



ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ιωάννης Πούλιος
Εργ. Φυσικής Χημείας,
Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.

<http://www.photocatalysisgroup.web.auth.gr>



ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Η Φωτοηλεκτροχημεία των Ημιαγωγών αποτελεί ένα διεπιστημονικό πεδίο, το οποίο στηρίζεται σε αρχές προερχόμενες από τη Φυσική των Ημιαγωγών, την Ηλεκτροχημεία και τη Φωτοχημεία.

Η Φωτοηλεκτροχημεία των Ημιαγωγών αποτελεί ένα σχετικά νέο πεδίο της κλασικής Ηλεκτροχημείας, το οποίο πραγματεύεται τις ηλεκτροχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στις επαφές ημιαγωγίμων υλικών με ηλεκτρολυτικά διαλύματα, με απουσία και παρουσία φωτισμού. Η ανάπτυξή του ξεκίνησε μετά το 1950 και οφείλεται τόσο στη δυνατότητα εύρεσης μονοκρυσταλλικών ημιαγωγών κατάλληλων για βασικές έρευνες, όσο και στην καλύτερη κατανόηση πολλών φυσικοχημικών ιδιοτήτων αυτών των υλικών. Οι ιδιαιτερότητες, που παρουσιάζουν οι ετεροεπαφές ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης σε σχέση με τις αντίστοιχες μέταλλο/ ηλεκτρολύτης, παρουσία φωτός, κάνουν τα ημιαγωγίμα υλικά ιδιαίτερα ελκυστικά για εφαρμογές στον τομέα της *αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας, της προστασίας του περιβάλλοντος, της χημικής απόξεσης, της αντιδιαβρωτικής προστασίας και πολλών άλλων*. Οι δυνατότητες που παρέχονται από τη Φωτοηλεκτροχημεία για την άμεση μετατροπή του ηλιακού φωτός σε χημική ή ηλεκτρική ενέργεια, είχαν σαν αποτέλεσμα τη ραγδαία ανάπτυξή της μετά τη δεκαετία του '70. Την εποχή εκείνη έκαναν την εμφάνισή τους τα πρώτα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, όπου η συμβολή μεγάλων ηλεκτροχημικών, όπως π.χ. ο Bard, Gerischer κ.ά. ήταν καθοριστική. Τα ανωτέρω στοιχεία αποτελούν μία ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ των κοινών γαλβανικών στοιχείων και των φωτοβολταϊκών κυψελών κι επιτυγχάνουν με κατάλληλες τροποποιήσεις, πλην της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, την απευθείας διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο (Honda και Fujishima).



Εισαγωγικά- Βασικές αρχές

- Ιδιότητες ημιαγωγίων υλικών.
- Η επαφή ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης με απουσία και παρουσία φωτισμού.
- Πειραματικές διατάξεις φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων-Προσδιορισμός βασικών μεγεθών.

Αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας μέσω φωτοηλεκτροχημικών διεργασιών.

- Φωτοσύνθεση.
- Φωτοβολταϊκά στοιχεία. (Επ. Καθ. Θωμάς Στεργιόπουλος)
- Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία. (Επ. Καθ. Θωμάς Στεργιόπουλος)
- Φωτοηλεκτροσυνθετικά στοιχεία. Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική.
- Φωτοκαταλυτική και Φωτοηλεκτροκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων.
- Ημιαγώγιμα υλικά.
- Εργαστηριακή επίδειξη φωτοκαταλυτικής οξειδωσης ενός ρύπου μοντέλου.



ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Αξιοποίηση της Ηλιακής Ενέργειας

σε

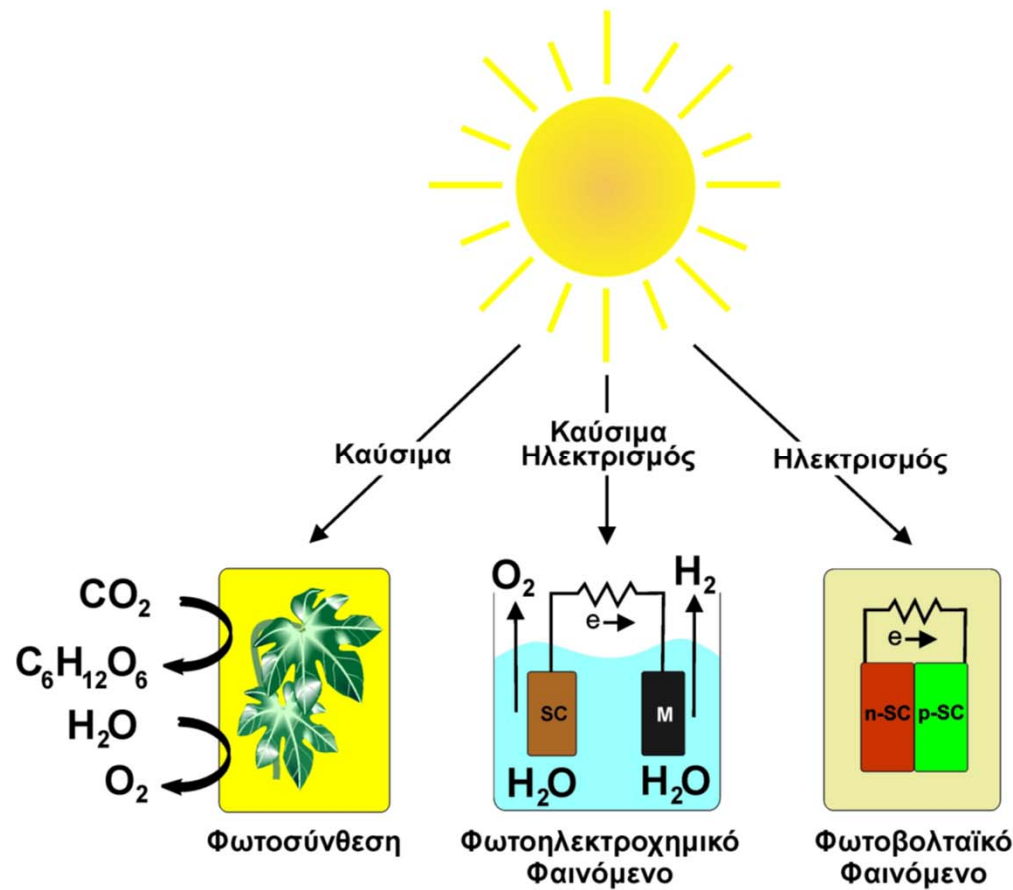
Ενεργειακές Εφαρμογές

και

Περιβαλλοντικές Εφαρμογές



Μετατροπή της Ηλιακής Ενέργειας





Φάσμα του Ηλιακού Φωτός

200 nm < UV-C < ~285 nm, 285 nm < UV-B < 315 nm, 315 nm < UV-A < 400 nm

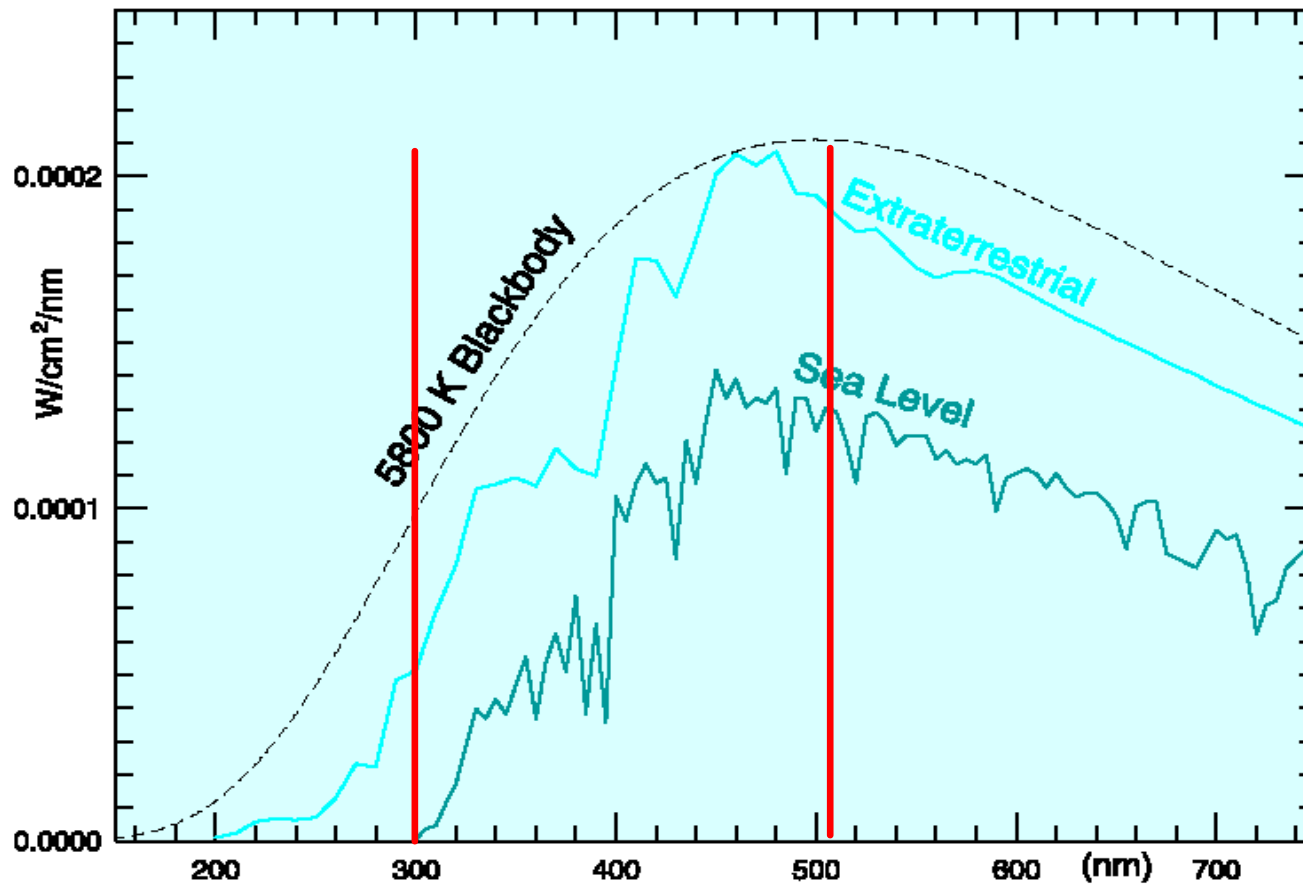
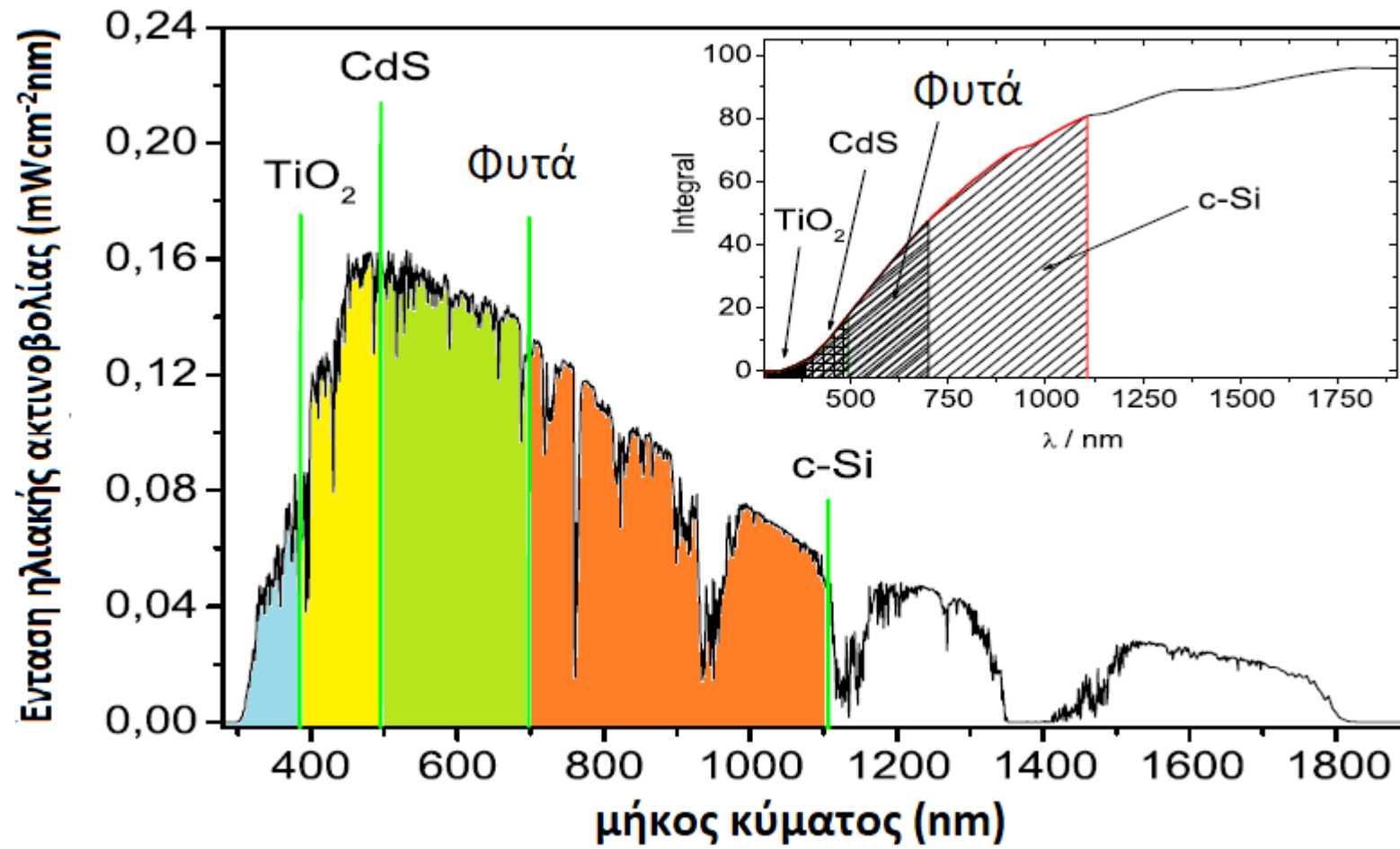


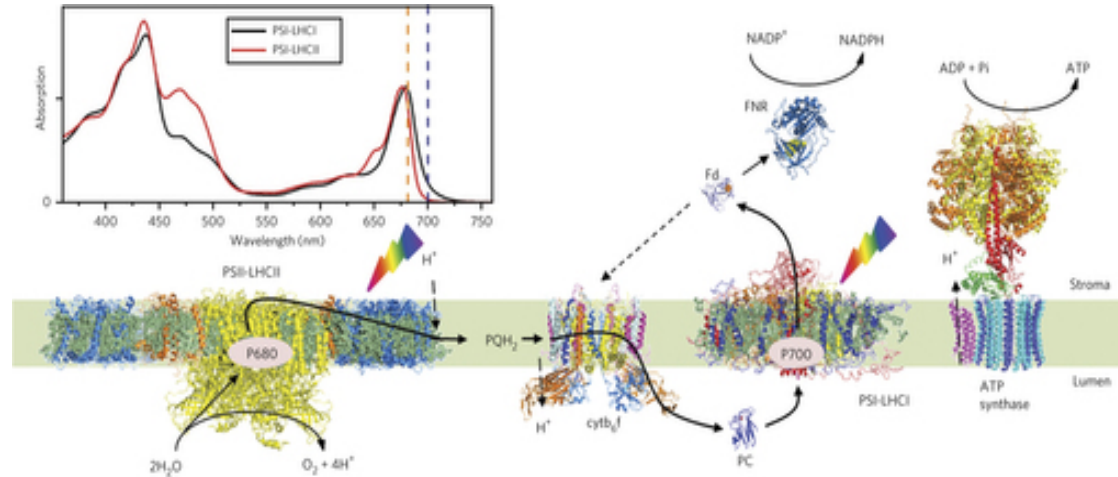
Fig. 5.8 Solar irradiance at sea level.



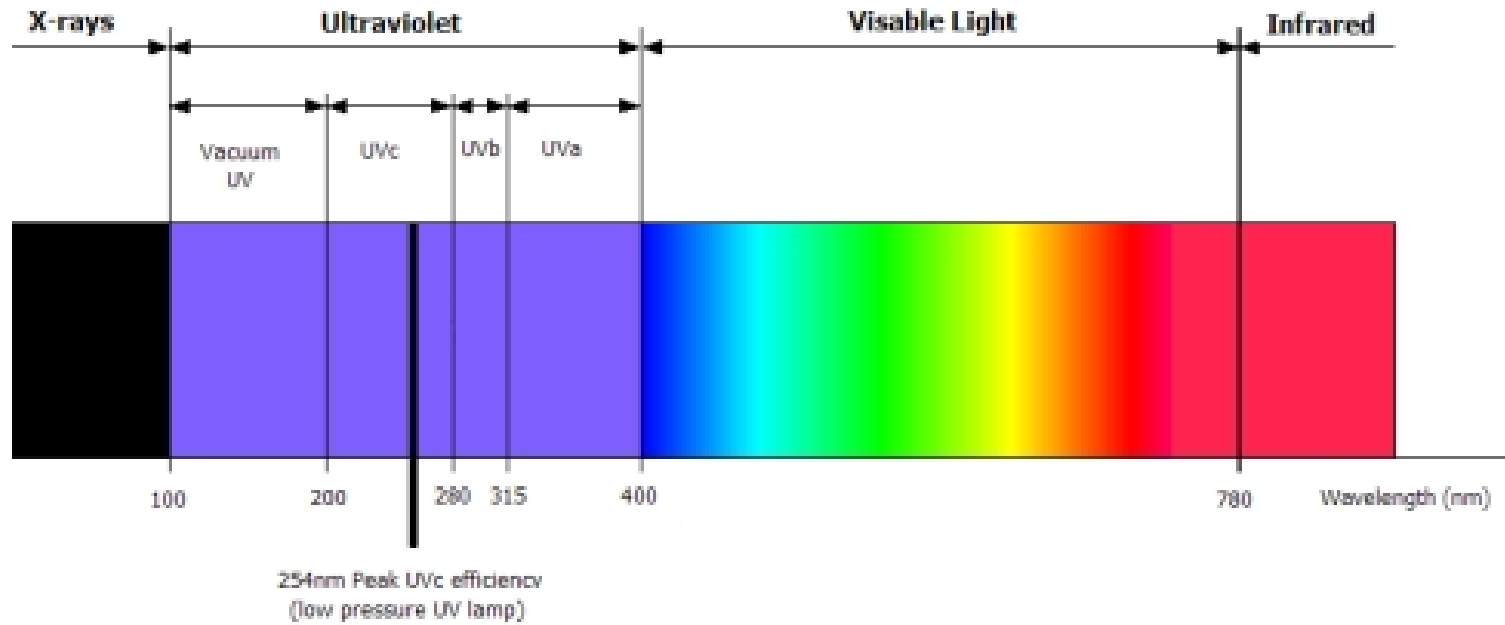




Φωτοσύνθεση

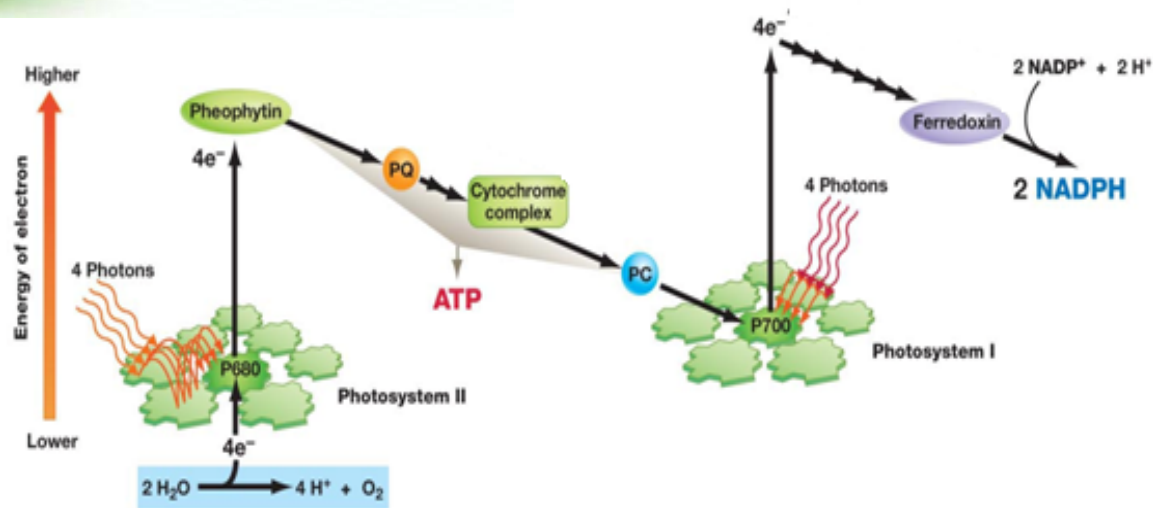
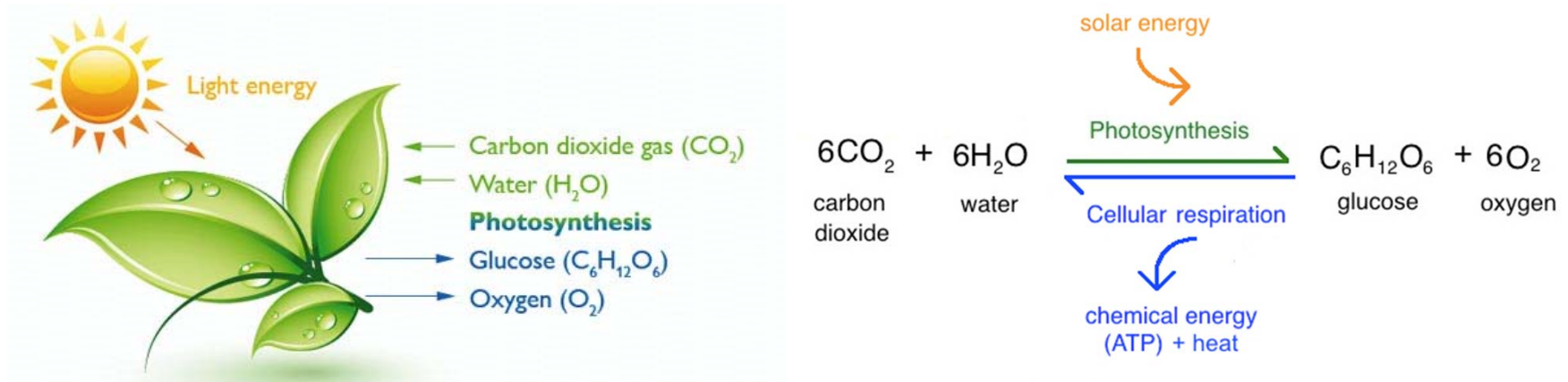


Μεταφορά φορτίου μέσω των θυλακοειδών μεμβρανών κατά τη φωτοσυνθετική διεργασία.





