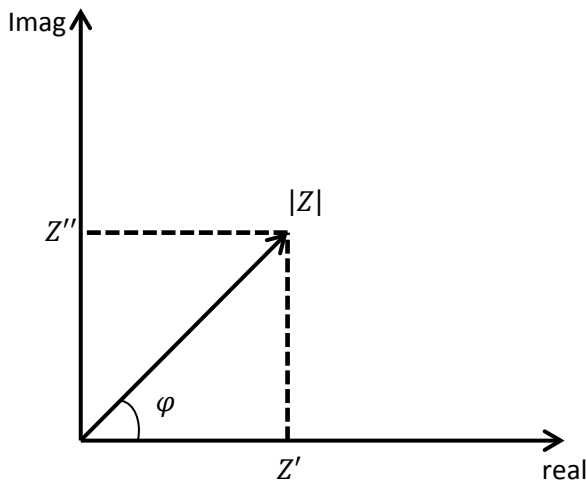
$$E(i\omega) = \int_0^{\infty} E(t)e^{-i\omega t} dt \quad (1.3)$$

$$I(i\omega) = \int_0^{\infty} I(t)e^{-i\omega t} dt \quad (1.4)$$

Το πηλίκο των εξισώσεων (3) και (4) μας δίνει την εμπέδηση του συστήματος στο πεδίο των συχνοτήτων και όχι του χρόνου.

$$Z(i\omega) = \frac{E(i\omega) = \int_0^{\infty} E(t)e^{-i\omega t} dt}{I(i\omega) = \int_0^{\infty} I(t)e^{-i\omega t} dt} \quad (1.5)$$

Σε κάθε περίπτωση οι παραπάνω σχέση μας δίνει έναν μιγαδικό αριθμό που έχει μέτρο και φάση στο μιγαδικό χώρο. Η φάση αυτή είναι η διαφορά που παρουσιάζουν το φανταστικό και πραγματικό μέρος της εξίσωσης της εμπέδησης. Μέσα από τον παραπάνω μετασχηματισμό καταφέρνουμε να εξαγάγουμε από το σήμα και την απόκρισή του έναν και μόνο μιγαδικό αριθμό που μέσα του περιέχει όλη τη πληροφορία για τη συμπεριφορά του συστήματος που μελετάται κάθε φορά.



Εικόνα 1.2.Αποκόνιση της μιγαδικής ποσότητας της εμπέδησης στο μιγαδικό πεδίο

$$\varphi = \arctan(Z''/Z') \quad (1.6)$$

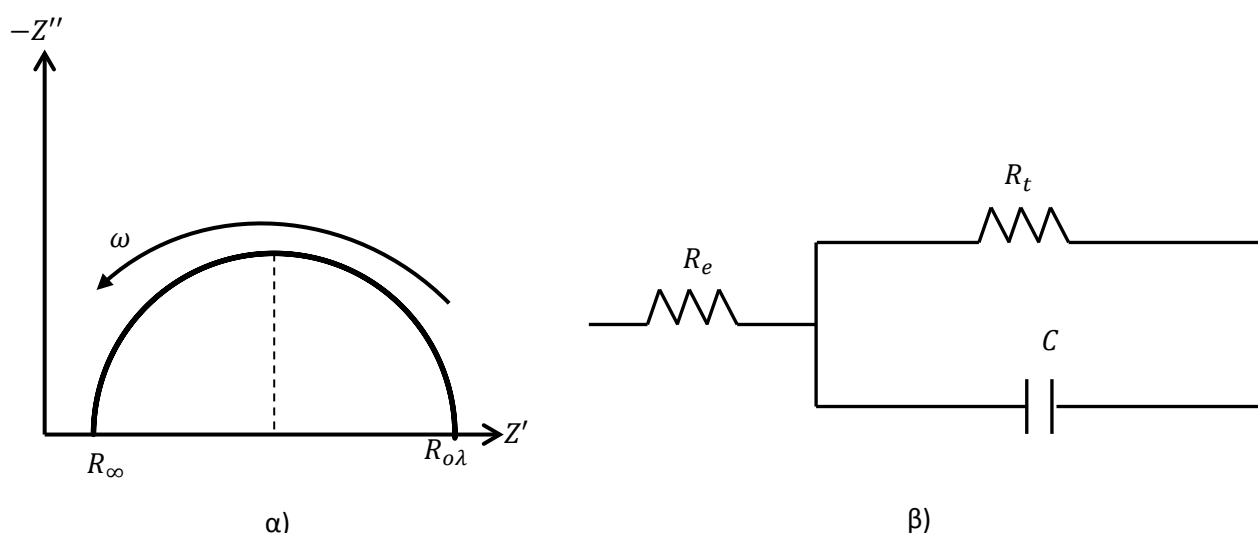
Η εξίσωση (1.6) αναφέρεται στη γωνία που σχηματίζουν τα διανύσματα του φανταστικού και του πραγματικού μέρους της εμπέδησης και αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μέγεθος σε μία μέτρηση εμπέδησης. Ένα ακόμα σημαντικό μέγεθος που προκύπτει από τις μετρήσεις τέτοιου είδους είναι το Modulus $M = i\omega C_c Z$ (όπου C_c η χωρητικότητα ενός κενού κελιού). Αυτή η ποσότητα μας δίνει την διηλεκτρική επιδεκτικότητα (ή σταθερά) του υλικού μέσα από τη σχέση $M = \varepsilon^{-1}$. Μη ξεχνάμε ότι και το ε είναι μία μιγαδική ποσότητα που εξαρτάται από τη συχνότητα. Η λεπτομερής μελέτη της διηλεκτρικής διαπερατότητας του υλικού συνήθως μετριέται από άλλες περισσότερο διαδεδομένες τεχνικές όπως είναι η διηλεκτρική φασματοσκοπία.

1.3 Δύο σημαντικά διαγράμματα εμπέδησης

Από τις μετρήσεις της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης τις περισσότερες φορές κατασκευάζονται διαγράμματα από τα οποία προκύπτουν ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά για το σύστημα που μελετάται. Τα δύο σημαντικότερα διαγράμματα είναι τα διαγράμματα Bode και τα διαγράμματα Nyquist[3][9].

1.3.1 Διαγράμματα Nyquist

Τα διαγράμματα Nyquist προκύπτουν όταν παρασταθεί γραφικά το φανταστικό μέρος της εμπέδησης, συναρτήσει του πραγματικού μέρους της για ένα εύρος συχνοτήτων. Η συχνότητα μειώνεται όσο προχωράμε στον άξονα των τιμών του πραγματικού μέρους της εμπέδησης. Τα διαγράμματα Nyquist είναι ίσως και τα σημαντικότερα διαγράμματα που μπορούν να προκύψουν μέσα από μία μέτρηση εμπέδησης. Η σημαντικότητα τους έγκειται στο ότι μέσα από αυτά τα διαγράμματα και την ποιοτική μελέτη τους μπορούμε να εξάγουμε τα ηλεκτρικά κυκλώματα που αντιστοιχούν στο σύστημα που μελετάται. Η καμπύλη που προκύπτει σε ένα διάγραμμα Nyquist αντιστοιχεί σε ένα κύκλωμα, απεικονίζει δηλαδή μέσα από τη μορφή της το συνδυασμό των στοιχείων ενός κυκλώματος (π.χ πυκνωτής, αντίσταση κ.α) .



Εικόνα 1.3. α) Διάγραμμα Nyquist Για απλή σύνδεση αντιστάτη-πυκνωτή, β) Ανάλογο ηλεκτρικό κύκλωμα

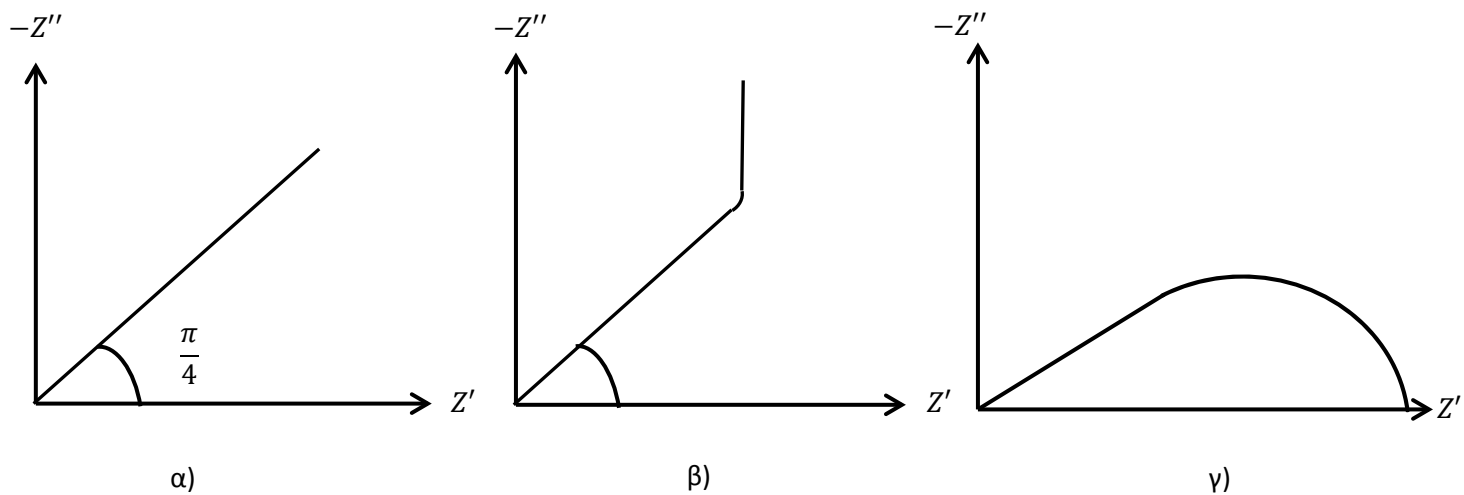
Στην εικόνα 3.1 εμφανίζεται ένα παράδειγμα ενός διαγράμματος Nyquist για ένα απλό και σύνηθες κύκλωμα πυκνωτή- αντίστασης που πολλές φορές είναι χαρακτηριστικό ενός συστήματος ηλεκτρολύτη-επιφάνειας. Άρα βλέποντας σε μία μέτρηση τη παραπάνω καμπύλη θα γνωρίζαμε ότι το κύκλωμα μας μπορεί να περιγραφεί από το αντίστοιχο ανάλογο ηλεκτρικό κύκλωμα. Πέρα όμως από την αναγνώριση του αντίστοιχου ηλεκτρικού κυκλώματος το διάγραμμα τύπου Nyquist επιτρέπει να προσδιοριστούν σημαντικές μεταβλητές και σταθερές του συστήματος

που μελετάται. Από μία καμπύλη λοιπόν στο μιγαδικό χώρο (και στο χώρο των συχνοτήτων) μπορούν εύκολα να εξαχθούν συμπεράσματα για μεγέθη όπως η ηλεκτρική αντίσταση του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Για μεγάλες τιμές της συχνότητας η χωρητική συνεισφορά μηδενίζεται και αυτό που παραμένει είναι μία αντίσταση στη μεταφορά του φορτίου που είναι ανεξάρτητη της συχνότητας που επιδρά στο ηλεκτροχημικό σύστημα μας. Αυτή η αντίσταση στη μεταφορά του φορτίου οφείλεται στον ηλεκτρολύτη, λόγω μεταφοράς ιόντων μέσα σε διάλυμα $R_{\infty} = R_e$. Όταν φτάνουμε σε πολύ χαμηλές συχνότητες τότε προφανώς η αντίσταση στη μεταφορά του ρεύματος οφείλεται μόνο σε αντίσταση και η εμπέδηση τέμνει τον άξονα των πραγματικών και δεν έχει χωρητικές ιδιότητες, δηλαδή όταν $\omega \rightarrow 0$ τότε $Z \rightarrow R_e + R_t = R_{ολ}$ (όπου R_t η αντίσταση λόγω των φαρανταϊκών ρευμάτων πάνω στο ηλεκτρόδιο).

Η καμπύλη της εικόνας 1.3 δεν είναι προφανώς η μόνη καμπύλη που εμφανίζεται σε μία μέτρηση εμπέδηση καθώς μπορούν να παραχθούν ακόμα πολλές χαρακτηριστικές καμπύλες ή και συνδυασμός τους. Σε μία διεργασία που η κινητική της αντίδρασης είναι πολύ αργή τότε η R_t θα είναι πολύ μεγάλη και το μέρος της εμπέδησης που αναφέρεται στην μεταφορά μάζας δε θα κυριαρχεί. Αν πάλι έχουμε μία γρήγορη αντίδραση τότε η μεταφορά μάζας θα εμφανίζεται έντονα στις παραμέτρους μας και πιθανόν να μην παρατηρείται ημικύκλιο στο διάγραμμα Nyquist. Τις περισσότερες φορές τα ημικύκλια που συναντάμε δεν έχουν την τέλεια μορφή της εικόνας 1.3 αλλά εμφανίζονται παραμορφωμένα. Η παραμόρφωση ενός ημικυκλίου εμφανίζει συνήθως τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

1. Το τόξο που σχηματίζεται δεν περνά από το όριο των πραγματικών τιμών επειδή εμφανίζονται και άλλα τόξα σε υψηλότερες συχνότητες.
2. Το κέντρο του ημικυκλίου εμφανίζεται κάτω από τον άξονα των πραγματικών εξαιτίας της ανομοιογένειας του ηλεκτροδίου. Σε αυτή την περίπτωση ο χρόνος χαλάρωσης του συστήματος δεν είναι μία τιμή αλλά προκύπτει σαν μέση τιμή πολλών τιμών του μεγέθους, $\tau_m = \omega_m^{-1}$.
3. Τα τόξα που παρατηρούνται στις μετρήσεις μπορεί τέλος να παραμορφώνονται διότι αποτελούν την υπέρθεση πολλών τόξων που δίνουν μία αλλοιωμένη εικόνα ημικυκλίου. Τα πολλαπλά τόξα δημιουργούνται λόγω των έντονων ανομοιομορφιών που μπορεί να έχει το ηλεκτρόδιο.

Στην εικόνα 1.4 βλέπουμε τρεις χαρακτηριστικές καμπύλες σε διάγραμμα Nyquist που αναφέρονται σε τρία βασικά είδη εμπέδησης που συναντάμε[9] κατά τις μετρήσεις συστημάτων όπου η διάχυση των φορέων είναι αρκετά έντονη.



Εικόνα 1.4. Τύποι εμπέδησης σε σύστημα διάχυσης

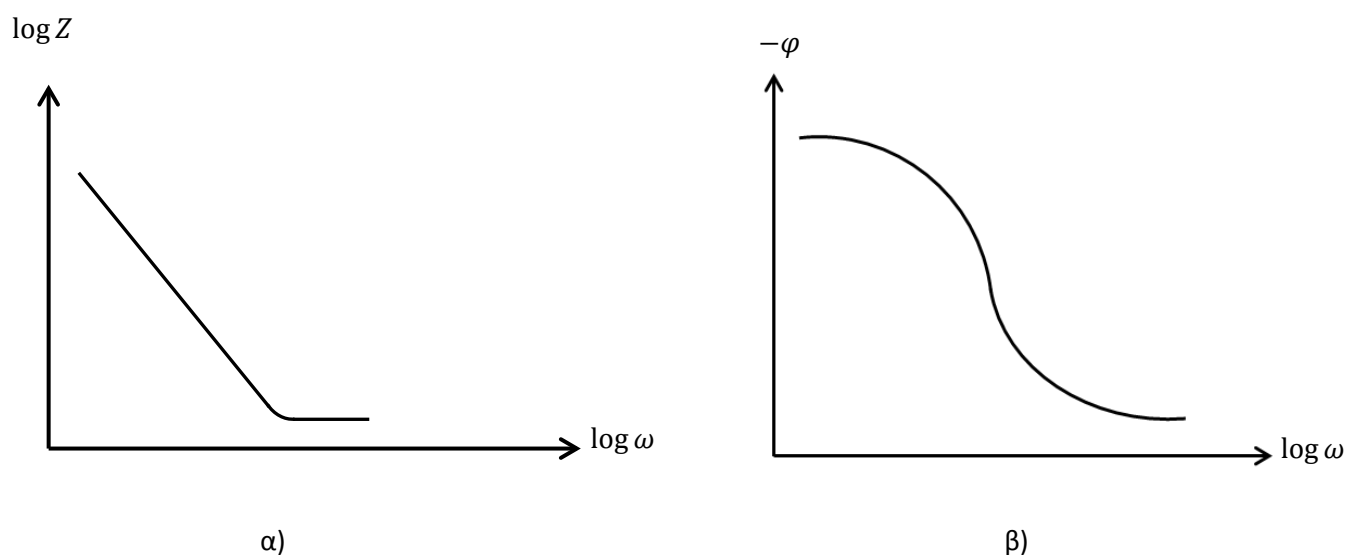
(α) Ημι-άπειρη διάχυση: Σε ένα τέτοιο σύστημα παρατηρούμε ότι η εμπέδηση είναι μία ευθεία γραμμή με κλίση $\pi/4$ στο μιγαδικό επίπεδο. Αυτή η εμπέδηση ονομάζεται εμπέδηση στοιχείου Warburg.

(β) Αυτού του είδους η εμπέδηση καταλήγει σε ένα ανοικτό κύκλωμα και συνήθως συναντάται όταν εξετάζονται επιφάνειες πολυμερών ή πορωδών επιφανειών.

(γ) Η τελευταία εμπέδηση της εικόνας 1.4 καταλήγει σε μία πολύ μεγάλη αντίσταση και αναφέρεται σε ένα ηλεκτρόδιο το οποίο παθητικοποιείται.

1.3.1 Διαγράμματα Bode

Τα διαγράμματα bode είναι επίσης πολύ δημοφιλή εργαλεία για τη μέθοδο EIS και προκύπτουν όταν παραστήσουμε γραφικά το λογάριθμο της εμπέδησης συναρτήση του λογαρίθμου της κυκλικής συχνότητας ($\log Z$ vs $\log \omega$), ή τη φάση μεταξύ του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της εμπέδησης συναρτήση του λογαρίθμου της κυκλικής συχνότητας (φ vs $\log \omega$).



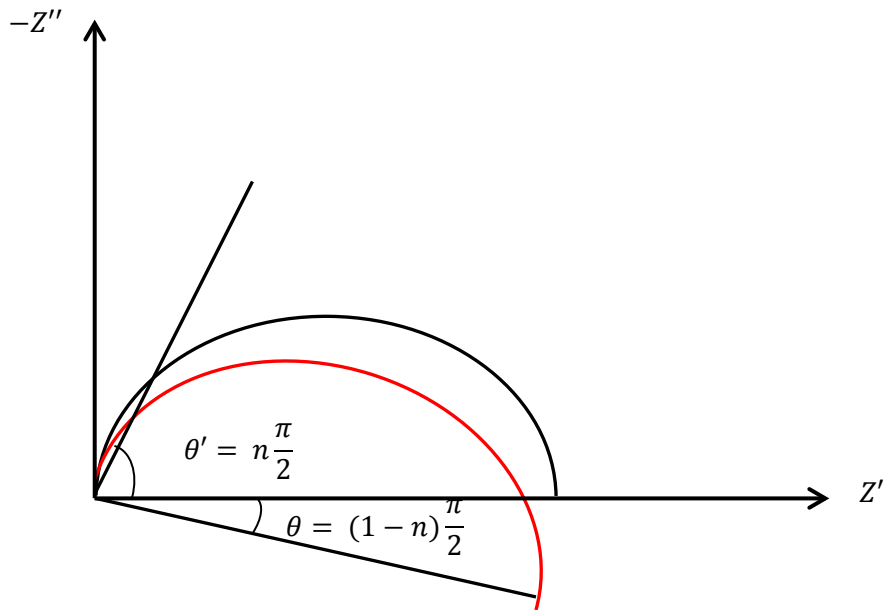
Εικόνα 1.5. Διαγράμματα Bode απλού R-C κυκλώματος σε σειρά

Τα διαγράμματα Bode δε μας βοηθάνε σε μεγάλο βαθμό να εξάγουμε το ηλεκτρικό κύκλωμα που αντιστοιχεί στο σύστημα που μελετάται αλλά δίνει τη δυνατότητα να χαρακτηριστούν σημαντικά μεγέθη. Μέσα από ένα διάγραμμα Bode μπορεί να χαρακτηριστεί η σταθερά χαλάρωσης τ του κυκλώματος μας, από την οποία μπορούμε να εξάγουμε σημαντικά συμπεράσματα για την χρονική καθυστέρηση που παρουσιάζει η απόκριση σε σχέση με το σήμα, αλλά και να υπολογίσουμε μεγέθη όπως τη χωρητικότητα C , τη σταθερά αυτεπαγωγής του πηνίου L και την αντίσταση του κυκλώματος ανάλογα από ποιον συνδυασμό από τα προηγούμενα στοιχεία αποτελείται το σύστημα που μελετάται.

1.4 CPE (Constant phase element)

Στη μέθοδο EIS τα συνηθέστερα ηλεκτρικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται είναι φυσικά το στοιχείο του πυκνωτή, της αντίστασης και του πηνίου. Προκειμένου, όμως, να εξηγηθούν ευκολότερα κάποια πειραματικά αποτελέσματα, που ήταν δύσκολο να αποδοθούν στα κλασσικά στοιχεία ενός κυκλώματος, εφευρέθηκαν κάποια καινούργια στοιχεία κυκλωμάτων. Η δυσκολία των αποτελεσμάτων να αντιστοιχηθούν σε απλή συνδεσμολογία πυκνωτή, πηνίου, αντίστασης έγκειται στην πολυπλοκότητα που παρουσιάζει μία πραγματική επιφάνεια. Τα μεγέθη ηλεκτρικών ιδιοτήτων μιας πραγματικής επιφάνειας μπορούν να μελετηθούν μόνο μέσα από στατιστική προσέγγιση των αποτελεσμάτων και όχι από απευθείας εξαγωγή φυσικών μεγεθών. Προκειμένου λοιπόν, να αποφύγουμε τη στατιστική θεώρηση κάθε μέτρησης εισηγήθηκαν στοιχεία κυκλώματος που αναπαριστούν κάποιες ιδιότητες μίας πραγματικής επιφάνειας. Ένα από τα πιο διάσημα ηλεκτρικά στοιχεία είναι το λεγόμενο στοιχείο σταθερής φάσης ή απόκλισης το οποίο θα το συμβολίζουμε με τα αρχικά CPE (constant phase element).

Σε ένα ιδανικά πολωμένο ηλεκτρόδιο η εμπέδηση αποτελείται από την χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας και την αντίσταση που παρουσιάζει το διάλυμα. Σε ένα πραγματικό ηλεκτρόδιο όμως το πεδίο στην επιφάνεια του δε μπορεί να είναι ομοιόμορφο. Στο τέλειο σύστημα λοιπόν το διάγραμμα Nyquist είναι ένα τέλειο ημικύκλιο στον άξονα των πραγματικών, αλλά τις περισσότερες φορές το διάγραμμα Nyquist σχηματίζεται από ένα πεπλατυσμένο ημικύκλιο. Το ημικύκλιο που σχηματίζεται τελικά, δεν είναι τέλειο αλλά συνήθως εμφανίζεται μόνο ένα τόξο ενός κύκλου, που το κέντρο του βρίσκεται κάτω από τον άξονα των πραγματικών[9]. Η απόκλιση αυτή μάλιστα στις μετρήσεις δεν επηρεάζεται από την συχνότητα μιας και το διάγραμμα Nyquist προκύπτει από σάρωμα συχνοτήτων. Τελικά εμφανίζεται μία σταθερή απόκλιση από την τέλεια εικόνα ενός ημικυκλίου, που εκφράζεται μέσα από τη γωνία που σχηματίζει το τόξο που εμφανίζεται με τον άξονα των πραγματικών όπως στην εικόνα 1.6. Το στοιχείο CPE πρώτα θεωρήθηκε πειραματικά και μετά ελέγχθηκε θεωρητικά[3]. Η χρήση ενός στοιχείου προκύπτει από τα αποτελέσματα προκειμένου να χαρακτηριστούν σωστά, ενώ η θεωρητική εξήγηση ενός τέτοιου στοιχείου αποτελεί αντικείμενο μελέτης της στερεάς κατάστασης της ύλης. Τονίζουμε πάλι ότι το CPE δεν είναι ένα πραγματικό στοιχείο αλλά το στατιστικό άθροισμα των παραδοσιακών στοιχείων (πυκνωτής , αντίσταση, πηνίο) σε μία μη ιδανική επιφάνεια, δεν υπάρχει δηλαδή συμπεριφορά στη φύση ανάμεσα σε αντίσταση, πυκνωτή και πηνίο υπάρχει όμως η σύνθεση τους σε μικροσκοπικό επίπεδο.



Εικόνα 1.6. Διάγραμμα Nyquist CPE με κόκκινη γραμμή, και σύστημα πυκνωτή αντιστάτη με μαύρη γραμμή.

Προκειμένου λοιπόν να βγουν συμπεράσματα για την διπλοστιβάδα που σχηματίζεται σε μία επαφή ηλεκτρολύτη-επιφάνειας, πρέπει να αναπαρασταθεί αυτή η επαφή κάνοντας χρήση CPE. Βλέποντας την εικόνα 1.6 γίνεται αντιληπτό το πόσο αποκλίνει από την ιδανικότητα το στοιχείο μας, ανάλογα με τις τιμές που παίρνει το n . Η σταθερά n είναι υπολογίσιμη, ανεξάρτητη της συχνότητας και η τιμή της είναι χαρακτηριστική για το ηλεκτρόδιο που μελετάται. Η εμπέδηση για ένα στοιχείο CPE δίνεται από τη σχέση:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (1.7)$$

Στη σχέση (1.7) το Q είναι ο παράγοντας αναλογικότητας του CPE και οι αριθμητικές του τιμές μπορεί να είναι σε μονάδες χωρητικότητας, αντίστασης ή κάτι ενδιάμεσο. Η φυσική σημασία του Q εξαρτάται από την τιμή της σταθεράς n όπως φαίνεται στον πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1.

τιμές του n	χαρακτήρας CPE	Q	μονάδες
1	πυκνωτής	C	$F = \Omega^{-1}s$
0	αντίσταση	R^{-1}	Ω^{-1}
-1	πηγίο	L^{-1}	$H^{-1} = \Omega^{-1}s^{-1}$

Ανάλογα λοιπόν τις τιμές που παίρνει το n αλλάζει και ο τύπος της εμπέδησης του CPE. Μπορεί να φτιαχτεί ο τελικός τύπος του κυκλώματος που αντιστοιχεί στον σύστημα που μελετάται θεωρώντας εμπέδηση στοιχείου CPE και προσθέτοντας την σύμφωνα με τους κανόνες του Kirchof με τα υπόλοιπα στοιχεία που έχουν θεωρηθεί. Η σταθερά n μπορεί να παίρνει ενδιάμεσες τιμές από τις τιμές που εμφανίζονται στο πίνακα 1. Αν για παράδειγμα η σταθερά n σε ένα πείραμα έχει τιμή 0,85 αυτό σημαίνει ότι το CPE εμφανίζει ιδιότητες αντίστασης και πυκνωτή με τις ιδιότητες του πυκνωτή να είναι κυρίαρχες.

Η θεωρητική ερμηνεία του CPE έχει προσεγγιστεί κυρίως από τις δύο ερμηνείες που ακολουθούν[3]:

- Η πρώτη και ίσως πιο απλή εξήγηση του στοιχείου CPE έχει εισαχθεί από τον Frumkin ο οποίος ισχυρίστηκε ότι αυτή η διασπορά των τιμών που παρουσιάζει μια σύνθετη μέτρηση εμπέδησης οφείλεται στις μικρο/νανο ιδιότητες της επιφάνειας που μετράμε. Θεωρώντας λοιπόν ότι η επιφάνεια που μελετάται δεν είναι ομογενής αλλά παρουσιάζει διάφορες ατέλειες είναι λογικό να βγει το συμπέρασμα ότι η πυκνότητα ρεύματος που λαμβάνουμε, δηλαδή η απόκριση του σήματος, δεν μπορεί να είναι μία σταθερή τιμή αλλά θα πρέπει και αυτή να είναι το άθροισμα πολλών διαφορετικών τιμών σε όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Μια τέτοια σκέψη εξηγεί όντως το γιατί λαμβάνουμε σε πολλές περιπτώσεις μία πεπλεγμένη μορφή των τιμών Z' και Z'' . Ακόμα σύμφωνα με αυτή τη θεωρία ρόλο σε αυτή τη διασπορά των τιμών θα πρέπει να παίζει και η πολυκρυσταλλικότητα της επιφάνειας που μετράται.
- Σε συνέχεια της πρώτης εξήγησης που δόθηκε, γίνανε πειράματα σε ηλεκτρόδια καθαρής πλατίνας την οποία όμως είχαν επεξεργαστεί με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να εμφανίζει μεγάλη πυκνότητα ατελειών. Σύμφωνα λοιπόν με τη πρώτη θεωρία θα έπρεπε η μέτρηση να παραπέμπει σε στοιχείο CPE αλλά οι μετρήσεις έδειξαν συμπεριφορά σχεδόν ιδανικού πυκνωτή. Το πείραμα με το ηλεκτρόδιο πλατίνας αλλά και άλλα που ακολούθησαν οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο που είναι υπεύθυνο για τη συμπεριφορά του CPE είναι η κινητική των αντιδράσεων πάνω στο ηλεκτρόδιο και πιο συγκεκριμένα η απορρόφηση των ιόντων του διαλύματος από την επιφάνεια. Αυτή η εξήγηση δίνει τη λύση στο ερώτημα γιατί το ηλεκτρόδιο πλατίνας είχε συμπεριφορά πυκνωτή παρόλο που παρουσίαζε μεγάλη τραχύτητα. Η πλατίνα είναι ένα υλικό που είναι πολύ δύσκολο να μολυνθεί από κάποιο ιόν και αυτός είναι ο λόγος που δεν αποκλίνει από την ιδανικότητα του πυκνωτή. Ακόμη, ένα ηλεκτρόδιο με πολλές ατέλειες μπορεί να παρουσιάσει έντονη απόκλιση από την ιδανικότητα εξαιτίας της μεγάλης

ενεργής επιφάνειας που παρουσιάζει άρα και του μεγάλου ρυθμού αντίδρασης με τα ιόντα του διαλύματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

2.1 Θεωρία ημιαγωγών

Εισαγωγή

Τα στερεά σώματα μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τις ιδιότητές τους. Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των στερεών είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα που παρουσιάζουν. Με βάση αυτήν τη μακροσκοπική ιδιότητα τα υλικά μπορούν να χωριστούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες.

- **Αγωγοί:** Τα υλικά που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία έχουν μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα, που κυμαίνεται μεταξύ $10^2 S/cm$ και $10^8 S/cm$ και οφείλεται στη μεγάλη πυκνότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων στον όγκο τους. Τα περισσότερα στοιχεία που εμφανίζουν αγώγιμη συμπεριφορά ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων.
- **Ημιαγωγοί:** Μια ενδιάμεση κατηγορία στερεών υλικών εμφανίζει σημαντική αγωγιμότητα κάτω από ορισμένες συνθήκες η οποία κυμαίνεται από $10^{-8} S/cm$ έως $10^3 S/cm$. Χαρακτηριστικοί ημιαγωγοί είναι το πυρίτιο(Si) και το Γερμάνιο(Ge).
- **Μονωτές:** Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα υλικά που εμφανίζουν ελάχιστη ηλεκτρική αγωγιμότητα και κυμαίνεται μεταξύ $10^{-18} S/cm$ και $10^{-8} S/cm$.

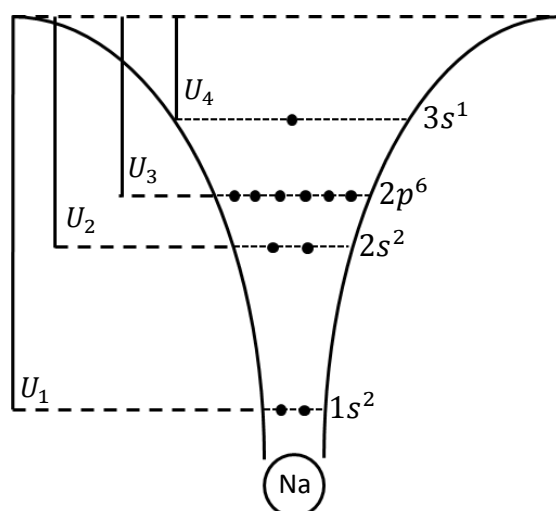
Η διάκριση των στερεών στις παραπάνω κατηγορίες οφείλεται στην ύπαρξη ελεύθερων ηλεκτρονίων στον όγκο τους που έχουν αποσπασθεί (μερικώς) από την έλξη του πυρήνα των ατόμων του στερεού. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται άτακτα μέσα στο στερεό και ανήκουν σε όλο τον όγκο του μιας και δεν είναι εντοπισμένα στη περιοχή γύρω από τον πυρήνα. Με εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται σε σχέση με αυτό και αυτή η προσανατολισμένη κίνηση φορτίου προκαλεί το μακροσκοπικό φαινόμενο του ρεύματος. Προφανώς όσα περισσότερα είναι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια σε ορισμένο όγκο, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το ρεύμα που θα δημιουργείται μέσα σε αυτό το υλικό, άρα όσα περισσότερα ηλεκτρόνια ανά όγκο έχει ένα στερεό τόσο πιο αγώγιμο είναι. Το πλήθος των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι μικροσκοπική ιδιότητα των στέρεων και εξηγείται μέσα από τη θεωρία ζωνών.

2.2 Θεωρία ζωνών (ποιοτική ανάλυση)

Με σκοπό να κατανοηθεί η ιδιότητα της αγωγιμότητας ενός στερεού θα αναλύσουμε τη δομή του νατρίου (Na) που είναι ένα από τα πιο απλά μέταλλα σε θέμα δομής.

Το νάτριο έχει ατομικό αριθμό $Z=11$ που φυσικά σημαίνει ότι το άτομο του έχει 11 ηλεκτρόνια σε τροχιές γύρω από τον πυρήνα του. Αν αναλύσουμε ενεργειακά τη δομή ενός ατόμου νατρίου τότε αυτό θα παριστάνεται με ένα πεπερασμένο πηγάδι δυναμικού του οποίου ο φραγμός δυναμικού είναι ίσος με την ενέργεια ιονισμού και το ελάχιστο της ενεργειακής κατανομής βρίσκεται στο κέντρο του πυρήνα. Με βάση την κατανομή των ηλεκτρονίων σε τροχιακά στο άτομο του νατρίου, προκύπτει η ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

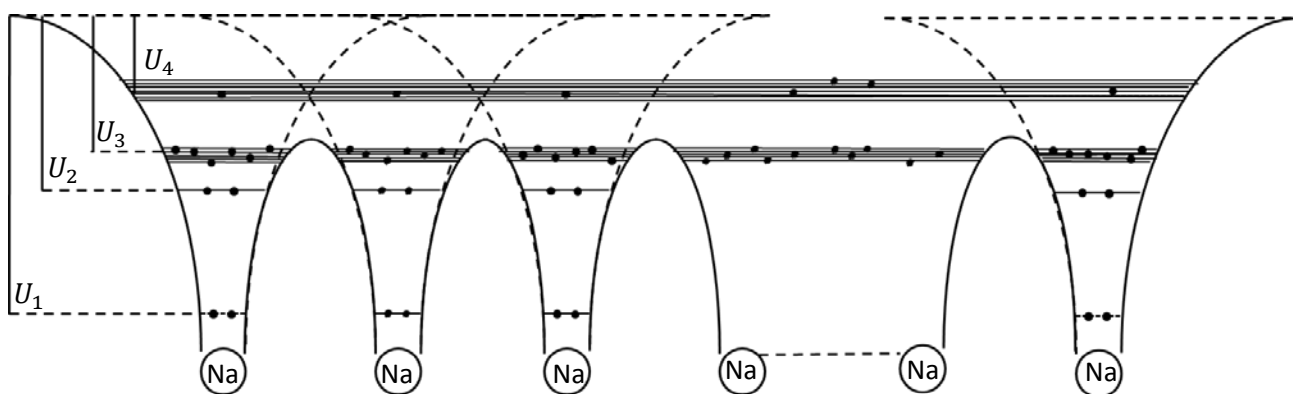
Σε ένα ενεργειακό διάγραμμα δυναμικής ενέργειας η ηλεκτρονική δομή του ατόμου απεικονίζεται στην εικόνα 2.1.



Εικόνα 2. 1 Ενεργειακό διάγραμμα μεμονωμένου ατόμου νατρίου

Στην εικόνα 2.1 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα ενός μεμονωμένου ατόμου νατρίου. Η συμμετρία στα όρια του φραγμού που εμφανίζεται δεν παραμένει ανεπηρέαστη όταν, αντί για σύστημα ενός ατόμου, έχουμε παραπάνω άτομα τα οποία πλησιάζουν το ένα κοντά στο άλλο, σχηματίζοντας έναν κρύσταλλο Na και στη συνέχεια ένα πλέγμα στερεού. Κατά τον σχηματισμό του στερεού τα άτομα του Na πλησιάζουν σε απόσταση που ονομάζεται απόσταση ισορροπίας και συμβολίζεται συνήθως με το γράμμα a . Όταν, λοιπόν, δύο ή και περισσότερα άτομα Na πλησιάσουν μεταξύ τους, ο φραγμός δυναμικού ελαττώνεται, λόγω της αλληλεπίδρασης με το γειτονικό άτομο. Ταυτόχρονα οι ενεργειακές στάθμες

παραμένουν σταθερές με αποτέλεσμα οι ανώτερες ενεργειακές στάθμες να μην παρουσιάζουν κανέναν ενεργειακό φραγμό με τις αντίστοιχες διπλανές. Αυτή η έλλειψη φραγμού με μία πρώτη ματιά σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια μπορούν να περάσουν από το ένα άτομο στο άλλο. Στην πραγματικότητα όμως πρέπει να θυμόμαστε πως τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια και άρα για να ανήκουν ενεργειακά σε περισσότερα από ένα άτομα θα πρέπει να υπάρχει και ο ανάλογος αριθμός ενεργειακών καταστάσεων. Αναφέρθηκε ήδη ότι όταν τα άτομα του Na πλησιάζουν, κάμπτονται οι μεταξύ τους ενεργειακοί φραγμοί, προκύπτουν δηλαδή στο ίδιο ενεργειακό σύστημα ηλεκτρόνια (φερμιόνια) με την ίδια ακριβώς ενεργειακή κατάσταση, πράγμα απαγορευτικό. Εξαιτίας επομένως της απαγορευτικής αρχής του Pauli οι ενεργειακές στάθμες που ανήκουν από κοινού στο σύστημα των ατόμων εκφυλίζονται έτσι ώστε να δημιουργήσουν ενεργειακές καταστάσεις που δεν είναι ισοδύναμες ενεργειακά αλλά πάρα πολύ κοντά η μία με την άλλη όπως φαίνεται στην εικόνα 2.2 για περισσότερα άτομα Na.

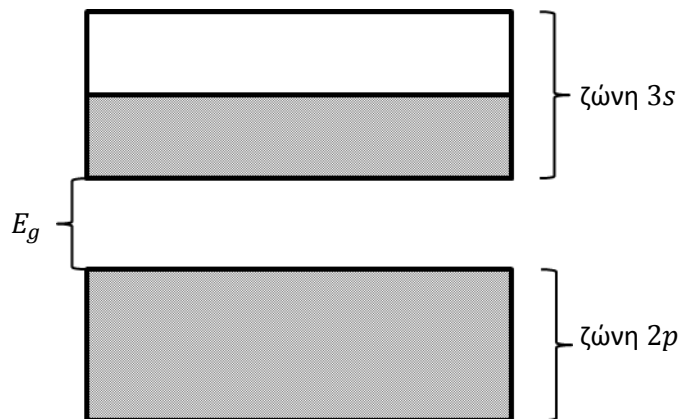


Εικόνα 2. 2 Ενεργειακό διάγραμμα συστήματος N ατόμων νατρίου.

Εκτός από τον εκφυλισμό της ενεργειακής στάθμης η οποία πλέον ανήκει σε όλο το σύστημα των ατόμων, εκφυλισμός συμβαίνει ακόμα και στις στάθμες αυτές οι οποίες βρίσκονται κοντά στο όριο του φράγματος δυναμικού. Τα ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα να ξεπεράσουν το μικρό αυτό εμπόδιο δυναμικού είτε με μία μικρή ενεργειακή ώθηση είτε με φαινόμενο σήραγγος με αποτέλεσμα να πρέπει να εκφυλιστούν και αυτές οι στάθμες προκειμένου να μην παραβιάζεται η απαγορευτική αρχή του Pauli και σε αυτή την περίπτωση. Από τον εκφυλισμό των ενεργειακών σταθμών βλέπουμε πως πλέον δημιουργούνται διευρυμένες ενεργειακές ζώνες.

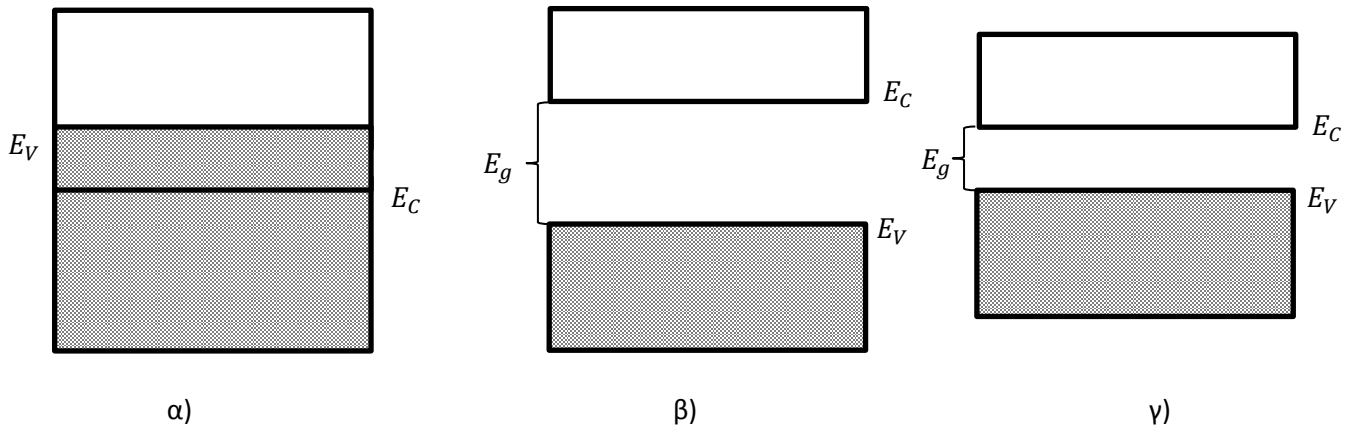
- Στην περίπτωση της στάθμης $2p$ θα διευρυνθεί σε μια ζώνη N ενεργειακών σταθμών και $6N$ μονοσωματιδιακών ενεργειακών καταστάσεων και θα είναι πλήρως κατειλημμένη καθώς κάθε άτομο Na συνεισφέρει 6 ηλεκτρόνια.

- Στην περίπτωση της στάθμης $3s$ θα διευρυνθεί έτσι ώστε να δημιουργηθεί μία ζώνη N ενεργειακών σταθμών και $2N$ μονοσωματιδιακών ενεργειακών καταστάσεων. Το Na έχει 1 ηλεκτρόνιο στη στοιβάδα $3s$ άρα από τις $2N$ ενεργειακές καταστάσεις θα είναι κατειλημμένες οι N , άρα θα υπάρχουν N ακόμα ενεργειακές καταστάσεις που είναι ελεύθερες και ανήκουν σε όλο το σύστημα των ατόμων.



Εικόνα 2. 3 Ενεργειακές ζώνες για σύστημα ατόμων Na με την $3s$ καταλυμένη κατά το ήμισυ και την $2p$ πλήρως καταλυμένη

Στην εικόνα 2.3 εμφανίζεται η γνώριμη σε όλους μορφή των ενεργειακών ζωνών που χωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά απαγορευμένες περιοχές οι οποίες ονομάζονται ενεργειακά χάσματα ή ενεργειακά διάκενα. Στην περίπτωση ενός μετάλλου που αναλύθηκε παραπάνω παρατηρείται ότι η τελευταία ζώνη είναι μερικώς κατειλημμένη και άρα τα ηλεκτρόνια έχουν την ικανότητα να κινηθούν στο κρύσταλλο του μετάλλου όταν σε αυτό εφαρμοστεί μία εξωτερική διαφορά δυναμικού. Η ζώνη αυτή που επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να κινηθούν ελεύθερα στο κρύσταλλο ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας και η τελευταία πλήρως κατειλημμένη ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους. Στα μέταλλα η ζώνη αγωγιμότητας είναι μερικώς κατειλημμένη και γι' αυτό υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια στον όγκο του στερεού. Στους μονωτές η ζώνη αγωγιμότητας είναι κενή τελείως και η ζώνη σθένους απέχει από αυτήν κατά ένα σημαντικό ποσό ενέργειας (περίπου μεγαλύτερο των $4 eV$). Η κατηγορία των ημιαγωγών μοιάζουν με αυτή των μονωτών με τη διαφορά ότι το ενεργειακό διάκενο ανάμεσα στην ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας είναι σχετικά μικρό (περίπου μικρότερο των $3 eV$) και με μικρή ενεργειακή διέγερση τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστούν ελεύθερα.



Εικόνα 2. 4 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών α) μετάλλου, β) μονωτή, γ) ημιαγωγού όπου E_C είναι ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας, E_V η κορυφή της ζώνης σθένους και E_g το ενεργειακό διάκενο μεταξύ τους.

Όλα τα παραπάνω μας βοηθάνε να κατανοήσουμε ποιοτικά τη διαφορά των στερεών όσον αναφορά τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Πολύ συνοπτικά μπορεί να ειπωθεί ότι η μόνη διάφορα που παρουσιάζουν οι τρεις κατηγορίες είναι το ενεργειακό διάκενο μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας αν και αυτό είναι μια υπεραπλούστευση της πραγματικότητας.

2.3 Θεωρία αερίου ελεύθερων ηλεκτρονίων

Με σκοπό να εξετάσουμε τις ιδιότητες στερεών σε σχέση με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες είναι αναγκαίο εξετάσουμε τα μεγέθη και τις ιδιότητες των ηλεκτρονίων που είναι υπεύθυνα για την αγωγιμότητα των στερεών.

Η πρώτη προσέγγιση των ιδιοτήτων των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα στερεό έγινε από τον Drude χρησιμοποιώντας το κλασικό μοντέλο κινητικής θεωρίας των αερίων. Όπως και οι περισσότερες προσπάθειες εξήγησης του μικρόκοσμου με κλασική φυσική έτσι και το μοντέλου του Drude απέτυχε να εξηγήσει κάποια φαινόμενα και αναγκαστικά έπρεπε να χρησιμοποιηθούν αρχές της Κβαντομηχανικής προκειμένου να ξεπεραστούν κάποια εμπόδια. Ο Sommerfield λοιπόν αντιμετώπισε το αέριο των ελεύθερων ηλεκτρονίων σύμφωνα με τις αρχές της Κβαντομηχανικής. Γνωρίζοντας την ενέργεια και την ορμή των ηλεκτρονίων, τότε μπορούμε να υπολογίσουμε θεωρητικά εκείνες τις ιδιότητες των μετάλλων που σχετίζονται με τα ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία προσδίδουν και τις περισσότερες ιδιότητες στα υλικά. Το μοντέλο του Sommerfield στηρίχτηκε στις παρακάτω υποθέσεις[7]:

1. Τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, μέσα στο δυναμικό των ιόντων και των άλλων ηλεκτρονίων.
2. Το δυναμικό στο εσωτερικό ενός μετάλλου είναι σταθερό, δηλαδή δεν ασκούνται δυνάμεις πάνω στα ηλεκτρόνια, εφόσον δεν εφαρμόζονται εξωτερικά πεδία (Θεωρία ελεύθερων ηλεκτρονίων)
3. Σε κάθε ηλεκτρόνιο αντιστοιχεί μία κυματοσυνάρτηση ψ που προκύπτει από τη λύση της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης Schrödinger.
4. Η ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων υπακούει στη στατιστική Fermi-Dirac.

Λύνοντας λοιπόν τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger για πρόβλημα τρισδιάστατου τετραγωνικού πηγαδιού δυναμικού με μήκος ακμής L καταλήγουμε σε λύσεις της μορφής:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.1)$$

για

$$k_i = n_i \frac{2\pi}{L} \quad (2.2)$$

όπου n_i θετικός ή αρνητικός ακέραιος και $i = x, y, z$. Αντικαθιστώντας την εξίσωση (1) στη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger (και για δυναμικό $V_{\vec{r}} = 0$) παίρνουμε

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \quad (2.3)$$

Η παραπάνω σχέση ονομάζεται σχέση διασκεδασμού των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Στην κατώτατη κατάσταση ενός συστήματος N ηλεκτρονίων οι κατειλημμένες στάθμες μπορούν να παρασταθούν σαν σημεία στο χώρο k . Τελικά όλες οι καταστάσεις που βρίσκονται από 0 έως k βρίσκονται στο εσωτερικό σφαίρας ακτίνας k . Ο αριθμός αυτών των καταστάσεων θα είναι :

$$N_{κατ}(k) = \frac{2^4 \pi k^3}{(2\pi)^3} = \frac{V}{3\pi^3} k^3 \quad (2.4)$$

Λαμβάνοντας και υπόψη την σχέση (3)

$$N_{κατ}(k) = \frac{V}{3\pi^3} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{3/2} \quad (2.5)$$

Προκειμένου να υπολογίσουμε την πυκνότητα καταστάσεων $g(E)$ διαφορίζουμε τη σχέση (2.5):

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \quad (2.6)$$

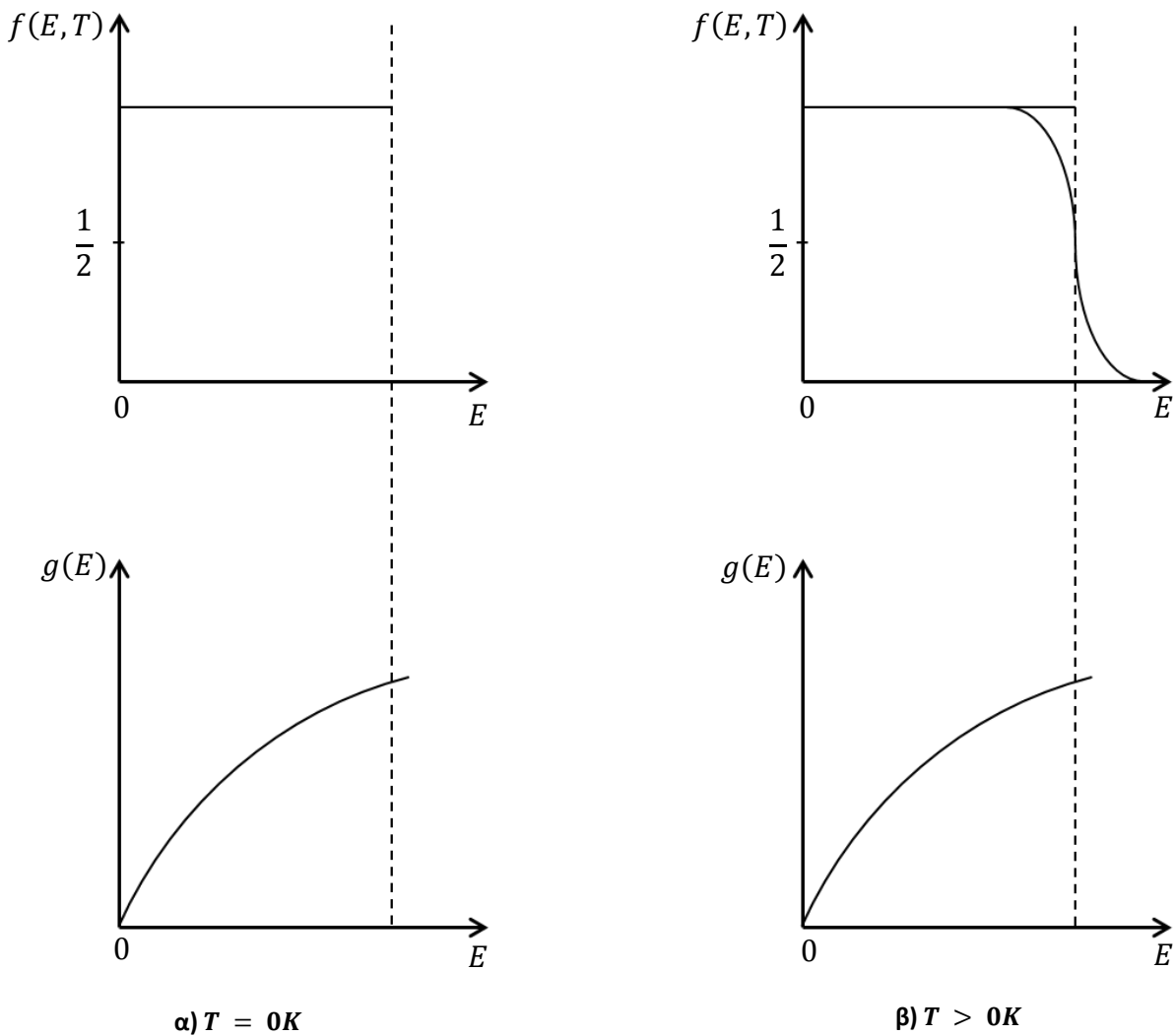
Το πλήθος των ηλεκτρονίων που έχουν ενέργειας μεταξύ E και $E + dE$ σε μια θερμοκρασία T θα είναι:

$$dn_e = g(E)f(E, T)dE = N(E)dE \quad (2.7)$$

όπου $f(E, T)$ η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac με τύπο :

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (2.8)$$

και $N(E)$ η συνάρτηση κατανομής ενεργειών. Η συνάρτηση Fermi-Dirac είναι ανεξάρτητη από τη τιμή του μηδενός στην κλίμακα των ενεργειών αφού επηρεάζεται μόνο από διαφορά ενεργειών. Οι τιμές που παίρνει η συνάρτηση Fermi-Dirac εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1. Οι γραφικές παραστάσεις των $g(E)$ και $f(E, T)$ για δύο περιπτώσεις θερμοκρασιακής κατάστασης παριστάνονται στην εικόνα 2.5.



Εικόνα 2. 5.

Το χημικό δυναμικό μ αποτελεί ένα μέτρο της τάσης ενός συστήματος μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων να ανταλλάσει σωματίδια με το περιβάλλον του. Με βάση τη σχέση (8) το χημικό δυναμικό ενός αερίου ελεύθερων ηλεκτρονίων αντιστοιχεί ενεργειακά σε εκείνη τη στάθμη που έχει πιθανότητα 50% να είναι κατειλημμένη σε οποιαδήποτε θερμοκρασία, εκτός αυτής του απολύτου μηδενός,

αφού για $E = \mu$ η σχέση (8) δίνει $f(E) = 1/2$. Η στάθμη αυτή ονομάζεται στάθμη Fermi και η ενέργεια της, ενέργεια Fermi και δίνεται από τον τύπο:

$$E_F = E_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F(0)} \right)^2 \right] \quad (2.9)$$

Παρατηρούμε ότι η ενεργειακή προσφορά του παράγοντα $k_B T$ για ένα πολύ μεγάλο εύρος θερμοκρασιών είναι τάξης μεγέθους μικρότερη από την ενέργεια Fermi των περισσότερων υλικών. Για παράδειγμα, για μία E_F της τάξης των 10eV σε θερμοκρασία $T = 300\text{K}$ έχουμε $k_B T = 10^{-2}\text{eV}$ άρα η διόρθωση είναι της τάξης $\left(\frac{k_B T}{E_F(0)} \right)^2 = 10^{-6}$. Τελικά καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ενέργεια Fermi είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και είναι χαρακτηριστικό του κάθε υλικού. Γυρίζοντας πάλι στην σχέση (8) και αντικαθιστώντας το $\mu = E_F$ παίρνουμε την πιο εύχρηστη σχέση:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (2.10)$$

Εξετάζοντας τη σχέση (10) για $T = 0\text{K}$ προκύπτουν δύο περιπτώσεις

- $f(E) = 1$, για $E < E_F$
- $f(E) = 0$, για $E > E_F$

Αυτό σημαίνει ότι για θερμοκρασία απολύτου μηδενός δεν υπάρχει καμία περίπτωση να καταλειφθούν από ηλεκτρόνια στάθμες μεγαλύτερες από την E_F ενώ όλες οι στάθμες χαμηλότερα από την E_F είναι πλήρως κατειλημμένες. Η E_F δηλαδή είναι η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη για θερμοκρασία απολύτου μηδενός. Σύμφωνα με το μοντέλο του κλασσικού αερίου σε θερμοκρασία απολύτου μηδενός τα σωματίδια του αερίου θα έπρεπε να έχουν μηδενική κινητική ενέργεια, πράγμα που όπως διατυπώθηκε παραπάνω δε συμβαίνει. Αντιθέτως κάποια ηλεκτρόνια σε ένα στερεό σε θερμοκρασία 0K έχουν μια υπολογίσιμη ενέργεια καθαρά και μόνο λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ τους, της απαγορευτικής αρχής του Pauli και τον περιορισμό τους να βρίσκονται στα όρια του στερεού, δηλαδή σε κοινό ενεργειακό σύστημα.