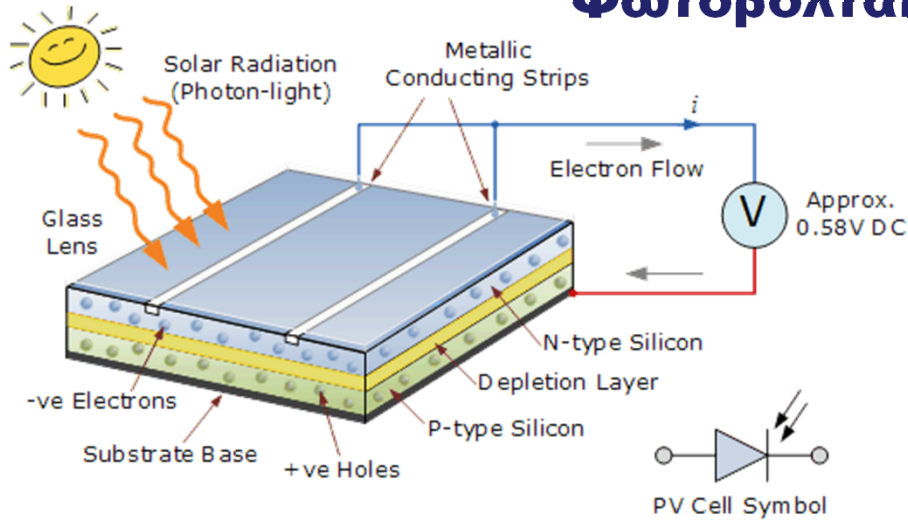
Μετατροπή της Ηλιακής Ενέργειας σε Χημική Φωτοσύνθεση-Σχήμα Z



Δημιουργία βιομάζας 2×10^{11} τόνοι = 3×10^{21} J
Δεκαπλάσιο της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται από τον άνθρωπο

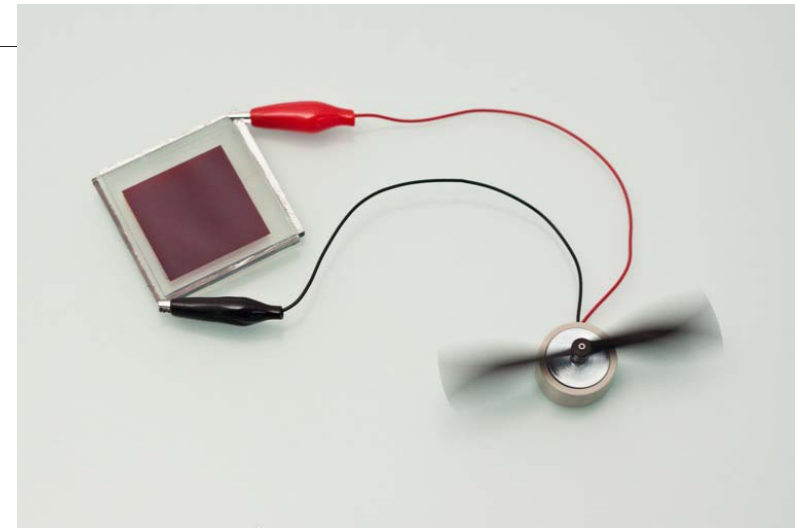
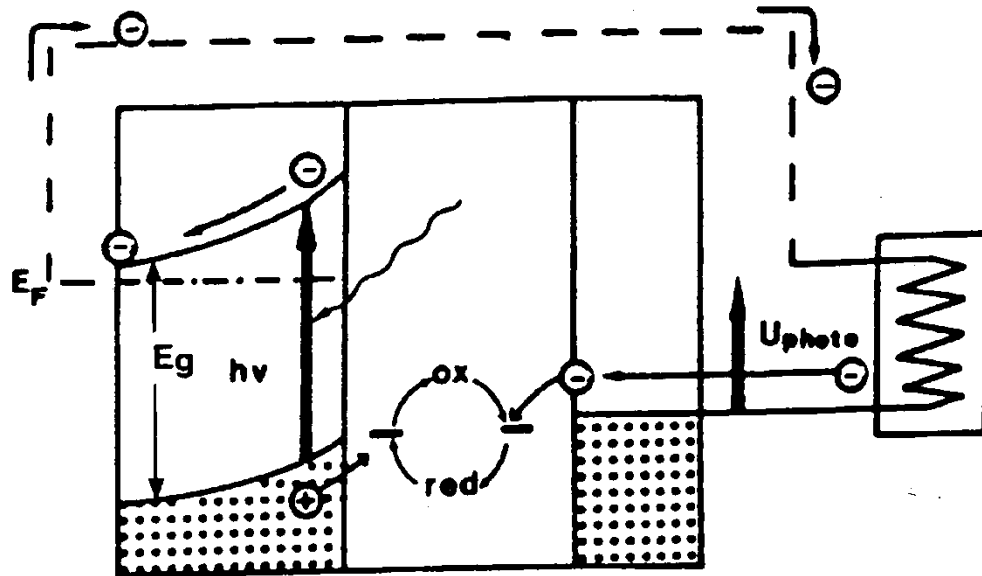


Μετατροπή Ηλιακής Ενέργειας σε Ηλεκτρική- Φωτοβολταϊκά Στοιχεία



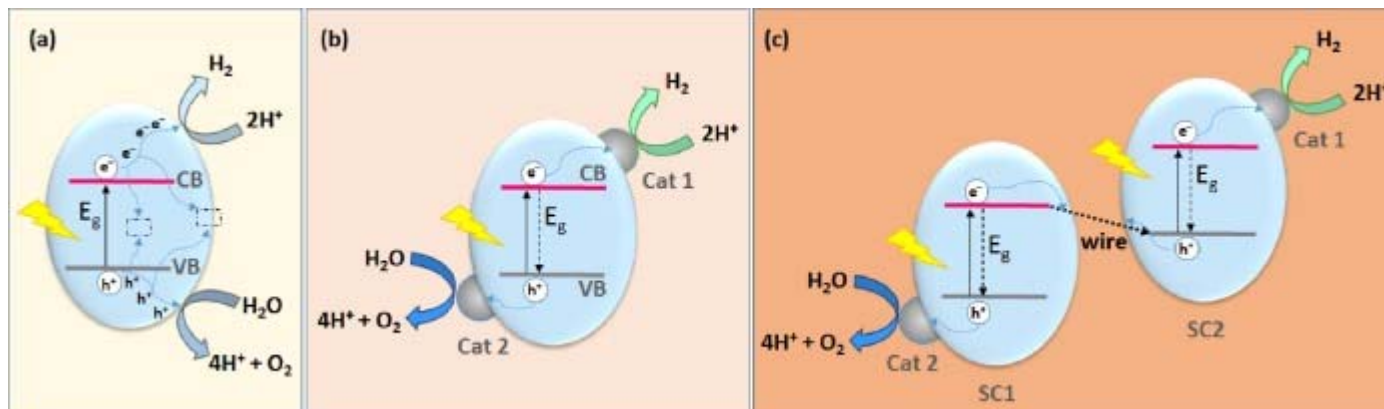
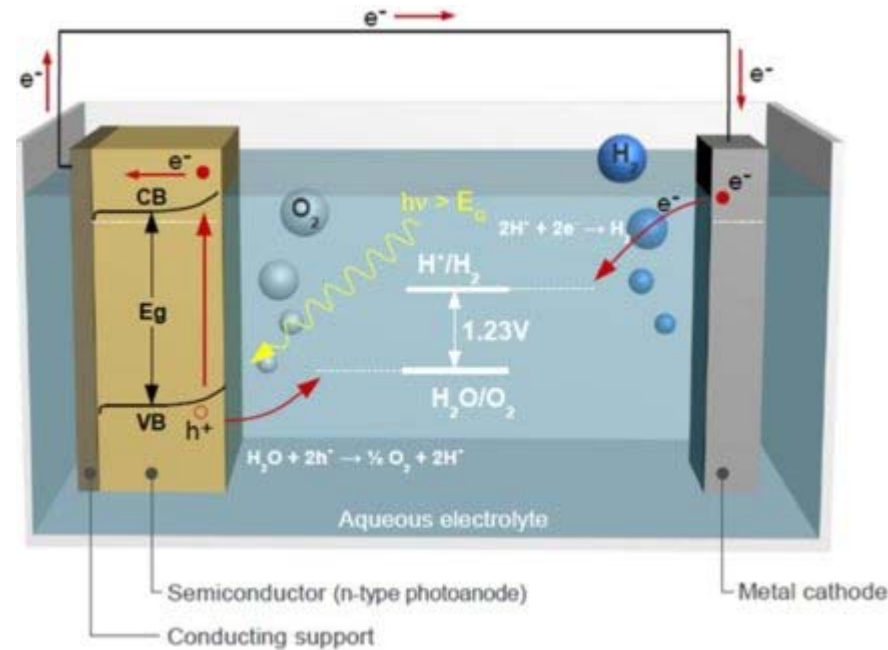


Μετατροπή Ηλιακής Ενέργειας σε Ηλεκτρική Photoelectrochemical Solar Cells



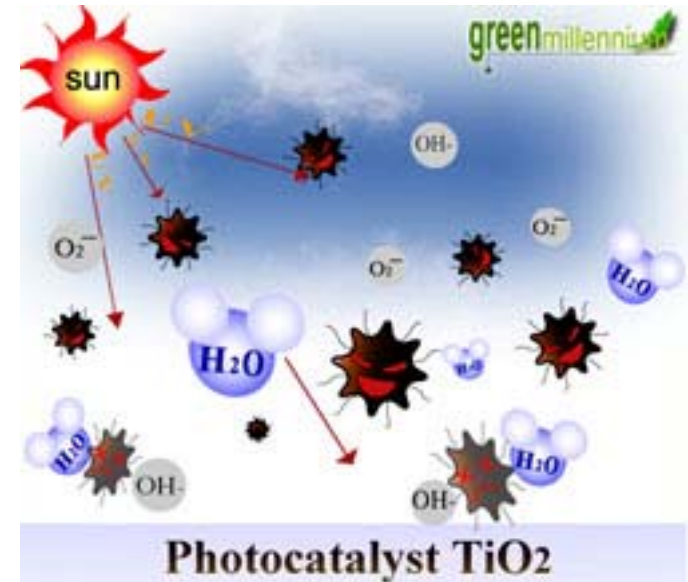
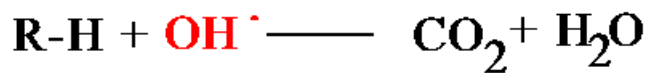
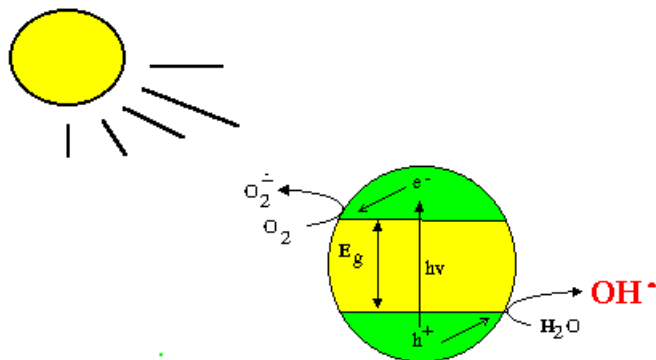


Μετατροπή Ηλιακής Ενέργειας σε Χημική (οξείδωση του H_2O , αναγωγή του CO_2)





Φωτοκαταλυτική καταστροφή οργανικών ρύπων στο νερό και τον αέρα



Photocatalyst accelerates the oxidation process in the atmosphere and decomposes any air borne toxic organic matter.

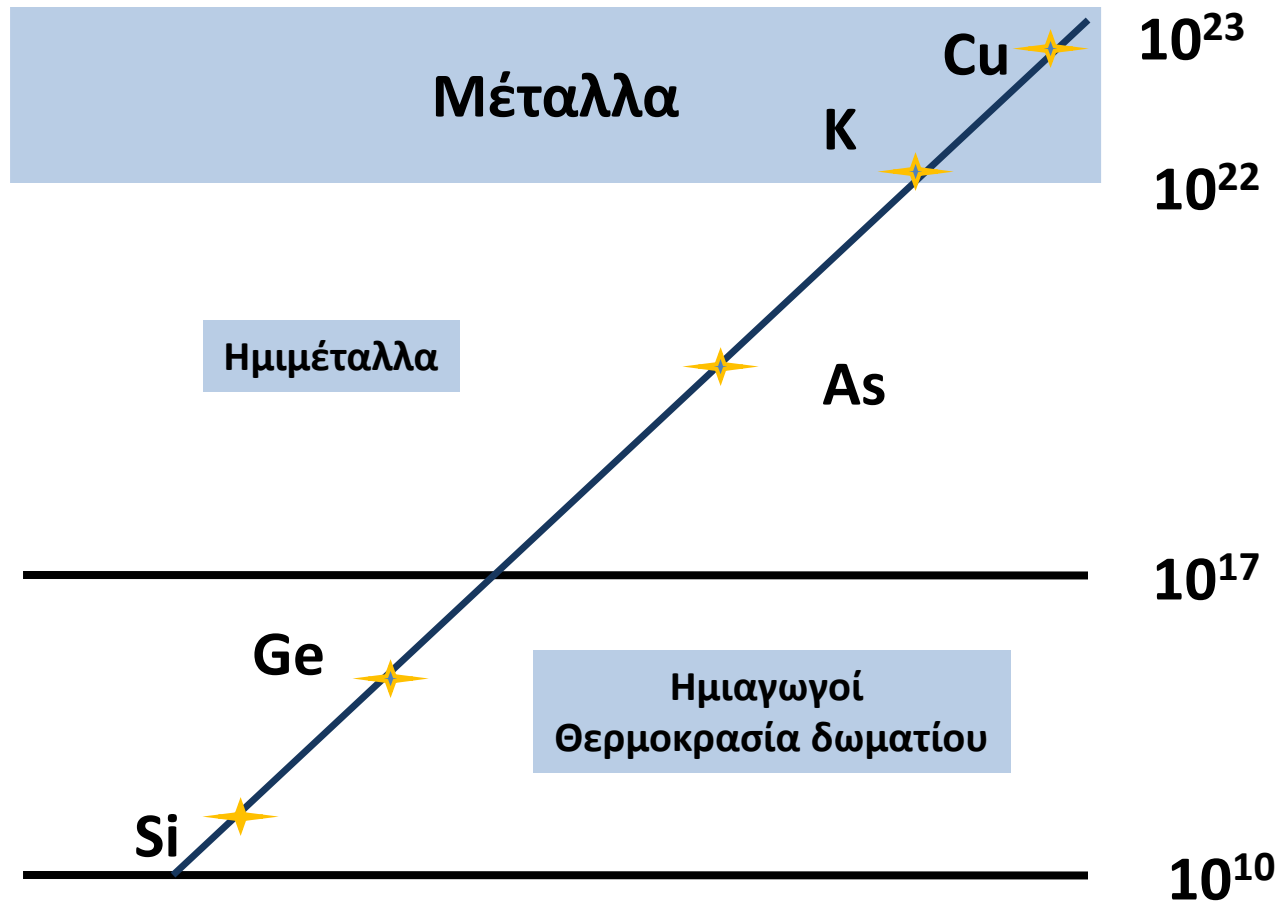


ΜΕΤΑΛΛΑ-ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ-ΜΟΝΩΤΕΣ

Μακροσκοπικά η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης από τη θερμοκρασία. Για τα μέταλλα η ηλεκτρική **ειδική αντίσταση (ρ)**, σε θερμοκρασία δωματίου, έχει τιμές της τάξεως των 10^{-6} Ohm.cm, για δε τους μονωτές κυμαίνεται μεταξύ 10^{14} - 10^{22} Ohm.cm. Στους ημιαγωγούς που αποτελούν μια ενδιάμεση κατάσταση η ρ βρίσκεται στην περιοχή 10^{-2} - 10^9 Ohm.cm. Αντιπροσωπευτικά δίδονται οι συγκεντρώσεις των φορέων (φορείς/cm³) στις διάφορες υποκατηγορίες των στερεών.

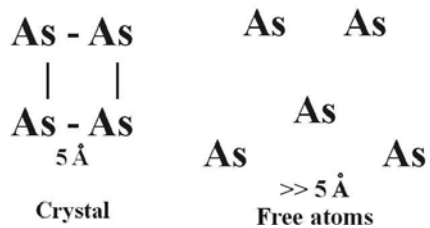
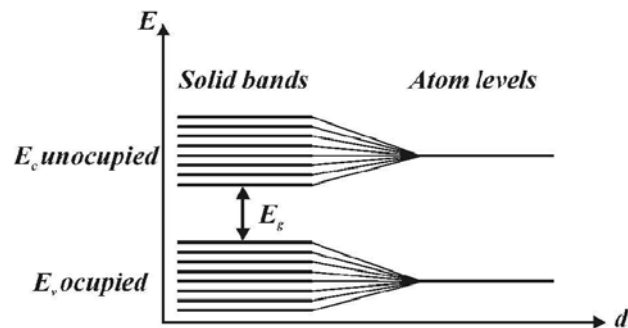
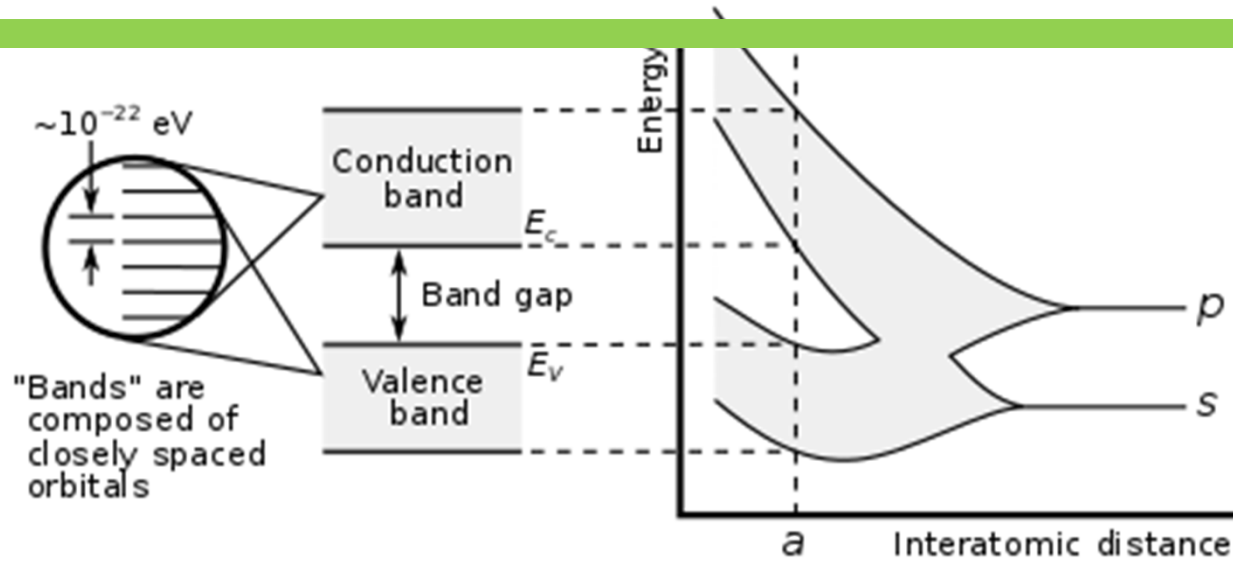