2.4 Ενεργειακές ζώνες σε περιοδικό δυναμικό

Στις προηγούμενες παραγράφους αναλύσαμε αρχικά τη δημιουργία ζωνών με μία φαινομενολογική προσέγγιση και στη συνέχεια περιγράψαμε τη συμπεριφορά ενός ελεύθερου αερίου ηλεκτρονίων μέσα σε ένα κρύσταλλο. Θέλοντας να παραστήσουμε την πραγματική απεικόνιση των ενεργειακών ζωνών στο χώρο των κυματανυσμάτων k πρέπει να λύσουμε το πρόβλημα διαταραχή πρώτης τάξης στο σύστημα ελεύθερων ηλεκτρονίων. Η διαταραχή είναι το περιοδικό δυναμικό που δεν πάθηκε υπόψη στις προηγούμενες παραγράφους. Συμφώνα με τη θεωρία διαταραχών[7], στη περίπτωση αυτή έχουμε:

$$\begin{pmatrix} H'_{++} - E' & H'_{+-} \\ H'_{-+} & H'_{--} - E' \end{pmatrix} = 0 \quad (2.11)$$

Όπου H η διαταραχή και $E = \frac{\hbar^2}{2m}$ η ενέργεια του κάθε ηλεκτρονίου. Ακόμα κάνουμε την παραδοχή ότι η κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων είναι διπλά εκφυλισμένες και στο χώρο k έχουν τις ίδιες ενέργειες για $+k$ και $-k$. Τα στοιχεία του πίνακα στη σχέση (11) είναι τα εξής:

$$H'_{++} = \int_0^L \Psi_{+k}^*(x) V(x) \Psi_{+k} dx$$

$$H'_{+-} = \int_0^L \Psi_{+k}^*(x) V(x) \Psi_{-k} dx$$

$$H'_{-+} = \int_0^L \Psi_{-k}^*(x) V(x) \Psi_{+k} dx$$

$$H'_{--} = \int_0^L \Psi_{-k}^*(x) V(x) \Psi_{-k} dx$$

και $V(x)$ το περιοδικό δυναμικό.

Παρατηρούμε ότι $H'_{++} = H'_{--} = 0$ αφού τα ολοκληρώματα αυτά δρουν τελικά μόνο σε $V(x) = V(x+a)$ που είναι μία μέση τιμή του δυναμικού που διακυμαίνεται μέσα στον κρύσταλλο και a η απόσταση μεταξύ των ατόμων. Ακόμα παρατηρούμε ότι $H'_{-+} = H'_{+-}$ και τελικά η σχέση (11) απλοποιείται στη :

$$E'^2 = |H'_{+-}|^2 \quad (2.12)$$

Μένει δηλαδή να υπολογιστεί το ολοκλήρωμα $\int_0^L e^{ikx} V(x) dx$ για περιοδικό δυναμικό. Το παραπάνω ολοκλήρωμα επαναλαμβάνεται σε κάθε κυψελίδα και μπορεί να αντικατασταθεί με μία σειρά :

$$\int_0^L e^{ikx} V(x) dx = \sum_{m=0}^{N-1} \int_{ma}^{(m+1)a} e^{ikx} V(x) dx \quad (2.13)$$

Όπου m ακέραιος και N το πλήθος των κυψελίδας. Μετά από μαθηματική επεξεργασία της σχέσης (2.13) καταλήγουμε στη σειρά:

$$\sum_{m=0}^{N-1} e^{ikma} = \frac{e^{2n\pi i} - 1}{e^{2n\pi i/N} - 1} \quad (2.14)$$

Η τιμή του αθροίσματος αυτού εξαρτάται από την τιμή n/N . Εάν n/N δεν είναι ακέραιος, τότε το άθροισμα είναι μηδέν γιατί ο αριθμητής είναι μηδέν. Εάν όμως n/N είναι ακέραιος, τότε κάθε όρος του αθροίσματος είναι μονάδα οπότε το άθροισμα θα είναι τελικά

$$\sum_{m=0}^{N-1} e^{ikma} = N \text{ όταν } k = \frac{2\pi n}{Na} = q \frac{2\pi}{a}, \text{ όπου } q \text{ ακέραιος}$$

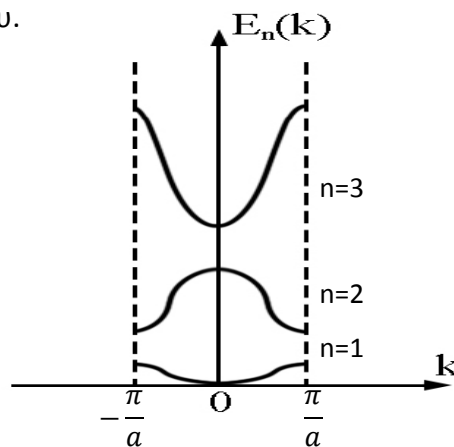
Εν τέλει η διόρθωση σύμφωνα με τη θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης, στην ενέργεια των ηλεκτρονίων λόγω της παρουσίας του περιοδικού δυναμικού είναι μηδέν για όλες τις τιμές του k εκτός από $k = q \frac{2\pi}{a}$ και οι ενεργειακές στάθμες χωρίζονται σε:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{q\pi}{a} \right)^2 \pm |H'_q| \quad (2.15)$$

όπου

$$|H'_q| = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-2\pi q i \frac{x}{a}} V(x) dx \quad (2.16)$$

Όλες οι παραπάνω σχέσεις μας δίνουν την εικόνα 2.6 των ενεργειακών ζωνών συνάρτηση του κυματανύσματος, που διαφέρει με αυτές από την πρώτη παράγραφο του κεφαλαίου.



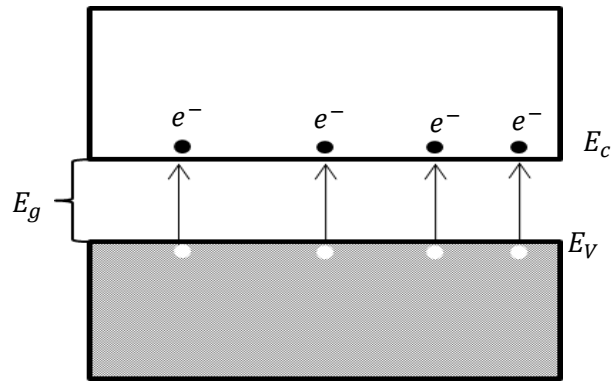
Εικόνα 2.6 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών

2.5 Ημιαγωγοί

Οι ημιαγωγοί όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες παραγράφους είναι τα υλικά αυτά που παρουσιάζουν σχετικά μικρό ενεργειακό διάκενο μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους. Αυτή η μικρή ενεργειακή διάφορα που παρουσιάζουν τους δίνει μερικές πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Ημιαγώγιμες ιδιότητες μπορεί να έχει είτε ένα υλικό που αποτελείται από ένα μόνο χημικό στοιχείο είτε ένα σύνθετο υλικό που ο κρύσταλλος του αποτελείται από άτομα δύο ή περισσότερων στοιχείων. Δύο μεγάλες κατηγορίες στις οποίες χωρίζουμε τους ημιαγωγούς είναι οι ημιαγωγοί άμεσου ενεργειακού χάσματος και οι ημιαγωγοί έμμεσου ενεργειακού χάσματος.

- **Έμμεσου ενεργειακού χάσματος:** Σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν οι ημιαγωγοί στους οποίους σε ένα διάγραμμα E vs k το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και το μέγιστο της ζώνης σθένους δεν συναντώνται στην ίδια τιμή του κυματανύσματος k . Αυτό σημαίνει ότι για να μεταπηδήσει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, θα πρέπει να πάρει μεγαλύτερο ποσό ενέργειας από την ελάχιστη διάφορα ενέργειας μεταξύ των δύο ζωνών ή να μαζί με την ελάχιστη αυτή ενέργεια να δεχθεί και αλλαγή του κυματανύσματος του που συνήθως γίνεται μέσα από τη συνεισφορά φωτονίων του πλέγματος.
- **Άμεσου ενεργειακού χάσματος:** Σε αυτήν την κατηγορία το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και το μέγιστο της ζώνης σθένους βρίσκονται σε κοινή τιμή κυματανύσματος. Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο χρειάζεται την ελάχιστη ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο, προκειμένου να μεταπηδήσει στην ζώνη αγωγιμότητας.

Όπως και στα μέταλλα, οι ημιαγωγοί μπορεί να έχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια που παίζουν το ρόλο των φορέων του ρεύματος, με τη διαφορά ότι στη θερμοκρασία του απολύτου μηδενός οι ημιαγωγοί δεν έχουν πληθυσμό ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Για να μπορέσουν τα ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας πρέπει να περάσουν το φραγμό της απαγορευμένης περιοχής ανάμεσα στη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας, προσλαμβάνοντας ένα ποσό ενέργειας που συνήθως είναι θερμικής φύσεως. Παίρνοντας, λοιπόν, ένα ηλεκτρόνιο μία ενέργεια $k_B T$ η οποία είναι αρκετή ώστε να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας, καθίσταται πλέον ελεύθερο και αφήνει στη ζώνη σθένους μία έλλειψη ηλεκτρονίου, την οποία στη φυσική των ημιαγωγών την αντιμετωπίζουμε σαν ένα ψευδοσωματίδιο που ονομάζεται οπή και έχει φορτίο αντίθετο από αυτό του ηλεκτρονίου και περίπου ίδια μάζα με το ηλεκτρόνιο (οι οπές έχουν μεγαλύτερη μάζα από τα ηλεκτρόνια αλλά όχι κατά τάξεις μεγέθους).



Εικόνα 2. 7. Ποιοτική αναπαράσταση μεταφοράς ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας

Καταλήγοντας, στους ημιαγωγούς έχουμε δύο φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος, τα ηλεκτρόνια και τις οπές. Προκειμένου να δημιουργηθούν οι οπές πρέπει ένα ηλεκτρόνιο να έχει μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας άρα ο πληθυσμός των οπών p είναι πάντα ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας n .

$$n = p \quad (2.17)$$

Η σχέση (17) ισχύει στους ημιαγωγούς τους οποίους ονομάζουμε ενδογενείς και οι οποίοι δεν παρουσιάζουν προσμίξεις. Ο πληθυσμός των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας σε ένα ενδογενή ημιαγωγό δίνεται από τη σχέση:

$$n = N_C e^{\frac{-(E_C - E_F)}{k_B T}} \quad (2.18)$$

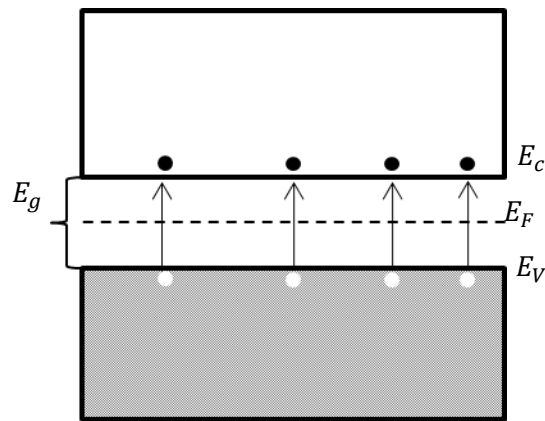
και ο αριθμός των οπών στη ζώνη σθένους :

$$p = N_V e^{\frac{-(E_F - E_V)}{k_B T}} \quad (2.19)$$

όπου N_C η ενεργός πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας και N_V η ενεργός πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη σθένους. Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (18) και (19) στην (17) και κάνοντας την παραδοχή ότι $N_C = N_V$ καταλήγουμε στη σχέση για την ενέργεια Fermi ενός ενδογενούς ημιαγωγού.

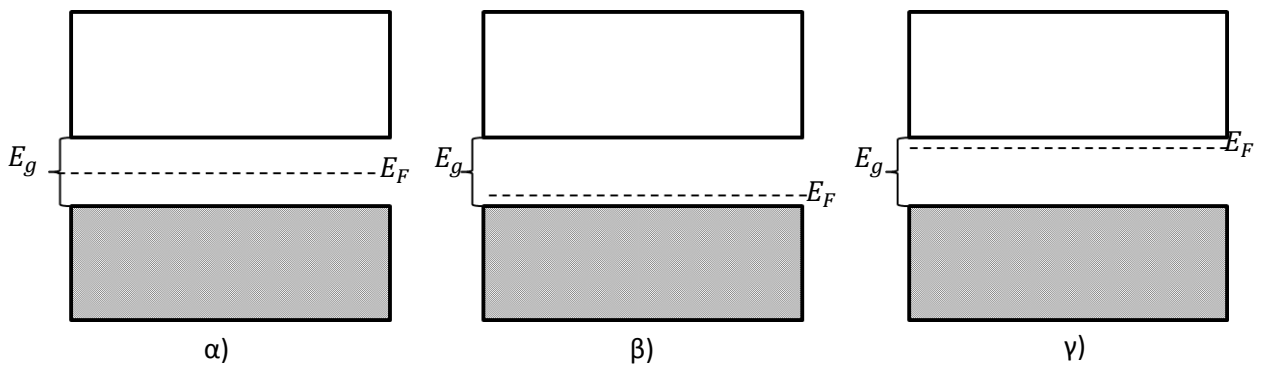
$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} \quad (2.20)$$

Δηλαδή στο μέσο του ενεργειακού χάσματος.



Εικόνα 2. 8. Ενέργεια Fermi ενδογενούς ημιαγωγού στο μέσο του ενεργειακού χάσματος

Εκτός από τους ενδογενείς ημιαγωγούς υπάρχουν και οι εξωγενείς, οι οποίοι είναι ημιαγωγοί που τους έχουν προσδοθεί, είτε εξτρά δότες (ηλεκτρόνια n) είτε αποδέκτες (οπές p), με τη μορφή προσμίξεων. Οι ημιαγωγοί που λόγω πρόσμιξης έχουν εξτρά ηλεκτρόνια ονομάζονται τύπου n και οι ημιαγωγοί με επιπλέον οπές τύπου p . Η ενέργεια Fermi αλλάζει τιμή λόγω των προσμίξεων στους εξωγενείς ημιαγωγούς όπως φαίνεται στην εικόνα 2.9.



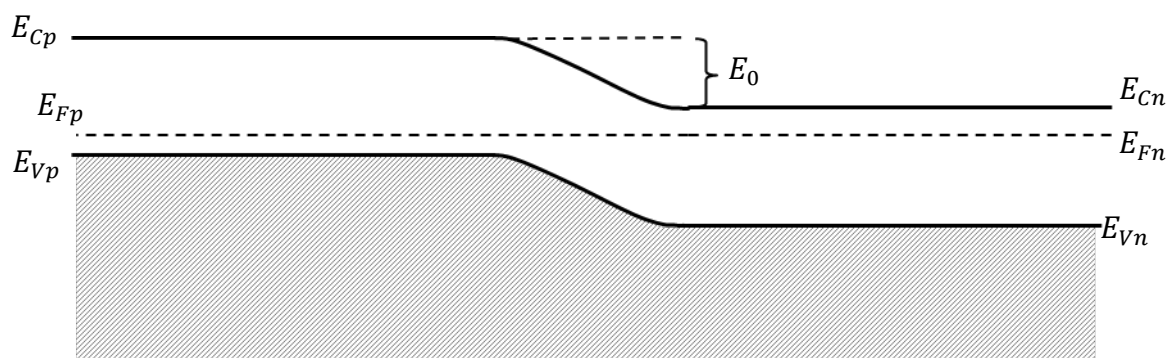
Εικόνα 2. 9 α) Ενδογενής ημιαγωγός β) εξωγενής ημιαγωγός τύπου p γ) εξωγενής ημιαγωγός τύπου n

2.6 Ηλεκτρικές επαφές

Συχνά έρχονται σε επαφή διαφορετικά υλικά, τα οποία έχουν διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Στη διεπιφάνεια των υλικών που έρχονται σε επαφή θα υπάρξει ανταλλαγή ηλεκτρικού φορτίου (ηλεκτρονίων και οπών) μέχρις ότου το σύστημα αυτό αποκτήσει μία ισορροπία, η οποία μεταφράζεται ως παρεμπόδιση της ροής του φορτίου από το ένα υλικό στο άλλο.

Η μεταφορά φορέων αγωγιμότητας μεταξύ δύο υλικών ορίζεται από τη στάθμη Fermi του καθενός, και η τάση του συστήματος είναι να έχει κοινή στάθμη Fermi. Μία εύκολη απεικόνιση για την κατανόηση των παραπάνω προσφέρει το φαινόμενο της επαφής ημιαγωγού τύπου p με ημιαγωγό τύπου n ή όπως αναφέρεται συνήθως επαφή p-n.

Κατά την επαφή λοιπόν των δύο ημιαγωγών δημιουργείται ένα σύστημα στο οποίο το ένα μέρος έχει περίσσεια ηλεκτρονίων και το άλλο περίσσεια οπών. Κατά την επαφή τους, ηλεκτρόνια από τον ημιαγωγό n ρέουν στον p και οπές από τον ημιαγωγό p ρέουν στον n. Σε κάποια οριακή τιμή αυτής της ανταλλαγής, στη διεπιφάνεια θα δημιουργηθεί ένας φραγμός δυναμικού (V_s), τόσο στην ζώνη αγωγιμότητας για τα ηλεκτρόνια όσο και στη ζώνη σθένους για τις οπές, που δεν θα επιτρέψει την περαιτέρω μετακίνηση φορέων μεταξύ των δύο υλικών. Για να μην υπάρχει μετακίνηση δύο υλικών σε επαφή θα πρέπει να έχουν ίδιες στάθμες Fermi μεταξύ τους. Προφανώς ο φραγμός δυναμικού που δημιουργείται διαφέρει από υλικό σε υλικό και εξαρτάται από τη συγκέντρωση των προσμίξεων στους ημιαγωγούς. Στην εικόνα 2.10 παρατηρείται η κάμψη των ζωνών και ο φραγμός δυναμικού που δημιουργείται εξαιτίας της διαφοράς ενέργειας E_0 .



Εικόνα 2. 10. Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών επαφής p-n σε ισορροπία

Θεωρούμε λοιπόν:

- E_{Cp} : ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού p
- E_{Cn} : ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού n
- E_{Vp} : ζώνη σθένους του ημιαγωγού p
- E_{Vn} : ζώνη σθένους του ημιαγωγού n
- n_n : συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων του ημιαγωγού n
- n_p : συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων του ημιαγωγού p
- p_n : συγκέντρωση οπών του ημιαγωγού n
- p_p : συγκέντρωση οπών του ημιαγωγού p
- N_D : συγκέντρωση δοτών ηλεκτρονίων
- N_A : συγκέντρωση αποδεκτών ηλεκτρονίων

Στη συνέχεια έχουμε

$$E_{Cp} - E_{Cn} = E_{Vp} - E_{Vn} = E_0 \text{ και } E_0 = |e| V_s \quad (2.21)$$

$$n_n = N_C e^{\frac{-(E_{Cn} - E_F)}{k_B T}}, n_p = N_C e^{\frac{-(E_{Cn} - E_F)}{k_B T}} \quad (2.22)$$

$$\text{επομένως: } \frac{n_n}{n_p} = e^{\frac{-(E_{Cn} - E_{Cp})}{k_B T}} = e^{\frac{E_0}{k_B T}} \text{ άρα } E_0 = k_B T \ln \frac{n_n}{n_p} \quad (2.23)$$

παίρνοντας υπόψη ότι $n_n = N_D$ και $n_p = n_i^2 / N_A$ καταλήγουμε στη σχέση:

$$V_s = \frac{k_B T}{|e|} \ln \frac{N_D N_A}{n_i^2} \quad (2.24)$$

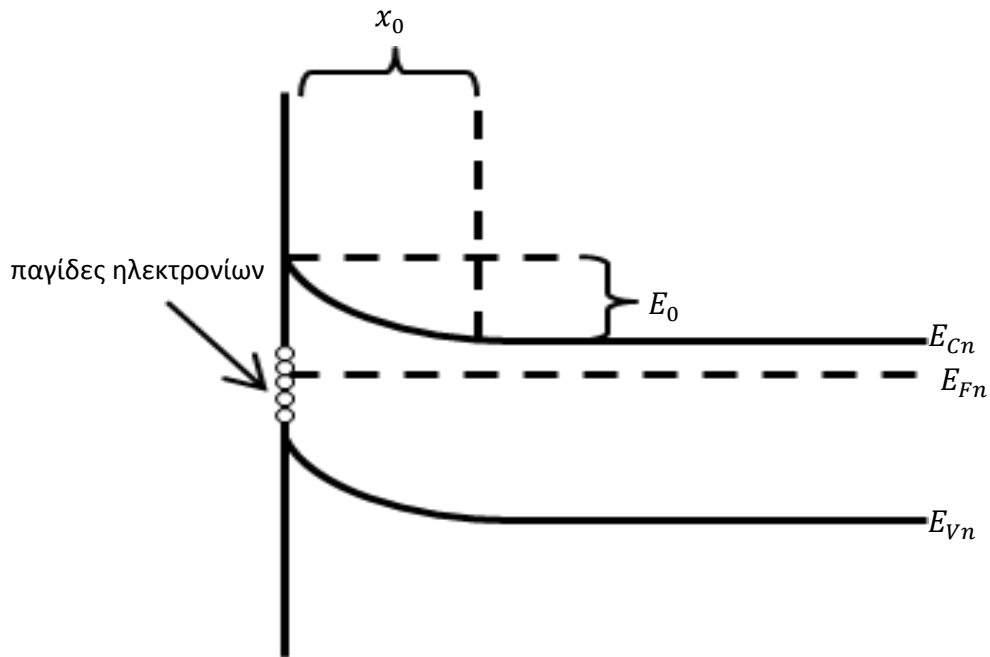
Βλέπουμε λοιπόν πως ο φραγμός δυναμικού που σχηματίζεται κατά την ισορροπία της επαφής έχει να κάνει με τις συγκεντρώσεις των φορέων των δύο υλικών και αυτό δεν ισχύει μόνο για μία επαφή p-n αρκεί κάθε φορά για συγκέντρωση φορέων να θέτουμε τα κατάλληλα μεγέθη.

2.7 Στιβάδα φορτίου χώρου

Κάθε άτομο στο εσωτερικό ενός κρυστάλλου βρίσκεται σε επαφή με γειτονικά άτομα και σχηματίζει δεσμούς με αυτά. Αντιθέτως, στην επιφάνεια, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως μια μεγάλη επίπεδη δομική αταξία, με την έννοια ότι εκεί διακόπτεται η περιοδικότητα του κρυστάλλου, οι δεσμοί μένουν ασυμπλήρωτοι λόγω ελλείψεως προσκείμενων ατόμων στην εξωτερική πλευρά. Σε έναν ομοιοπολικό κρύσταλλο το περιβάλλον κάθε επιφανειακού ατόμου χαρακτηρίζεται από την απουσία τουλάχιστον ενός από εκείνα τα άτομα με τα οποία κανονικά συνδέεται χημικά. Ο απουσιάζων δεσμός είναι «αιωρούμενος» σε έναν ημιαγωγό. Τα ηλεκτρόνια σθένους των «αιωρούμενων» δεσμών χαρακτηρίζονται από υψηλότερες ενέργειες σε σύγκριση με αυτές της Ζ.Σ., με αποτέλεσμα να εμφανίζονται ηλεκτρονικές ενεργειακές στάθμες που βρίσκονται στο εσωτερικό της απαγορευμένης ζώνης. Ο χαρακτήρας των χημικών ειδών στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού, ως δοτών ή δεκτών ηλεκτρονίων αποκαλύπτεται από τη θέση των σταθμών επιφανείας μέσα στην απαγορευμένη ζώνη. Πιο συγκεκριμένα, πλησιάζοντας στην επιφάνεια του ημιαγωγού η στάθμη Fermi θα πρέπει να πλησιάζει την αντίστοιχη ζώνη (σθένους ή αγωγιμότητας) ανάλογα το είδος των σταθμών επιφανείας.

Στην προηγούμενη παράγραφο αναλύθηκε η συμπεριφορά των ενεργειακών ζωνών για μία επαφή p-n, όπου αναφέρθηκε ότι η στάθμη Fermi δεν μπορεί να μεταβάλλεται στον όγκο ενός στερεού αλλά θα πρέπει να έχει παντού την ίδια τιμή, αλλιώς θα δημιουργούνταν μέσα στο στερεό βαθμίδα συγκέντρωσης φορέων. Προκειμένου λοιπόν να ικανοποιείται η συνθήκη της μοναδικής τιμής της στάθμης Fermi αλλά και η ελάττωση της απόστασης της από την κατάλληλη ενεργειακή ζώνη (σθένους ή αγωγιμότητας ανάλογα των σταθμών επιφανείας), αυτό που μεταβάλλεται στο στερεό μας είναι η ενεργειακές ζώνες κοντά στην επιφάνεια οι οποίες κάμπτονται αναλόγως.

Για ένα ημιαγωγό τύπου n με στάθμες επιφανείας που παγιδεύουν ηλεκτρόνια θα ισχύει ότι στην επιφάνεια του ημιαγωγού τα ηλεκτρόνια από τις προσμίξεις των δοτών παγιδεύονται και δεν μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας σαν «εξτρά» ελεύθερα ηλεκτρόνια λόγω προσμίξεων, με αποτέλεσμα τα όρια των ενεργειακών ζωνών να κάμπτονται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε η στάθμη Fermi να πλησιάζει στη ζώνη σθένους. Το αντίθετο θα συνέβαινε αν οι στάθμες επιφανείας είχαν χαρακτήρα δότη. Η κάμψη των ζωνών εκτίνεται μέσα στο στερεό αφού στην επιφάνεια δημιουργείται μια στιβάδα φορτίου χώρου.



Εικόνα 2. 11. Κάμψη ζωνών στην επιφάνεια ημιαγωγού τύπου n με στάθμες επιφάνειας τύπου αποδέκτη ηλεκτρονίων

Για να υπολογιστεί το πάχος της στιβάδας φορτίου χώρου πρέπει να λυθεί η μονοδιάστατη εξίσωση Poisson για την περιοχή στην οποία εκτείνεται:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r} \quad (2.25)$$

όπου:

- $\epsilon_r = \epsilon\epsilon_0$: η συνολική διηλεκτρική σταθερά
- ρ : η πυκνότητα φορτίου που εφόσον αναφερόμαστε σε μονοδιάστατο πρόβλημα θα ισχύει $\rho = Q_s x_0$ όπου $Q_s = -|e|N_D$

Αντικαθιστώντας το ρ και ολοκληρώνοντας δύο φορές τη σχέση (2.25) για όρια V_s και x_0 καταλήγουμε στη σχέση:

$$V_s = \frac{|e|N_D x_0^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (2.26)$$

και

$$x_0 = \left(\frac{2\epsilon_r\epsilon_0 V_s}{Q_s} \right) \quad (2.27)$$

2.8 Επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη

Ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει τη δυνατότητα να ανταλλάξει φορείς φορτίου όταν έρθει σε επαφή με μία επιφάνεια όπως και όταν δυο στερεά έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Η ενέργεια Fermi για ένα διάλυμα ορίζεται μέσα από την εξίσωση του Nerst και εξαρτάται από τη συγκέντρωση ή πιο σωστά από τις ενεργότητες του αναγωγικού και του οξειδωτικού μέσου του διαλύματος.

$$V_{Red/Ox} = V_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \quad (2.28)$$

Όπου:

- V_0 : το κανονικό δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους
- R : η σταθερά των ιδανικών αερίων
- F : η σταθερά του Faraday
- a_{Red} και a_{Ox} : οι ενεργότητες του αναγωγικού και του οξειδωτικού μέσου

Η ενέργεια που αντιστοιχεί στο δυναμικό $V_{Red/Ox}$ δίνεται από τη σχέση:

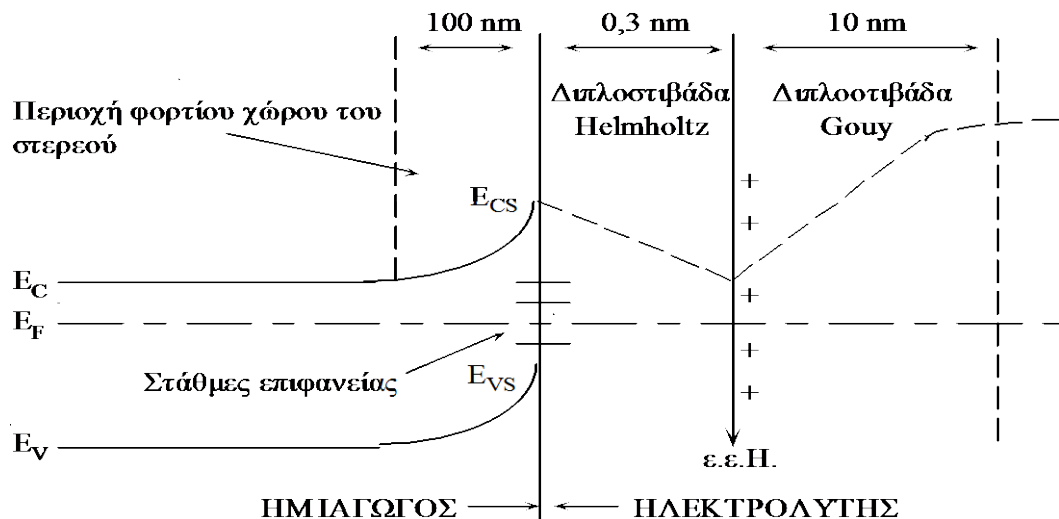
$$E_{Red/Ox} = qV_{Red/Ox} \quad (2.29)$$

Η ενέργεια $E_{Red/Ox}$ είναι η ενέργεια Fermi του διαλύματος.