Συγκέντρωση φορέων cm^{-3}



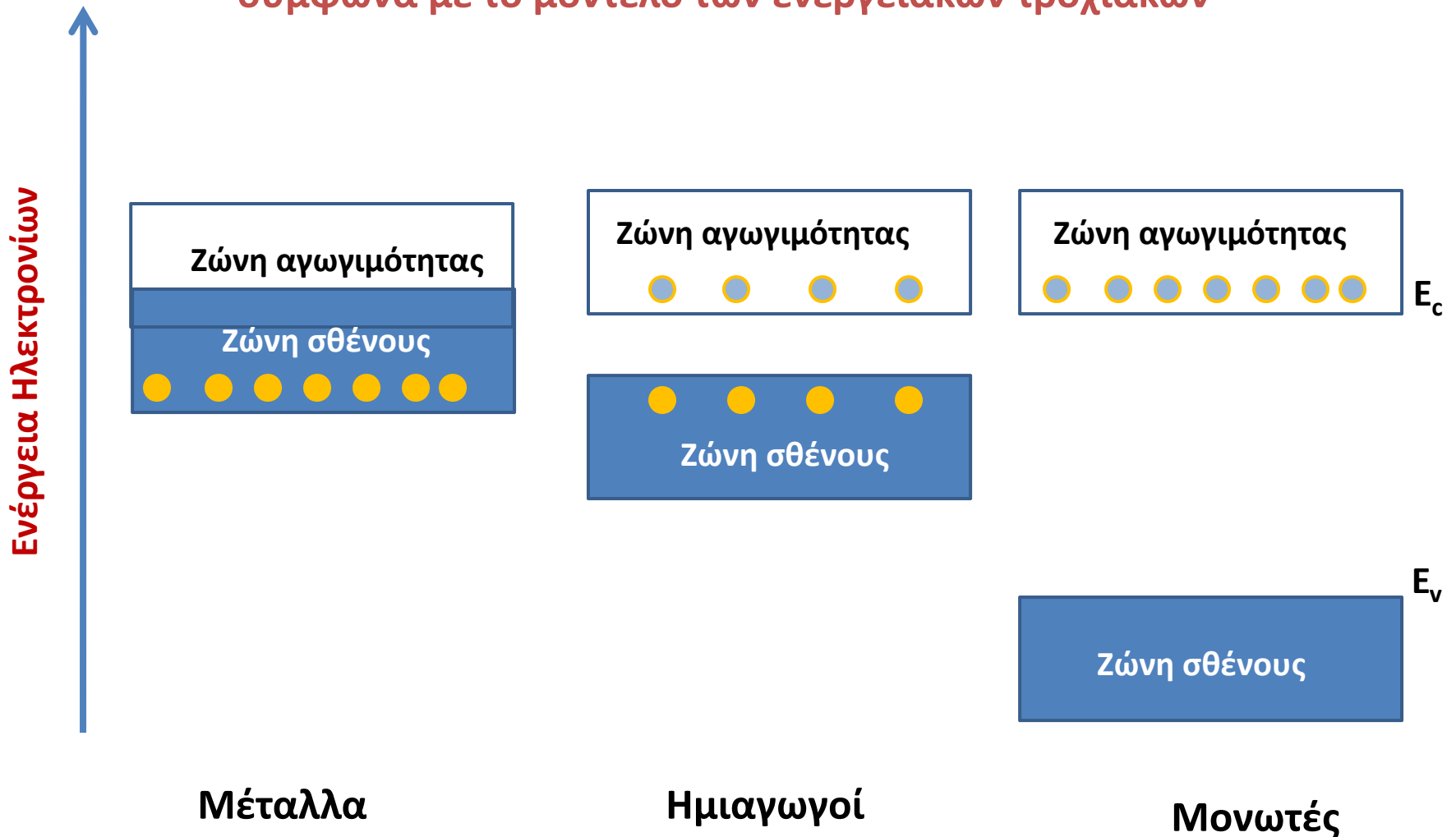


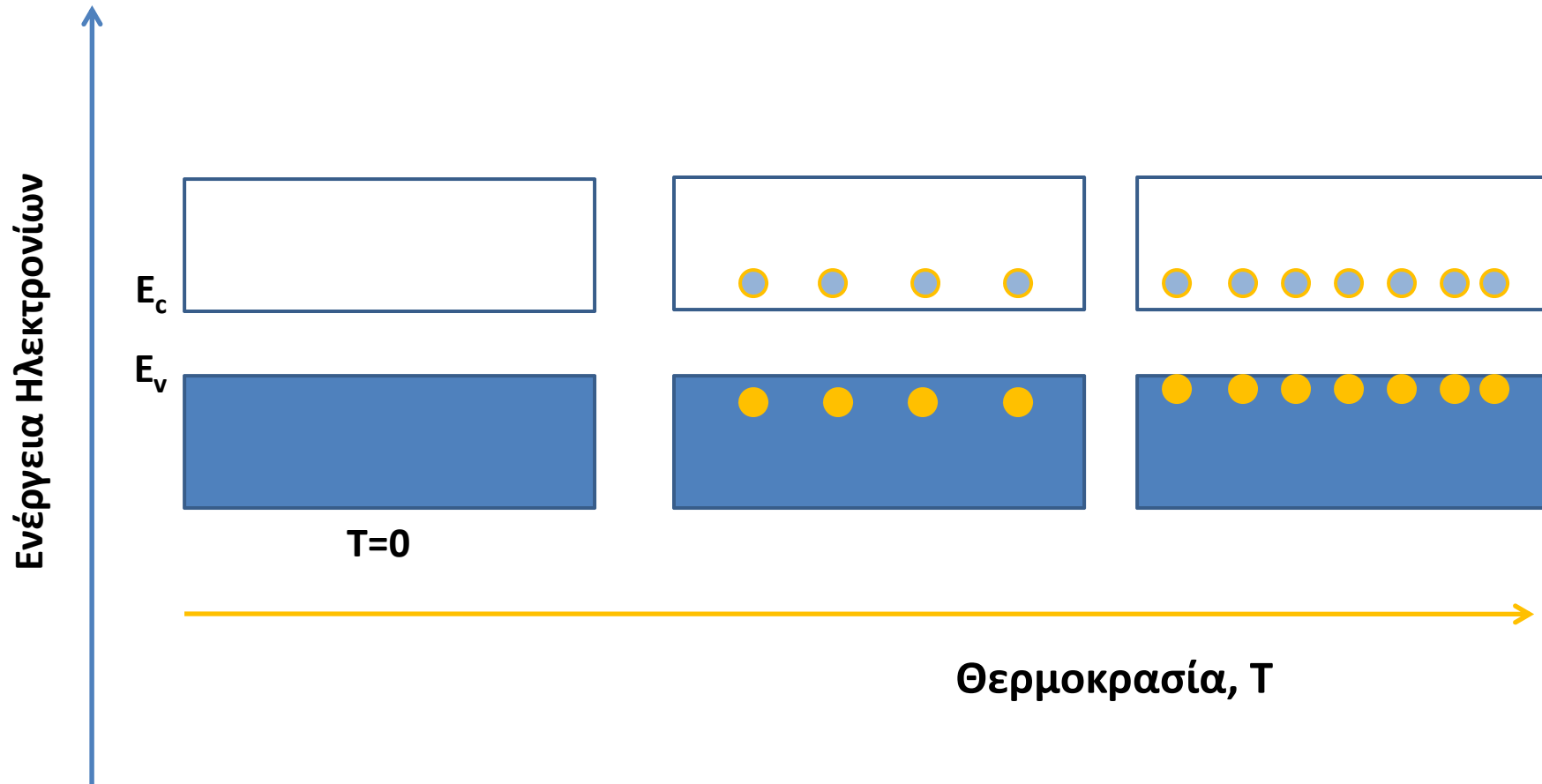
Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει τη συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στην εξωτερική στοιβάδα σθένους, κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, μεταξύ του ανώτατου ενεργειακού άκρου των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών (E_v) στη **ζώνη σθένους**, ΖΣ, και του κατώτατου ενεργειακού άκρου των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών (E_c) στη **ζώνη αγωγιμότητας** (ΖΑ), παρεμβάλλεται μια περιοχή απογορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται χάσμα ζώνης ή αλλιώς απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα (E_g).





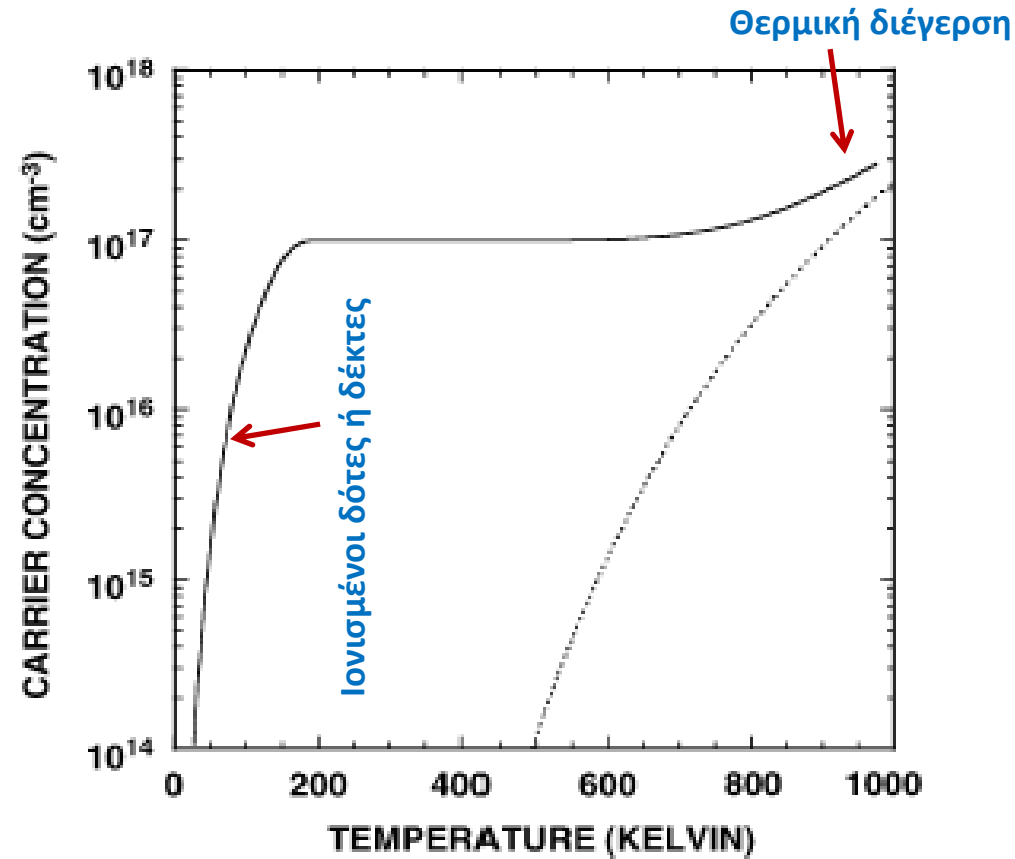
Διαχωρισμός των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές, σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών







Εξάρτηση του αριθμού των φορέων σε n- τύπου ημιαγωγούς από τη θερμοκρασία





ενδογενείς ημιαγωγοί (*intrinsic semiconductors*)

Π.χ. Si, Ge ή Se

ημιαγωγοί προσμίξεων ή εξωγενείς (*extrinsic semiconductors*).

Η αντικατάσταση ενός ατόμου στο πλέγμα του μητρικού κρυστάλλου από ένα άλλο άτομο με διαφορετικό σθένος οδηγεί σε **ημιαγωγούς n-τύπου**, όπου οι φορείς πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια (π.χ. n-CdS, CdSe, n-GaAs, ZnO, TiO₂, n-Si, κ.α.)

και

σε **ημιαγωγούς p-τύπου**, όταν οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές (π.χ. p-InP, p-GaAs, SiC, p-Si, κ.α.).

Τα άτομα αυτά ονομάζονται **δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων** αντίστοιχα.



Χημικά στοιχεία, όπως το Si, Ge ή Se, που δημιουργούν καθαρούς τέλειους κρυστάλλους κι εμφανίζουν ημιαγωγικές ιδιότητες, ονομάζονται **ενδογενείς ημιαγωγοί (intrinsic semiconductors)** και ξεχωρίζουν από τους ημιαγωγούς, που περιέχουν προσμίξεις ή ατέλειες και ονομάζονται **ημιαγωγοί προσμίξεων ή εξωγενείς (extrinsic semiconductors)**. Η προέλευση των φορέων αγωγιμότητας του ηλεκτρικού ρεύματος (e^- , h^+) στα δύο είδη ημιαγωγών είναι διαφορετική.

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς οι ατέλειες δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της πυκνότητας των ελεύθερων φορέων, με αποτέλεσμα **η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων (e^-) να ισούται με αυτή των οπών (h^+)**, επειδή το κάθε ηλεκτρόνιο έχει παραχθεί από θερμική διέγερση από τη ζώνη σθένους. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς, που βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση των e^- (n_o) και των οπών h^+ (p_o) δίνεται κατά προσέγγιση, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, από τον τύπο:

$$n_i^2 = n_o p_o = 2.5 \cdot 10^{19} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) cm^{-3}$$

Στην περίπτωση του Si ισχύει στους 25 °C

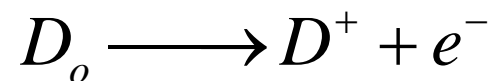
$$n_o = p_o = 1.4 \times 10^{14} cm^{-3}$$



Εκτός των ενδογενών ημιαγωγών, οι οποίοι αποτελούν και τη μειοψηφία των ημιαγωγικών υλικών, ημιαγωγίμες ιδιότητες παρουσιάζουν και πολλοί μονωτές, λόγω των ατελειών που εμφανίζονται στην κρυσταλλική δομή τους ή των προσμίξεων που υπάρχουν σ' αυτή. Επιπλέον οι ατέλειες ή οι προσμίξεις, όταν υπάρχουν, μπορούν να μεταβάλλουν σημαντικά τις ημιαγωγίμες ιδιότητες και των ενδογενών ημιαγωγών. Η συνειδητή προσθήκη προσμίξεων σ' έναν ημιαγωγό ή μονωτή ονομάζεται **εμπλουτισμός (doping)**. Ο εμπλουτισμός είναι μια διεργασία, κατά την οποία λαμβάνει χώρα η αντικατάσταση ενός ατόμου στο πλέγμα του μητρικού κρυστάλλου από ένα άλλο άτομο με διαφορετικό σθένος και οδηγεί σε **ημιαγωγούς n-τύπου**, όπου οι φορείς πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια, και σε **ημιαγωγούς p-τύπου**, όταν οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές. Τα άτομα αυτά ονομάζονται **δότες** ή **δέκτες** ηλεκτρονίων αντίστοιχα.

Συνήθως οι **δότες** (N_D) και οι **δέκτες** (N_A) ηλεκτρονίων σ' ένα ημιαγωγίμο κρύσταλλο είναι ουδέτερα άτομα, τα οποία κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες δίνουν ή δέχονται ηλεκτρόνια. Με τον τρόπο αυτόν είναι δυνατή η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος και με ενώσεις με ενεργειακό χάσμα μέχρι και 3.5 eV.

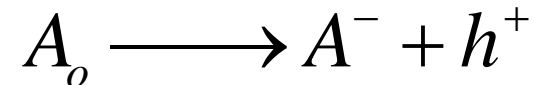
Μια ατέλεια δότη είναι ουδέτερη, όταν είναι κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, και θετική, όταν είναι κενή. Ο ιονισμός ενός δότη μπορεί να γραφεί:



Το ποσό της ενέργειας, που χρειάζεται για να ελευθερωθεί το ηλεκτρόνιο από την ατέλεια D_o , είναι η **ενέργεια ιονισμού του δότη**. Η ενεργειακή στάθμη του δότη βρίσκεται στην ενέργεια E_D , η οποία βρίσκεται σε μία απόσταση κάτω από την E_C έτσι, ώστε η ενεργειακή διαφορά $E_C - E_D$ να είναι η ενέργεια ιονισμού του δότη

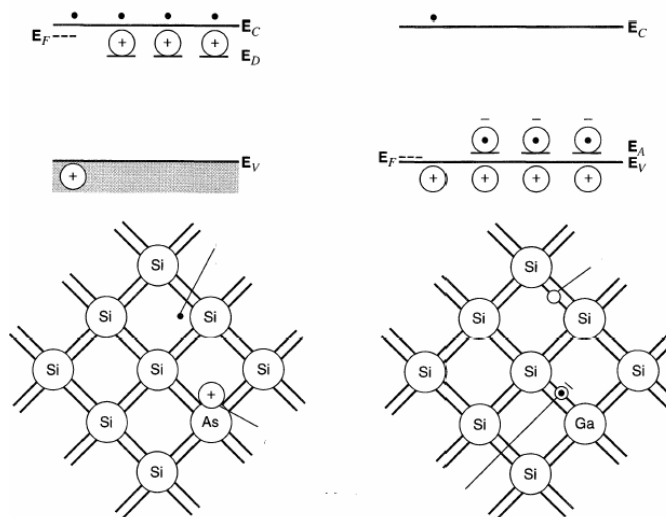


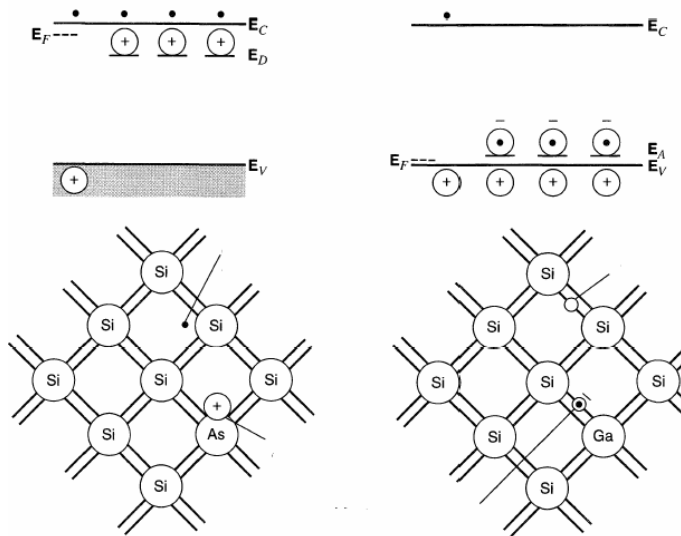
Μια ατέλεια δέκτη είναι ουδέτερη, όταν είναι κατειλημμένη από οπή (απουσία ηλεκτρονίου), και αρνητική, όταν είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο. Ο ιονισμός του δέκτη μπορεί να γραφεί



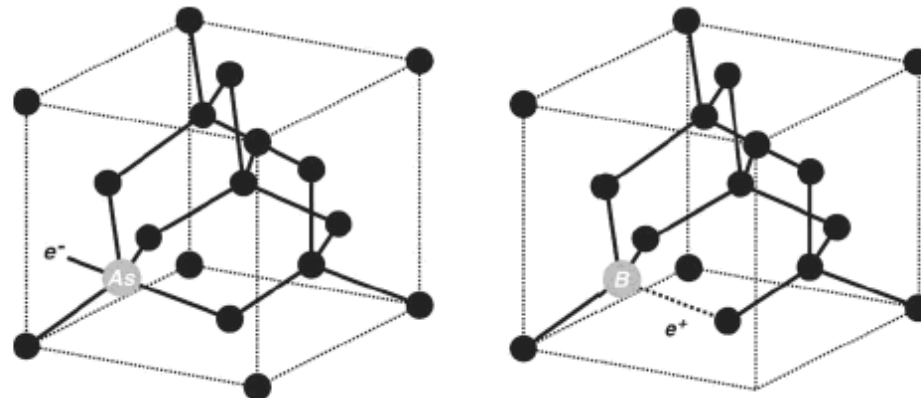
Το ποσό της ενέργειας, που χρειάζεται για να ελευθερωθεί η οπή από την ατέλεια A_o (διέγερση ενός ηλεκτρονίου στο δέκτη από τη ζώνη σθένους), είναι η **ενέργεια ιονισμού του δέκτη**. Η ενεργειακή στάθμη του δέκτη, E_A , βρίσκεται σε μια απόσταση πάνω από τη ζώνη σθένους, που αντιστοιχεί στην ενέργεια ιονισμού του δέκτη, $E_A - E_V$.

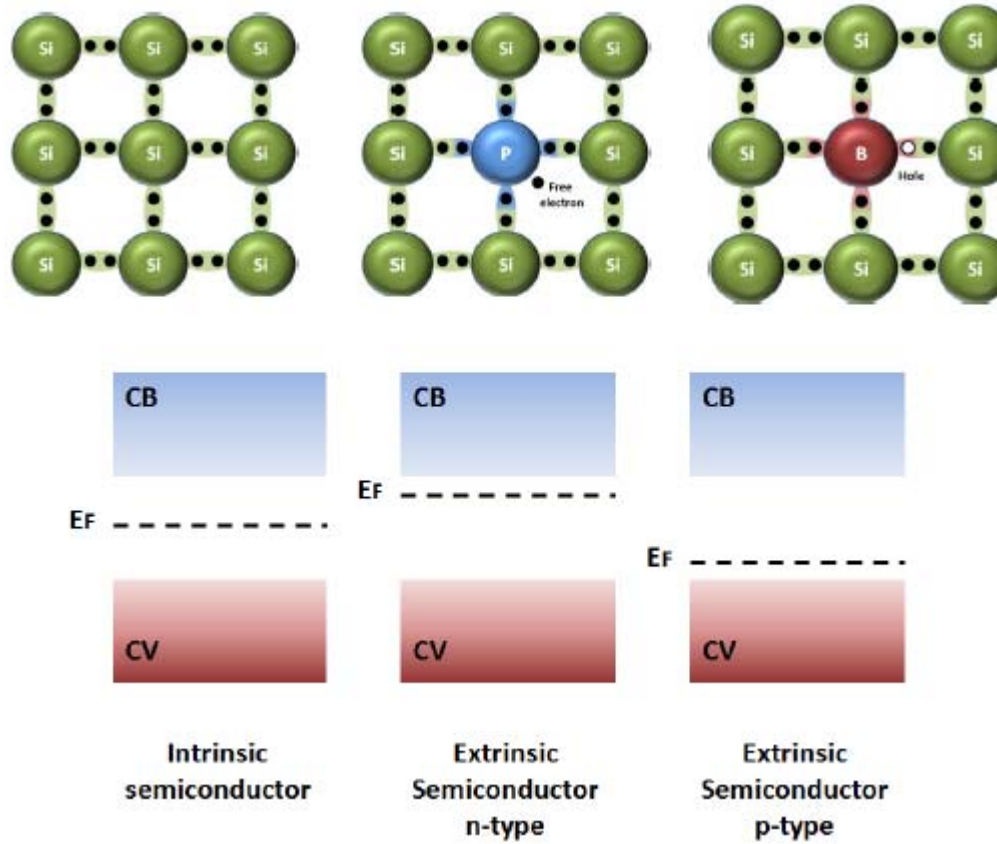
Ατέλειες, που διαφέρουν στο σθένος περισσότερο από μια μονάδα από το άτομο το οποίο υποκαθιστούν, δημιουργούν βαθιές στάθμες, δηλαδή στάθμες που βρίσκονται 0.1 eV ή περισσότερο μακριά από τα άκρα της ταινίας σθένους ή αγωγιμότητας, για p-τύπου ή n-τύπου ημιαγωγούς αντίστοιχα.





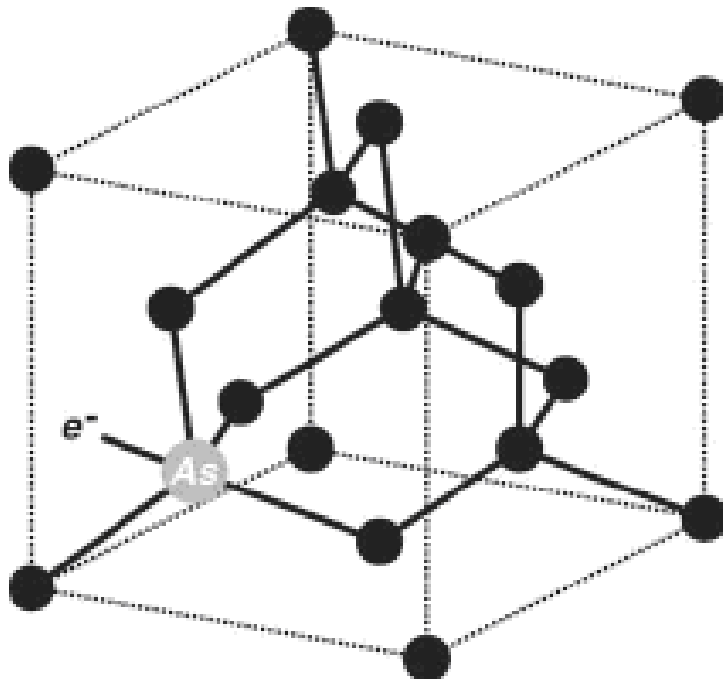
Μετατροπή του ενδογενούς Si, με την εμφύτευση ιόντων As και B ή Ga σε n- ή p-τύπου ημιαγωγό αντίστοιχα



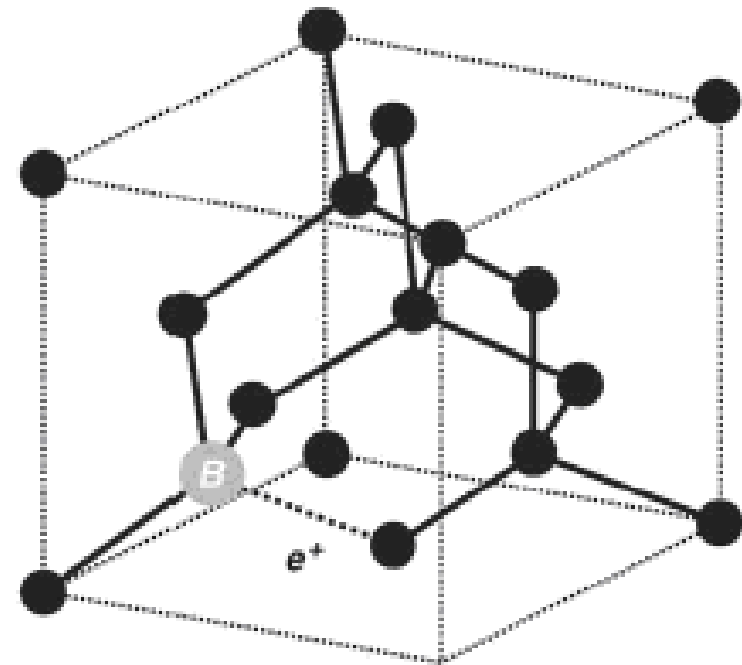




Μετατροπή του ενδογενούς ημιαγωγού Si σε n- ή p-τύπου



n-τύπου Si



p-τύπου Si

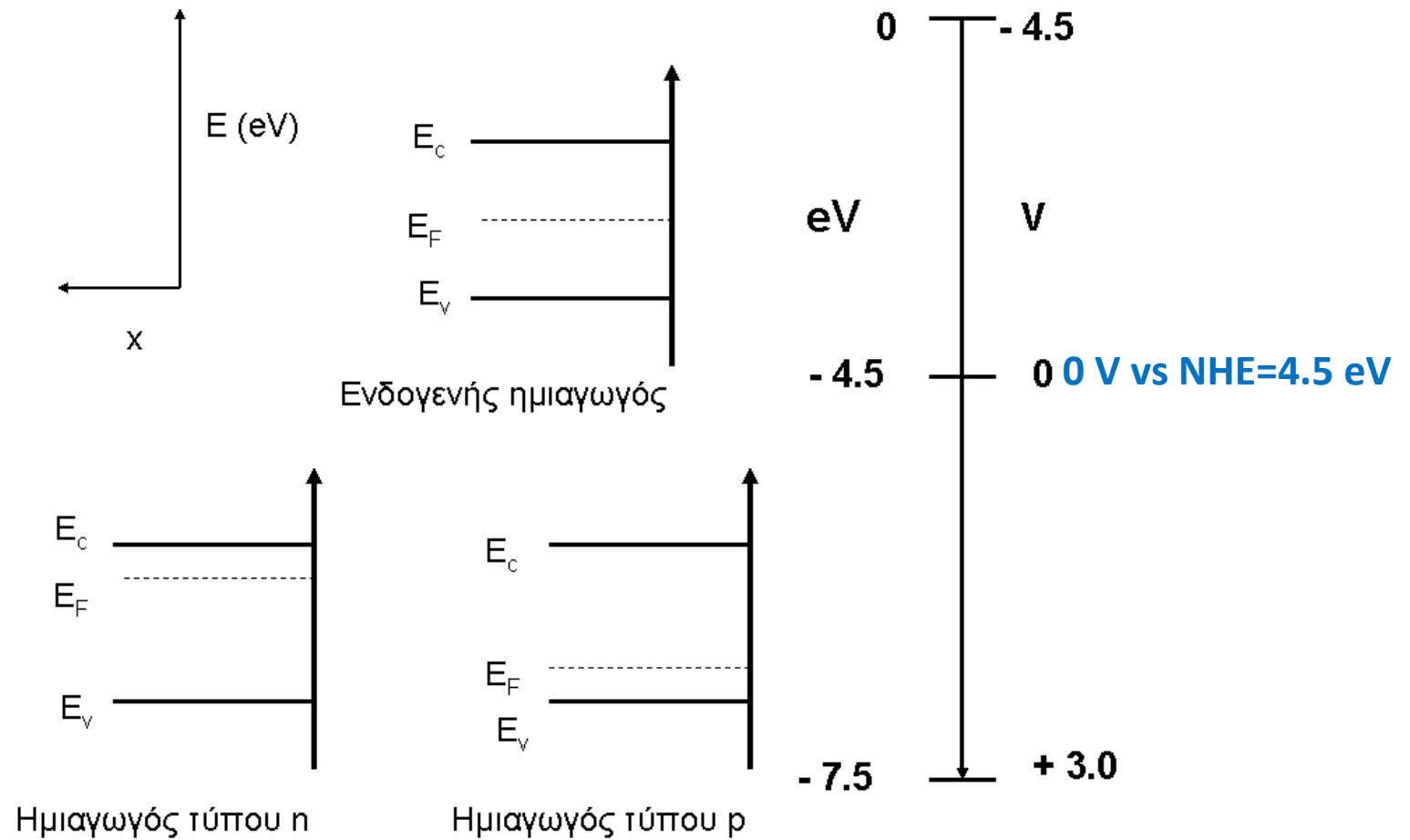


ΕΠΙΠΕΔΟ FERMI

Το επίπεδο Fermi ή αλλιώς **ενέργεια Fermi** (E_F) αποτελεί μία σημαντική παράμετρο τόσο για τα μέταλλα, όσο και για τους ημιαγωγούς. Από θερμοδυναμικής απόψεως η E_F δίνει την ενέργεια που αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο.



Ενεργειακή κατάσταση των 3 κυριότερων ημιαγωγίμων τύπων





Επίπεδο Fermi σε ενδογενείς και η-τύπου ημιαγωγούς

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2}$$

$$E_F = \frac{E_c - E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_D}{2n(E)^o}$$



Προδοξδοκφοκσπ[

$$n_o = N_C \exp\left(-\frac{E_F - E_C}{kT}\right)$$

$$p_o = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right)$$

$$n_o p_o = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

**Στοιχεία και χημικές ενώσεις με ημιαγωγίμες ιδιότητες**

Τάξη	Στοιχείο/ Ένωση	E_g (eV)	Τάξη	Στοιχείο/ Ένωση	E_g (eV)
Στοιχεία	n-, p-Si	1.10	III-V	AlAs	2.4
	Ge	0.68		AlSb	1.5
	Se	2.10		n-, p-GaAs	1.4
	Te	0.34		n-, p-InP	1.2
	a-Sn	0.08	III-VI	Al_2O_3	> 5
I-V	KSb	0.9		Al_2S_3	4.1
	Cs_2Bi	0.5		Al_2Se_3	3.1
I-VI	Cu_2O	2.0		Al_2Te_3	2.5
	Ag_2S	0.9		p-GaS	2.5
I-VII	CuBr	2.9		p-GaSe	2.0



Επίπεδο Fermi οξειδοαναγωγικών συστημάτων

$$E_{F,redox} = -e \cdot V_{redox}$$

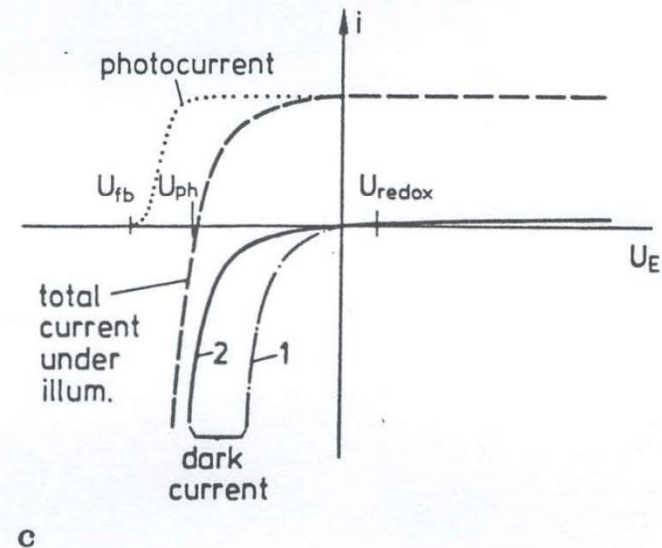
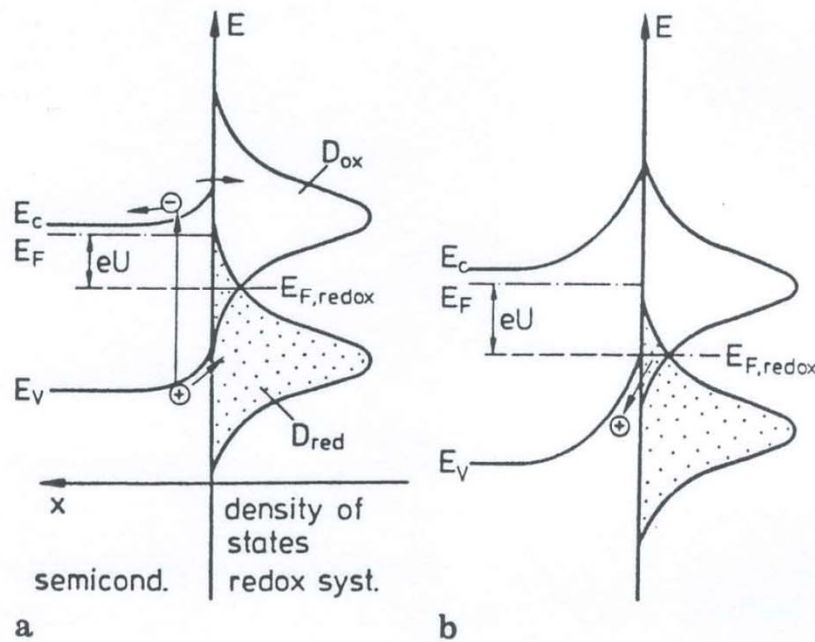
$$V_{Redox} = V_{o,Redox} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{red}}{C_{ox}}$$



Επίπεδο Fermi οξειδοαναγωγικών συστημάτων

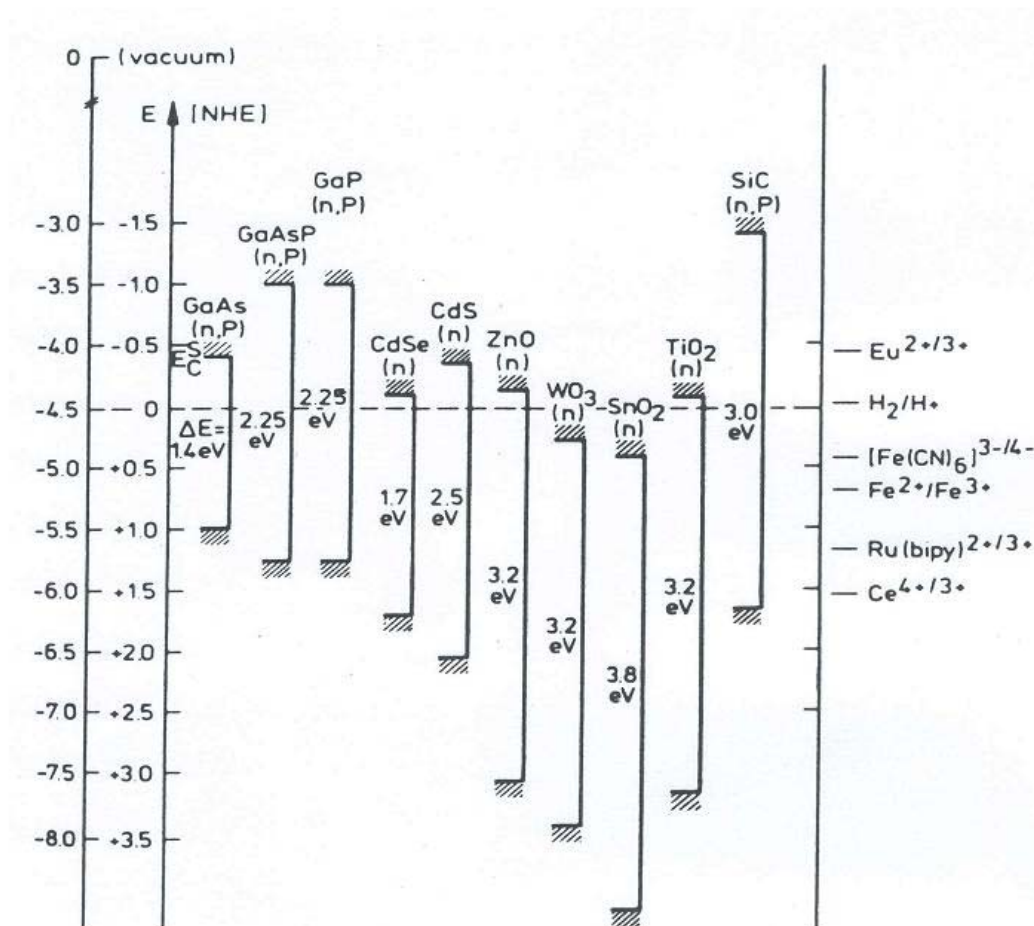
Μοντέλο Gerischer

Photoelectrochemical Solar Energy Conversion





Θέση της E_c , E_v , του E_g και του $E_{o,redox}$ διαφόρων ημιαγωγών και οξειδοαναγωγικών συστημάτων





Η **Φωτοχημεία** αποτελεί κεφάλαιο της Φυσικοχημείας και μελετά τις διεργασίες (αλλαγές) που λαμβάνουν χώρα κατά την απορρόφηση του φωτός από τα χημικά συστήματα. Η απορρόφηση του φωτός μπορεί να οδηγήσει σε μία χημική αντίδραση (χημική μεταβολή) ή στη διέγερση των μορίων, χωρίς όμως μεταβολή της σύστασης του χημικού συστήματος (φυσική μεταβολή). Η διεξαγωγή μιας χημικής αντίδρασης όπου συμμετέχει και το φως ονομάζεται **φωτόλυση**. Το φως, ως μορφή ενέργειας, συνήθως προέρχεται από το υπεριώδες (UV), το ορατό (Vis) ή το υπέρυθρο τμήμα (IR) της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και έχει σαν αποτέλεσμα την διέγερση των μορίων από τη κατάσταση αφετηρίας σε μια διεγερμένη κατάσταση, η οποία είναι τελείως διαφορετική από την αρχική και η οποία στις χημικές αντιδράσεις οδηγεί τελικά στη μετατροπή των αντιδρώντων σε συγκεκριμένα προϊόντα, ενώ στις φυσικές μεταβολές στη διέγερση και αποδιέγερση του μορίου.

Γενικά φωτοχημικές αντιδράσεις ονομάζουμε όλες εκείνες τις αντιδράσεις που επιταχύνονται ή προκαλούνται από το φως και στις οποίες συγκαταλέγονται οι φωτοοξειδώσεις, φωτοαναγωγές, φωτοπολυμερισμοί, φωτοσυνθέσεις κ.α. Η σημαντικότερη φωτοχημική αντίδραση στη φύση, στην οποία οφείλεται και η ζωή στον πλανήτη, είναι η **φωτοσύνθεση**, κατά την οποία η απορρόφηση φωτός, συγκεκριμένου μήκους κύματος, από τη χλωροφύλλη των φυτών, μετά από πολλά στάδια παράγει υδατάνθρακες, χρησιμοποιώντας ως αντιδρώντα το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Η φωτογραφική τέχνη από την άλλη μεριά αποτελεί μια σημαντική, ανθρωπογενούς προέλευσης, δραστηριότητα η οποία αξιοποιεί την επίδραση του φωτός σε κόκκους AgCl ή AgBr για τη δημιουργία της φωτογραφίας. Άλλη σημαντική διεργασία είναι η αλληλεπίδραση στη στρατόσφαιρα του φωτός με το οξυγόνο προς δημιουργία του στρώματος του όζοντος.

Η σημασία της φωτοχημείας με τη πάροδο του χρόνου κερδίζει έδαφος σε πολλούς τομείς όπως, στην αποθήκευση της



Ιδιότητες του Φωτός

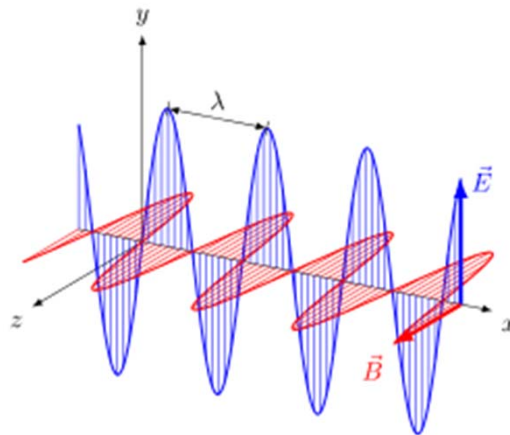
Για τη καλύτερη κατανόηση της αλληλεπίδρασης του φωτός με την ύλη είναι απαραίτητη η γνώση μερικών βασικών εννοιών, που σχετίζονται με τη φύση του φωτός και τους νόμους που το διέπουν.

Το φως (φωτεινή ακτινοβολία) είναι μια μορφή ενέργειας, της οποίας οι ιδιότητες μπορούν να εξηγηθούν, είτε με τη θεωρία του κύματος (κυματική φύση του φωτός), είτε με τη θεωρία των κβάντα ή αλλιώς φωτονίων (σωματιδιακή φύση του φωτός). Η άποψη που επικρατεί μέχρι και σήμερα αποδίδει σε κάθε ακτινοβολία μία διττή υπόσταση. Η ακτινοβολία συνιστά μία υλική οντότητα, αλλά σε ορισμένα από τα φαινόμενα με τα οποία εκδηλώνεται η ύπαρξή της – διάθλαση, συμβολή, περίθλαση, πόλωση, - μπορούμε να ερμηνεύσουμε και να προβλέψουμε τη συμπεριφορά της επικαλούμενοι την κυματική της υπόσταση. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις, όπως είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ή το φαινόμενο που δίνει το σκεδασμό ακτινοβολιών υψηλής ενέργειας, (γ -ακτίνες), για να ερμηνεύσουμε και να προβλέψουμε τη συμπεριφορά τους, θεωρούμε ότι το φως αποτελείται από φωτόνια. Η θεωρία των κβάντα δεν αναιρεί την κυματική φύση του φωτός, διότι το φωτόνιο έχει και κυματικές ιδιότητες, λόγω του ότι η ενέργειά του εξαρτάται από τη συχνότητα του (το μήκος κύματος), που είναι κατ' εξοχήν κυματική ιδιότητα.

Η πιο σημαντική εξέλιξη τον 19ου αιώνα, σχετικά με τη μελέτη του φωτός, υπήρξε το έργο του Maxwell, ο οποίος το 1873 διατύπωσε τη θεωρία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, το φως είναι εγκάρσια ηλεκτρομαγνητικά κύματα, τα οποία ξεκινούν από τη φωτεινή πηγή και διαδίδονται προς όλες τις κατευθύνσεις. Ο Maxwell απέδειξε ότι, όταν ένα ηλεκτρικό φορτίο ταλαντώνεται, παράγει ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Σύμφωνα με τη κλασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού, τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα είναι συγχρονισμένα ταλαντούμενα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, τα οποία ταλαντώνονται σε κάθετα επίπεδα μεταξύ τους και κάθετα προς την διεύθυνση διάδοσης (Σχ. 9.1). Διαδίδονται στο [κενό](#) με ταχύτητα ίση με τη [ταχύτητα του φωτός](#) ($c=299.792.458 \text{ ms}^{-1}$), αλλά και μέσα στην ύλη με ταχύτητες λίγο μικρότερες απ' τη ταχύτητα του φωτός.



Φωτοχημικές αντιδράσεις



Διάδοση του φωτός με ηλεκτρικά (E) και μαγνητικά ανύσματα (B).



Ιδιότητες του Φωτός

Η μονάδα μέτρησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι το **μήκος κύματος (μ.κ.)**, το οποίο συμβολίζεται με λ και εκφράζει την απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών σημείων που έχουν την ίδια φάση. Το μήκος κύματος μετράται σε μικρά ($\mu = 10^{-6}\text{m}$) στην περίπτωση της φασματοσκοπίας υπερέθρου, ενώ στην ηλεκτρονική φασματοσκοπία χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον τα νανόμετρα ($1 \text{ nm} = 10^{-9}\text{m}$).

Ο αριθμός των κυμάτων που διέρχεται από ένα σημείο στη μονάδα του χρόνου, καλείται **συχνότητα της ακτινοβολίας** και συμβολίζεται με ν . Η συχνότητα της ακτινοβολίας, είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος και έχει ως μονάδα μέτρησης το *Hertz* ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ κύμα sec}^{-1}$).

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Όπου c η ταχύτητα διάδοσης του φωτός στο κενό $c \sim 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1} \sim 300.000 \text{ kms}^{-1}$

Έτσι, μεγάλα μήκη κύματος παραπέμπουν σε χαμηλές συχνότητες και το αντίστροφο. Τα προαναφερθέντα ισχύουν με τη προϋπόθεση ότι η ακτινοβολία διαδίδεται με την ταχύτητα του φωτός.

Τέλος εκτός του μήκους κύματος (λ) και της συχνότητας (ν), ως μονάδα ενέργειας χρησιμοποιείται επίσης και ο **κυματαριθμός**, ο οποίος είναι το αντίστροφο του μήκους κύματος και δίνει τον αριθμό των κυμάτων στη μονάδα μήκους. Εκφράζεται ως επί το πλείστον σε cm^{-1}



Ιδιότητες του Φωτός

Παρ' όλο που η κλασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού ερμήνευσε σωστά ορισμένα φαινόμενα του φωτός, όπως η συμβολή, η περίθλαση, η πόλωση κ.ά., δεν κατόρθωσε να ερμηνεύσει κάποια άλλα, που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας με την ύλη. Πολλά πειραματικά δεδομένα δεν μπορούσαν να ερμηνευτούν με την παραδοχή ότι το φως είναι μόνο κύμα, όπως π.χ. εκείνο της μελέτης του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, δηλαδή της εκπομπής ηλεκτρονίων κατά την ακτινοβόληση ενός μετάλλου με φως κατάλληλου μήκους κύματος.

Για την ερμηνεία της εκπομπής και της απορρόφησης του φωτός δεν αρκούσαν μόνο κάποιες επεκτάσεις της κλασικής θεωρίας. Το 1900 ο Planck, για να ερμηνεύσει την ακτινοβολία που παράγει ένα θερμαινόμενο σώμα, εισήγαγε τη **θεωρία των κβάντα (φωτονίων) φωτός**, την οποία εφάρμοσε αργότερα ο Einstein, για να ερμηνεύσει το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία του Planck, το φως (και γενικότερα κάθε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) εκπέμπεται και απορροφάται από τα άτομα της ύλης όχι κατά συνεχή τρόπο, αλλά, ασυνεχώς. Δηλαδή κάθε άτομο εκπέμπει ή απορροφά στοιχειώδη διακριτά ποσά ενέργειας, που ονομάζονται **κβάντα φωτός ή φωτόνια**. Από το άτομο λοιπόν δεν εκπέμπονται συνεχή κύματα, αλλά φωτόνια, καθένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη συχνότητα και έχει συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας E .



Ιδιότητες του Φωτός

Όταν το φως προσπίπτει πάνω στην ύλη, τα άτομα της ύλης απορροφούν την ακτινοβολία ασυνεχώς, που σημαίνει ότι κάθε άτομο απορροφά μεμονωμένα φωτόνια. Η ενέργεια κάθε φωτονίου δίνεται από τη παρακάτω σχέση, η οποία αποτελεί τη **θεμελιώδη εξίσωση της θεωρίας των κβάντων**.

$$E = h\nu$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Το h είναι μια σταθερά, που ονομάζεται **σταθερά του Planck**, και έχει τιμή $h=6,63 \cdot 10^{-34}$ J · s, ν η συχνότητα, λ το μήκος κύματος και c η ταχύτητα του φωτός.

Ποσότητα φωτονίων ίση με **1 mole ($6,02 \times 10^{23}$)** ονομάζεται **1 einstein** και η ενέργειά που περιέχει είναι:

$$E = N h \nu = 6,02 \times 10^{23} \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,196 \times 10^8}{\lambda} \text{ Jeinstein}^{-1}$$

Γενικά η θεωρία του κύματος είναι απαραίτητη για την εξήγηση των φαινομένων που σχετίζονται με τη διάδοση του φωτός (διάθλαση, περίθλαση, πόλωση, κ.α.), ενώ η θεωρία των κβάντα χρειάζεται για τις αλληλεπιδράσεις του φωτός με την ύλη (π.χ. απορρόφηση, εκπομπή).