Κατά την εμβάπτιση ενός ημιαγωγού σε ηλεκτρολύτη πραγματοποιούνται ανταλλαγές ηλεκτρονίων, οι οποίες οδηγούν στον σχηματισμό ηλεκτρικών διπλοστιβάδων και την αποκατάσταση μιας δυναμικής ισορροπίας στην περιοχή της διεπιφάνειας. Η διαφορά δυναμικού VSC/EL, που αναπτύσσεται μεταξύ του κύριου όγκου του ημιαγωγού (bulk) και του εσωτερικού του ηλεκτρολύτη, όπως και η κάμψη των ζωνών στην επιφάνεια του ημιαγωγού, εκφράζει (ή αντανακλά) τη διαφορά των ενεργειών Fermi των δυο φάσεων, πριν αυτές έλθουν σε επαφή και εξισορροπηθούν ηλεκτροχημικά.

Αυτή η ανταλλαγή φορέων δημιουργεί στον ημιαγωγό μία καινούργια στιβάδα φορτίου χώρου που εκτείνεται από την διεπιφάνεια προς το εσωτερικό του. Ο ρόλος του ηλεκτρολύτη στη δημιουργία της καινούργιας στιβάδας φορτίου χώρου έχει να κάνει με το είδος της συνεισφοράς του στις επιφανειακές στάθμες του ημιαγωγού και από τον τρόπο με τον οποίο αντιδρά με την επιφάνεια (προσρόφηση ιόντων στην επιφάνεια). Στη μεριά του ηλεκτρολύτη, ιόντα αντίθετου φορτίου από αυτό που έχει αναπτύξει η επιφάνεια, έλκονται σε αυτή και καταφέρνουν να φτάσουν σε μία ελάχιστη απόσταση που τους επιτρέπει το στρώμα διαλύτωσης τους. Η περιοχή ανάμεσα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα ετερώνυμα ιόντα ονομάζεται διπλοστιβάδα Helmholtz και περιέχει μόνο μόρια διαλύτη τα οποία

έχουν προσανατολιστεί λόγω της πόλωσης που παρουσιάζουν σαν μόρια. Τα μόρια του διαλύτη λοιπόν παίζουν το ρόλο του διηλεκτρικού σε έναν πυκνωτή που ο ένας οπλισμός είναι η επιφάνεια του ημιαγωγού και ο δεύτερος οπλισμός είναι η επιφάνεια των ετερώνυμων ιόντων «απέναντι» από την επιφάνεια του ημιαγωγού που ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz. Το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz δημιουργεί στην περιοχή κοντά του μία περίσσεια φορέων, η οποία σιγά-σιγά ελαττώνεται όσο προχωράμε στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη, δημιουργώντας έτσι άλλη μία διπλοστιβάδα. Η διπλοστιβάδα αυτή ονομάζεται διπλοστιβάδα Gouy-Charman (στιβάδα διάχυσης φορτίου) και περιέχει περίσσεια αρνητικών ή θετικών ιόντων λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου της διεπιφάνειας ενώ αντιστοιχεί στην μείωση της πυκνότητας φορτίου λόγω της εξάπλωσης των διαχεόμενων ιόντων προς το εσωτερικό του ηλεκτρολύτη.



Εικόνα 2. 12 Διάγραμμα διαμόρφωσης διπλοστιβάδων μιας επαφής ημιαγωγού τύπου n- ηλεκτρολύτη

Οι τρεις στιβάδες που δημιουργούνται στο σύστημα επαφής ηλεκτρολύτη-ημιαγωγού ορίζονται μέσα από τη χωρητικότητα των πυκνωτών που παριστάνουν.

Η στιβάδα φορτίου χώρου εκτείνεται από την επιφάνεια του ημιαγωγού μέχρι το εσωτερικό του όπου κατανέμεται ένα φορτίο Q_s το οποίο φθίνει από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του ημιαγωγού. Ο πυκνωτής που δημιουργεί η στιβάδα φορτίου χώρου μεταβάλλει την απόσταση των οπλισμών του, δηλαδή το εύρος της στιβάδας φορτίου χώρου, συναρτήσει της επιβαλλόμενης διαφοράς δυναμικού στο σύστημα. Επιβάλλοντας κατάλληλη πόλωση στην επιφάνεια είναι δυνατόν να μηδενιστεί το φορτίο Q_s που σημαίνει ότι δεν παρουσιάζει κανένα φράγμα δυναμικού πλέον ($V_s = 0$) από το εσωτερικό του ημιαγωγού προς την επιφάνεια του. Στο δυναμικό αυτό οι ενεργειακές ζώνες δεν παρουσιάζουν καμία κάμψη και ονομάζεται δυναμικό επίπεδης ζώνης (V_{fb}).

$$V_s = V - V_{fb} \text{ για } V_s = 0, V_{fb} = V \text{ όπου } V \text{ το επιβαλλόμενο φορτίο}$$

Η στιβάδα Helmholtz δημιουργείται ως αντίδραση της φόρτισης της επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το πάχος της δεν εξαρτάται από την επιβαλλόμενη διαφορά δυναμικού. Εφόσον το πάχος της στιβάδας είναι σε γενικές γραμμές σταθερό τότε η χωρητικότητα του πυκνωτή, που σχηματίζεται λόγω της στιβάδας, παραμένει και αυτή αμετάβλητη. Η μεταβολή της χωρητικότητας σε αυτήν την περίπτωση οφείλεται μόνο στην αλλαγή της πόλωσης του νερού. Το νερό όσο πιο έντονα πολώνεται τόσο μικραίνει και η διηλεκτρική σταθερά του, επομένως στο δυναμικό επίπεδης ζώνης τα μόρια θα δεχθούν τη λιγότερη δυνατή πόλωση. Λίγο θετικότερα ή αρνητικότερα από αυτή την τιμή θα δημιουργηθεί στιβάδα φορτίου χώρου στο ημιαγωγό που θα πολώσει εντονότερα τα μόρια του νερού στην στιβάδα Helmholtz.

Η τελευταία στιβάδα είναι η διάχυτη στιβάδα Gouy-Chapman η οποία ξεκινάει από το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz και η πυκνότητα φορτίου που συγκεντρώνεται στον όγκο της αντισταθμίζει αυτή του στερεού. Η χρησιμότητα αυτής της στιβάδας όπως και της στιβάδας φορτίου χώρου εξαρτάται έντονα από το δυναμικό ενώ γίνεται ελάχιστη για το δυναμικό επίπεδης ζώνης επειδή το φορτίο σε αυτή την περίπτωση τείνει να μηδενιστεί.

Οι χωρητικότητες των τριών στιβάδων προσεγγιστικά είναι :

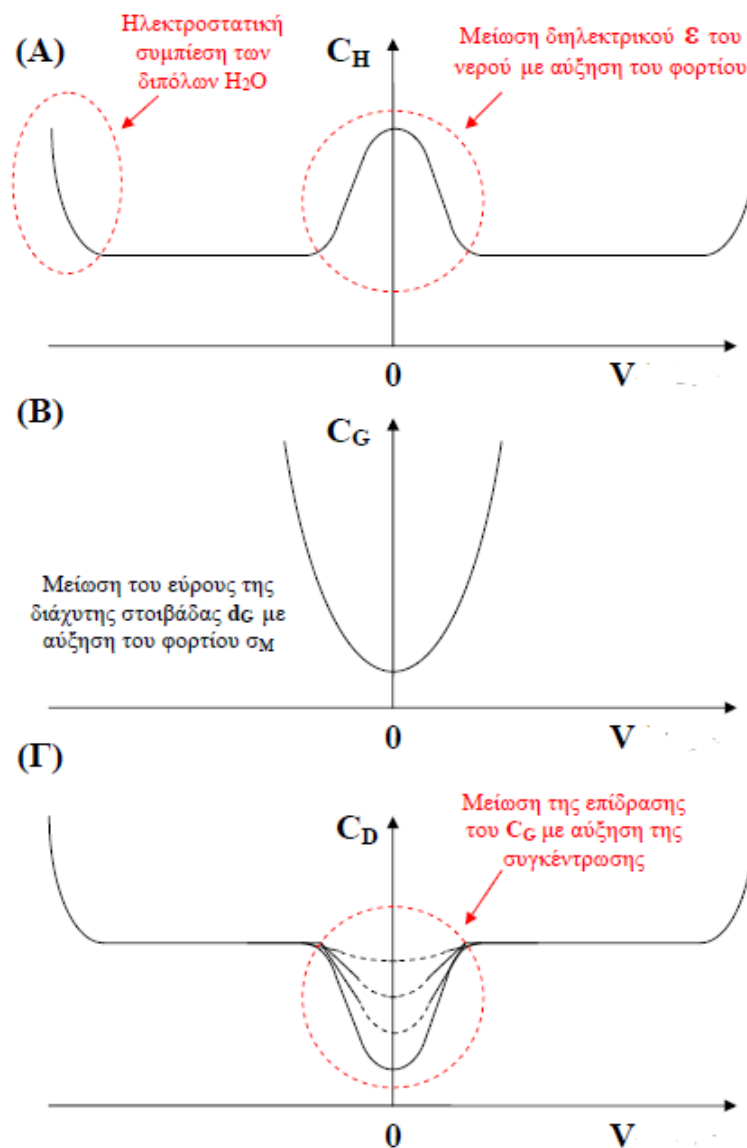
- $C_{sc} = 0,01 \frac{\mu F}{cm^2}$
- $C_H = 10 \frac{\mu F}{cm^2}$
- $C_G = 0,1 \frac{mF}{cm^2}$

Δηλαδή στο σύστημα των τριών πυκνωτών η χωρητικότητα του πυκνωτή λόγω στιβάδας φορτίου χώρου είναι αρκετές τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από τις άλλες δύο, άρα τελικά συμπεραίνουμε ότι:

$$\frac{1}{C_{ολ}} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (2.30)$$

όμως $C_{sc} \gg C_H \gg C_G$ άρα τελικά:

$$C_{ολ} = C_{sc} \quad (2.31)$$



Εικόνα 2. 13. Μεταβολή χωρητικότητας C_H , C_G και $C_D = C_H + C_G$ συναρτήσει του V_s [18]

Τελικά σε κάθε επαφή ηλεκτρολύτη-ημιαγωγό θα αντιστοιχεί μία τιμή χωρητικότητας πυκνωτή που για τους λόγους που αναφέρθηκαν αντιστοιχεί στην χωρητικότητα της στοιβάδας φορτίου χώρου. Άρα, για έναν επίπεδο πυκνωτή η χωρητικότητα του ανά μονάδα επιφανείας θα δίνεται από τον τύπο:

$$C_{sc} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\chi_0} \quad (2.32)$$

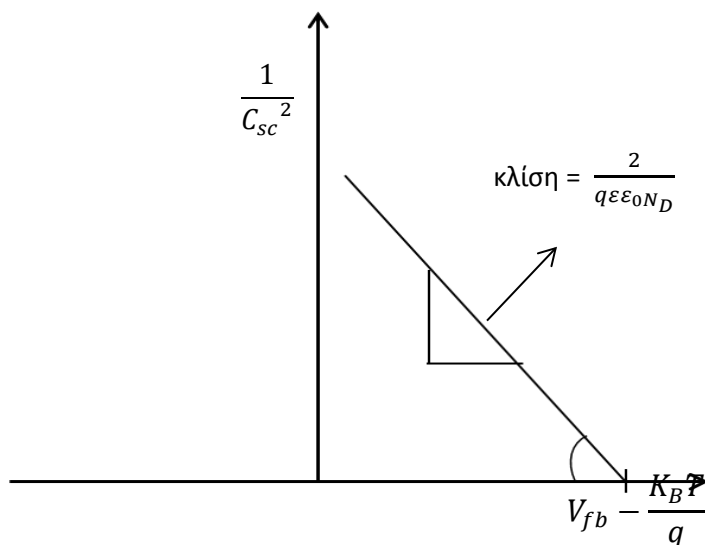
η (2.32) από την (2.27) γίνεται

$$C_{sc} = \left(\frac{q\epsilon\epsilon_0 N_D}{2V_T} \right)^{1/2} \quad (2.33)$$

όπου $V_T = V - V_{fb} - K_B T/q$ άρα τελικά:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{K_B T}{q} \right) \quad (2.34)$$

Η εξίσωση (2.34) ονομάζεται εξίσωση Mott-Schottky και προβλέπει μια γραμμική σχέση ανάμεσα στο $\frac{1}{C_{sc}^2}$ και την εφαρμοζόμενη τάση. Τα διαγράμματα που προκύπτουν από την διαγραφή της εξίσωσης Mott-Schottky είναι ιδιαίτερα σημαντικά καθώς μπορούν και δίνουν πληροφορίες τόσο για τη χωρητικότητα ενός υλικού που μελετάμε όσο και για την πυκνότητα N_D του στοιχείου δότη.



Εικόνα 2.14 Διάγραμμα Mott-Schottky για ιδανικό σύστημα ημιαγωγού /ηλεκτρολύτη

Η σχέση Mott–Schottky για την ζώνη απογύμνωσης μιας διεπαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη εξάγεται βασισμένη στο θεωρητικό πρότυπο της ιδανικής διόδου Schottky, το οποίο προϋποθέτει την ισχύ των ακόλουθων επτά παραδοχών[18]:

1. Οι χωρητικότητες της στοιβάδας Helmholtz C_H και πιθανού διηλεκτρικού επιφανειακού στρώματος C_d είναι αρκετά μεγαλύτερες από την χωρητικότητα στοιβάδας φορτίου χώρου C_{sc} και επομένως μπορούν να παραλειφθούν (σύνδεση πυκνωτών σε σειρά).
2. Ο κύριος όγκος του ημιαγωγίμου στρώματος, οι αγώγιμες επαφές του ηλεκτροδίου και ο ηλεκτρολύτης έχουν αμελητέα ωμική αντίσταση.
3. Ο διαχωρισμός των φορέων στη στοιβάδα φορτίου χώρου είναι πλήρης, ώστε να μην γίνεται διαρροή ηλεκτρονίων διαμέσου αυτής προς το διάλυμα (electron back diffusion). Ο κανόνας αυτός συνήθως παραβιάζεται σε δυναμικά κοντά στο V όπου η κάμψη των ζωνών και το εύρος της ζώνης απογύμνωσης είναι μικρά.
4. Δεν υπάρχουν επιφανειακές στάθμες.
5. Η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού δεν μεταβάλλεται με τη συχνότητα του επιβαλλόμενου εναλλασσόμενου ρεύματος.
6. Υπάρχει μόνο μία στάθμη δότη και τα άτομα δότη είναι ομοιογενώς διεσπαρμένα σε όλο τον όγκο του ημιαγωγίμου στρώματος.
7. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι επίπεδη, ώστε η πραγματική επιφάνεια να ταυτίζεται με τη γεωμετρική ή έστω η τραχύτητα να είναι αμελητέα σε σχέση με το εύρος της στοιβάδας φορτίου χώρου.

Οι παραπάνω παραδοχές αναφέρονται σε ένα ιδανικό σύστημα και δε είναι δυνατόν να ισχύουν όλες για πειραματικά αποτελέσματα. Αυτός είναι και ο λόγος που τα διαγράμματα Mott–Schottky για πειραματικά δεδομένα δεν σχηματίζουν ευθείες όπως το σχήμα της εικόνας 2.14.

Πειραματικό μέρος

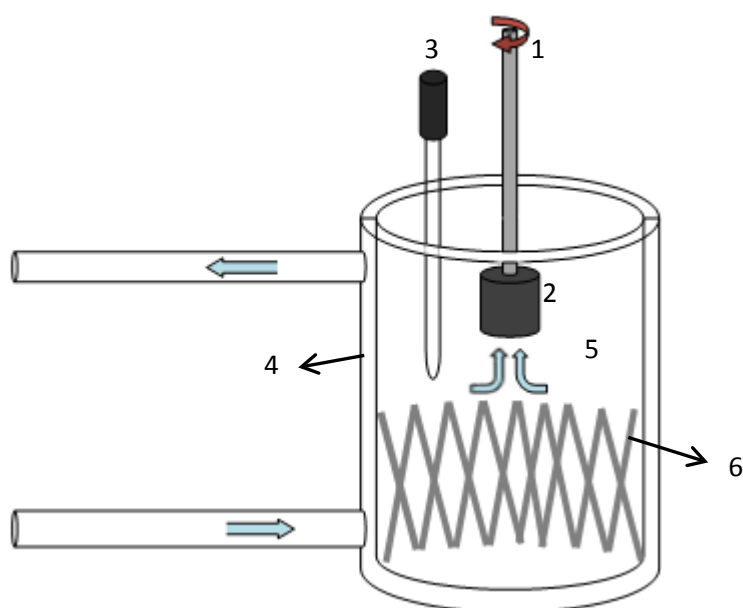
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

Πειραματικό μέρος

Η πειραματική διαδικασία αφορούσε τα παρακάτω βήματα:

- Ηλεκτροεναπόθεση ημιαγωγικών στρωμάτων CdSe (Καδμίου-Σεληνίου)
- Μέτρηση εμπέδησης με σάρωση συχνοτήτων
- Μέτρηση εμπέδησης με σάρωση δυναμικών
- Μαθηματική επεξεργασία των μετρήσεων και εξαγωγή αποτελεσμάτων

3.1 Πειραματική διάταξη εναπόθεσης καδμίου-σεληνίου



Εικόνα 3. 1 Ηλεκτροχημικό κελί εναπόθεσης στρώματος καδμίου σεληνίου

Στην εικόνα 3.1 φαίνεται σχηματικά το ηλεκτροχημικό κελί διπλού τοιχώματος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα εναπόθεσης των λεπτών στρωμάτων καδμίου σεληνίου. Πιο αναλυτικά το ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από τα εξής μέρη:

1. Περιστρεφόμενος μεταλλικός άξονας στήριξης ηλεκτροδίου.
2. Κύλινδρος από τιτάνιο που παίζει το ρόλο του ηλεκτροδίου εργασίας.
3. Ηλεκτρόδιο αναφοράς $Hg/HgSO_4$ κορεσμένων θειικών (SSE).
4. Γυάλινο διπλό τοίχωμα το οποίο περιέχει νερό για έλεγχο της θερμοκρασίας του κελιού.
5. Κύριος χώρος του κελιού που περιέχει τον ηλεκτρολύτη.
6. Επιπλατινωμένο πλέγμα περιμετρικά του εσωτερικού κυκλώματος που παίζει τον ρόλο του αντίθετου ηλεκτροδίου.

3.2 Ηλεκτροαπόθεση ημιαγωγίμου στρώματος CdSe

Για την ηλεκτροαπόθεση των ημιαγωγίμων στρωμάτων χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα το ίδιο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και οι ίδιες συνθήκες εναπόθεσης. Πιο συγκεκριμένα το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε περιείχε 0,2M Κάδμιο ($CdSO_4$) και 1 mM Σελήνιο (SeO_2). Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στα 1,9 με χρήση θειικού οξέος (H_2SO_4) ενώ η θερμοκρασία οριστική στους 85 °C . Το διάλυμα της εναπόθεσης παρασκευαζόταν πάντα από υπερκαθαρό νερό για να αποφευχθεί η μόλυνση του ημιαγωγού από τυχόν ανεπιθύμητες ενώσεις.

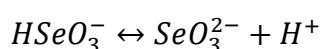
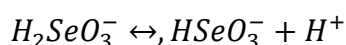
Το υπόστρωμα της εναπόθεσης του ημιαγωγίμου στρώματος ήταν τιτάνιο (Ti) το οποίο είχε περάσει από κατάλληλη κατεργασία πριν την διαδικασία της εναπόθεσης. Πιο συγκεκριμένα, το υπόστρωμα τιτανίου περνούσε από μηχανική λείανση σε τριβείο με σκόνη αλουμίνας διαμέτρου 35μm προκειμένου να αποκτήσει όσον το δυνατόν λιγότερη ανομοιογένεια στην επιφάνεια του. Πριν την εναπόθεση του υλικού το υπόστρωμα τιτανίου, βυθιζόταν σε διάλυμα HF 10% για 10 δευτερόλεπτα προκειμένου να φαγωθεί το στρώμα οξειδίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια. Η εναπόθεση πραγματοποιούνταν με σταθερή τάση 0,9V vs SSE για 15 λεπτά και το πάχος των στρωμάτων προέκυπτε στα 2-3 μm. Κατά την διάρκεια της εναπόθεσης το ηλεκτρόδιο περιστρεφόταν με σταθερή ταχύτητα 500rpm.

3.3 Μελέτη συνθηκών εναπόθεσης ημιαγωγού

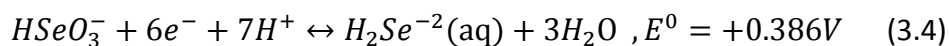
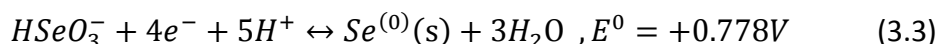
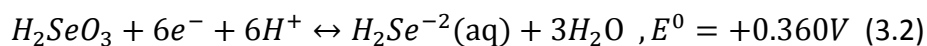
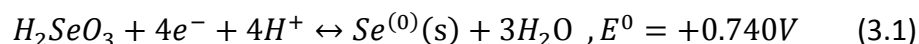
Ακολουθεί μία μελέτη του συστήματος έτσι ώστε να είναι δυνατή η απόθεση των δύο στοιχείων (*Se* και *Cd*). Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται με τη σειρά οι συνθήκες εναπόθεσης, πρώτα του *Se* και στη συνέχεια του *Cd*.

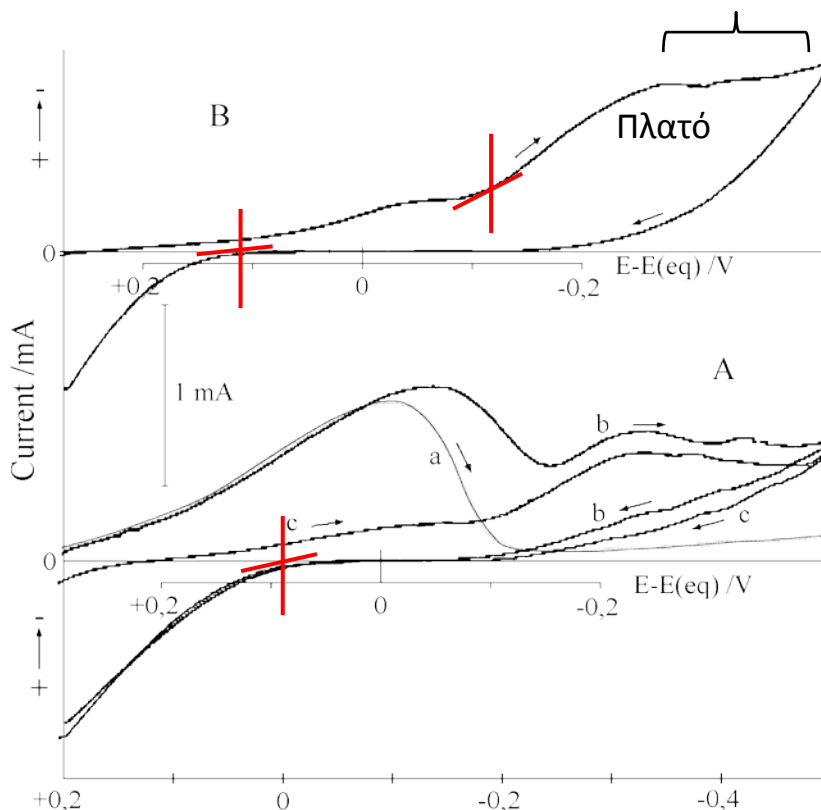
3.3.1 Αναγωγή σεληνίου (*Se*)

Για την αναγωγή του σεληνίου χρησιμοποιούμε ένα όξινο διάλυμα απόθεσης με SeO_2 το οποίο διίσταται στο νερό και αντιδρώντας με ιόντα H^+ σχηματίζει τα χημικά είδη $H_2SeO_3^-$, $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} τα οποία συμμετέχουν στις ακόλουθες ισορροπίες.



Οι ισορροπίες αυτές μετατοπίζονται η μία ως προς την άλλη ανάλογα με τη θερμοκρασία και το pH που βρίσκεται το διάλυμα. Από βολταμετρικές του συστήματος αναγωγής του σεληνίου προκύπτει μία αρκετά πολύπλοκη εικόνα η οποία αντιστοιχεί σε διάφορες αντιδράσεις που μπορεί να συμβούν . Πιο αναλυτικά έχουμε:





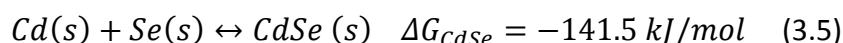
Εικόνα 3. 2 Διάγραμμα βολταμετρίας για την αναγωγή του σεληνίου όπου **A**. Οι καμπύλες **c** και **b** οι οποίες αντιπροσωπεύουν το κορεσμένο από υδρογόνα ηλεκτρόδιο και το απολύτως ενεργό ηλεκτρόδιο αντίστοιχα για συγκέντρωση SeO_2 $10^{-3}M$ και **B**. οι καμπύλες βολταμετρίας για συγκέντρωση SeO_2 $10^{-2}M$

Αναλύοντας πειραματικά αποτελέσματα από διαγράμματα βολταμετρίας είναι φανερό μία απότομη μεταβολή του ρεύματος στη περιοχή +0,1V. Σε αυτήν την περιοχή παρατηρείται προφανώς η ενεργοποίηση της αντίδρασης (3.1) και (3.3) καθώς και βάση του ηλεκτροδίου αναφοράς έχουμε $E = 0.740V - 0.64 = +0.1V$ και $E = 0.778V - 0.64 = +0.138$. Μερικές ακόμα μεταβολές παρουσιάζονται κοντά στις τιμές που αντιστοιχούν στις εξισώσεις (3.2) και (3.4) αλλά είναι μεταβολές πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες των (3.1) και (3.3). Ο κύριος μηχανισμός αναγωγής του σεληνίου γίνεται μέσω ανταλλαγής τεσσάρων ηλεκτρονίων. Σε αρνητικότερες τιμές της τάσης στις οποίες λαμβάνει δράση η ανταλλαγή των 6 ηλεκτρονίων δηλαδή οι αντιδράσεις (3.2) και (3.4) αρχίζει να αποκτά μια σημαντική υπέρταση άρα αυξάνεται και το ρεύμα που οφείλεται σε αυτές τις αντιδράσεις. Το σημαντικότερο που πρέπει να τονιστεί από την εικόνα 3.1 είναι πως η αναγωγή του Se από τέσσερα ηλεκτρόνια γίνεται χωρίς μεγάλη υπέρταση και κοντά στη τιμή $E = 0.740V - 0.64 = +0.1V$.

3.3.2 Αναγωγή CdSe

Το κάδμιο και το σελήνιο ανάγονται σε διαφορετικές τιμές της τάσης και γι' αυτόν ακριβώς το λόγο είναι ανάγκη να αναλυθεί η συμπεριφορά του κοινού συστήματος αναγωγής. Μελετήθηκε αναλυτικά ο τρόπος με τον οποίο ανάγεται το σελήνιο και βρέθηκε ότι η αναγωγή του ξεκινάει περίπου στα +0,1V. Το κάδμιο αρχίζει την αναγωγή του στα $E = -0,403V - 0.64 = -1.043V$, δηλαδή αρκετά αρνητικότερα από το σελήνιο. Για λόγους απλότητας θεωρούμε ότι το σελήνιο ανάγεται μόνο από H_2SeO_3 και με πρότυπο δυναμικό, $E^0 = +0.740V$.