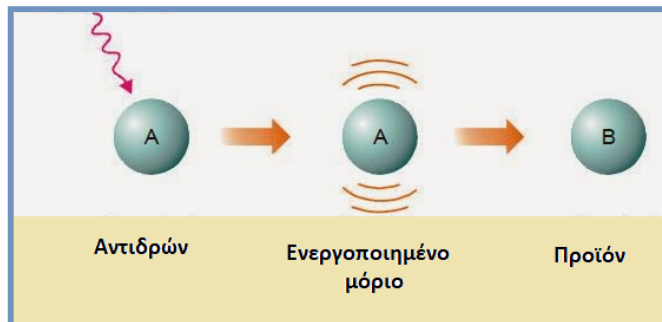
Θεμελιώδεις νόμοι φωτοχημείας

Νόμος των Grothuss-Draper

Από όλες τις ακτίνες που προσπίπτουν σε ένα χημικό σύστημα, μόνο εκείνες που απορροφούνται από το αντιδρών συστατικό μπορούν να οδηγήσουν σε χημικές αντιδράσεις. Ο νόμος αυτός αποτελεί θεμελιώδη αρχή όλων των φωτοχημικών αντιδράσεων. Η απορρόφηση φωτός όμως από ένα χημικό σύστημα δεν σημαίνει οπωσδήποτε ότι θα λάβει χώρα κάποια χημική μεταβολή (χημική αντίδραση). Υδατικά διαλύματα, όπως π.χ. του KMnO_4 και του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ απορροφούν φως από τη περιοχή του ορατού φάσματος χωρίς την τέλεση κάποιας αντίδρασης. Στις περιπτώσεις που οι συνθήκες δεν είναι κατάλληλες για να λάβει χώρα η χημική αντίδραση, η απορροφημένη ακτινοβολία μπορεί να μετατραπεί σε θερμότητα, ακτινοβολία με χαμηλότερη ενέργεια (μεγαλύτερο $\mu\text{.κ.}$) ή να παραμείνει αχρησιμοποίητη.

Νόμος των Einstein-Stark

Κατά τη τέλεση μιας φωτοχημικής αντίδρασης, κάθε μόριο που υφίσταται χημική μεταβολή απορροφά ένα φωτόνιο. Η απορρόφηση από ένα μόριο ενός φωτονίου, είναι το πρώτο στάδιο, το οποίο δημιουργεί ένα ενεργοποιημένο μόριο το οποίο στη συνέχεια μπορεί να μην αντιδράσει ή να ξεκινήσει μια αλυσιδωτή αντίδραση με τη συμμετοχή πολλών μορίων (chain mechanism).





Θεμελιώδεις νόμοι φωτοχημείας

Νόμος των Bunsen-Roscoe

Η συγκέντρωση του προϊόντος (C) μιας φωτοχημικής αντίδρασης, είναι ανάλογη της έντασης (I) και του χρόνου (t) της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας

$$C = aIt$$

Νόμος του Lambert

Σύμφωνα με το νόμο του Lambert, η ένταση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας (I) που εξέρχεται από μια καθαρή χημική ουσία, είναι εκθετική συνάρτηση του πάχους της στοιβάδας της ουσίας (d), μέσω της οποίας διέρχεται η ακτινοβολία, και της αρχικής της έντασης (I_0).

$$I = I_0 e^{-kd}$$

Νόμος των Lambert-Beer

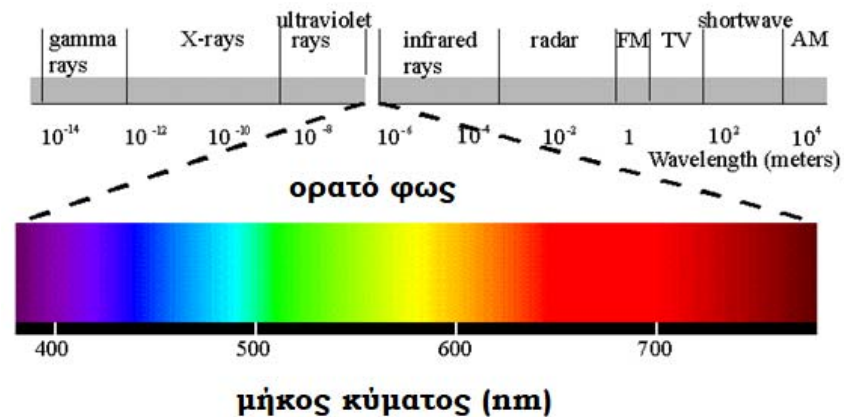
Στην περίπτωση των διαλυμάτων, για την απορρόφηση του φωτός ισχύει ο νόμος των Lambert-Beer, σύμφωνα με τον οποίο ισχύει ότι η ένταση του εξερχομένου μονοχρωματικού φωτός από ένα διάλυμα είναι εκθετική συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύματος και του πάχους της στοιβάδας, δια της οποίας διέρχεται το μονοχρωματικό φως.

$$I = I_0 e^{-aCd}$$

Όπου a μια σταθερά, C η συγκέντρωση του διαλύματος και d το πάχος της στοιβάδας.



Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας



Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ανάλογα με το μήκος κύματος (ή τη συχνότητα των κυμάτων της) και αντίστοιχα της ενέργειας που μεταφέρει, όπως φαίνεται και στο σχήμα 9.2, χωρίζεται σε περιοχές. Αυτές είναι τα [ραδιοκύματα](#), τα [μικροκύματα](#), οι [υπέρυθρες ακτίνες](#), το ορατό [φως](#), οι [υπεριώδεις ακτίνες](#), οι [ακτίνες X](#) και οι [ακτίνες γάμμα](#). Η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην οποία αποκρίνεται ο ανθρώπινος οφθαλμός εκτείνεται μεταξύ των 400 και 800 nm και αντιπροσωπεύει το ορατό φως, το οποίο δεν είναι παρά ένα μικρό μόνο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.



Φωτοχημικές αντιδράσεις- Διαφορά μεταξύ των φωτοχημικών και θερμικών αντιδράσεων

Φωτοχημικές αντιδράσεις	Θερμοχημικές αντιδράσεις
Απαραίτητη η απορρόφηση φωτός συγκεκριμένου μ.κ.	Οι αντιδράσεις συνοδεύονται με απορρόφηση ή εκπομπή θερμότητας
Η παρουσία του φωτός αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την έναρξη της αντίδρασης.	Μπορούν να λάβουν χώρα τόσο στο σκοτάδι, όσο και παρουσία φωτός
Η θερμοκρασία παίζει έναν πολύ μικρό ρόλο στη τέλεση της αντίδρασης.	Η θερμοκρασία αποτελεί σημαντική παράμετρο επηρεασμού της ταχύτητας.
Η φωτοχημική ενεργοποίηση είναι ιδιαίτερα επιλεκτική. Τα απορροφούμενα φωτόνια διεγείρουν συγκεκριμένα άτομα ή ομάδες ατόμων, τα οποία κατόπιν συμμετέχουν στην αντίδραση.	Η θερμοχημική ενεργοποίηση δεν είναι επιλεκτική. Η ΔG είναι πάντα <0



Οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγών

Οι οπτικές ιδιότητες των στερεών περιλαμβάνουν μία ευρεία κατηγορία φαινομένων (διάθλαση, ανάκλαση, απορρόφηση), που έχουν σχέση είτε με την αλληλεπίδραση του φωτός με τα ηλεκτρόνια μέσα στον κρύσταλλο, είτε με τη δημιουργία φωτός από τα ηλεκτρόνια του στερεού κάτω από κατάλληλες συνθήκες (φθορισμός, φωσφορισμός, κτλ.). Στις περιπτώσεις εκείνες, που η απορρόφηση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος οδηγεί σε αύξηση των e^- και των h^+ στον κρύσταλλο κατά Δn και Δp αντίστοιχα, άρα και σε αύξηση της αγωγιμότητας του ημιαγωγού, έχουμε την εμφάνιση του φαινομένου της **φωτοαγωγιμότητας**, στο οποίο βασίζεται πλήθος διατάξεων, όπως **φωτοκύτταρα**, **ξηρογραφία**, **φωτοβολταϊκά στοιχεία**, κ.ά.

Από τα φαινόμενα αυτά, η απορρόφηση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος από ένα ημιαγώγιμο υλικό παρουσιάζει, για τους σκοπούς του παρόντος μαθήματος, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

Η αλληλεπίδραση του φωτός μ' έναν κρυσταλλικό ημιαγωγό, ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και το είδος του στερεού, οδηγεί σε πέντε βασικές κατηγορίες απορρόφησης, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω



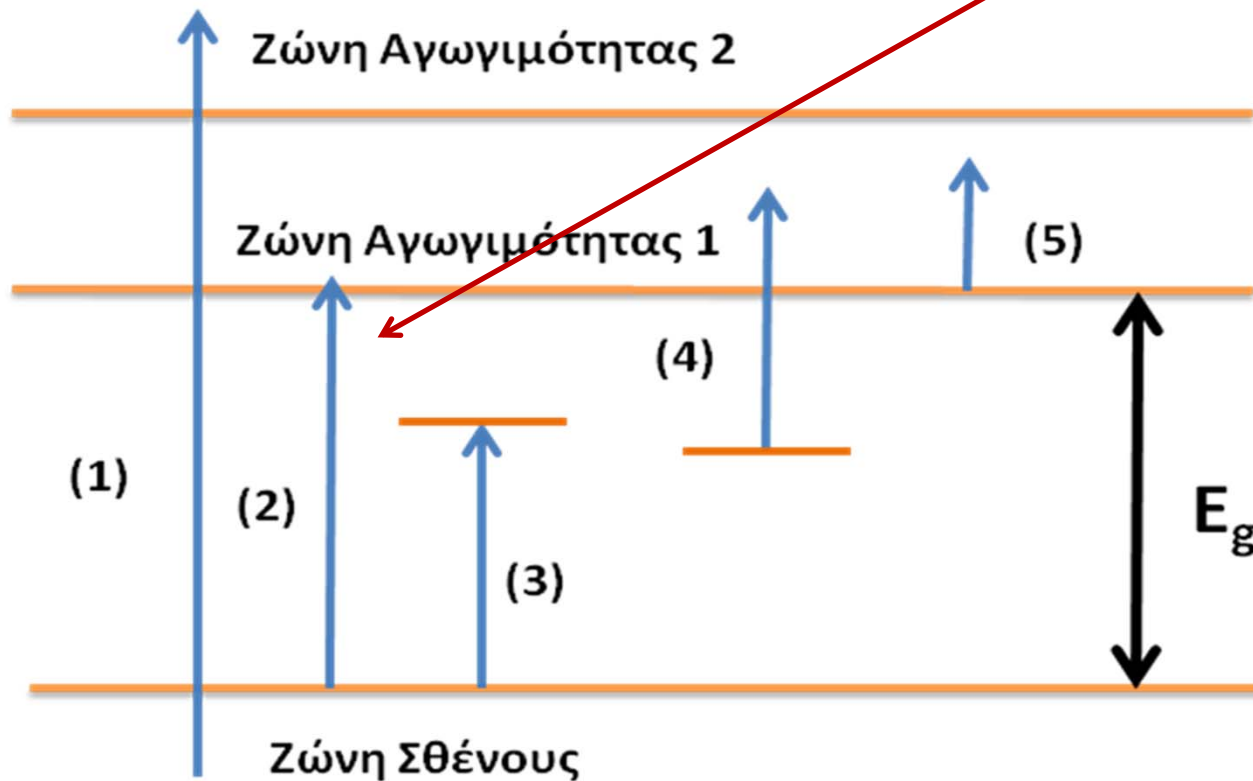
Οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγών

- 1) Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις από τη ταινία σθένους σε υψηλότερα ευρισκόμενες ταινίες αγωγιμότητας (περίπτωση 1).
- 2) Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις από τη ταινία σθένους στη χαμηλότερα ευρισκόμενη ταινία αγωγιμότητας, με μια ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια ίση με την ενέργεια που αντιστοιχεί στο E_g . Το μέτρο και η μεταβολή με την ενέργεια του συντελεστή απορρόφησης (α) εξαρτώνται από το αν η μετάπτωση περιλαμβάνει ένα φωτόνιο (άμεση μετάπτωση), ή περιλαμβάνει ένα φωτόνιο και ένα φωνόνιο (έμμεση μετάπτωση). Ο συντελεστής απορρόφησης ελαττώνεται κατά πολλές τάξεις μεγέθους, καθώς η ενέργεια του φωτονίου πέφτει χαμηλότερα από την ενέργεια του E_g (περίπτωση 2).
- 3) Οπτική διέγερση που παράγει ένα συζευγμένο ζεύγος e^-h^+ , γνωστό ως **εξιτόνιο**, που απαιτεί λιγότερη ενέργεια από εκείνη για να παραχθεί ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίου/οπής. Το εξιτόνιο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σύστημα μεταφοράς ενέργειας μέσα στον κρύσταλλο, χωρίς όμως μεταφορά φορτίου. Ο διαχωρισμός αυτών των ζευγών σε ελεύθερους φορείς μπορεί να γίνει θερμικά, εκτός και αν γίνει επανασύνδεσή τους με ταυτόχρονη εκπομπή φωτεινής ενέργειας.
- 4) Σε περίπτωση ατελειών στον κρύσταλλο με στάθμες ενέργειας ευρισκόμενες μέσα στο ενεργειακό του χάσμα, η απορρόφηση φωτός ενέργειας μικρότερης από το E_g προκαλεί διέγερση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας από τις στάθμες των ατελειών που είναι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια (περίπτωση 3).
- 5) Απορρόφηση φωτονίων από ελεύθερους φορείς προκαλώντας μια μετάπτωση σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις μέσα στην ίδια ζώνη ή και σε υψηλότερες (περίπτωση 5).



Χαρακτηριστικοί τύποι οπτικών μεταπτώσεων

$$\lambda = \frac{hc}{E_g \text{ (eV)}} = \frac{1240.8}{E_g}$$

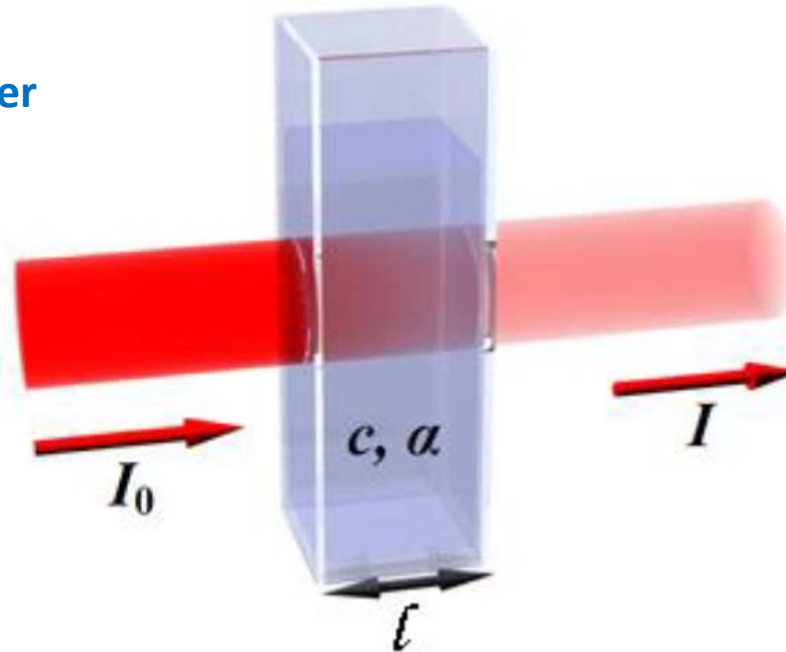




Οπτική απορρόφηση

Νόμος των Lambert-Beer

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l}$$



$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu}$$

όπου I και I_0 η ένταση της προσπίπτουσας και εξερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας αντίστοιχα και l το πάχος του δείγματος. Ο συντελεστής α ονομάζεται **συντελεστής οπτικής απορρόφησης**, είναι χαρακτηριστικό μέγεθος για ένα ημιαγωγίμο υλικό, ενώ η τιμή $1/\alpha$ δίνει το βάθος διείσδυσης του φωτός στον κρύσταλλο.



Συντελεστής οπτικής απορρόφησης

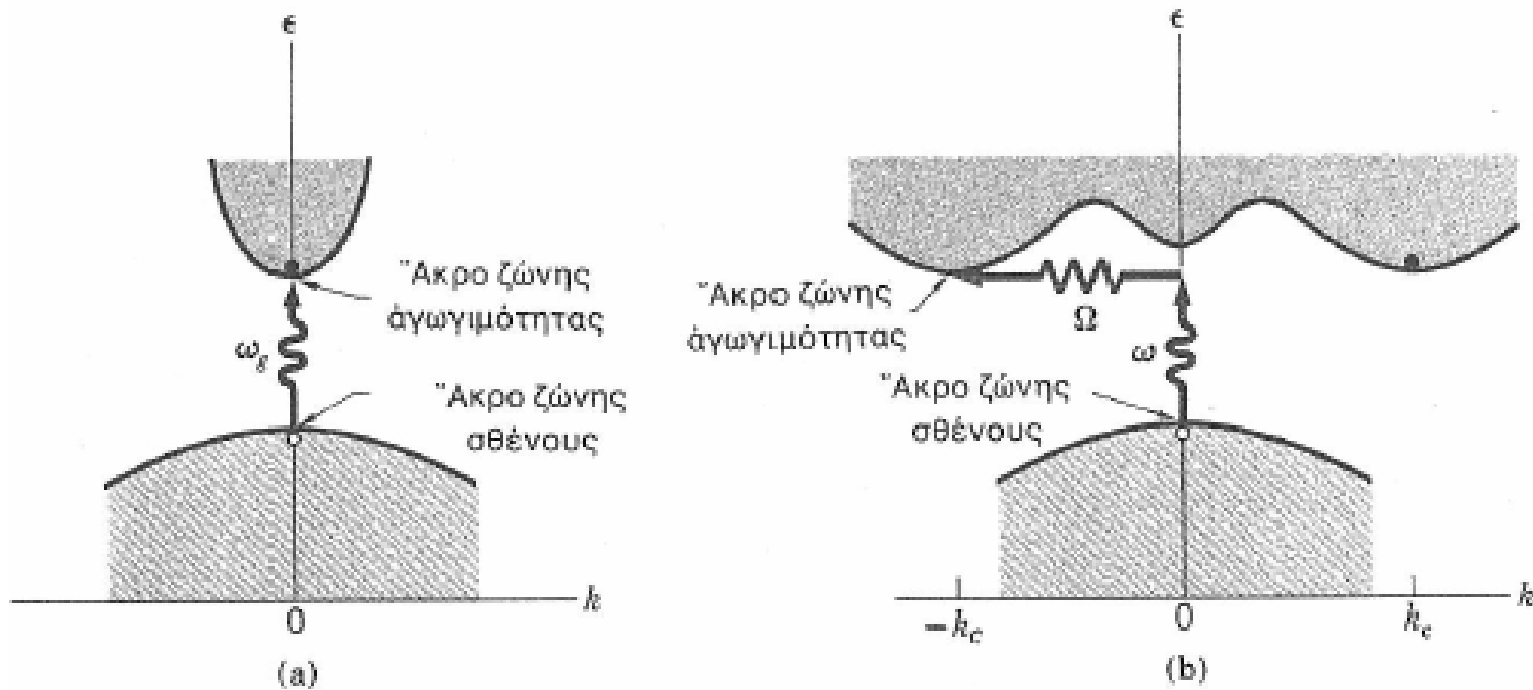
- Χαρακτηριστικό μέγεθος για έναν ημιαγωγό είναι ο **συντελεστής οπτικής απορρόφησης**, α , του οποίου η τιμή $1/\alpha$ δίνει το βάθος διείσδυσης του φωτός στον κρύσταλλο.

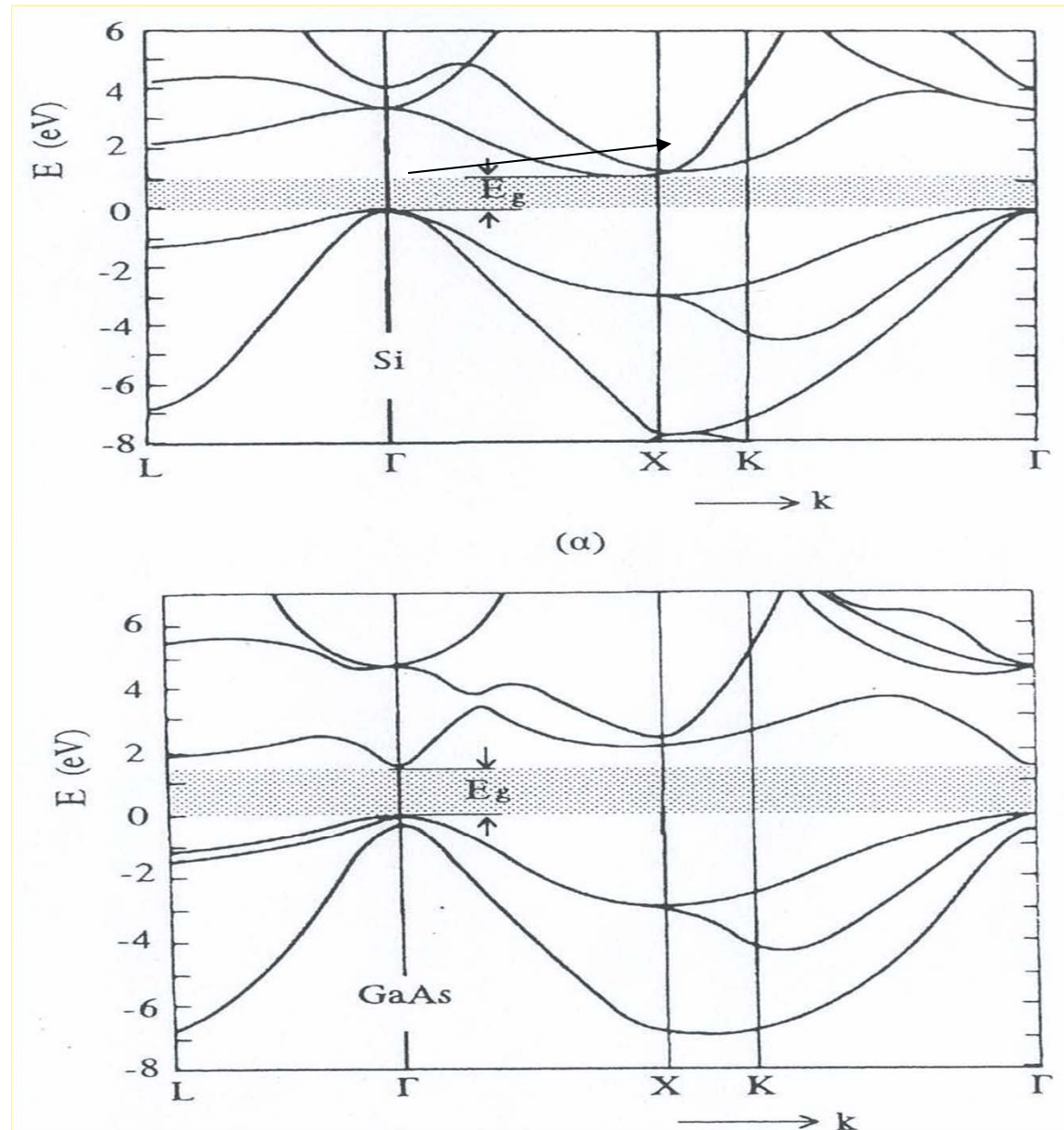
- Ισχύει
$$a = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h'}$$

- όπου n η συχνότητα της μονοχρωματικής ακτινοβολίας και n ένας αριθμός ίσος με 1 ή 4 ανάλογα με το είδος της μετάπτωσης (άμεση ή έμμεση).
- Ο συντελεστής A , περιέχει εκτός των διαφόρων φυσικών σταθερών και χαρακτηριστικά μεγέθη του συγκεκριμένου ημιαγωγού.