Ο σχηματισμός του CdSe γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση



Βλέπουμε ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι αρνητική πράγμα που σημαίνει ότι ευνοείται ο σχηματισμός της ένωσης CdSe.

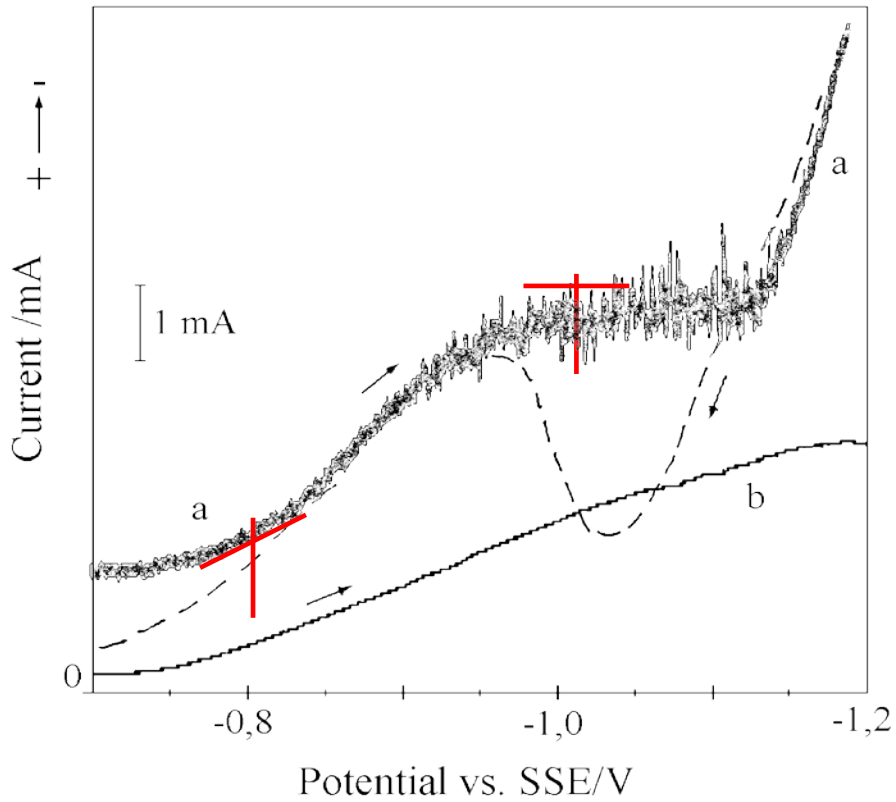
Γνωρίζοντας την ελεύθερη ενέργεια της αντίδραση μπορούμε να βρούμε πως αυτή επιδρά στην μετατόπιση του δυναμικού του Cd και του Se. Πιο συγκεκριμένα έχουμε μετατόπιση για το Cd $\Delta G_{CdSe}/2F = -0.733 V$ και για το Se $\Delta G_{CdSe}/4F = -0.367 V$

Ελέγχουμε τώρα τη διαφορά των πρότυπων δυναμικών των στοιχείων μας $\Delta E^0 = +0.740V - (-0,403) = +1,143V$ και βλέπουμε πως η διαφορά είναι μεγαλύτερη από τη μετατόπιση δυναμικού του λιγότερου ευγενούς στοιχείου δηλαδή άρα το δυναμικό αναγωγής όλης της ένωσης καθορίζεται από το Cd μέσω της εξίσωσης Nernst που περιγράφει την αναγωγή του.

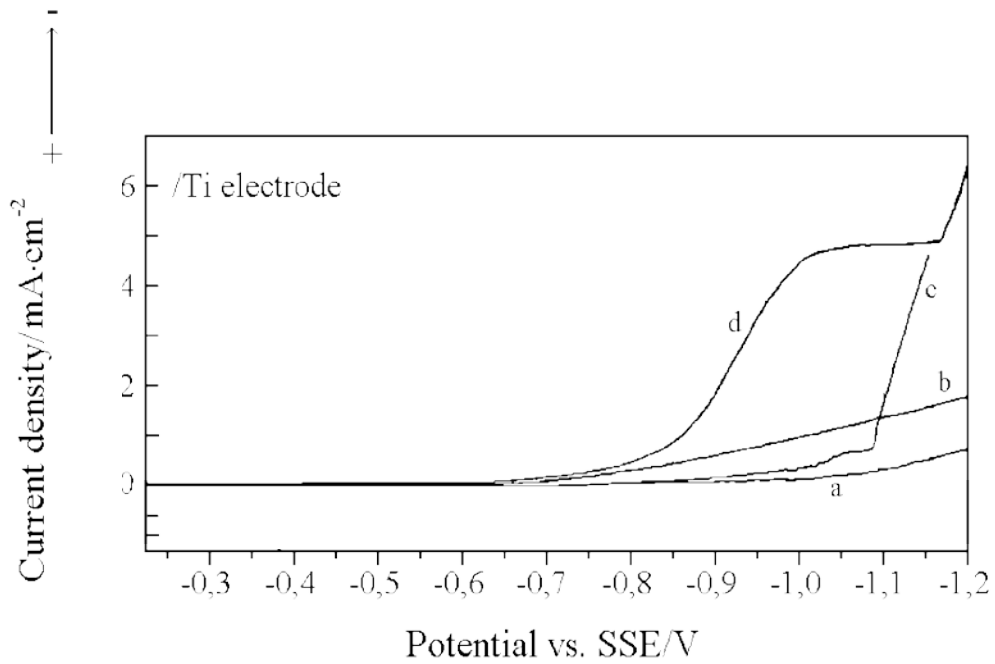
$$E_{CD} = E = -0.403 + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{a_{Cd^{+2}}}{a_{Cd}}\right] \quad (3.6)$$

Η παραπάνω εξίσωση ισχύει για σχηματισμό ξέχωρης φάσης σεληνίου στον ημιαγωγό μας ενώ για σχηματισμό ξέχωρης φάσης καδμίου θα έχουμε τον ίδιον τύπο αλλά για $a_{Cd} = 1$. Τελικά, προκειμένου να βρούμε το δυναμικό που θα εφαρμόσουμε στο σύστημα μας, θα πρέπει να πάρουμε την εξίσωση για $a_{Cd} = e^{\Delta G/RT}$ για $a_{Cd} = 1$ και να βρούμε το σημείο τομής τους,

$$E = -1,02V - (-0,29V) = -0.73V$$



Εικόνα 3. 3 Διάγραμμα βολταμετρίας για το CdSe με εμφανείς τις περιοχές αναγωγής του καδμίου και πλατό διάχυσης



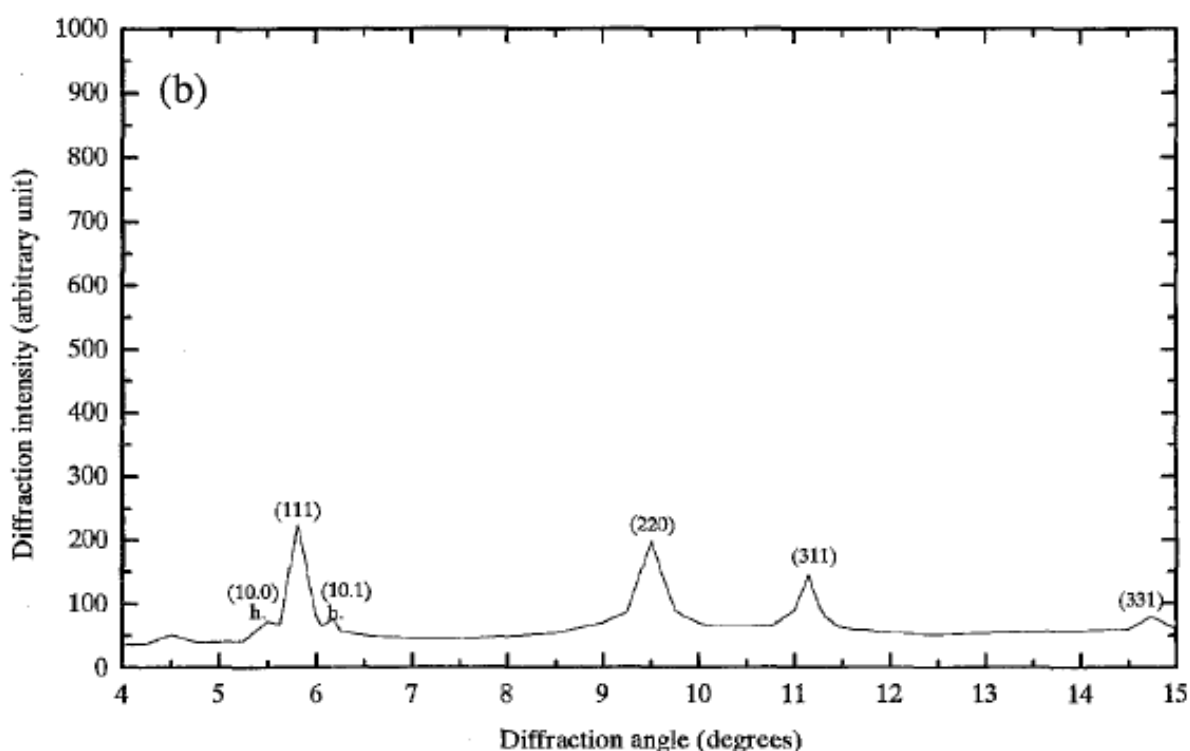
Εικόνα 3. 4. Διάγραμμα βολταμετρίας για το CdSe με εμφανής τη περιοχή όπου διάχυση του Se πιάνει πλατό

Όπως λοιπόν αναφέραμε, η αναγωγή του Se ξεκινάει από τα +0,1V και στη συνέχεια όσο μετακινούμαστε προς αρνητικότερα δυναμικά, τα σωματίδια που αντιδράνε προκειμένου να αναχθεί το H_2SeO_3 σε $Se^{(0)}(s)$ αρχίζουν να μην προλαβαίνουν να πληρώσουν την περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο (εικόνα 3.3) με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένα οριακό ρεύμα, παρόλο που συνεχίζουμε να αυξάνουμε (κατά απόλυτη τιμή) την τάση. Πιο αναλυτικά, ενώ αυξάνεται η υπέρταση για την αντίδραση του Se πλέον το ρεύμα δεν εξαρτάται από την κινητική της αντίδρασης αλλά από τη μεταφορά των σωματιδίων μέσα στο διάλυμα. Στο σχήμα 3 βλέπουμε πως κοντά στο -0.8V έχουμε μία αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Αυτή η απότομη αύξηση σηματοδοτεί την έναρξη της αναγωγής του Cd. Πάλι από την εικόνα 3.2 βλέπουμε ότι μετά τη τιμή -1V το ρεύμα πιάνει ένα πλατό που προφανώς σημαίνει ότι για αυτές τις τιμές της τάσης βρισκόμαστε πλέον σε περιοχή οριακού ρεύματος (πλατό διάχυσης) και για το Cd. Η εναπόθεση που επιλέχθηκε σε αυτή την εργασία ορίστηκε λίγο πριν την οριακή τιμή των -1V (στα -0,9V).

3.4 Χαρακτηρισμός ημιαγωγικών στρωμάτων

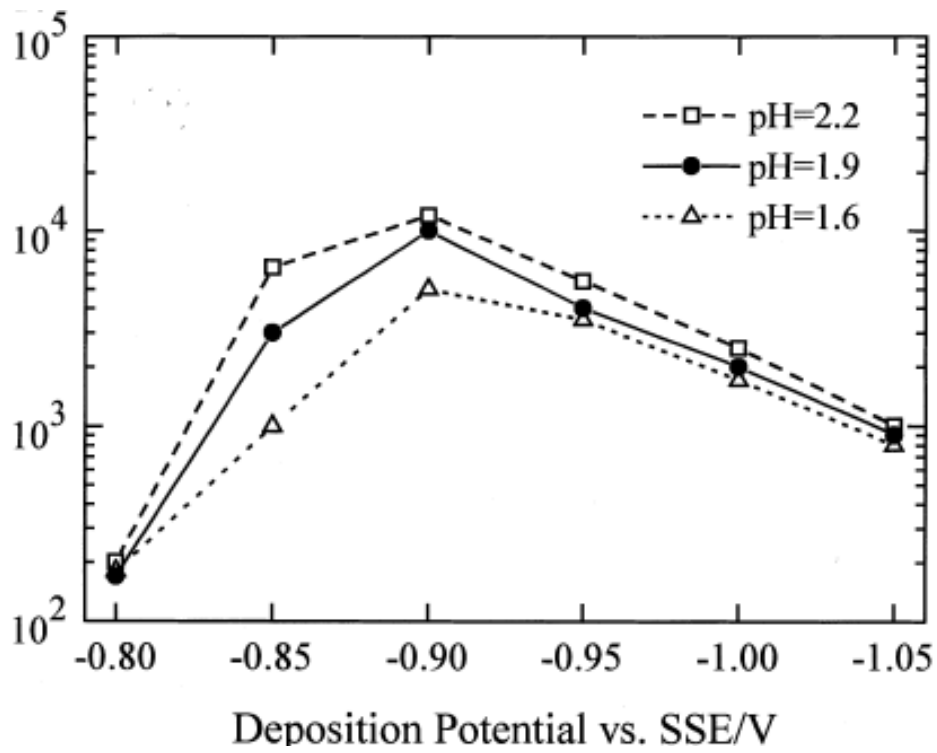
3.4.1 Δομικός χαρακτηρισμός

Οι συνθήκες εναπόθεσης του ημιαγωγικού υλικού μας επιλέχτηκαν λόγω της θερμοδυναμικής ανάλυσης που έχει πραγματοποιηθεί για το υλικό αλλά και από χαρακτηρισμό δειγμάτων μορφολογικά και δομικά [21,22,23]. Πιο συγκεκριμένα, το σύστημα $CdSe$ που εναποτέθηκε εμφανίζει μία κυβική δομή με διακριτές κορυφές και προτιμητέο προσανατολισμό των (111) ενώ το υλικό αυτό μπορεί να κρυσταλλώνεται και σε εξαγωνική δομή βουρτσίτη.



Εικόνα 3. 5. Διάγραμμα κορυφών περίθλασης ακτίνων X για δείγμα $CdSe \approx 3\mu m$ με συνθήκες εναπόθεσης $E = -0,9V/SSE$, $pH = 1,9$

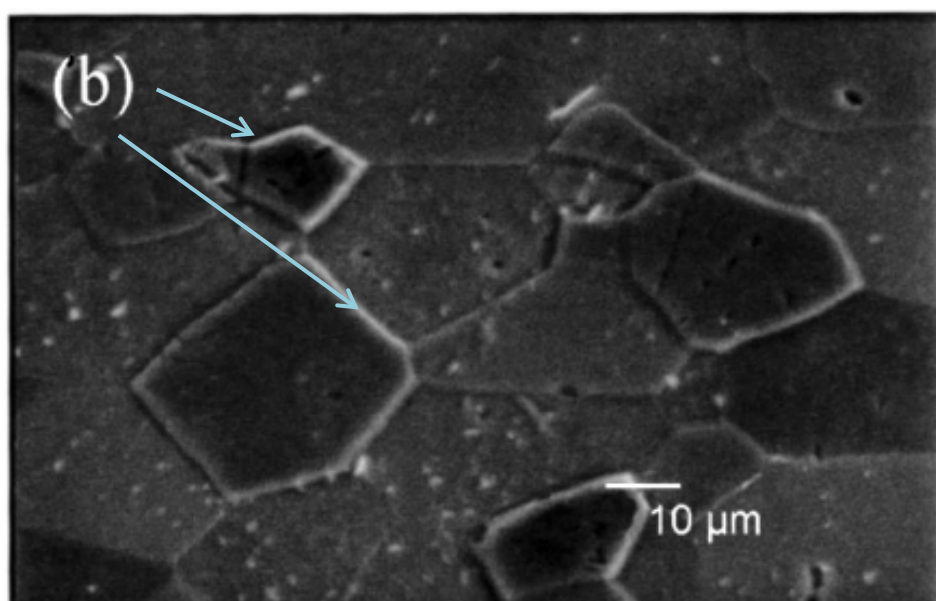
Στην εικόνα 3.5 διακρίνεται με ευκολία η κορυφή (111) ενώ είναι φανερή και η πολικρυσταλλικότητα που παρουσιάζει το δείγμα που μετρήθηκε. Εκτός από την κορυφή (111) εμφανίζονται και οι κορυφές (100) και (102) που μαρτυρούν μία μικρή παρουσία εξαγωνικής δομής βουρτσίτη. Πειραματικά αποτελέσματα με ακτίνες X έδειξαν ότι η προτιμητέα διεύθυνση (111) ενισχύεται σημαντικά για την τιμή του $pH = 1,9$ στα $-0,9V$ (εικόνα 3.6).



Εικόνα 3. 6. Διάγραμμα έντασης της διεύθυνσης (111) για διάφορες τάσεις εναπόθεσης και τιμές του pH

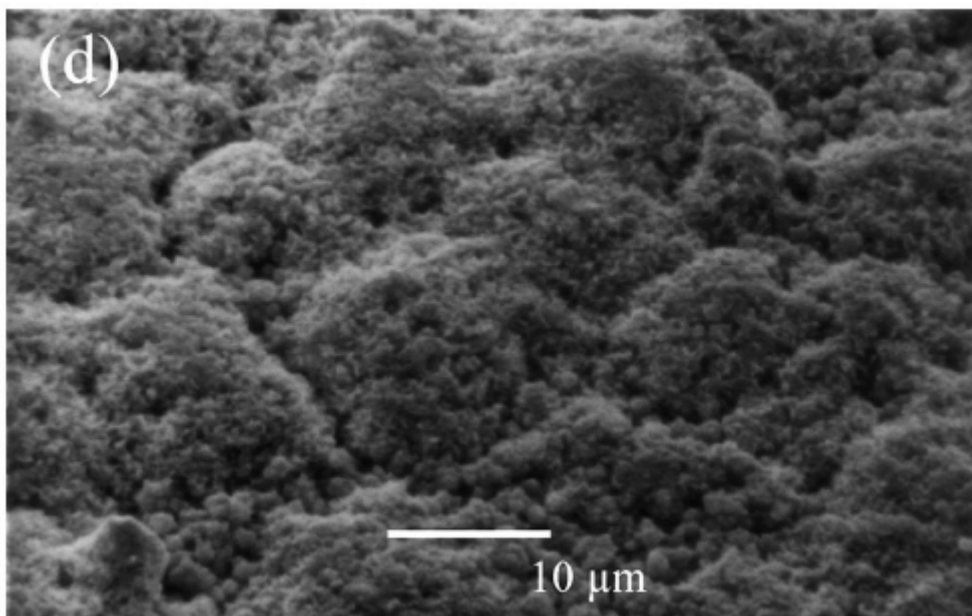
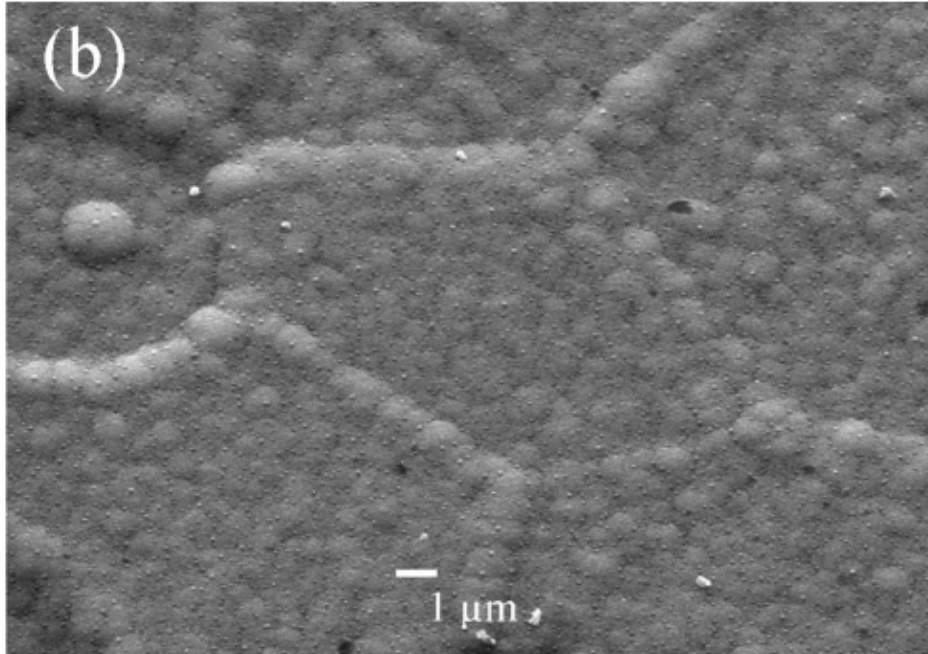
3.4.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός

Με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι εφικτό να παρατηρηθούν οι μικροσκοπικές μορφολογικές ιδιότητες του υλικού όπως αυτές προκύπτουν από τις συνθήκες εναπόθεσης του. Κατά την εναπόθεση του λεπτού στρώματος του υλικού μας, επιβάλλονται στο σύστημα σταθερές συνθήκες με αποτέλεσμα αυτό να αναπαράγει την μορφολογία του υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε. Το υπόστρωμα όπως αναφέρθηκε ήδη είναι Ti το οποίο εμβαπτίζεται σε υδροφθόριο προκειμένου να αφαιρεθεί το οξείδιο που σχηματίζεται στην επιφάνεια του. Τελικά το υπόστρωμα καταλήγει να χαρακτηρίζεται από μια τραχύτητα αλλά και κάποιες μικρές περιοχές όπου είναι παθητικοποιημένες λόγω της μη τέλει διάλυσης του οξειδίου (εικόνα 3.7). Εξαιτίας λοιπόν των χαρακτηριστικών του υποστρώματος, το υλικό που αναπτύσσεται εμφανίζει μία σχετική ανομοιογένεια (εικόνα 3.8).

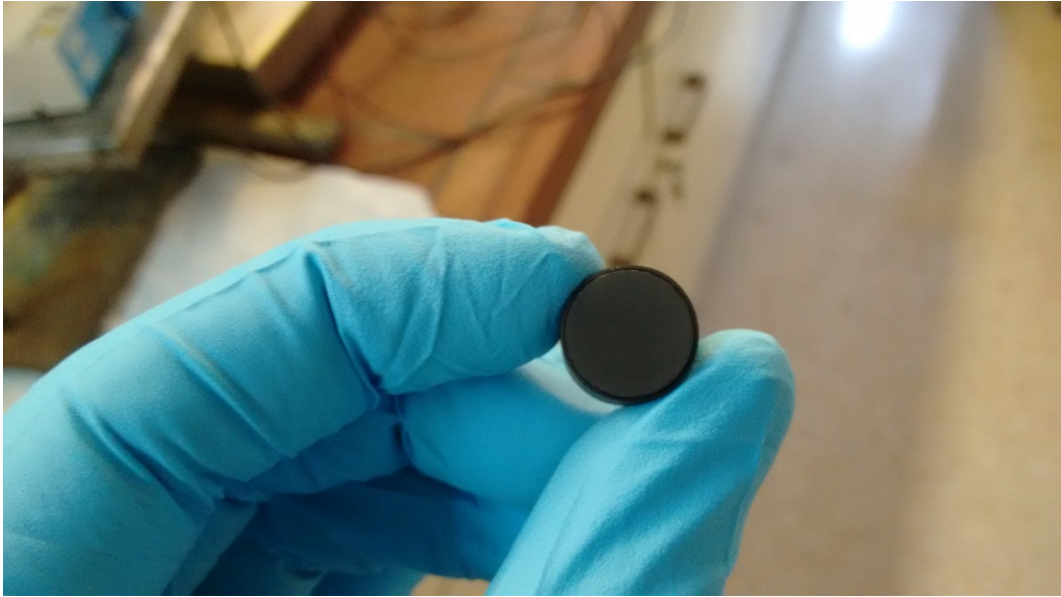


Εικόνα 3. 7. Επιφάνεια Ti που έχει υποστεί μηχανική λείανση και χημική προσβολή από υδροφθόριο για απομάκρυνση του οξειδίου

Μετά τη χημική προσβολή του υποστρώματος *Ti* εμφανίζονται αρκετά έντονα τα όρια των κόκκων του υλικού πράγμα που θεωρείται αναμενόμενο καθώς τα όρια αποτελούν σημεία μεγαλύτερης ενεργής επιφάνειας και μία έντονη χημική δράση όπ



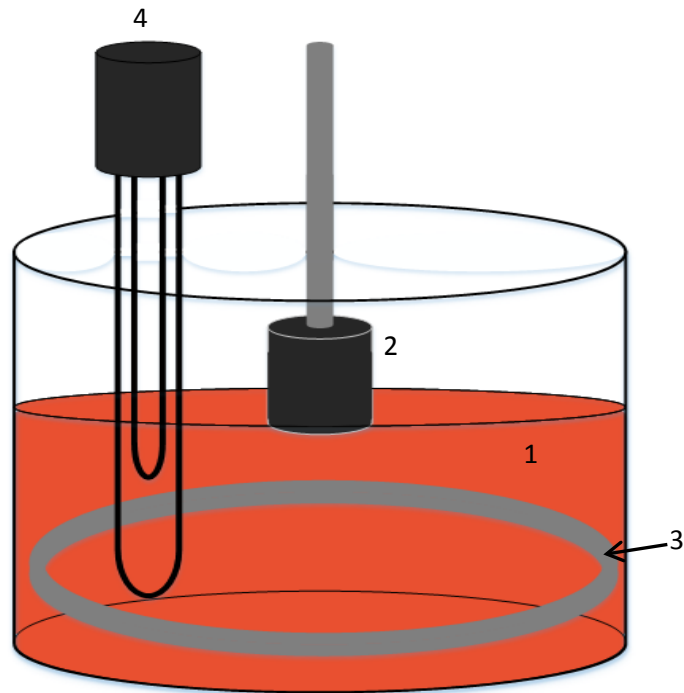
Εικόνα 3. 7. Επιφάνεια *CdSe* σε υπόστρωμα *Ti* σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (A) και (B)



Εικόνα 3. 7 Φωτογραφίες δειγμάτων λεπτού στρώματος CdSe

4.Χαρακτηρισμός ημιαγώγιμων στρωμάτων με τη μέθοδο φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS)

4.1.1 Πειραματική διάταξη



Εικόνα 4. 1 Πειραματική διάταξη μέτρησης εμπέδησης

1. Διάλυμα πολυθειοανιόντων (SPS)
2. Ηλεκτρόδιο εργασίας με το προς μέτρηση υλικό ($CdSe$)
3. Αντίθετο ηλεκτρόδιο καθαρής πλατίνας
4. Ηλεκτρόδιο αναφοράς $Ag/AgCl$ ($3M KCl$) δύο χώρων

4.1.2 Διαδικασία μέτρησης

Σε όλα τα δείγματα ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία μετρήσεων. Η πειραματική διάταξη είναι μια τυπική ηλεκτροχημική διάταξη συστήματος τριών ηλεκτροδίων σε ηλεκτρολύτη. Το ρόλο του ηλεκτρολύτη παίζει ένα διάλυμα πολυθειοανιόντων (SPS) με αναλογίες:

- 1M NaOH ,
- 0,1M NaS
- 0,1M S

Τα διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται και στις μετρήσεις φωτοευαισθησίας των ημιαγωγικών στρωμάτων και επιλέχθηκε προκειμένου να πραγματοποιηθεί μια επιπλέον μελέτη των ιδιοτήτων του, και το πώς συμπεριφέρεται με την επιφάνεια του CdSe. Κύριο σκοπός της εργασίας ήταν μέσα από τη χρήση της μεθόδου EIS να βρεθεί ένας αξιόπιστος τρόπος υπολογισμού των φορέων ενός ημιαγωγικού υλικού, διορθώνοντας το σφάλμα μέτρησης που θεωρήθηκε ότι παρουσιάζει η μέτρηση της πυκνότητας από το όργανο. Προκειμένου, λοιπόν, να έχουμε μία σαφή εικόνα για τον χαρακτηρισμό του υλικού που μελετάται, κάθε φορά πρέπει να παίρνουμε υπόψη τα χαρακτηριστικά του αλλά και τον τρόπο μέτρησης του από τα όργανα. Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την εργασία ήταν ένας **VoltaLab 40 pgz 301**.