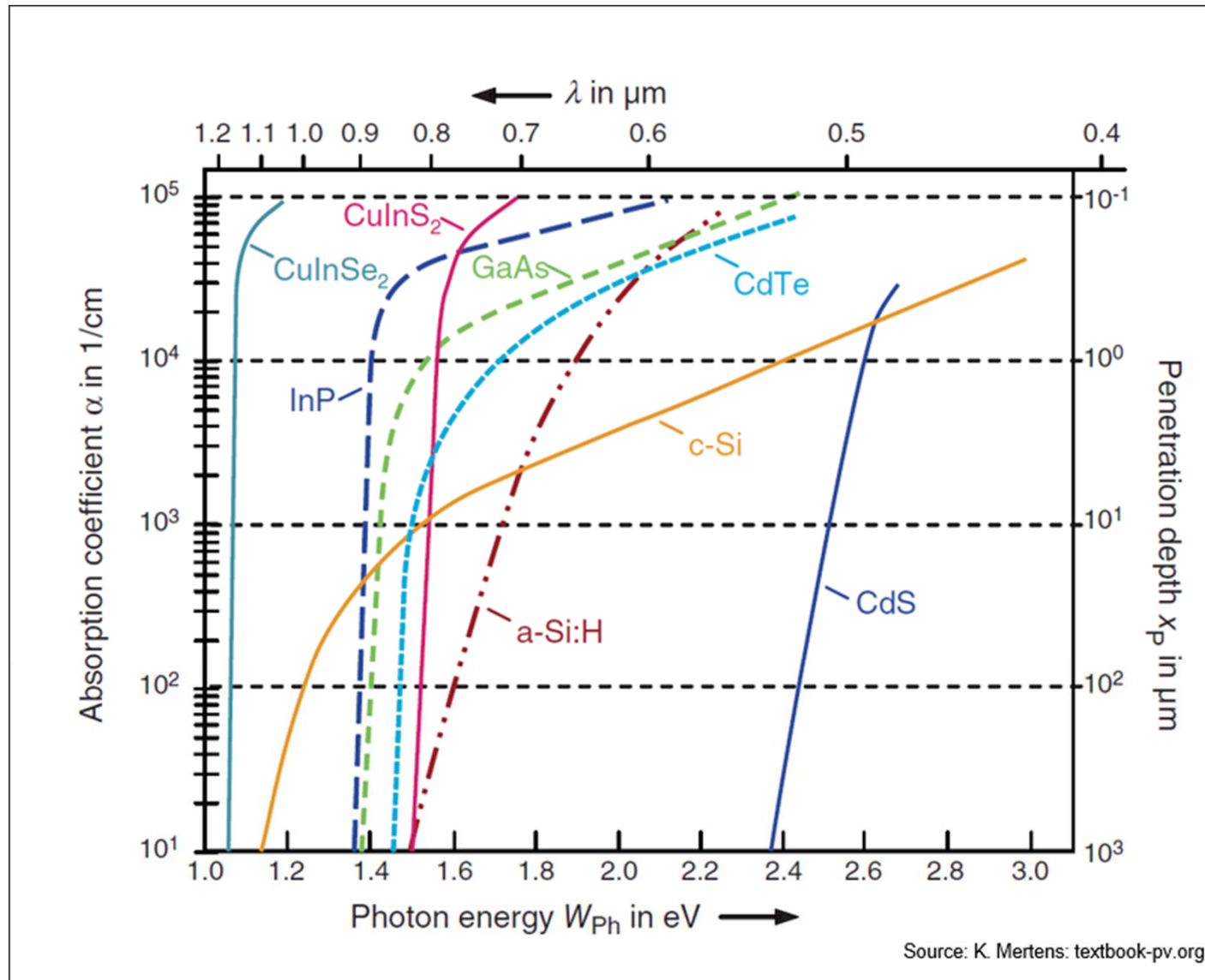
Άμεση και έμμεση μετάπτωση από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας





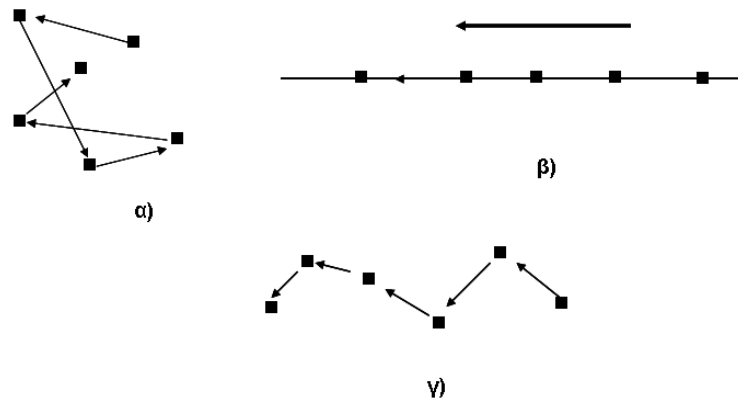


Συντελεστής οπτικής απορρόφησης





Ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών



$$R = \sigma \frac{l}{A} \quad \sigma = qn\mu_n + qp\mu_p$$

Κίνηση ενός ηλεκτρονίου απουσία πεδίου (α), παρουσία πεδίου (β) και παρουσία θερμικής κίνησης και ηλεκτρικού πεδίου (γ).



Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα

$$R = \sigma \frac{l}{A}$$

$$\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p$$

σ : ειδική αγωγιμότητα

n, p : ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών στο κρύσταλλο

μ_n, μ_p : Ευκινησία ηλεκτρονίων και οπών



Ευκινησία φορέων σε διάφορα ημιαγώγιμα υλικά

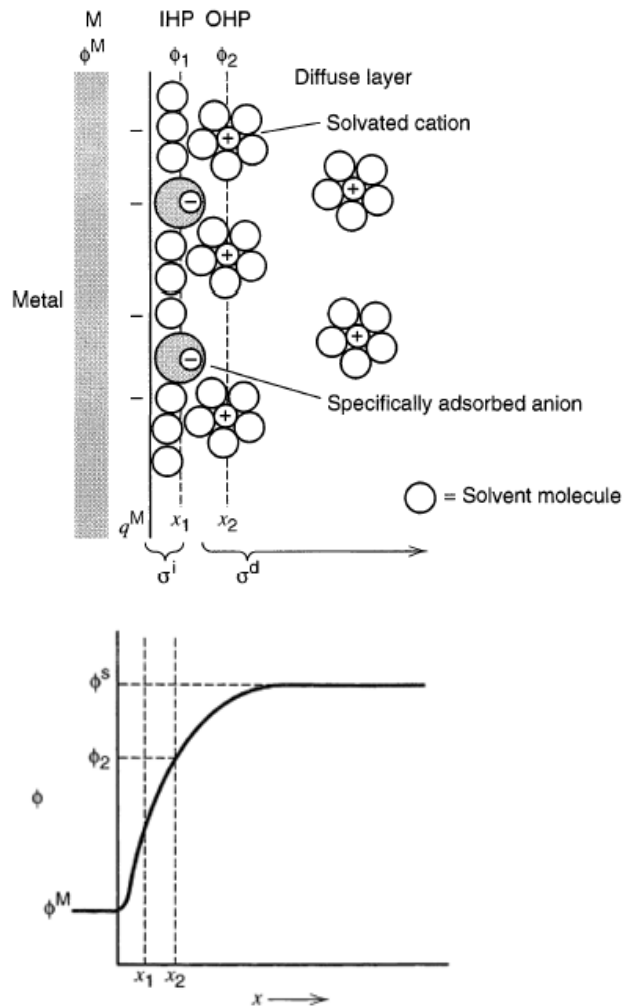
Charge carrier mobilities and effective masses at room temperature

Material	Mobility (cm ² /V/s)		Effective carrier masses ($\times m_e$)	
	Electrons	Holes	Electrons	Holes
Si	1,500	450		
GaAs	8,500	400	0.07	0.68
CdS	340	50	0.19	0.8
ZnO	200	180	0.24	0.45
TiO ₂ (anatase)		2×10^{-3} ^a	>10	0.8
WO ₃	~10		~0.9	
α -Fe ₂ O ₃	0.1 ^b	0.2 ^c		
p-Cu ₂ O		90		
p-CuAlO ₂		10		
p-SrCu ₂ O ₂		0.46		
p-CuMnO ₂		3.5×10^{-6}		

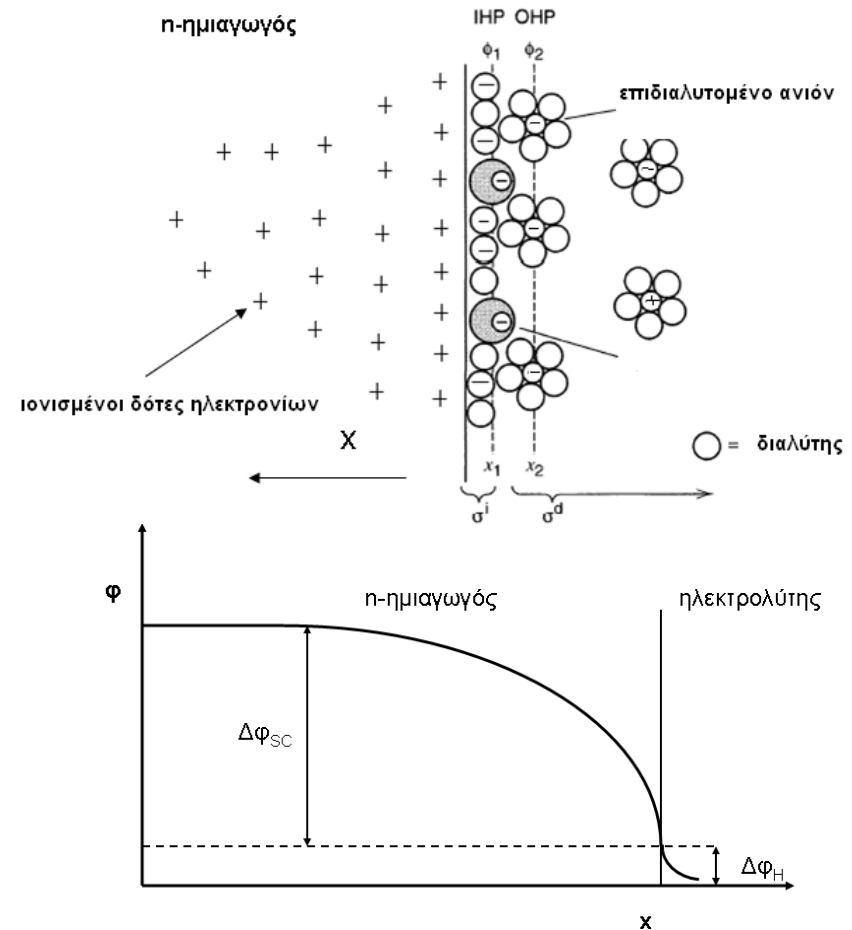


Ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα

Μέταλλο/Διάλυμα



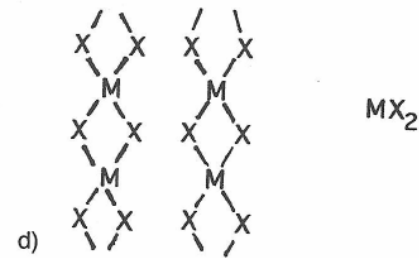
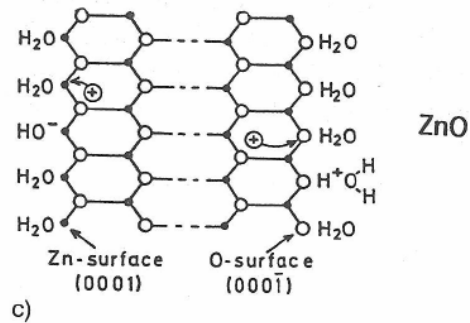
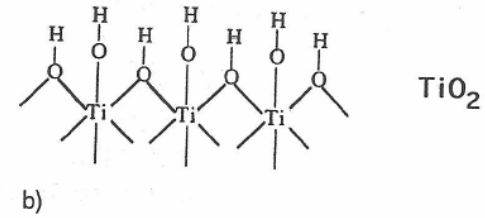
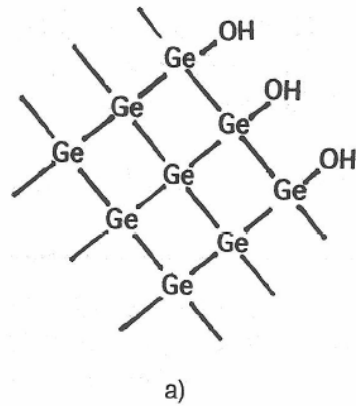
Ημιαγωγός/Διάλυμα



Μεταβολή του δυναμικού της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας με την απόσταση, από τη διαφασική περιοχή μετάλλου-ηλεκτρολύτη (Α) και n-ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη (Β).

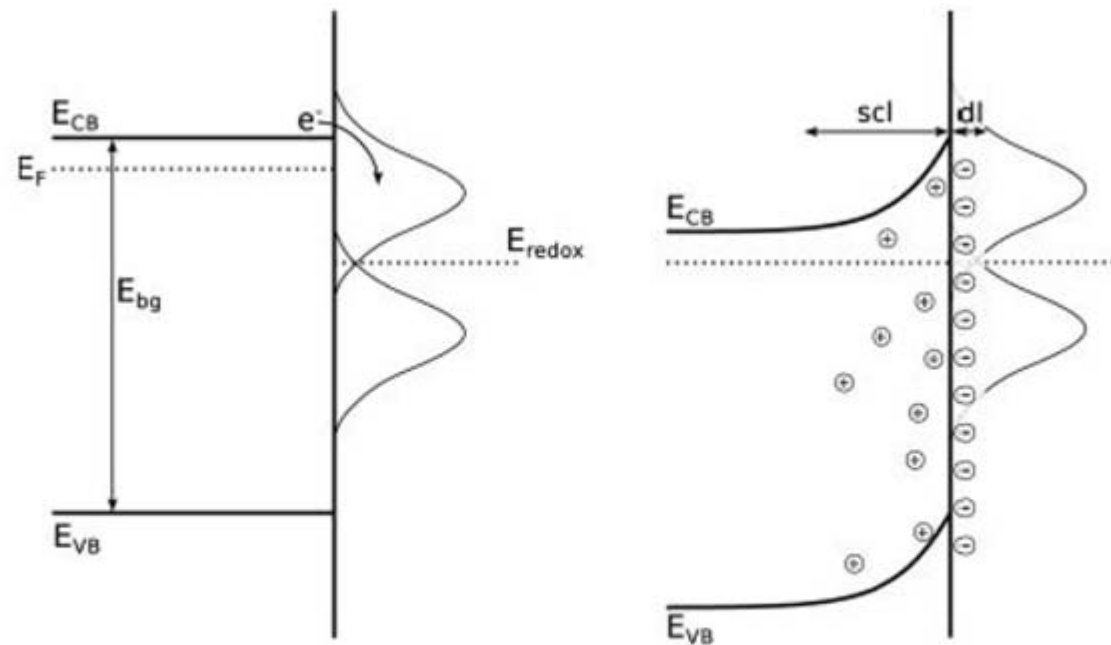


Επιφανειακή δομή ημιαγωγικών υλικών ευρισκόμενων σε επαφή με υδατικό διάλυμα





Η επαφή ενός n-τύπου ημιαγωγού με ηλεκτρολύτη που περιέχει το οξειδοαναγωγικό σύστημα Ox/Red με απουσία φωτός, πριν και μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας (Κατάσταση απογύμνωσης).

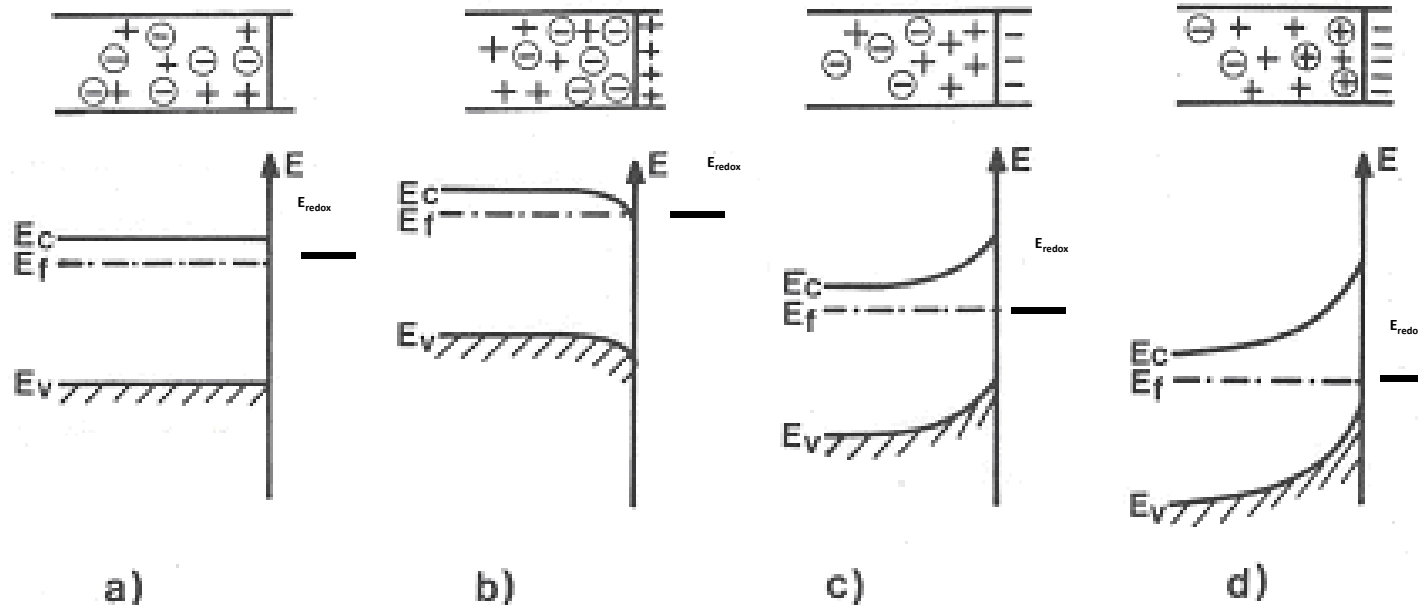


Ημιαγωγός/Ηλεκτρολύτης πριν την ισορροπία

Ημιαγωγός/Ηλεκτρολύτης μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας με απουσία φωτισμού



Περιοχή φορτίων χώρου στην επαφή n-ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης



(a) Κατάσταση Flat Band ($E_F = E_{redox}$)

Η διαφασική περιοχή μεταξύ του ημιαγωγού και του ηλεκτρολύτη είναι ηλεκτρικά ουδέτερη και το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση flat band. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων έχει την ίδια τιμή στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

(b) Κατάσταση συσσώρευσης, accumulation layer ($E_F < E_{redox}$)

Η E_{redox} είναι αρνητικότερη αυτής του E_F πριν την επαφή, με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίων από το οξειδοαναγωγικό σύστημα στον ημιαγωγό. Έτσι η περιοχή φορτίων χώρου του ημιαγωγού είναι αρνητικά φορτισμένη και ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο.

(c) Κατάσταση απογύμνωσης, depletion layer ($E_F > E_{redox}$)

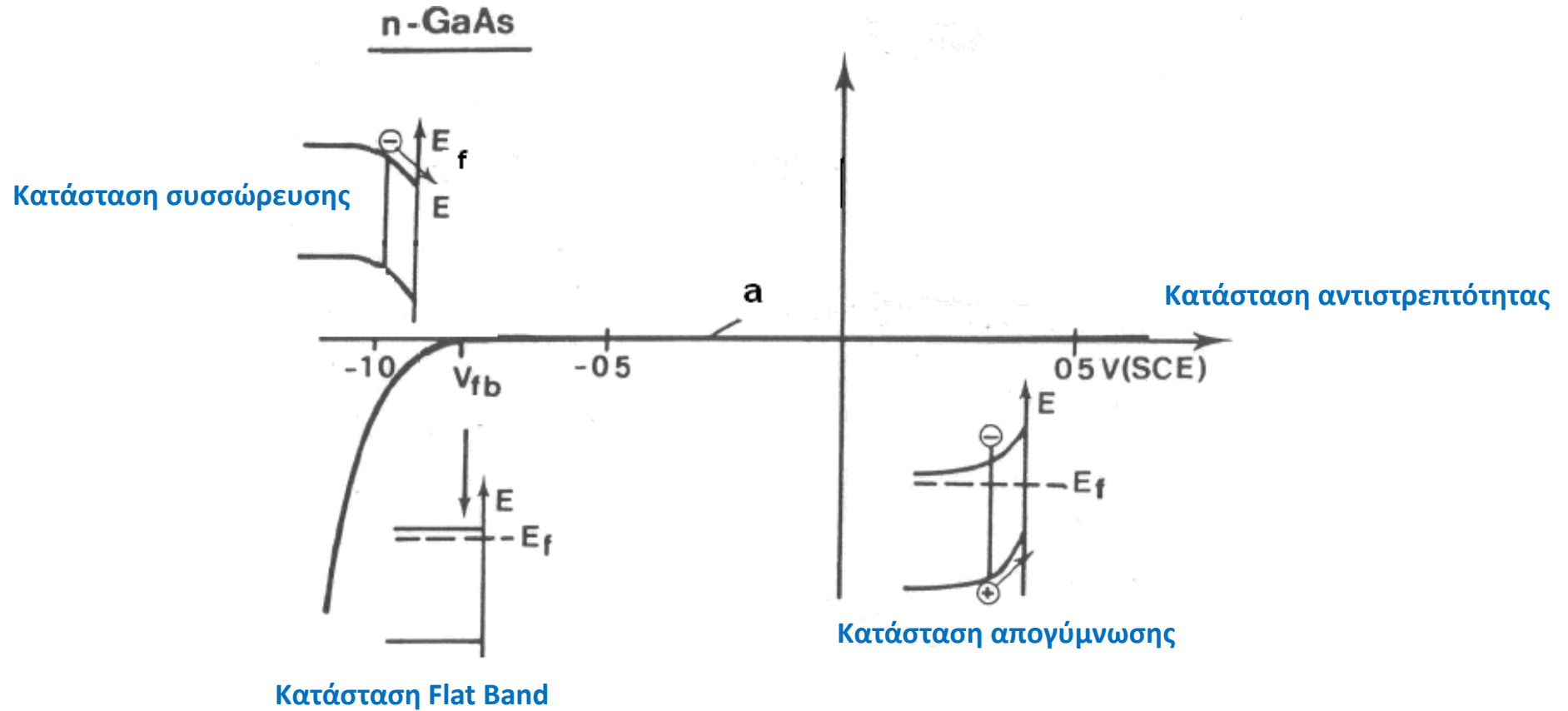
Η E_F είναι αρνητικότερη αυτής του E_{redox} πριν την επαφή, με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίων από τον ημιαγωγό στο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Η περιοχή φορτίων χώρου του ημιαγωγού είναι απογυμνωμένη από e^- και το φορτίο της καθορίζεται από τους ιονισμένους φορείς (δότες στην περίπτωση των n-τύπου

(d) Κατάσταση αντιστρεπτότητας, inversion layer ($E_F \gg E_{redox}$)

Σ' αυτή την περίπτωση, η στάθμη της ενέργειας Fermi μετατοπίζεται στην περιοχή της ζώνης σθένους με αποτέλεσμα να επέρχεται εκφυλισμός του ημιαγωγού.



Ποτενσιοστατική καμπύλη ρεύματος-δυναμικού απουσία φωτισμού ενός n-τύπου μονοκρυσταλλικού ηλεκτρόδιου του GaAs





Η ακριβής κατανομή του φορτίου και του δυναμικού στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του ημιαγωγού, που βρίσκεται σε επαφή με κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, μπορεί να εξαχθεί με τη βοήθεια της ηλεκτροστατικής θεωρίας και των νόμων της στατιστικής κατανομής των ηλεκτρονίων, με την επίλυση της εξίσωσης του Poisson. Η σχέση μεταξύ του ηλεκτρικού δυναμικού, $\Delta\phi_{sc}(x)$, και της πυκνότητας φορτίου σε κάθε σημείο της περιοχής φορτίων χώρου του ημιαγωγού δίνεται από την εξίσωση Poisson

$$\frac{d^2 \Delta\phi_{sc}(x)}{dx^2} = -\rho(x) / \epsilon\epsilon_0$$

Επιπλέον, σε κάθε σημείο x του ημιαγωγού η πυκνότητα φορτίου $\rho(x)$ δίνεται από τη σχέση

$$\rho(x) = e[N_D - N_A - n(x) + p(x)]$$

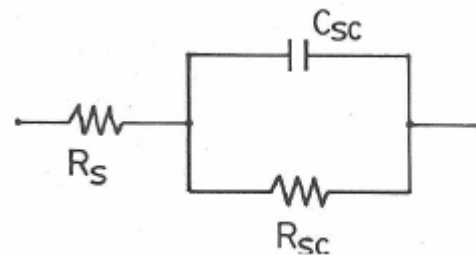
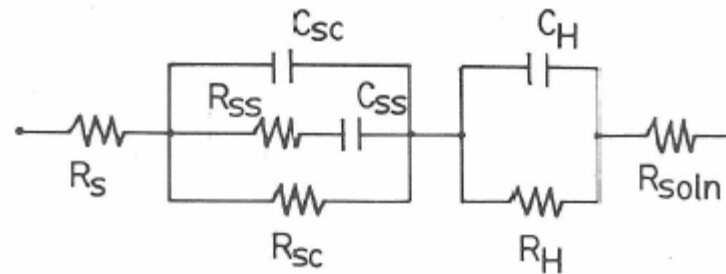
εξίσωση Poisson

$$\frac{d^2 \Delta\phi_{sc}(x)}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \left[n_o - p_o - n_o \exp\left(-\frac{e\Delta\phi_{sc}(x)}{kT}\right) + p_o \exp\left(-\frac{\Delta\phi_{sc}(x)}{kT}\right) \right]$$



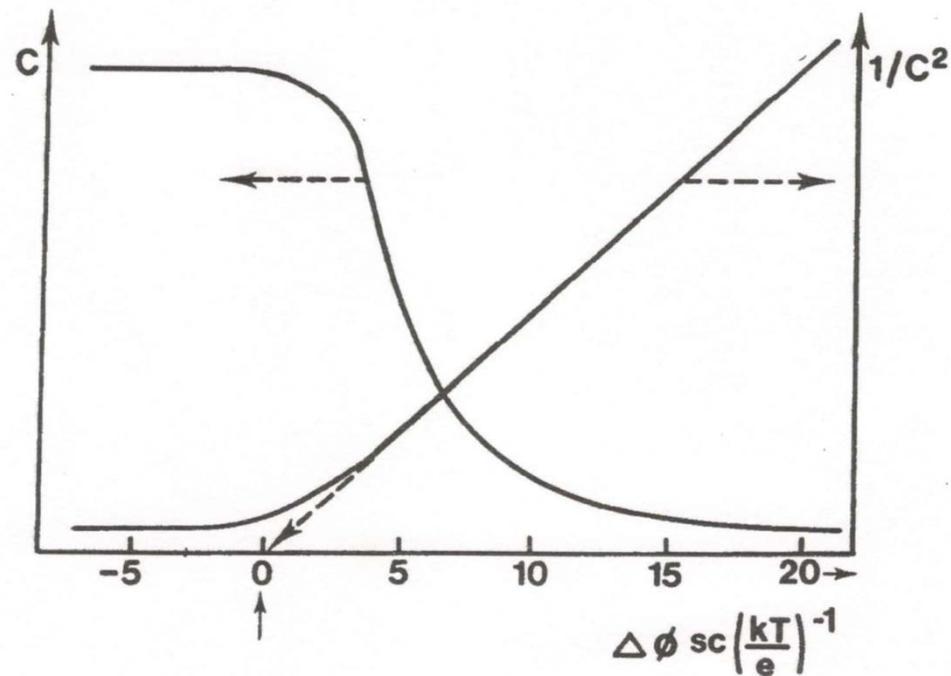
Ισοδύναμο κύκλωμα της διαφασικής περιοχής **ημιαγωγός/ ηλεκτρολύτης** για πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα απουσία επιφανειακών καταστάσεων

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{Goy}}$$





Εξάρτηση της διαφορικής χωρητικότητας ενός ημιαγωγού n-τύπου από την πτώση τάσης μεταξύ της επιφάνειας και του εσωτερικού του

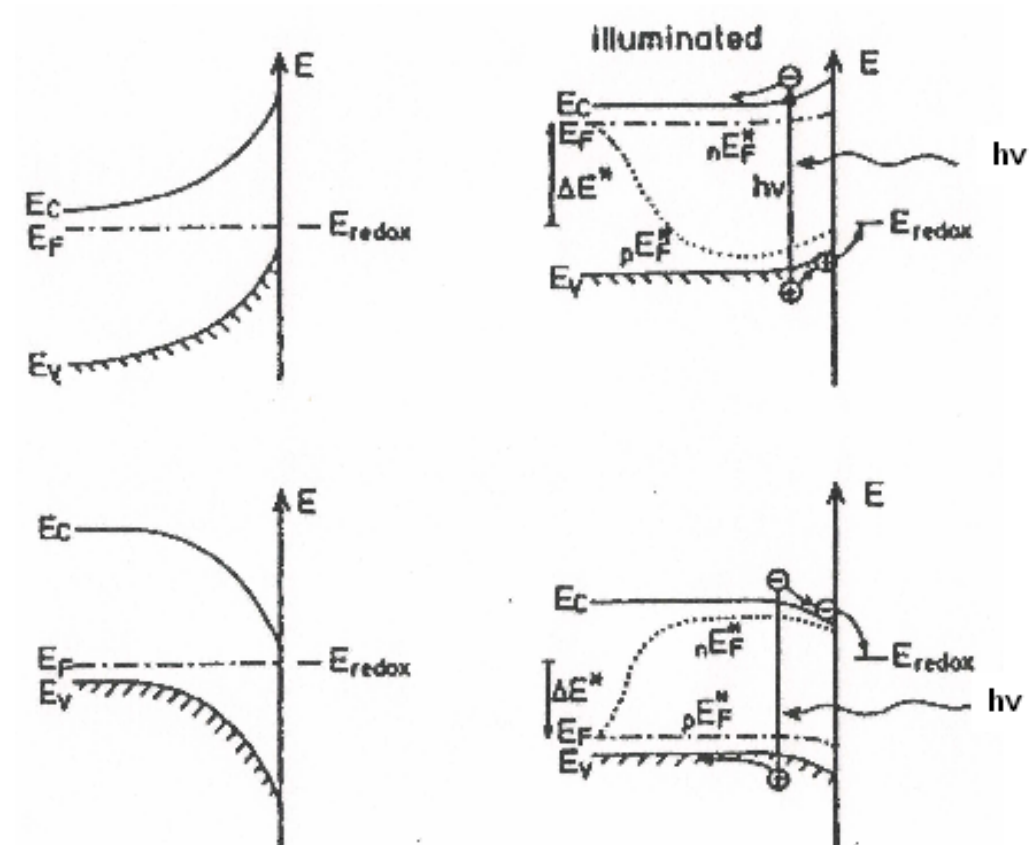


Εξίσωση Mott-Schottky

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_D e} \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right)$$



Επαφή ενός n-τύπου και ενός p-τύπου ημιαγωγού/ ηλεκτρολύτη με **απουσία** και **παρουσία** φωτός





Φωτοηλεκτροχημικό Φαινόμενο

Το φαινόμενο, που εμφανίζεται κατά το φωτισμό της διαφασικής περιοχής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη ονομάζεται **φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο** και είναι το πρώτο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, που παρατηρήθηκε από τον άνθρωπο και συγκεκριμένα από τον Bequerel το 1839.

Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο εξωτερικεύεται ως **φωτόρευμα ($I_{\text{φω}}$)** ή ως **φωτοδυναμικό ($V_{\text{φω}}$)**. Στο φαινόμενο αυτό βασίζονται όλα τα φωτοβολταϊκά στοιχεία μετατροπής της φωτεινής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική, ανεξάρτητα από το είδος της επαφής (p-n επαφή, ημιαγωγός/μέταλλο, ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης).

Ως **φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο** ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ή στο ρεύμα, που ρέει στη διαφασική περιοχή σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Το ένα ή και τα δύο ηλεκτρόδια συνήθως είναι κάποιο ημιαγωγίμο υλικό.



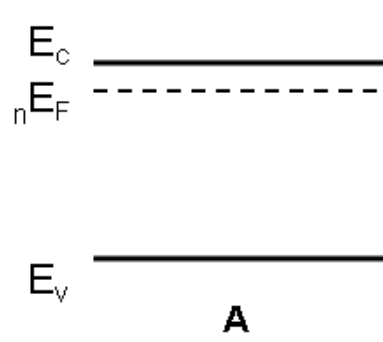
Ενεργειακή κατάσταση των επιφανειακών φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος σε έναν **n-τύπου** και έναν **p-τύπου** ημιαγωγό, με απουσία και παρουσία φωτός. (*) Διεγερμένη κατάσταση.

n-τύπου ημιαγωγός

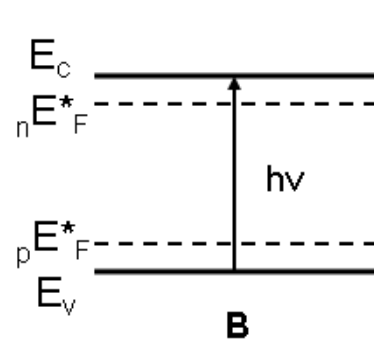
$${}_n E_F^* = E_V + kT \ln \frac{n}{N_C}$$

$${}_p E_F^* = E_V - kT \ln \frac{p}{N_V}$$

Απουσία φωτός



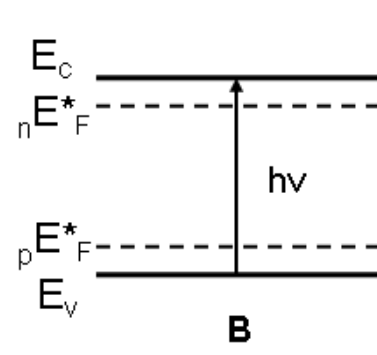
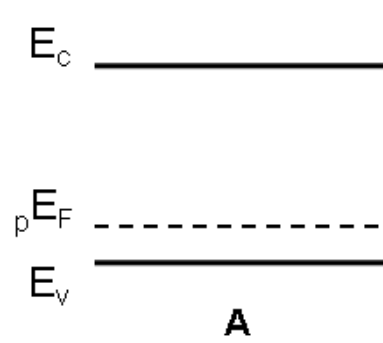
Παρουσία φωτός



$$n = n_0 + \Delta n \sim n_0$$

$$p = p_0 + \Delta p$$

p-τύπου ημιαγωγός

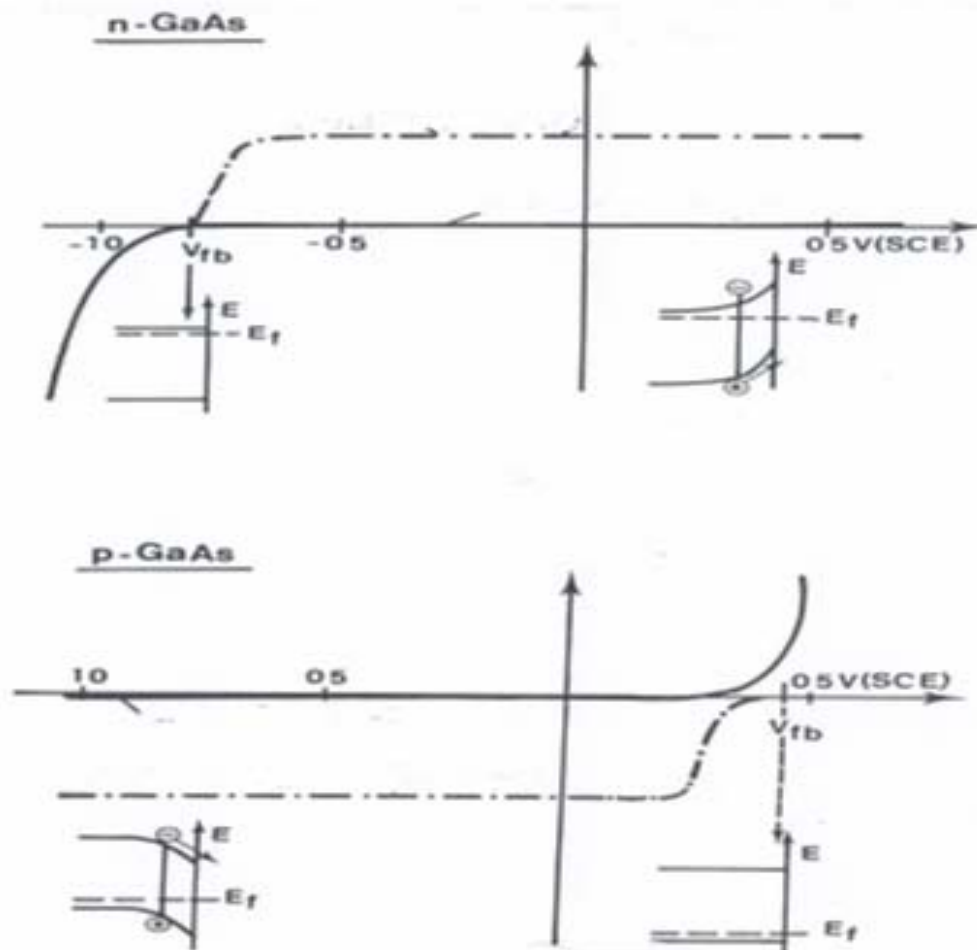


$$n = n_0 + \Delta n$$

$$p = p_0 + \Delta p \sim p_0$$

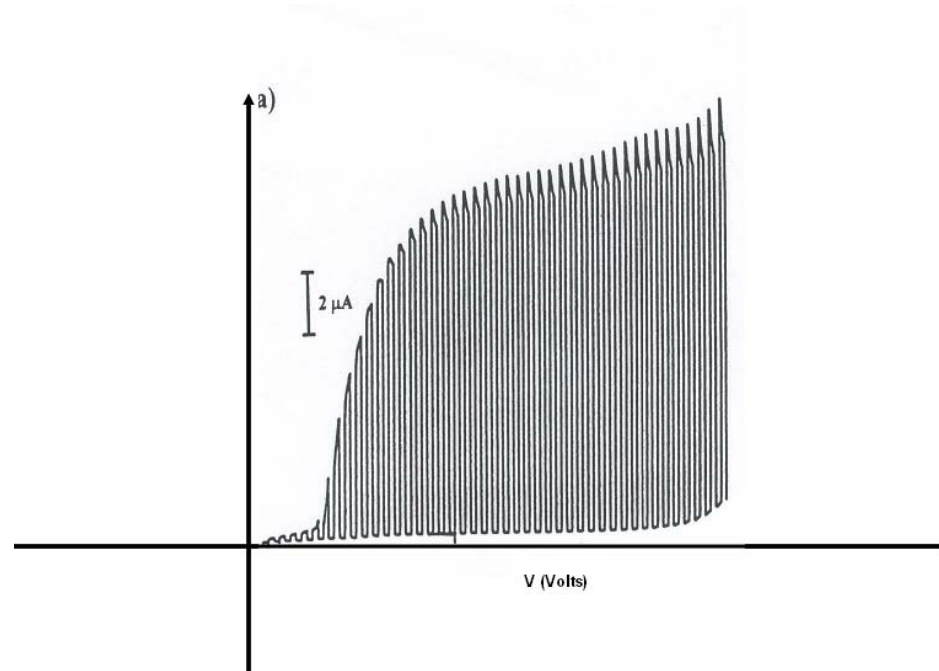


Καμπύλη ρεύματος δυναμικού πόλωσης ενός n-GaAs και ενός p-GaAs ηλεκτροδίου απουσία και παρουσία φωτός.

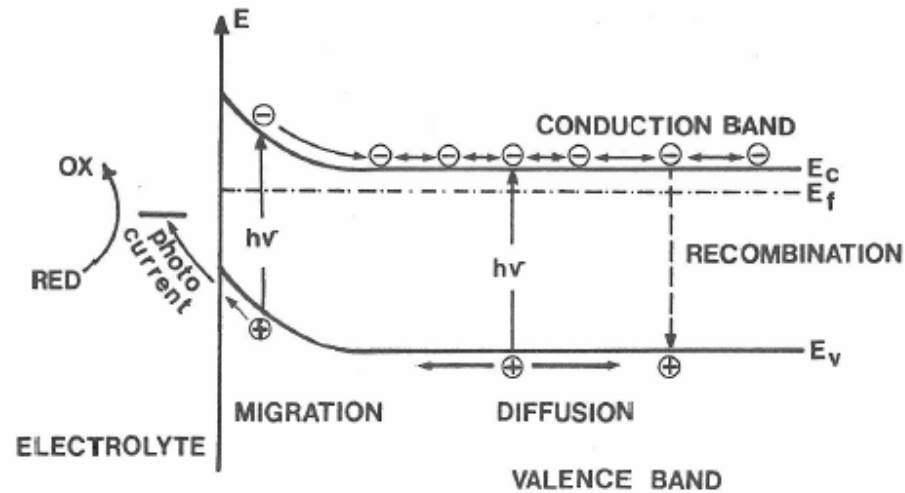




Χαρακτηριστική καμπύλη I-V απουσία και παρουσία φωτός του n-FeS₂



Αλληλεπίδραση του φωτός με τη διαφασική περιοχή ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης



εξίσωση Gaertner

$$I_{\phi\omega\varsigma} = eI_o \left[1 - \frac{\exp(-\alpha L)}{1 + \alpha L_p} \right]$$



Εξίσωση Gaertner

Η εξάρτηση του **φωτορεύματος** $I_{\text{φωσ}}$ που εμφανίζεται, από το **δυναμικό πόλωσης** του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Η πλέον αποδεκτή θεωρία είναι αυτή που βασίζεται στη **θεωρία του Gartner**, την οποία ανέπτυξε για την επαφή Schottky (ημιαγωγός/μέταλλο) και η οποία ισχύει και για τις επαφές ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης.

Η θεωρία του Gartner ισχύει όταν:

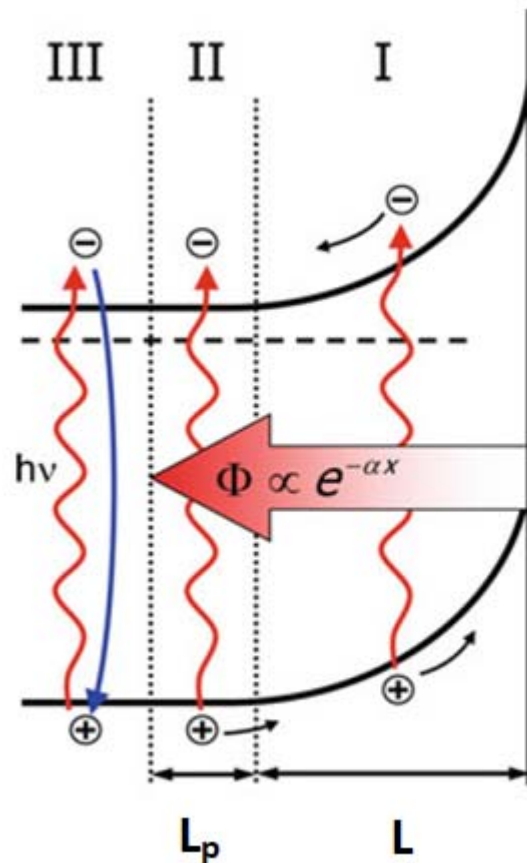
(α) η διαφανική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη είναι ελεύθερη από επιφανειακές καταστάσεις,

(β) όλα τα φωτόνια που απορροφούνται στην εντός της στοιβάδας απογύμνωσης, **περιοχή Debye**, μετατρέπονται σε ζεύγη e^-/h^+ και συνεισφέρουν στο φωτόρευμα, και

(γ) από τα φωτόνια που απορροφούνται στην περιοχή που ονομάζεται **ζώνη διάχυσης, L_p (diffusion layer, quasi neutrale)**. Στο φωτόρευμα συνεισφέρουν μόνον εκείνα τα οποία μέσω διάχυσης φτάνουν στη περιοχή Debye . Αυτό ισχύει λόγω της παραδοχής ότι οι φωτοδημιουργούμενοι φορείς, e^- , h^+ , στη διάρκεια ζωής τους μπορούν να μετακινηθούν μόνο κατά ένα διάστημα ίσο με το μήκος της ζώνης διάχυσης. Όλα τα ζεύγη e^-/h^+ , που δημιουργούνται εκτός αυτών των δύο περιοχών, δεν συνεισφέρουν καθόλου στην εμφάνιση του $I_{\text{φωσ}}$.



εξίσωση Gaertner



Περιοχή I (ζώνη απογύμνωσης)

- Απορρόφηση φωτός
- Δημιουργία των h^+/e^-
- Μεταφορά λόγω πεδίου

Περιοχή II (ζώνη διάχυσης)

- Απορρόφηση φωτός
- Δημιουργία των h^+/e^-
- Μετακίνηση των στη στοιβάδα απογύμνωσης μέσω διάχυσης

Περιοχή III (εσωτερικό του ημιαγωγού)

- Απορρόφηση φωτός
- Δημιουργία των h^+/e^-
- Επανασύνδεση

Ιδανικό πάχος του ημιαγωγικού ηλεκτροδίου

$$d = \alpha^{-1} = L + L_p$$



εξίσωση Gaertner

$$I_{\phi\omega\varsigma} = I_D + I_{diff}$$

$$I_D = eI_o [\exp(-\alpha L) - 1]$$

Φωτόρευμα που δημιουργείται στη ζώνη Debye

$$L = L_o (V - V_{FB})^{1/2}$$

Μήκος ζώνης Debye

$$I_{diff} = \frac{eI_o \alpha L_p}{1 + \alpha L_p} \exp(-\alpha L)$$

Φωτόρευμα που δημιουργείται στη ζώνη διάχυσης (quasi neutrale), L_p



εξίσωση Gaertner

$$I_{\phi\omega\varsigma} = eI_o \left[1 - \frac{\exp(-\alpha L)}{1 + \alpha L_p} \right]$$

I_o ένταση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας

L μήκος της ζώνης Debye

L_p Μήκος της ζώνης διάχυσης (quasi neutrale) με $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$

D_p συντελεστής διάχυσης των οπών

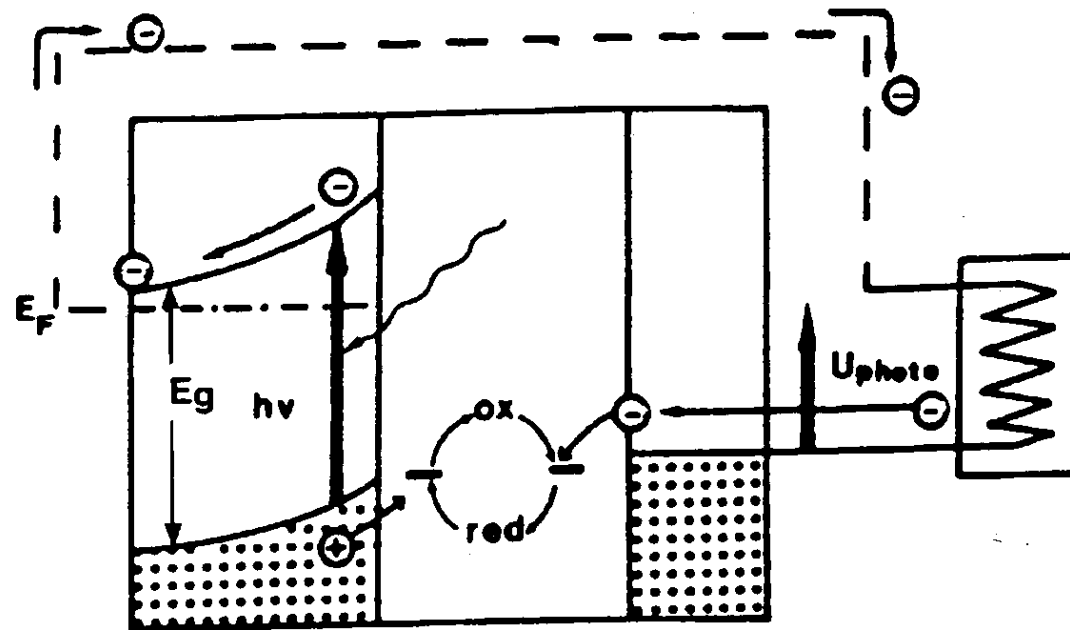
τ_p χρόνος συντονισμού (relaxation time) των οπών

α συντελεστής οπτικής απορρόφησης του ημιαγωγού

Το L_p αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος του ημιαγωγού και διαχωρίζει τη ζώνη απογύμνωσης από το εσωτερικό του κρυστάλλου. Στη περιοχή αυτή ισχύει

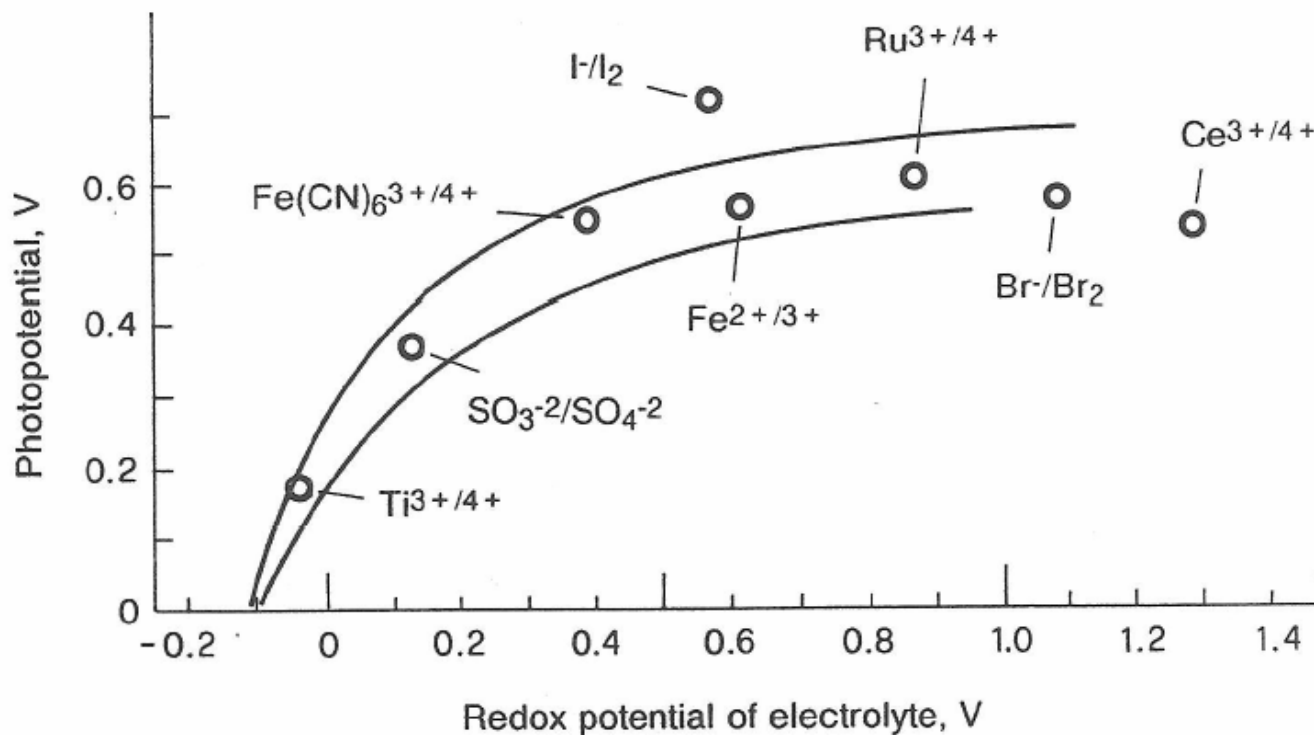
(α) $\Delta p = \Delta n$

(β) οι φωτοδημιουργούμενες οπές φτάνουν στη ζώνη Debye μέσω διάχυσης.





Εκτός του φωτορεύματος σημαντικό επίσης μέγεθος αποτελεί και το **φωτοδυναμικό ανοικτού κυκλώματος ($V_{\text{φως}}$)**, το οποίο δίνει τη (φωτο) ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου. Ως φωτοδυναμικό $V_{\text{φως}}$ ορίζουμε τη διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται, απουσία και παρουσία φωτός μεταξύ των πόλων ενός γαλβανικού στοιχείου, στο οποίο το ένα ηλεκτρόδιο είναι ημιαγωγός.



Εξάρτηση του φωτοδυναμικού ανοικτού κυκλώματος από το E_{redox} των ημιστοιχείων.



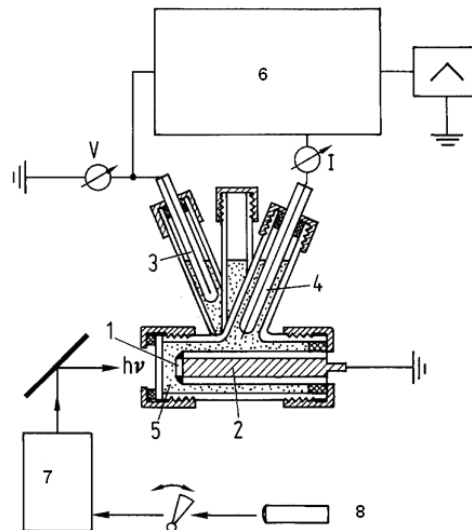
πειραματικές διατάξεις φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων

Φωτοηλεκτροχημεία Ημιαγωγών

Οι διατάξεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για μελέτες σχετίζονται με τη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά ημιαγωγίμων υλικών, αποτελούνται κατά κύριο λόγο, από ένα **κλασικό ηλεκτροχημικό** κι ένα **οπτικό σύστημα**, όπως φαίνεται και στο επόμενο σχήμα

Το ηλεκτροχημικό σύστημα αποτελείται από

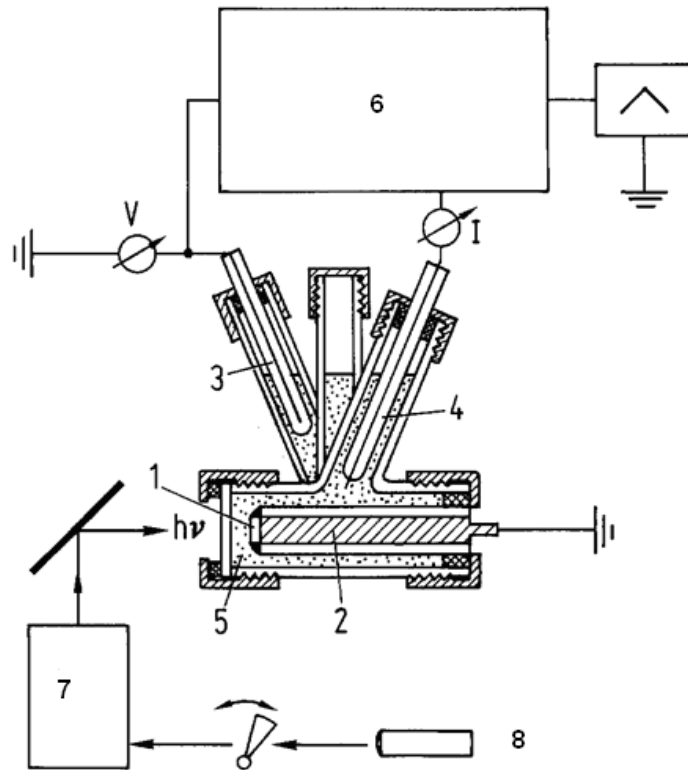
- μία **κλασική ηλεκτροχημική κυψέλη τριών ηλεκτροδίων** κατάλληλα τροποποιημένη, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα η επιφάνεια του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου (ηλεκτρόδιο εργασίας) να φωτίζεται με φως μονοχρωματικής ή πολυχρωματικής ακτινοβολίας,
- **πηγή σταθερού ρεύματος ή δυναμικού (ποτεντιοστάτης/γαλβανοστάτης)**, με τη βοήθεια της οποίας είναι δυνατή η εφαρμογή ενός συγκεκριμένου δυναμικού ή ρεύματος στη διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, και
- **σύστημα καταγραφής του ρεύματος ή του δυναμικού** (αναλογικός καταγραφέας ρεύματος/δυναμικού ή ηλεκτρονικός υπολογιστής).





φωτοηλεκτροχημική κυψέλη

Φωτοηλεκτροχημεία Ημιαγωγών



Πειραματική διάταξη φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων

- (1) Ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο,
- (2) ωμική επαφή,
- (3) ηλεκτρόδιο αναφοράς,
- (4) αντίθετο ηλεκτρόδιο,
- (5) ηλεκτρολυτικό διάλυμα,
- (6) πηγή ρεύματος δυναμικού,
- (7) μονοχρωμάτορας,
- (8) πηγή φωτός.



alamy stock photo

alamy.com



φωτοηλεκτροχημική κυψέλη

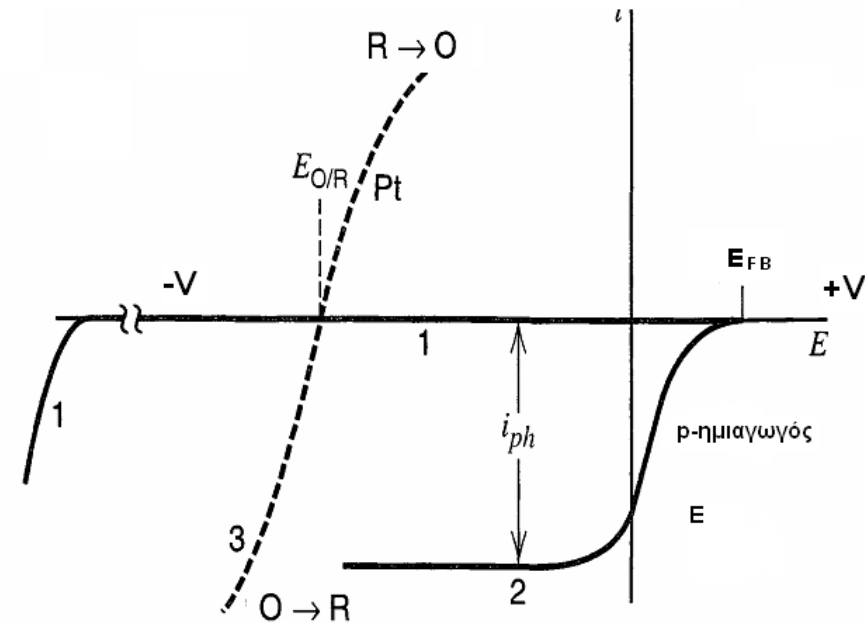
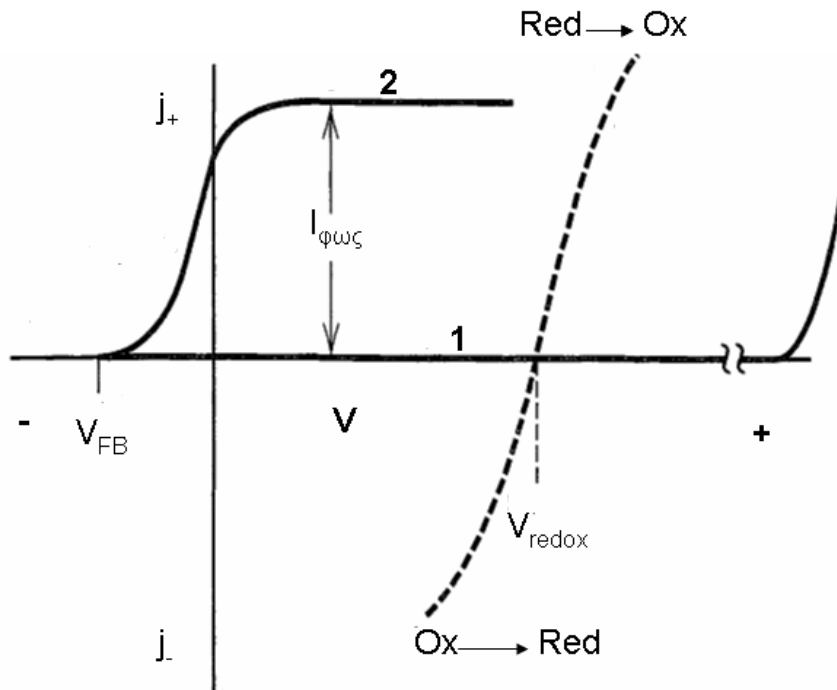
Φωτοηλεκτροχημεία Ημιαγωγών



alamy stock photo

HFUJPC
www.alamy.com

Καμπύλες ρεύματος δυναμικού σε φωτοηλεκτροχημική κυψέλη 3 ηλεκτροδίων



Καμπύλες ρεύματος δυναμικού ενός n-τύπου ημιαγωγού με παρουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Red/Ox με απουσία (καμπύλη 1) και παρουσία φωτός (καμπύλη 2). Η διακεκομμένη καμπύλη αντιστοιχεί στο σύστημα Pt, Red/Ox.

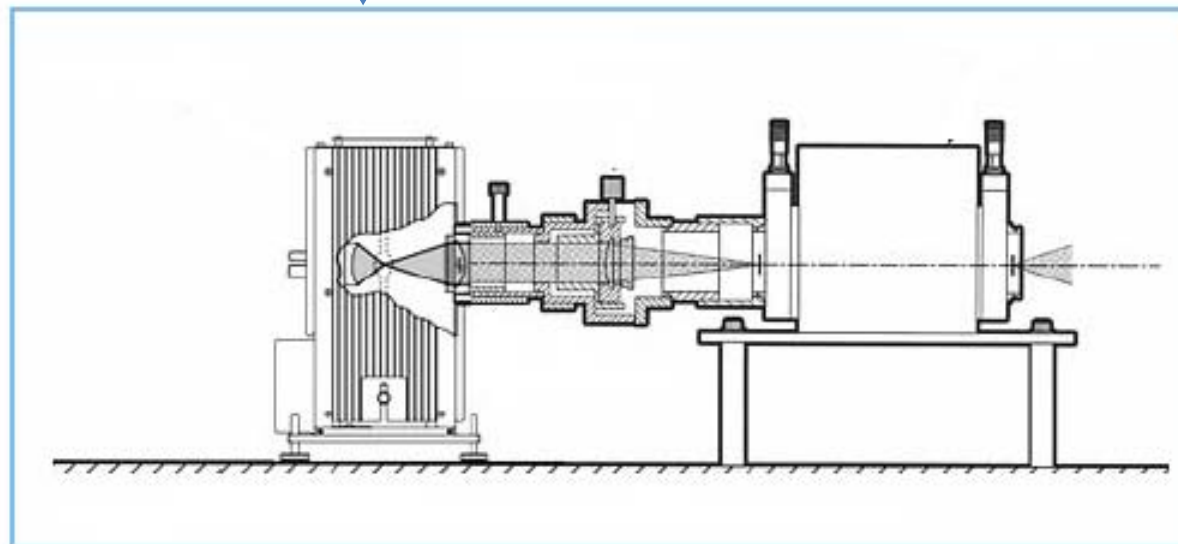
Καμπύλες ρεύματος δυναμικού ενός p-τύπου ημιαγωγού με παρουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Red/Ox με απουσία (καμπύλη 1) και παρουσία φωτός (καμπύλη 2). Η διακεκομμένη καμπύλη αντιστοιχεί στο σύστημα Pt, Red/Ox.



Οπτικό σύστημα αποτελούμενο από πηγή φωτός και μονοχρωμάτορα

Πηγή φωτός

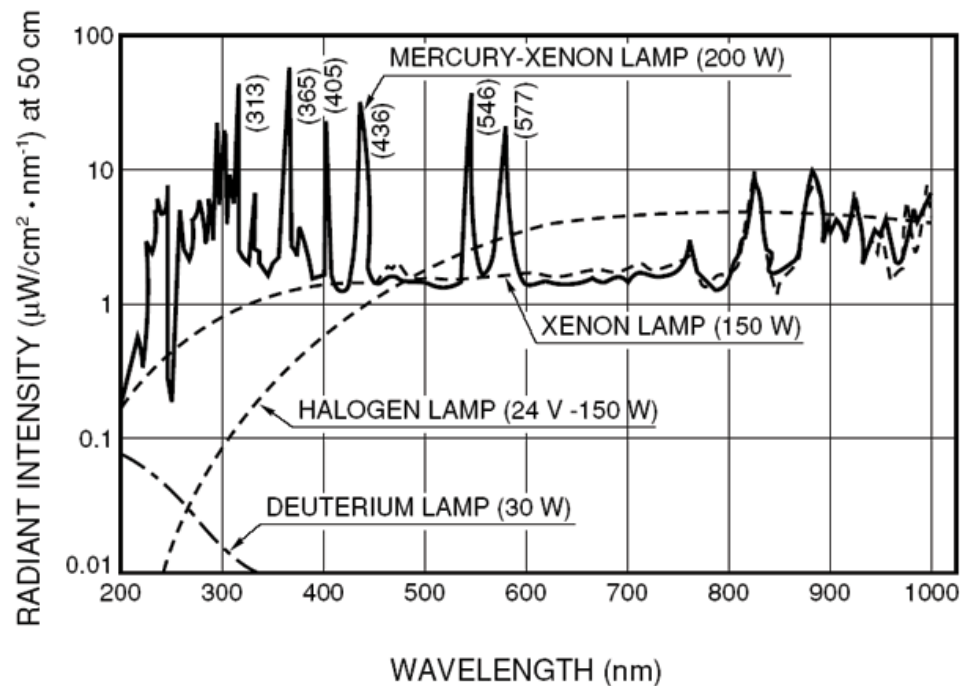
Μονοχρωμάτορας





Πηγές φωτός

Ως φωτεινή πηγή χρησιμοποιείται, κατά κύριο λόγο, λαμπτήρας εκπομπής Xe ή Hg (υψηλής ή μέτριας πίεσης), ενώ οι λαμπτήρες βολφραμίου αποτελούν μία πολύ καλή και χαμηλού κόστους λύση, ειδικά για τις περιπτώσεις που για τις φωτοηλεκτροχημικές μελέτες χρησιμοποιείται το ορατό τμήμα (>400 nm) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι λαμπτήρες Xe υπερτερούν των προαναφερθέντων λόγω του πλεονεκτήματος που έχουν να εκπέμπουν συνεχές φάσμα μεταξύ 200-900 nm, παραπλήσιο αυτού του ηλιακού φωτός.

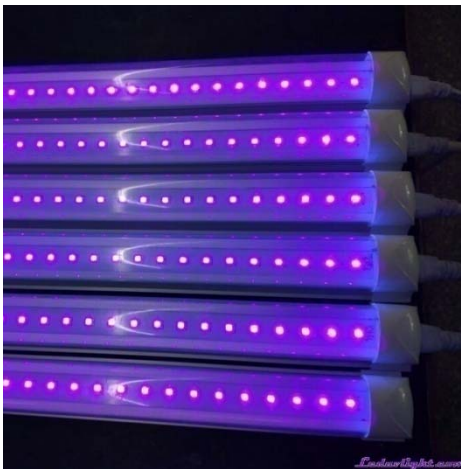
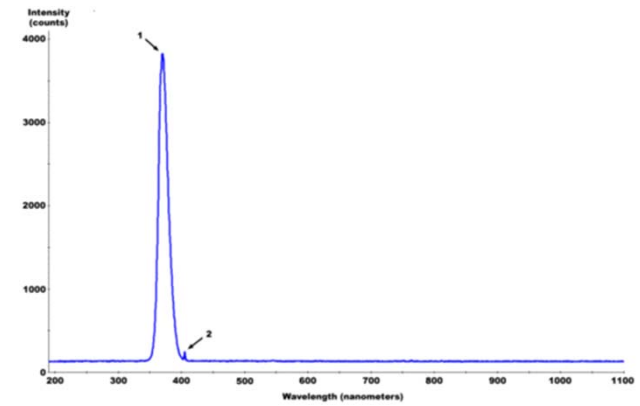




Πηγές φωτός



Λαμπτήρες Black light
365 nm