Η αξιόπιστες τιμές εμπέδησης σε ένα πείραμα EIS είναι η καθυστέρηση με την οποία το όργανο καταγράφει το σήμα εξόδου σε σχέση με το σήμα εισόδου, δηλαδή τη φάση που δημιουργείται λόγω της εμπέδησης. Τα αποτελέσματα του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της εμπέδησης είναι αυτά τα οποία θεωρήθηκαν σαν μεγέθη αναφοράς για τη μελέτη των δειγμάτων. Ο λόγος που αναφέρονται οι αξιόπιστες τιμές και τα μεγέθη αναφοράς είναι επειδή κατά τη μέτρηση που πραγματοποιεί το όργανο εμφανίζει μία χωρητικότητα, η οποία όμως προκύπτει από την απευθείας μετατροπή του φανταστικού μέρους της μέτρησης σε χωρητικότητα. Η απευθείας αυτή μετατροπή, δεν παίρνει υπόψη τη φύση του ηλεκτροδίου που μελετάμε, καθώς μόνο σε θεωρητικό επίπεδο μπορούμε να υποθέσουμε ηλεκτρόδιο με ιδιότητες ιδανικού πυκνωτή. Λόγω, λοιπόν, όσων έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο 1.3 υπάρχουν δύο επικρατέστερες επιλογές προκειμένου να χαρακτηριστεί η χωρητικότητα της διεπιφάνειας ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου.

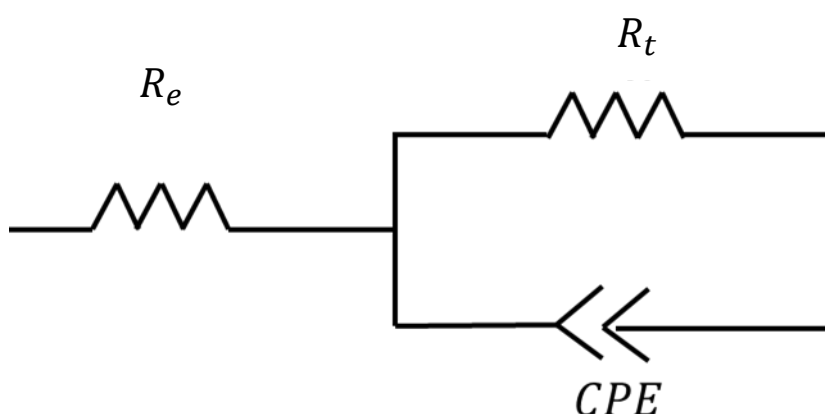
- Να θεωρηθεί η διεπιφάνεια μας ένα πολύπλοκο κύκλωμα ηλεκτρικών στοιχείων που θα αποκρίνεται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα του οργάνου.

- Να θεωρηθεί ένα ηλεκτρικό στοιχείο όπως το CPE το οποίο αποτελεί μία στατιστική απεικόνιση των ηλεκτρικών στοιχείων τα οποία αποτελούν την επιφάνεια.

Με σκοπό να αποφευχθεί μια διαδικασία εύρεσης της κατάλληλης απεικόνισης για κάθε δείγμα που μετρήθηκε, έγινε χρήση του στοιχείου CPE και μελετήθηκαν οι παράμετροι αυτού του στοιχείου, προκειμένου να γίνει η μελέτη των δειγμάτων.

Το στοιχείο CPE χρησιμοποιήθηκε σε κύκλωμα το οποίο κρίναμε ότι είναι κατάλληλο να απεικονίσει το σύστημά μας. Για την επιλογή ηλεκτρικού κυκλώματος στις μετρήσεις εμπέδησης τις περισσότερες φορές η ίδια η μέτρηση της εμπέδησης είναι αυτή που υπαγορεύει με ποιο τρόπο συμπεριφέρεται το ως προς μελέτη σύστημα. Δηλαδή, όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.3.1, παρατηρώντας το διάγραμμα Nyquist που δημιουργείται από το φανταστικού μέρος της εμπέδησης συναρτήσει του πραγματικού, μπορούμε να ταυτοποιήσουμε ποιο κύκλωμα αντιστοιχεί στο σύστημα μας. Το κύκλωμα που επιλέχθηκε αποτελείται από:

- R_e : Έναν αντιστάτη, ο οποίος παίζει το ρόλο της αντίστασης που συναντάνε τα ιόντα κατά τη μεταφορά τους μέσα στο διάλυμα, προς το ηλεκτρόδιο.
- R_t : Έναν αντιστάτη, ο οποίος απεικονίζει την αντίσταση που παρουσιάζεται κατά τη μεταφορά φορτίου στη διάρκεια της αντίδρασης των ιόντων με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
- CPE : Το στοιχείο σταθερής φάσης χρησιμοποιείται για την απεικόνιση της διπλοστιβάδας στο κύκλωμα μας.



Εικόνα 4. 2 Ανάλογο ηλεκτρικό κύκλωμα ως προς το σύστημα που μελετήθηκε.

Από τα στοιχεία του κυκλώματος κατασκευάζουμε την εξίσωση της ολικής εμπέδηση που παρουσιάζει το σύστημα μας.

$$Z = R_e + \frac{R_t + QR_t^2 \omega^n \cos(\frac{\pi}{2}n)}{1 + 2QR_t \omega^n \cos(\frac{\pi}{2}n) + Q^2 R_t^2 \omega^{2n}} - i \frac{QR_t^2 \omega^n \sin(\frac{\pi}{2}n)}{1 + 2QR_t \omega^n \cos(\frac{\pi}{2}n) + Q^2 R_t^2 \omega^{2n}} \quad (4.1)$$

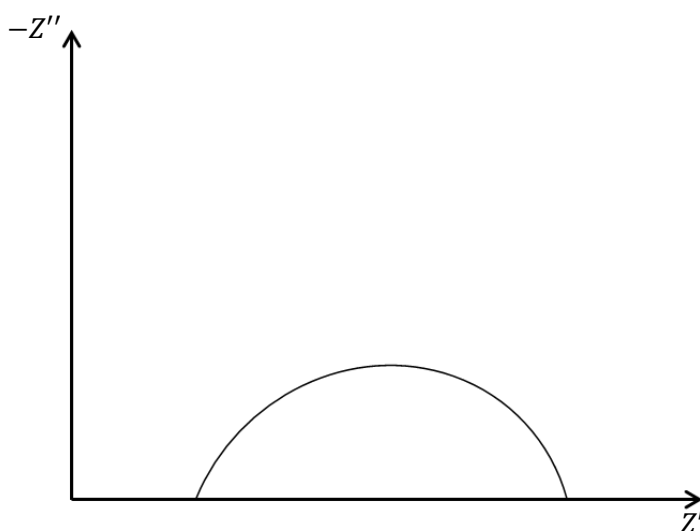
Η εξίσωση (4.1) απεικονίζει το άθροισμα του φανταστικού και του πραγματικού μέρους της εμπέδησης :

$$Z_{real} = R_{el} + \frac{R_t + QR_t^2 \omega^n \cos(\frac{\pi}{2}n)}{1 + 2QR_t \omega^n \cos(\frac{\pi}{2}n) + Q^2 R_t^2 \omega^{2n}} \quad (4.2)$$

$$Z_{img} = -i \frac{QR_t^2 \omega^n \sin(\frac{\pi}{2}n)}{1 + 2QR_t \omega^n \cos(\frac{\pi}{2}n) + Q^2 R_t^2 \omega^{2n}} \quad (4.3)$$

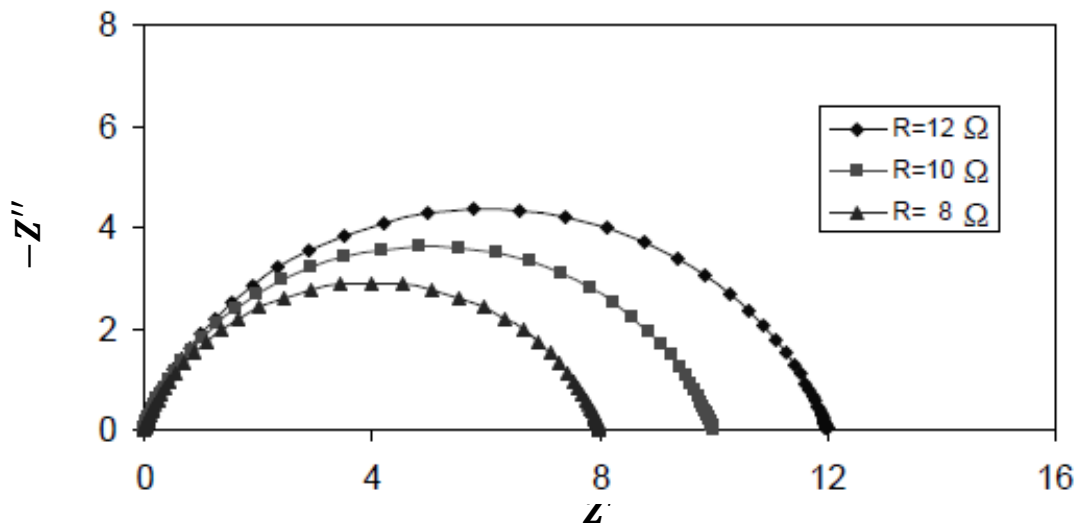
Ο διαχωρισμός του πραγματικού και του φανταστικού μέρους γίνεται διότι για τον υπολογισμό των παραμέτρων του CPE δεν χρειάζεται να λύσουμε και τις δύο εξισώσεις αλλά μία από αυτές μας είναι αρκετή.

Στην εικόνα 4.2 βλέπουμε το ηλεκτρικό κύκλωμα που επιλέχθηκε για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της εμπέδησης. Το θεωρητικό διάγραμμα Nyquist που προκύπτει από το κύκλωμα αυτό, είναι ένα πεπλατυσμένο ημικύκλιο το οποίο δεν ξεκινάει από την αρχή των αξόνων, αλλά από κάποια τιμή του άξονα των πραγματικών (εικόνα 4.3). Τα πειραματικά δεδομένα ίσως να μπορούσαν να αναλυθούν και από ένα άλλο παρόμοιο κύκλωμα, αλλά αυτό που επιλέχθηκε είναι ένα αρκετά συνηθισμένο ηλεκτρικό ανάλογο ενός ηλεκτροχημικού κελιού και χρησιμοποιείται αρκετά συχνά στη βιβλιογραφία. Τέλος, λόγω της μη ιδιαίτερης πολυπλοκότητας του, μπορούμε να μελετήσουμε εύκολα τις παραμέτρους του CPE που παίζει το ρόλο της επαφής επιφάνειας-ηλεκτρολύτη σε ότι αφορά τις χωρητικές ιδιότητες αυτού του συστήματος.

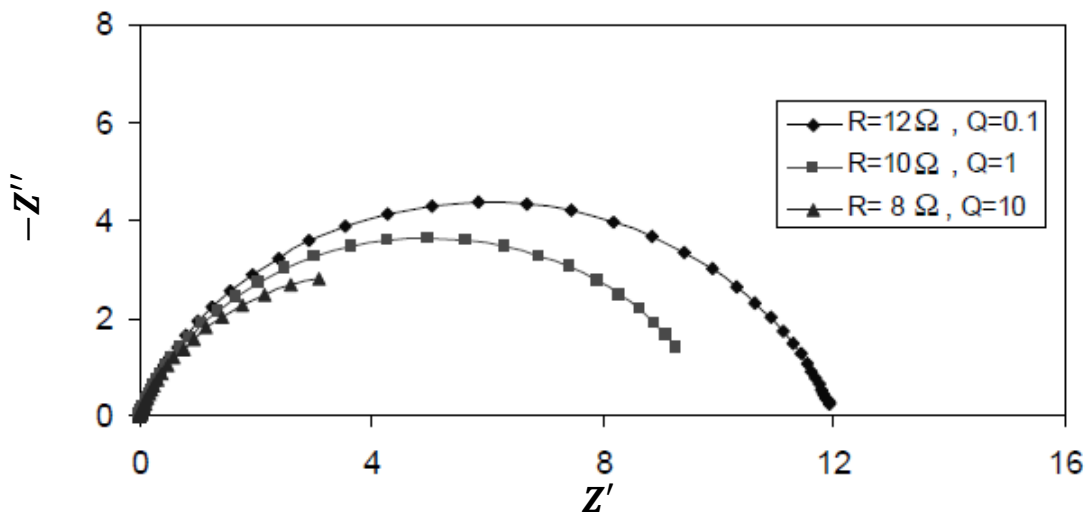


Εικόνα 4. 3 Διάγραμμα Nyquist για το κύκλωμα της εικόνας 4.2

Η εικόνα 4.3 αποτελεί, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, την απεικόνιση ενός ιδανικού συστήματος CPE-αντίστασης, όπου τιμές για την εμπέδηση μπορούν να υπολογιστούν σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων ακόμα και κοντά στο μηδέν. Στην πραγματικότητα είναι εξαιρετικά δύσκολο και χρονοβόρο να παρθούν τιμές εμπέδησης για πολύ χαμηλές συχνότητες με αποτέλεσμα τα πειραματικά μας δεδομένα να μην εμφανίζουν πάντοτε ολόκληρο το ημικύκλιο αλλά ένα μέρος του. Η εμφάνιση ολόκληρου του ημικυκλίου δεν εξαρτάται μόνο από τη δυσκολία μέτρησης των χαμηλών συχνοτήτων αλλά και από τις παραμέτρους που εμφανίζει το CPE . Μία απεικόνιση της συμπεριφοράς του συστήματος CPE-αντίστασης σε παράλληλη σύνδεση έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία[9] και τα αποτελέσματα εμφανίζονται στις παρακάτω εικόνες.



Εικόνα 4. 4 Μοντελοποιημένο διάγραμμα Nyquist συστήματος αντίστασης/CPE για εύρος συχνοτήτων 1 MHz -1 mHz ($R = 10 \Omega$, $Q = 0.01 \Omega^{-1} s^n$)[9]



Εικόνα 4. 5 Μοντελοποιημένο διάγραμμα Nyquist συστήματος αντίστασης/CPE για εύρος συχνοτήτων 1 MHz -1 mHz ($n = 0.8$, $Q : \Omega^{-1} s^{0.8}$)[9]

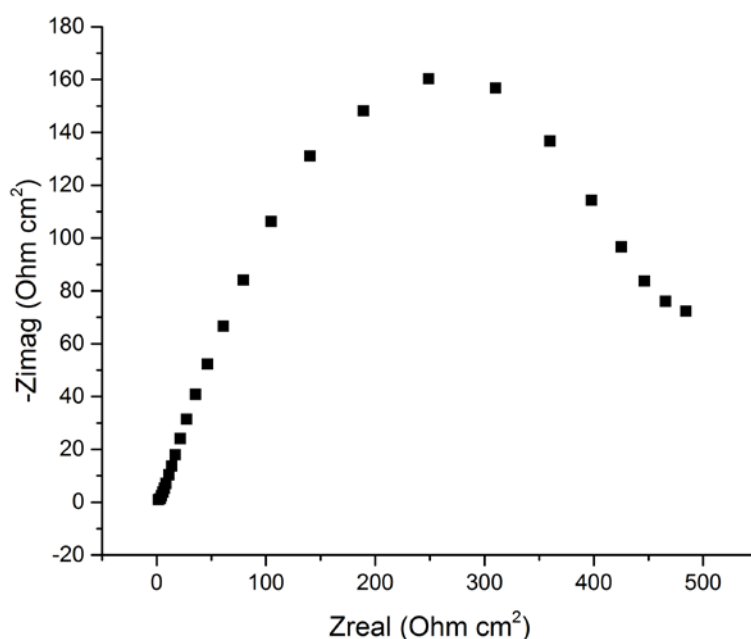
4.2 Εύρεση παραμέτρων CPE

Για την εξαγωγή των παραμέτρων του CPE πραγματοποιήθηκε μέτρηση εμπέδησης σε ένα εύρος συχνοτήτων. Πιο συγκεκριμένα, ακολουθούν τα βήματα της μέτρησης:

1. Μέτρηση εμπέδησης για ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων (100KHz-1Hz) για σταθερή τιμή της τάσης.
2. Το πρώτο βήμα επαναλαμβάνονταν για έναν μεγάλο αριθμό τάσεων έτσι ώστε να αποκτηθούν δεδομένα για τη συμπεριφορά του στοιχείου CPE σε μεγάλο εύρος των τάσεων .
3. Πραγματοποιούμε fitting της εξίσωσης (4.3) στα πειραματικά μας δεδομένα προκειμένου να πάρουμε τιμές για την σταθερά n του CPE.
4. Υπολογίζουμε τις τιμές των R_t και R_e από τα διαγράμματα Nyquist για κάθε τιμή τις τάσης και της συχνότητας.

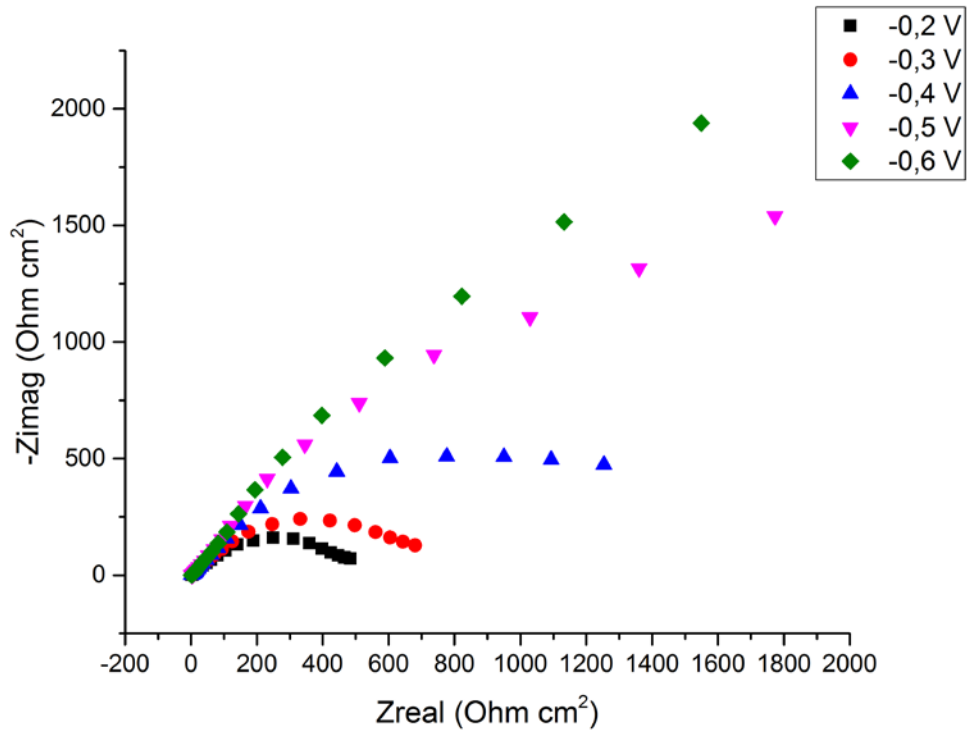
Από τα παραπάνω βήματα προκύπτουν και τα αποτελέσματα για τα δείγματα που μελετήθηκαν τα οποία παρουσιάζονται σε μορφή διαγραμμάτων.

4.2.1 Διαγράμματα Nyquist

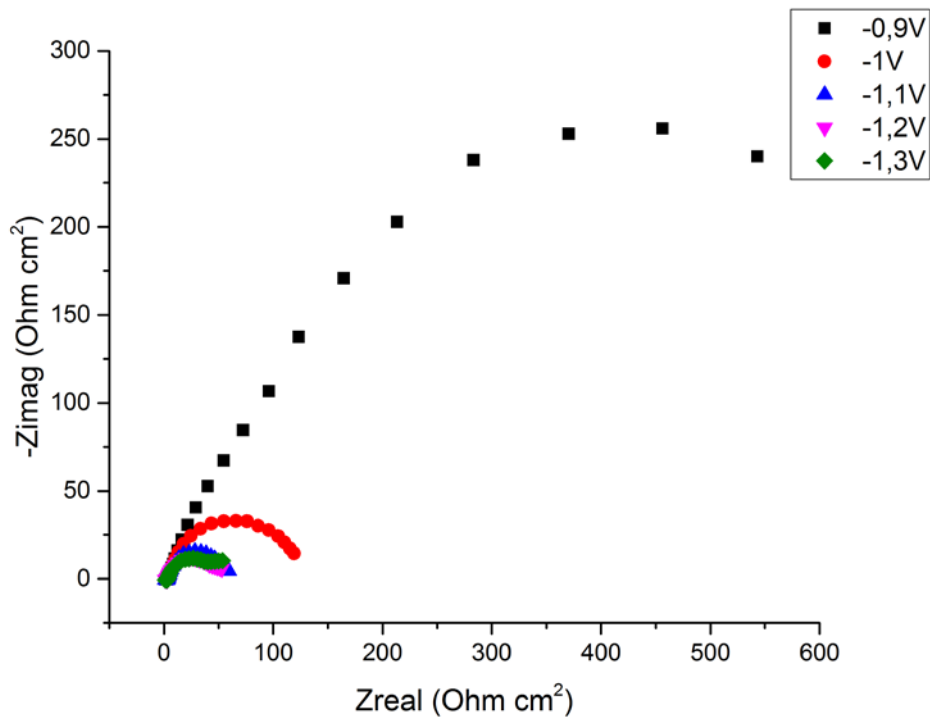


Εικόνα 4. 6 Χαρακτηριστικό διάγραμμα Nyquist για συχνότητες 100KHz-1Hz

Στην εικόνα 4.6 βλέπουμε ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα Nyquist για δείγμα *CdSe* που προέκυψε με σάρωση συχνοτήτων και για σταθερή τάση $-0,2V$ vs *Ag/AgCl*. Το διάγραμμα αυτό θυμίζει πολύ το διάγραμμα της εικόνας 4.2 και αυτό αποτελεί μια επιβεβαίωση ότι το σύστημα μας έχει μία τυπική συμπεριφορά, οι διαφορές τους είναι στο ότι η γραφική παράσταση της εικόνας 4.6 φαίνεται να ξεκινάει από το μηδέν στον άξονα των πραγματικών, πράγμα που δεν ισχύει καθώς παίρνει πάντα μια τιμή, αρκετά μικρή όμως. Η τελευταία παρατήρηση δεν αποτελεί αιτία αλλαγής κυκλώματος καθώς ακόμα και να είχαμε μηδενική τιμή στο *Zreal* για υψηλές συχνότητες αυτό απλά θα απεικονιζόταν στη λύση της εξίσωσης (4.1) όπου ο όρος R_e δεν θα παιρνόταν υπόψη. Το διάγραμμα Nyquist μας δίνει μια ποιοτική εικόνα για το σύστημα μας και για το πώς συμπεριφέρεται ενώ δεν εξάγουμε από αυτό κάποια μεγέθη στην ανάλυση που πραγματοποιούμε. Πιο ολοκληρωμένη εικόνα παίρνουμε όταν σχεδιάσουμε τα διαγράμματα Nyquist για πολλές τάσεις (εικόνα 4.7).



Εικόνα 4. 7 Διάγραμμα Nyquist για συχνότητες 100KHz-1Hz για ένα εύρος τάσεων -0,2V έως -0.6V

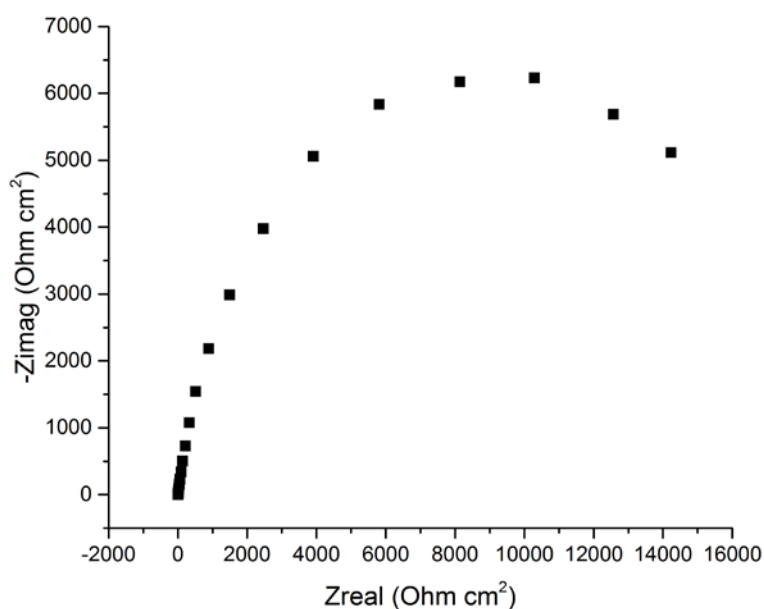


Εικόνα 4. 8 Διάγραμμα Nyquist για συχνότητες 100KHz-1Hz για ένα εύρος τάσεων -0,9V έως -1,3V

Στην εικόνα (4.7) είναι εμφανές πως όσο αυξάνει η τάση, η καμπύλη δείχνει να ανοίγει και για υψηλές τάσεις δεν διακρίνεται πλέον το ημικύκλιο. Στην πραγματικότητα, για να φανεί το ημικύκλιο στις υψηλότερες τάσεις θα πρέπει να πραγματοποιηθεί μέτρηση σε χαμηλότερες συχνότητες. Κάτι τέτοιο είναι εξαιρετικά χρονοβόρο όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα ενώ η παρατεταμένη έκθεση του υλικού μας στο διάλυμα μέτρησης το παθητικοποιεί και αλλοιώνει τα αποτελέσματα. Πραγματοποιήθηκαν λίγες μετρήσεις για μικρότερο όριο στις συχνότητες και το ημικύκλιο τείνει να σχηματιστεί κανονικά σε αυτές (εικόνα 4.9).

Το σημαντικό συμπέρασμα που βγαίνει από τα διαγράμματα Nyquist είναι ότι η μορφή της καμπύλης δεν αλλάζει ακόμα και αν αλλοιώνεται σε κάποιο βαθμό, άρα τελικά έχουμε ένα ενιαίο σύστημα, από φυσικής άποψης, σε όλο το εύρος των τάσεων που χρησιμοποιήθηκαν.

Τέλος, ακόμα και ένα μέρος του ημικυκλίου είναι αρκετό για να πραγματοποιηθεί το fitting προκειμένου να υπολογιστεί η σταθερά n του CPE. Αυτός είναι και ο λόγος που δεν πραγματοποιήθηκαν πάντα μετρήσεις μέχρι να εμφανιστεί όλο το ημικύκλιο.



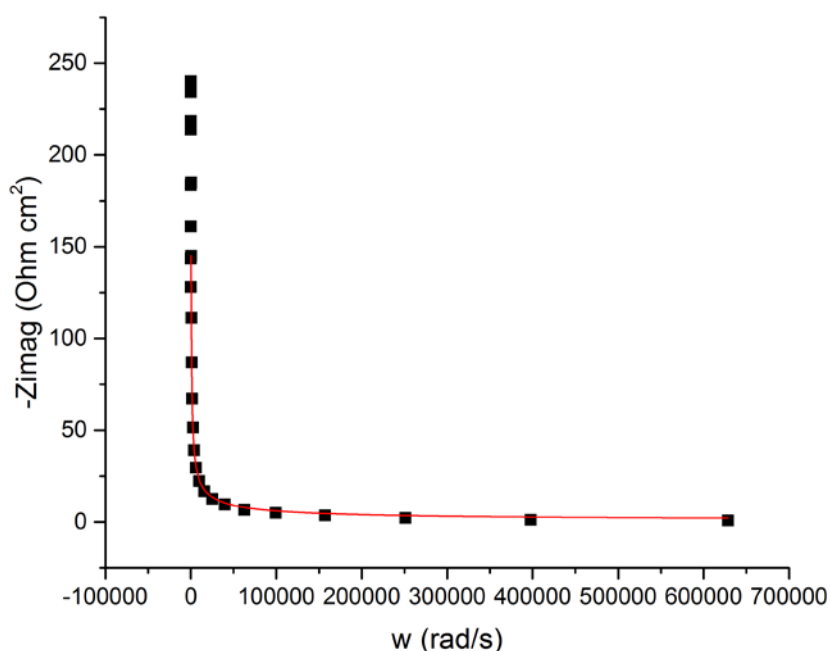
Εικόνα 4. 9 Διάγραμμα Nyquist για συχνότητες 100KHz-1mHz , και τάση -0,7V/ Ag/ AgCl

4.2.2 Fitting γραφικών παραστάσεων – Z_{imag} vs ω

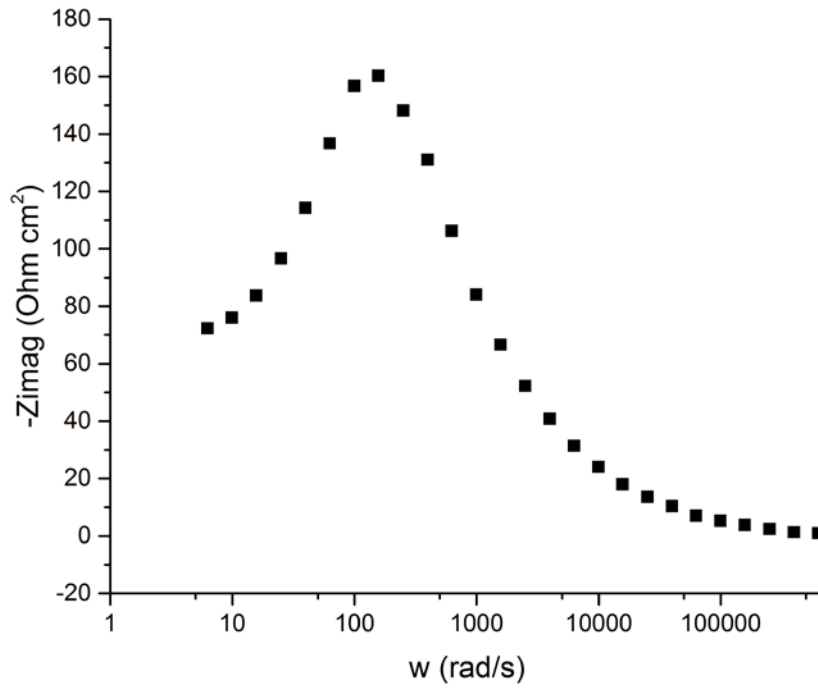
Με σκοπό να εξάγουμε την τιμή του n που αντιπροσωπεύει το κάθε δείγμα μας, παραστήσαμε γραφικά $-Z_{imag}$ vs ω και κάναμε Fitting τα πειραματικά μας δεδομένα στην εξίσωση (4.3) χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα ανάλυσης δεδομένων OriginPro (εικόνα 4.10). Το Fitting για κάθε δείγμα επαναλαμβάνονταν για ένα μεγάλο εύρος τάσεων προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά του κατά την μεταβολή της τιμής της τάσης στο σύστημα. Η σταθερά n του στοιχείου CPE θα πρέπει να προκύπτει μεταξύ των τιμών 0 και 1 προκειμένου το στοιχείο CPE να έχει εν μέρη χωρητική συμπεριφορά αλλά και αντίστασης.

Εξάγοντας τις τιμές του n από το fitting, η φύση του ηλεκτροδίου μας μπορεί να γίνει αντιληπτή με μεγαλύτερη σαφήνεια. Από τη βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι σε ένα κύκλωμα σαν το δικό μας, η τιμή του n ανάλογα με την τιμή που παίρνει, προκύπτουν και τα παρακάτω χαρακτηριστικά για το σύστημα μας:

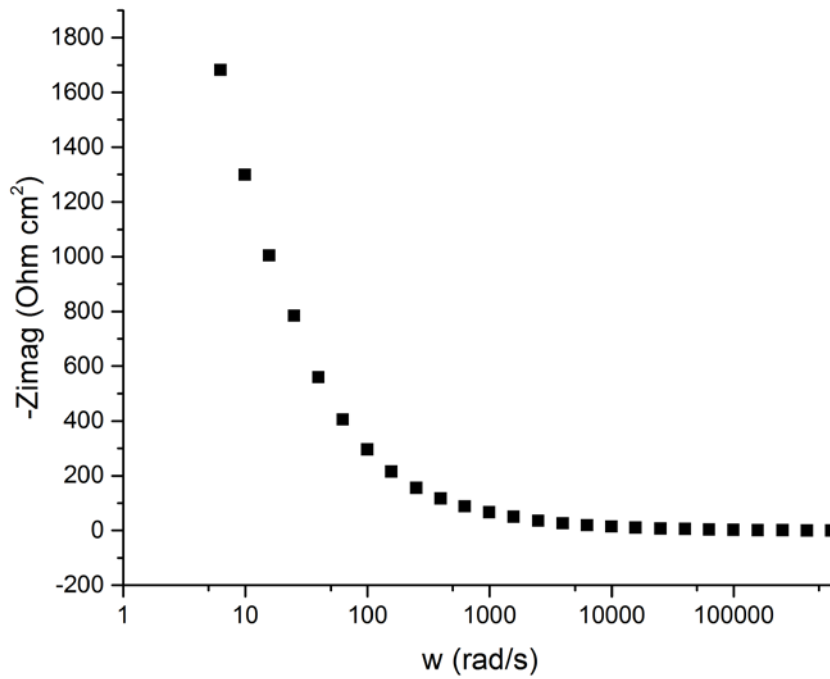
- Για $n = 1 - \varepsilon$ όπου $0 < \varepsilon \leq 0,2$ η αλλοίωση της χωρητικότητας οφείλεται στην ανομοιομορφία της επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
- Για $n = 0,5 \pm \varepsilon$ όπου $0 < \varepsilon \leq 0,1$ η αλλοίωση της χωρητικότητας οφείλεται στη διάχυση των φορέων και στην απόκλιση από τον δεύτερο νόμο του Fick.
- Για $n = 0 \pm \varepsilon$ όπου $0 < \varepsilon \leq 0,2$ το CPE εμφανίζει μια αλλοίωση στην αντίσταση και όχι στη χωρητικότητα, δηλαδή για τέτοιες τιμές το ηλεκτρόδιο δεν παρουσιάζει σημαντικές χωρητικές ιδιότητες αλλά ιδιότητες αντιστάτη.



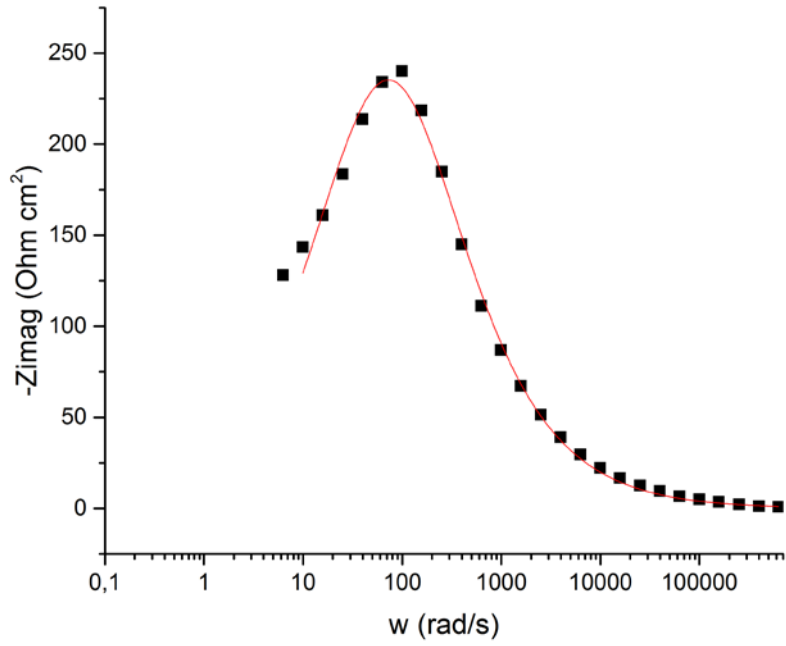
– Z_{imag} vs ω για τάση -0,3V



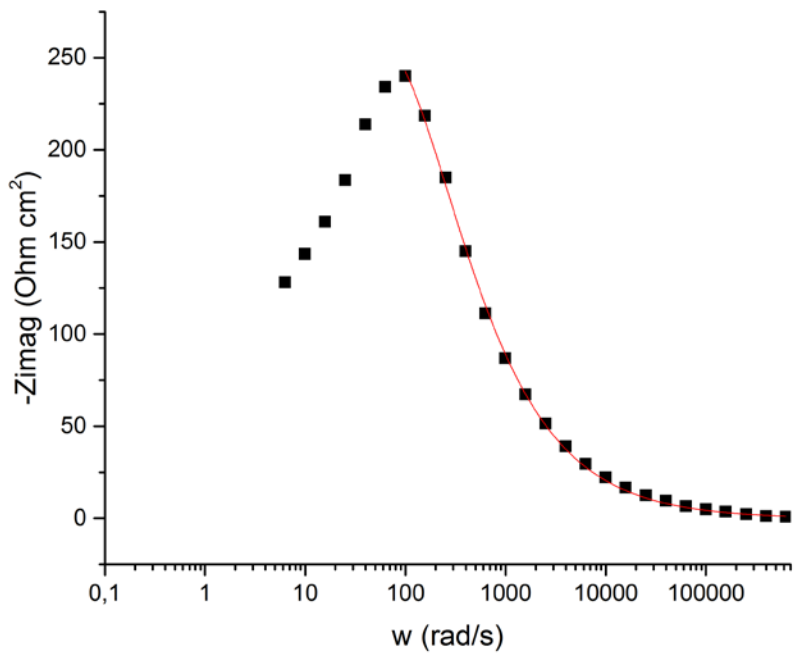
Εικόνα 4. 11 Διάγραμμα πειραματικών τιμών $-Z_{imag}$ vs ω για τάση $-0,3\text{V}$



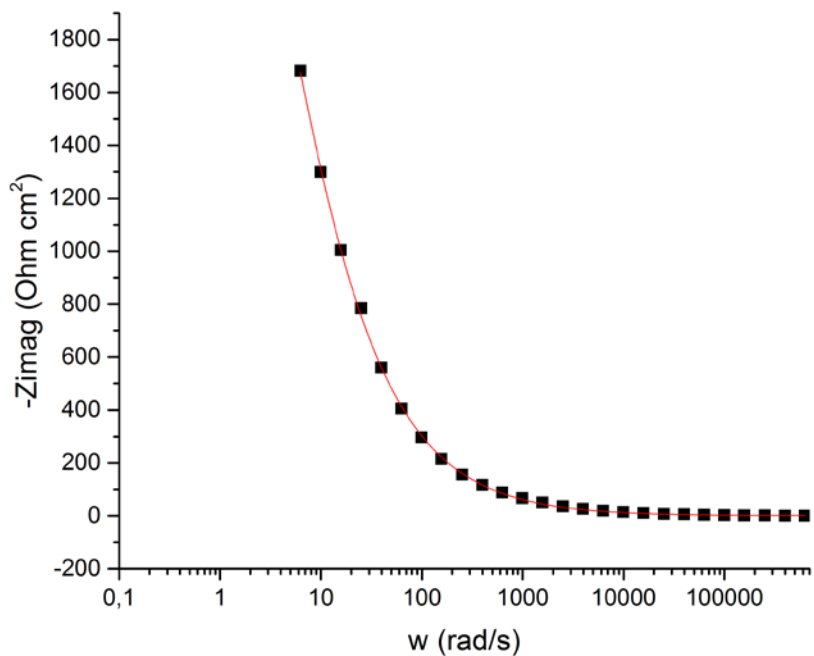
Εικόνα 4. 12 Διαγραμμα πειραματικων τιμων $-Z_{imag}$ vs ω για τάση $-0,8\text{V}$



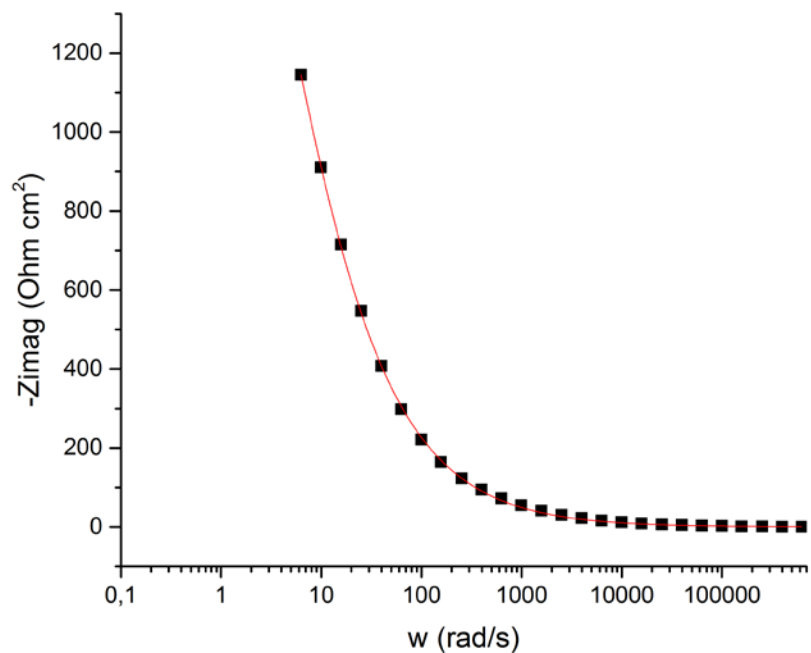
Εικόνα 4. 13 Απεικόνιση της περιοχής που γίνεται το fitting (κόκκινη γραμμή) για τάση $-0,3\text{V}$



Εικόνα 4. 14 Fitting (κόκκινη γραμμή) για το μισό ημικόκλιο για τάση $-0,3\text{V}$



Εικόνα 4.15 Απεικόνιση της περιοχής που γίνεται το fitting (κόκκινη γραμμή) για τάση -0,7V



Εικόνα 4. 16 Απεικόνιση της περιοχής που γίνεται το fitting (κόκκινη γραμμή) για τάση -0,8V

Στις εικόνες 4.11 και 4.12 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των τιμών $-Z_{imag}$ vs ω . Όπως και στα διαγράμματα Nyquist έτσι και εδώ παρατηρούμε ότι όσο αυξάνουμε την τάση μέχρι κάποια τιμή το σύστημα μας χρειάζεται πολύ χαμηλές τιμές συχνότητας προκειμένου να εμφανιστεί το ημικύκλιο. Στις εικόνες 4.13 και 4.14 εμφανίζεται το ίδιο διάγραμμα για διαφορετικές περιοχές fitting. Στην εικόνα 4.13 προκύπτει η τιμή σταθεράς $n = 0.7$ ενώ στο διάγραμμα της εικόνας 4.14 προκύπτει $n = 0.697$. Είναι λοιπόν προφανές ότι μας αρκεί το μισό ημικύκλιο προκειμένου να κάνουμε fitting, η κλίση δε, με την οποία μεταβάλλεται η καμπύλη των πειραματικών αποτελεσμάτων από τις πολύ υψηλές μέχρι και τις χαμηλές συχνότητες (από 50Hz και κάτω θεωρούνται πολύ χαμηλές συχνότητες), είναι ικανή να μας δώσει τη διαφοροποίηση από ένα τέλειο ημικύκλιο άρα και την τιμή της σταθεράς n .

Οι τιμές της σταθεράς n στο ίδιο δείγμα δεν είχαν μεγάλες διαφοροποιήσεις για διαφορετικές τιμές της τάσης. Το n θεωρήθηκε σταθερό για το κάθε δείγμα και η τελική τιμή του προέκυπτε κάθε φορά από τον μέσο όρο των επιμέρους τιμών για τις διάφορες τιμές της τάσης. Ενδεικτικά παρουσιάζονται τιμές της σταθεράς n για διάφορα δείγματα.

Πίνακας 1. ενδεικτικές τιμές σταθεράς n για δείγματα $CdSe$

n_1	0,68
n_2	0,69
n_3	0,67
n_4	0,64
n_5	0,63
n_6	0,69
n_7	0,65
n_8	0,68
n_9	0,71
n_{10}	0,67

Όπως φαίνεται στο πίνακα 1, οι τιμές της σταθεράς n για το σύστημα που μελετήθηκε, κυμαίνονται κυρίως μεταξύ 0,7-0,65, που σημαίνει ότι όντως υπάρχουν χωρητικές ιδιότητες στο στοιχείο CPE που χρησιμοποιήθηκε ενώ η απόκλιση του στοιχείου μας από τη συμπεριφορά τέλειου πυκνωτή οφείλεται σε ένα βαθμό στην ανομοιομορφή επιφανειακή δομή των δειγμάτων μας. Εκτός από τις ατέλειες που μπορεί να παρουσιάζουν στην επιφάνεια τους τα δείγματα που κατασκευάσαμε, η τιμή του n είναι αρκετά κοντά στη τιμή 0,5 που σημαίνει ότι η αλλοίωση της χωρητικής συμπεριφοράς θα οφείλεται σε ένα βαθμό και σε φαινόμενα διάχυση.

Γίνεται αντιληπτό ότι μετά από το Fitting μπορεί να υπάρξει μία πρώτη ποιοτική αξιολόγηση του αγώγιμου στρώματος που δημιουργήθηκε. Σε περίπτωση εύρεσης μίας τιμής του n πολύ διαφορετικής από αυτές που εμφάνισαν η πλειονότητα των δειγμάτων θα σήμαινε ότι το συγκεκριμένο δείγμα δεν είναι το ίδιο σύστημα με τα υπόλοιπα και επομένως δεν μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστο.

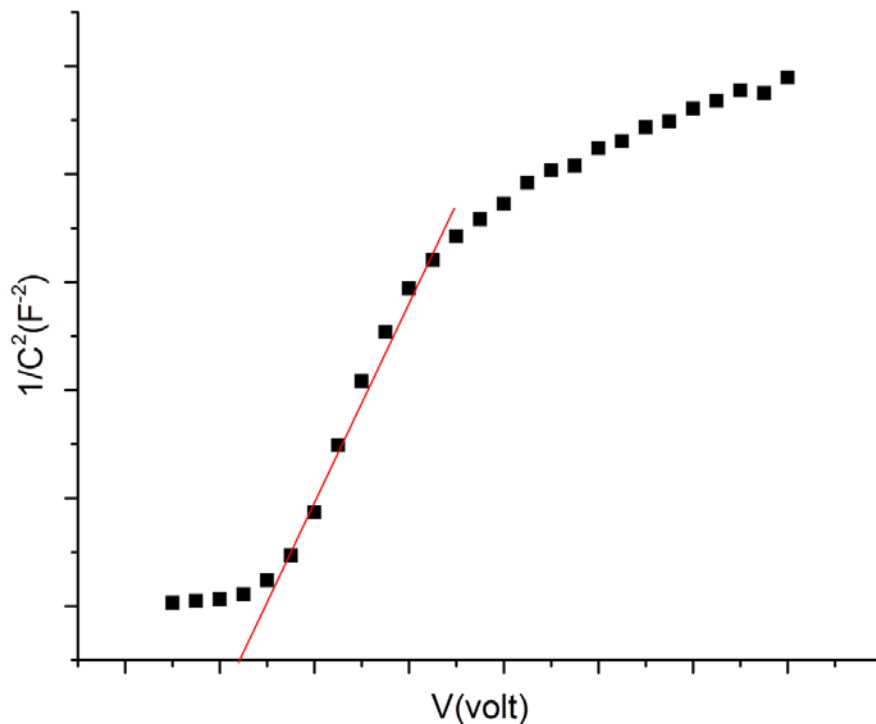
4.3 Διαγράμματα Mott- Schottky

Ένα από τα στάδια χαρακτηρισμού του ημιαγωγού μας είναι η εύρεση του δυναμικού επίπεδης ζώνης. Η τιμή του δυναμικού επίπεδης ζώνης αποτελεί χαρακτηριστικό του συστήματος που μελετάται και ένας από τους τρόπους εύρεσης του είναι μέσα από μετρήσεις εμπέδησης. Όπως έχει αναφερθεί αρκετές φορές από μετρήσεις εμπέδησης είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε τη χωρητικότητα του συστήματος που μετράμε εάν κατασκευάσουμε το ανάλογο ηλεκτρικό κύκλωμα. Στην ενότητα 2.8 μελετήθηκε η επαφή ημιαγωγού ηλεκτρολύτη και η μελέτη αυτή οδήγησε στην εξίσωση Mott-Schottky.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{K_B T}{q} \right)$$

Σχεδιάζοντας λοιπόν σε ένα διάγραμμα τα μεγέθη $\frac{1}{C_{sc}^2}$ vs V είναι έπειτα εφικτό να υπολογιστεί η τιμή του V_{fb} . Όταν η τιμή του μεγέθους $\frac{1}{C_{sc}^2} \rightarrow minimum$, τότε η τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης γίνεται ίση με την τιμή της τάσης επίπεδης ζώνης ($V = V_{fb}$). Η εξίσωση Mott- Schottky λοιπόν, προβλέπει μια γραμμική εξάρτηση της τάσης με το αντίστροφο του τετραγώνου της χωρητικότητας, πράγμα που αποτελεί απλοποιημένη εικόνα των πειραματικών δεδομένων που παρουσιάζονται στην βιβλιογραφία. Στην πραγματικότητα ένα διάγραμμα Mott- Schottky έχει μόνο μια περιοχή που είναι γραμμική, η κλίση και η προέκταση της γραμμικής αυτής περιοχής υπολογίζονται προκειμένου να υπολογιστούν το V_{fb} και ο αριθμός δοτών του ημιαγωγού (N_D).

Αναφέρθηκε και νωρίτερα όμως ότι η δεν παίρνουμε την χωρητικότητα απευθείας από μέτρηση του οργάνου καθώς θεωρούμε ότι υπάρχει σφάλμα στη μέτρηση της από το όργανο μέτρησης. Προκειμένου λοιπόν να υπολογίσουμε τη χωρητικότητα του συστήματος που μελετάται, πραγματοποιήθηκε μέτρηση εμπέδησης σταθερής συχνότητας, δηλαδή σε αντίθεση με τη μέτρηση εμπέδησης για τα διαγράμματα Nyquist όπου η συχνότητα μεταβαλλόταν. Σε αυτήν τη μέτρηση η συχνότητα παρέμενε σταθερή και η τάση μεταβαλλόταν για ένα ορισμένο εύρος τιμών. Αντικαθιστώντας τιμές της εμπέδησης στην εξίσωση (4.1) και λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους της, από την τις μετρήσεις που αναλύθηκαν στην ενότητα 4.2 υπολογίζονταν οι τιμές του Q , του στοιχείου CPE.



Στην εικόνα 4.17 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα Mott- Schottky για μη ιδανικό ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο (τύπου n). Παρατηρείται στο διάγραμμα πως τα σημεία αποκλίνουν από τη γραμμικότητα την οποία περιγράφει η εξίσωση Mott-Schottky. Σε περίπτωση που η διεπιφάνεια μας ήταν ένας τέλειος πυκνωτής η χωρητικότητα θα έφτανε στη μέγιστη τιμή της (άρα στο ελάχιστο του $\frac{1}{C_{sc}^2}$), για $V - V_{fb}$ με γραμμικό τρόπο και το διάγραμμα μας θα ήταν μια ευθεία η οποία θα έμοιαζε με αυτήν που παρουσιάστηκε στο σχήμα 2.14 . Λόγω, λοιπόν, αυτής της απόκλισης από τη γραμμικότητα ο υπολογισμός των μεγεθών σε ένα διάγραμμα Mott- Schottky γίνεται πάντα στη γραμμική περιοχή όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.17. Πρέπει λοιπόν:

- Ο υπολογισμός της χωρητικότητας για ένα ηλεκτρόδιο να γίνει όσον το δυνατόν πιο κοντά στην πραγματικότητα και να μην παρουσιάζεται ως τελείως πυκνωτής (δηλαδή με ευθεία γραμμή στο διάγραμμα Mott-Schottky).
- Η περιοχή δυναμικών που σαρώνεται κατά τη μέτρηση να είναι αρκετά μεγάλη έτσι ώστε να διακρίνονται τα όρια της γραμμικής περιοχής, προκειμένου να υπολογίζεται με σαφήνεια η προέκταση της και η κλίση της.

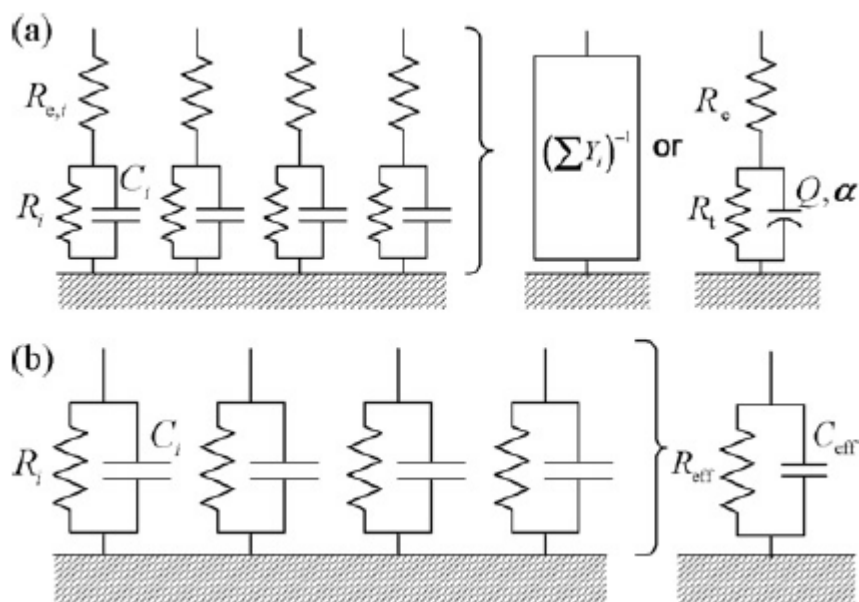
4.4 Υπολογισμός χωρητικότητας

Μετά τον υπολογισμό του μεγέθους Q υπολογίστηκε και η χωρητικότητα της επαφής μας η οποία εκπροσωπείται από ένα στοιχείο CPE. Για να βρεθεί η χωρητικότητα του CPE πρέπει να γίνει η σχετική θεώρηση της επιφάνειας μας. Είναι πλέον γνωστό ότι το CPE περιέχει μία στατιστική κατανομή μεγεθών και το ίδιο δεν αποτελεί από μόνο του κάποιο φυσικό μέγεθος.

Διάφοροι τύποι σταθεράς χρόνου κυκλώματος μπορούν να θεωρηθούν για τον χαρακτηρισμό ενός ηλεκτροδίου από CPE. Μία σειρά από φυσικές ιδιότητες του ηλεκτροδίου μπορούν να εξηγήσουν μία κατανομή στην τιμή της σταθεράς χρόνου του κυκλώματος και αν αναλυθούν σωστά, να δώσουν μία κατάλληλη συνάρτηση κατανομής που να εκφράζει το CPE.

Κατανομή σταθεράς χρόνου κατά μήκος μιας επιφάνειας

Στην περίπτωση ενός ηλεκτροδίου με πολλές ανομοιομορφίες στην επιφάνεια του, πρέπει να θεωρηθεί μία κατανομή για τη σταθερά χρόνου του κυκλώματος η οποία θα αντιπροσωπεύει την εικόνα 4.18. Αυτή η θεώρηση της επιφάνειας μπορεί να ικανοποιηθεί σαν μια παράλληλη σύνδεση πολλών RC κυκλωμάτων με μία μεγάλη ωμική αντίσταση που αντιπροσωπεύει όλο το σύστημα[17].



Εικόνα 4. 18 . Σχηματική αναπαράσταση για την κατανομή της σταθεράς χρόνου του κυκλώματος σε μία ανομοιόμορφη επιφάνεια .α) Παρουσία ωμικής αντίστασης R_e και β) χωρίς ωμική αντίσταση

Θεωρώντας την εμπέδηση στοιχείου CPE για μία φαρανταϊκή αντίδραση :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_t}{1+(j\omega)^n Q R_t} \quad (4.5)$$

όπου R_e ωμική αντίσταση και R_t η φαρανταϊκή αντίσταση του συστήματος. Από την εικόνα 4.18 προκύπτει η ολική μιγαδική αγωγιμότητα του συστήματος ως

$$Y = \sum_i Y_i = \sum_i \left(R_{e,i} + \frac{R_i}{1+j\omega R_i C_i} \right) \quad (4.6)$$

Ακόμα ισχύει πως $\sum_i C_i = C_{eff}$ όπου C_{eff} η ενεργός χωρητικότητα του συστήματος.

Εκτός από την εξίσωση (4.6), η ολική αγωγιμότητα του συστήματος μπορεί να γραφτεί μέσα από τη θεώρηση ενός CPE ως

$$Y = \frac{1}{R_e} \left[1 - \frac{R_t}{R_e + R_t} \left(1 + \frac{R_e R_t}{R_e + R_t} Q (j\omega)^n \right)^{-1} \right] \quad (4.7)$$

Η εξίσωση (4.7) μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της σταθεράς χρόνου τ_0 ως:

$$Y = \frac{1}{R_e} \left[1 - \frac{R_t}{R_e + R_t} (1 + (j\omega \tau_0)^n)^{-1} \right] \quad (4.8)$$

Όπου $\tau_0 = \frac{R_t}{R_e + R_t} C_{eff}$ (4.9)

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (4.7) και (4.8) προκύπτει:

$$\tau_0^n = Q \frac{R_e R_t}{R_e + R_t} \quad (4.10)$$

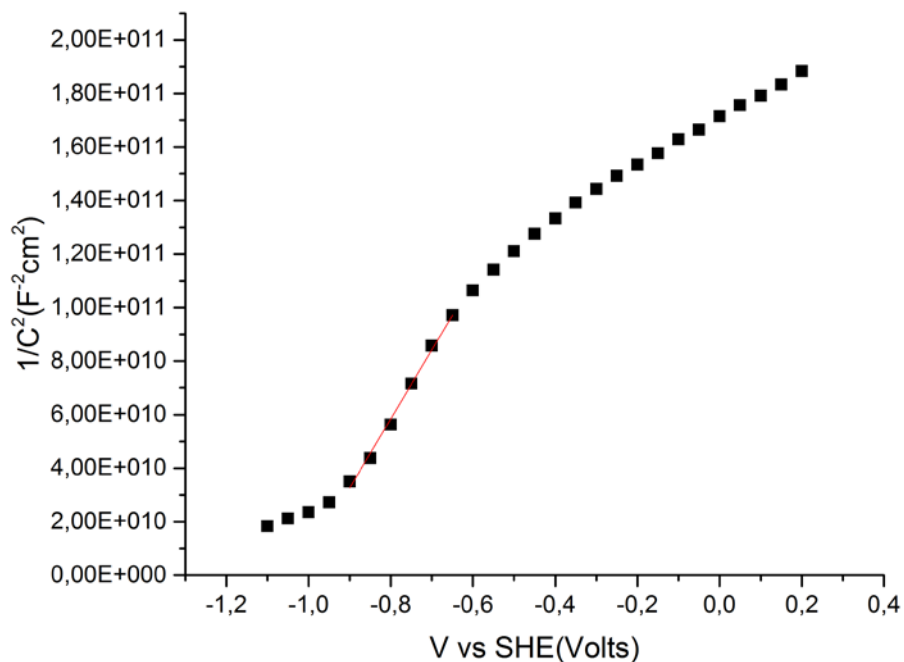
και τελικά καταλήγουμε στη σχέση :

$$C_{eff} = Q^{1/n} \left(\frac{R_e R_t}{R_e + R_t} \right)^{(1-n)/n} \quad (4.11)$$

Η ενεργός χωρητικότητα ταυτίζεται με τη χωρητικότητα του CPE. Τα στοιχεία της εξίσωσης (4.11) έχουν υπολογιστεί από το fitting που εφαρμόστηκε στα διαγράμματα Nyquist.

4.5 Πειραματικά αποτελέσματα

Υπολογισμός V_{fb} και του N_D από πειραματικά αποτελέσματα.



Στην εικόνα 4.19 Εμφανίζεται η τελική μορφή του διαγράμματος Mott- Schottky μετά τους υπολογισμούς της χωρητικότητας για ένα ενδεικτικό δείγμα. Το διάγραμμα έχει ικανοποιητική μορφή καθώς είναι αρκετά εμφανής η γραμμική περιοχή στην οποία πραγματοποιήθηκε το fitting προκειμένου να υπολογιστεί έτσι η τιμή του V_{fb} καθώς και η πυκνότητα αριθμού των δοτών. Ακόμα εμφανίζεται και πειραματικά η απόκλιση της πειραματικής καμπύλης από αυτήν που προβλέπει η εξίσωση Mott-Shottky καθώς δεν είναι ευθεία. Για το αντιπροσωπευτικό δείγμα της εικόνας 4.19 παρουσιάζεται με νούμερα ο υπολογισμός του V_{fb} και του N_D :

Αντιστοιχούμε την εξίσωση $\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{K_B T}{q} \right)$ με την εξίσωση που προκύπτει από το fitting της γραμμικής περιοχής $y = a + bx$ όπου a μία τιμή της χωρητικότητας για μηδενική τάση και έχουμε

$$y = \frac{1}{C_{sc}^2}, \quad b = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D}, \quad x = V$$

Για $y = 0$ στην ευθεία που προκύπτει από το fitting προκύπτει :

$$x = -1,026 \text{ άρα } \left(V - V_{fb} - \frac{K_B T}{q} \right) = 0 \text{ για } V = -1,026 \text{ και τελικά } V_{fb} = V - \frac{K_B T}{q}$$

$$\text{δηλαδή } V_{fb} = -1,026 - 0,025 = -1,051 \text{ Volt .}$$

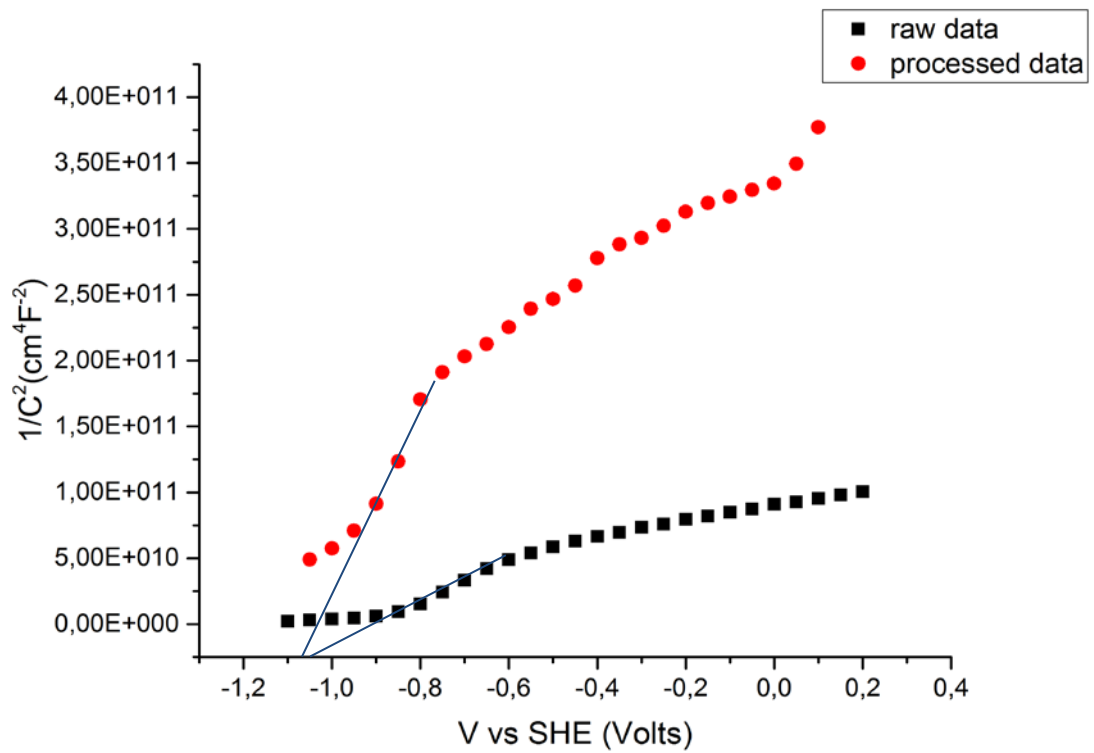
Υπολογισμός πραγματοποιείται και για την εύρεση του N_D :

$$\text{Αναφέρθηκε είδη ότι } b = \frac{2}{q \varepsilon \varepsilon_0 N_D} \text{ όπου:}$$

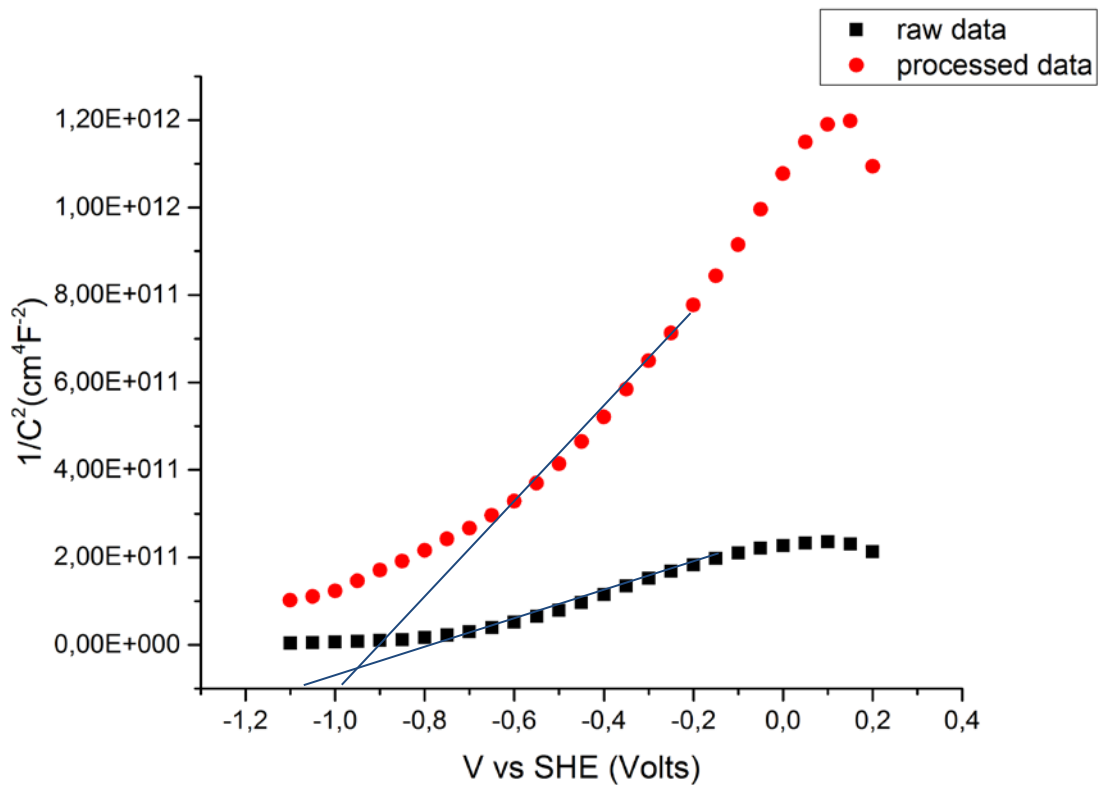
- $q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
- $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$
- $\varepsilon = 6,2$
- $b = 2.58 \times 10^{11} \text{ cm}^4 / \text{V F}$

$$\text{και τελικά } N_D = 0,88 \times 10^{18} / \text{cm}^3.$$

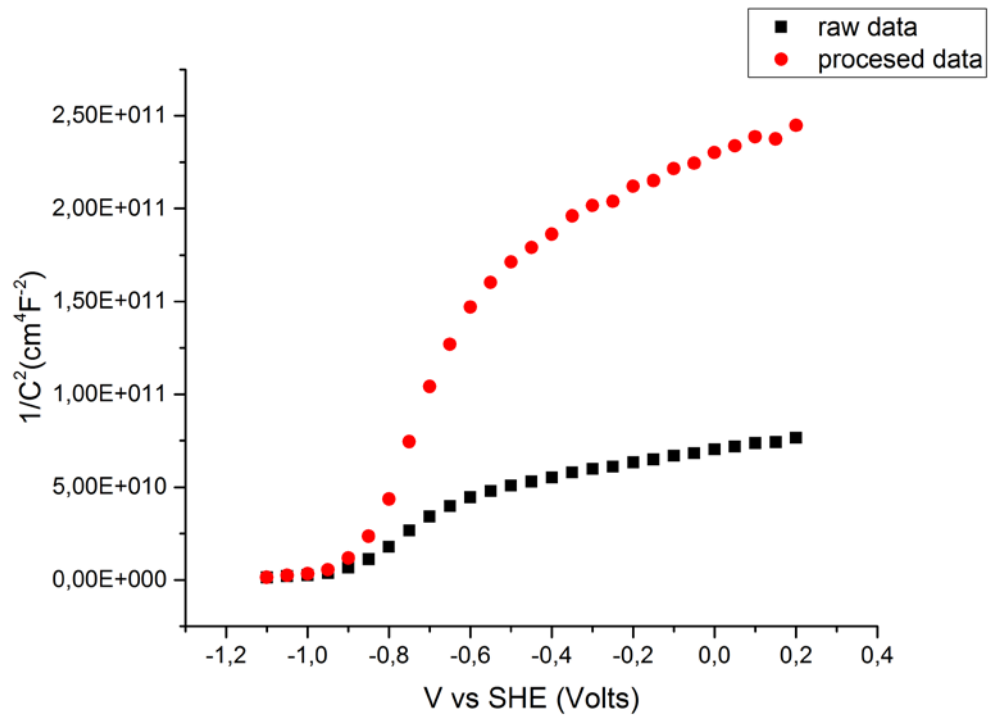
Οι τιμές του V_{fb} και του N_D που υπολογίστηκαν από το δείγμα αυτό είναι αρκετά ικανοποιητικές και κοντά σε αυτές που παρουσιάζει η βιβλιογραφία. Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα Mott-Schottky από πειραματικά αποτελέσματα που δείχνουν την επιτυχία του μοντέλου υπολογισμού που χρησιμοποιήθηκε. Ακόμα παρατίθεται και ενδεικτικά διαγράμματα Mott-Schottky με δεδομένα που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία προκειμένου να γίνει μία σύγκριση.



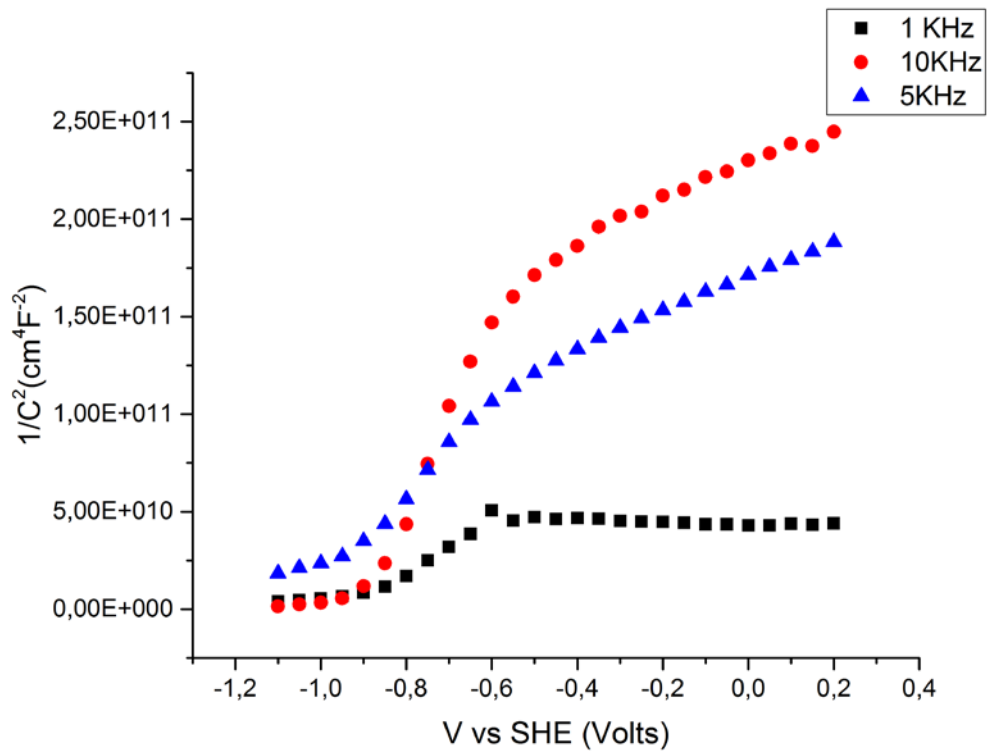
Εικόνα 4. 20. Διάγραμμα Mott-Schottky για CdSe στα 5KHz με επεξεργασμένα δεδομένα και δεδομένα που παράγονται απευθείας από το όργανο μέτρησης.



Εικόνα 4. 21. Διάγραμμα Mott-Schottky για CdSe στα 10KHz με επεξεργασμένα δεδομένα και δεδομένα που παράγονται απευθείας από το όργανο μέτρησης.



Εικόνα 4. 22. Διάγραμμα Mott-Schottky για CdSe στα 10KHz με επεξεργασμένα δεδομένα και δεδομένα που παράγονται απευθείας από το όργανο μέτρησης.



Τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν από τα δεδομένα που επεξεργαστήκαμε φαίνεται να έχουν τελικά αρκετά καλή μορφή. Σε όλες τις περιπτώσεις οι οποίες παρουσιάστηκαν, οι καμπύλες που κατασκευάζονται από τα δεδομένα που καταγράφει το όργανο μέτρησης, παρουσιάζουν μία τάξη μεγέθους μικρότερες τιμές του $\frac{1}{C_{sc}^2}$. Αυτό σημαίνει ότι προκύπτουν διαφορετικά αποτελέσματα για την πυκνότητα φορέων του υλικού για το ίδιο δείγμα. Η μέτρηση του οργάνου δε λαμβάνει υπόψη την ύπαρξη του CPE επομένως η μέτρηση βαρύνεται από σφάλμα. Από το σύνολο των μετρήσεων, οι τιμές του V_{fb} για τα υλικά που κατασκευάσαμε κυμαίνονται από $-1,05 V$ έως $-1,15 V vs SCE$ όπου η βιβλιογραφική τιμή για το σύστημα μας είναι περίπου στα $-1,2 V vs SHE$ [13].

Στην εικόνα 4.23 παρατηρείται πως η καμπύλη του διαγράμματος μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές για αύξηση της συχνότητας. Η αιτία αυτού του φαινομένου είναι η εξάρτηση της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας του υλικού από τη συχνότητα. Σε βιβλιογραφικές πηγές αναφέρεται πως η διηλεκτρική επιδεκτικότητα ενός υλικού δε μεταβάλλεται σημαντικά για τιμές της συχνότητας μέχρι 10 KHz κάτι που είναι μόνο εν μέρει σωστό καθώς μπορεί να μη μεταβάλλεται σημαντικά αλλά δεν μπορεί να θεωρηθεί και σταθερή. Η μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς οφείλεται σε διηλεκτρική χαλάρωση των διπόλων του στερεού που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια του. Ο ακριβής υπολογισμός της πυκνότητας φορέων είναι αδύνατος αν πρώτα δε γίνει υπολογισμός για την εξάρτηση του ϵ από τη συχνότητα.

Στον υπολογισμός της πυκνότητας των δοτών που πραγματοποιήθηκε για την εικόνα 4.19, η σταθερά ϵ ορίστηκε στη τιμή 6,2 η οποία είναι η τιμή σταθερής κατάσταση (χαμηλές συχνότητες). Από παλαιότερους υπολογισμούς έχει βρεθεί ότι οι τιμές του N_D δεν αλλάζουν σημαντικά για το εύρος συχνοτήτων που ελέγξαμε, αλλά τέτοια μελέτη δεν πραγματοποιήθηκε εκ νέου σε αυτή την εργασία οπότε δεν παρουσιάζονται τιμές για την πυκνότητα φορέων.

4.6 Γενικά συμπεράσματα

- Σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα, η μέθοδος EIS είναι ικανή να δώσει μια μεγάλη γκάμα πληροφοριών για το σύστημα το οποίο μελετάται χωρίς να απαιτεί πολύ ακριβό εξοπλισμό. Η μέθοδος EIS πολλές φορές χρειάζεται καλή κατανόηση των μεταβλητών του συστήματος που μελετάται και σωστός ορισμός τους.
- Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η ανάλυση μιας μέτρησης εμπέδησης σε ένα σύστημα ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Η διαδικασία μέτρησης δε θα πρέπει να είναι μία απλή καταγραφή των τιμών από τη διάταξη εμπέδησης εκτός αν περιέχεται ανεπτυγμένο λογισμικό ανάλυσης ηλεκτρικών κυκλωμάτων.
- Η μέθοδος μέτρησης εμπέδησης σταθερής συχνότητας και η κατασκευή διαγραμμάτων Mott-Shottky είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα αν και περισσότερα πειράματα θα οδηγούσαν σε καλύτερη κατανόηση των χαρακτηριστικών του υλικού που μελετήθηκε.
- Τα διαγράμματα Mott-Shotky είναι ξεκάθαρο πως δεν θα πρέπει να παριστάνονται από μια ευθεία γραμμή και το εύρος των τάσεων που γίνονται οι μετρήσεις θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο προκειμένου να φαίνονται τα όρια της γραμμικής περιοχής.
- Μια μέτρηση EIS μπορεί να λειτουργήσει υποστηρικτικά σε μία έρευνα χαρακτηρισμού, χωρίς να χρειαστεί πολύπλοκη ανάλυση των αποτελεσμάτων καθώς προσφέρει ένα γρήγορο ποιοτικό χαρακτηρισμό του υλικού μέσα από ένα απλό διάγραμμα Nyquist.

4.7 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- Περισσότερα πειράματα με τη μέθοδο ανάλυσης που μελετήθηκε σε αυτήν την εργασία είναι αναγκαία προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η μέθοδος στα επιμέρους βήματα. Ακόμα, φιλοδοξία αυτής της εργασίας είναι η εξαγωγή μιας εξίσωσης που να αναπαριστά περισσότερες από μια περιπτώσεις συστημάτων ηλεκτρολύτη/ημιαγωγού.
- Πειράματα στα οποία μελετώνται τα δείγματα για διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το πόσο η κρυσταλλικότητα επιδρά στην μορφή των διαγραμμάτων Mott-Schottky.
- Η εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας μέσα από πειράματα EIS είναι επίσης μία υποσχόμενη μέθοδος που μπορεί να επιτευχθεί από την ανάλυση μετρήσεων εμπέδησης για πολύ μεγάλο εύρος συχνοτήτων.
- Τέλος θα ήταν πραγματικά χρήσιμο να εξεταστούν οι μετρήσεις της εμπέδωσης για διαφορετικά διαλύματα προκειμένου να βρεθεί το διάλυμα που θα έχει την καλύτερη συμπεριφορά στις μετρήσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. B.E. Conway, J. O'Boicris, Ralph E. White, "Modern Aspect of Electrochemistry"
2. F. Scholz, "Electrochemical Methods, Guide to Experiments and Applications", second edition, Chapter 5
3. Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications Second Edition", John Wiley & Sons, 2005, Chapters 1, 2.2, 4.5.3
4. Αντώνης Καραντώνης, "Ηλεκτροχημική εμπέδηση στη Χημική Μηχανική Βασικές αρχές μέσα από τρία παραδείγματα", 7 Σεπτεμβρίου 2009
5. M.Bourousian, "Στοιχεία Ηλεκτροχημείας Ημιαγωγών," Αθήνα 2000
6. Ζαφείρης Γ. Λοΐζος, "Σημειώσεις χημείας ημιαγωγών, Τευχος 1^ο" , Αθήνα 2003
7. Γ.Δ Πρίφτης, Α.Α. Βραδής, Δ.Λ. Αναστασόπουλος, "Εισαγωγή στη φυσική στερεάς κατάστασης", Πάτρα 2012
8. W.P. Gomes, F. Cardon , "Electron Energy Levels in Semiconductor Electrochemistry", Pergamon Press Ltd 1982
9. Xiao-Zi Yuan, Chaojie Song, Haijiang Wang, Jiujun Zhang, "Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells", Springer-Verlag London Limited 2010, Chapters 2, 3, 4
10. C. Escrivà-Cerdána, E. Blasco-Tamarita, D.M. García-García, J. García-Antóna, A. Guenbourb, *Electrochimica Acta* 80 (2012) 248– 256 , "Effect of potential formation on the electrochemical behaviour of a highly alloyed austenitic stainless steel in contaminated phosphoric acid at different temperatures"
11. Nelut, a[~] Ibrisa[~] , Julia Claudia, Mirza Rosca, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 526 (2002) 53_ 62, "EIS study of Ti and its alloys in biological media"
12. Tanvib, Vibha Saxena^a, Ajay Singha^a, Om Prakash^b, A. Mahajan^b, A.K. Debnatha, K.P. Muthea, S.C. Gadkaria, "Solar Energy Materials and Solar Cells 170 (2017) 127–136, Improved performance of dye sensitized solar cell via fine tuning of ultrathin compact TiO₂ layer"
13. Malcolm F. Finlayson, Bob L. Wheeler, Narioyshi Kakuta, Koon H. Park, Allen, J. Bard, Alan Champion, Marye A. Fox, Stephen E. Webber, and John M. White, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89 (26), 5676-5681, "Determination of flat-band position of cadmium sulfide crystals, films, and powders by photocurrent and impedance techniques, photoredox reaction mediated by intragap states"
14. Chinmoy Bhattacharya, Jayati Datta, *Materials Chemistry and Physics* 89 (2005) 170–175, "Studies on anodic corrosion of the electroplated CdSe in aqueous and non-aqueous media for photoelectrochemical cells and characterization of the electrode/electrolyte interface"

15. K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, *Journal of Chemical Education* Vol. 84 No. 4 April 2007, "Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation"
16. Karl W. Frese, Jr. , *Journal of Applied Physics* 53, 1571 (1982); doi: 10.1063/1.330659, "Capacitance/voltage studies on etched and anodized single-crystal n-CdSe"
17. Bryan Hirschorna, Mark E. Orazema, Bernard Tribollet , Vincent Vivierb, Isabelle Frateurc, Marco Musiani, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6218–6227, "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters"
18. Καρούσος Διονύσιος, Διδακτορική διατριβή "Φωτοηλεκτροχημεία Ηλεκτροαποθεμάτων Cd(Zn)Se. Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Φωτο-Ηλεκτροδίων TiO₂/CdSe, Αθήνα 20012
19. Katarzyna Siuzdak, Mariusz Szkoda, Mirosław Sawczak, Anna Lisowska-Oleksiak, Jakub Karczewskic and Jacek Ryl, *RSC Adv.*, 2015 , " Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of iodine-doped titania nanotube arrays"
20. S. Suresh C. Arunseshan, *Appl Nanosci* DOI 10.1007/s13204-012-0186-5, "Dielectric Properties of Cadmium Selenide (CdSe) Nanoparticles synthesized by solvothermal method"
21. M. Bouroushian , C. Kollia , Z. Loizos , N. Spyrellis , G. Maurin, *Applied Surface Science* 102 (1996) 112-119, "Substrate effect on the structure and properties of electrodeposited CdSe and Cd(Se, Te)coatings"
22. M. Bouroushian, J. Charoud-Got, Z. Loizos, U, N. Spyrellis, G. Maurin, *Thin Solid Films* 381 2001. 39]47, "Structure and properties of CdSe and CdSe_xTe_{1-x} electrolytic deposits on Ni and Ti cathodes: influence of the acidic bath pH"
23. M. Bouroushian , Z. Loizos , N. Spyrellis , G. Maw-in , *Applied Surface Science* 115 (1997) 103-110, "Hexagonal cadmium chalcogenide thin films prepared by electrodeposition from near-boiling aqueous solutions"

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΕΠΩΝΥΜΟ: ΠΡΙΦΤΗΣ
ΟΝΟΜΑ: ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ: 12 ΑΥΓΟΥΣΤΟΥ 1991
ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ: ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ ΒΟΥΛΓΑΡΟΚΤΟΝΟΥ 20
ΝΕΑ ΙΩΝΙΑ ΑΤΤΙΚΗΣ, Τ.Κ. 14232
ΤΗΛΕΦΩΝΟ: 6947533790
E-MAIL: priftpan@yahoo.gr



ΣΠΟΥΔΕΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ: ΦΟΙΤΗΤΗΣ ΣΤΟ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ «ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ» ΤΟΥ Ε.Μ.Π ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΣΧΟΛΗΣ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ

ΕΜΠΕΙΡΙΑ:

- ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΕ ΜΑΘΗΤΕΣ 1^{ης} ΛΥΚΕΙΟΥ, 3^{ης} ΓΥΜΝΑΣΙΟΥ ΚΑΙ 2^{ης} ΓΥΜΝΑΣΙΟΥ ΣΤΟ ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ ΑΜΙΛΛΑ
- ΙΔΙΑΙΤΕΡΑ ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΕ ΜΑΘΗΤΕΣ 3^{ης} ΛΥΚΕΙΟΥ, 1^{ης} ΛΥΚΕΙΟΥ, 3^{ης} ΓΥΜΝΑΣΙΟΥ ΚΑΙ 2^{ης} ΓΥΜΝΑΣΙΟΥ ΙΔΙΑΙΤΕΡΑ

ΞΕΝΩΝ ΓΛΩΣΣΩΝ: ΚΑΤΟΧΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ LOWER ΣΤΗΝ ΑΓΓΛΙΚΗ ΓΛΩΣΣΑ

(ΠΟΛΥ ΚΑΛΗ ΧΡΗΣΗ ΑΓΓΛΙΚΩΝ)

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ-ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ POSTER ΣΤΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ NN14 ΜΕ ΤΙΤΛΟ
“Synthesis of metallic nanowires. Application to flexible
transparent electrode”. ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 2014

ΟΜΙΛΙΑ: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΟΜΙΛΙΑ ΣΤΟ 10^ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ
ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΜΕ ΤΙΤΛΟ “Synthesis of
CU/metal nanowires for transparent electrodes
application”. ΠΑΤΡΑ, 2015

ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ: ΧΕΙΡΙΣΜΟΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΤΥΠΟΥ S.E.M. ,
ΚΑΛΗ ΓΝΩΣΗ ΣΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΞΑΧΝΩΣΗΣ,
ΚΑΛΗ ΓΝΩΣΗ ΣΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ
ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΛΟΙΠΕΣ: ΔΙΠΛΩΜΑ ΟΔΗΓΗΣΗΣ Β΄ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑΣ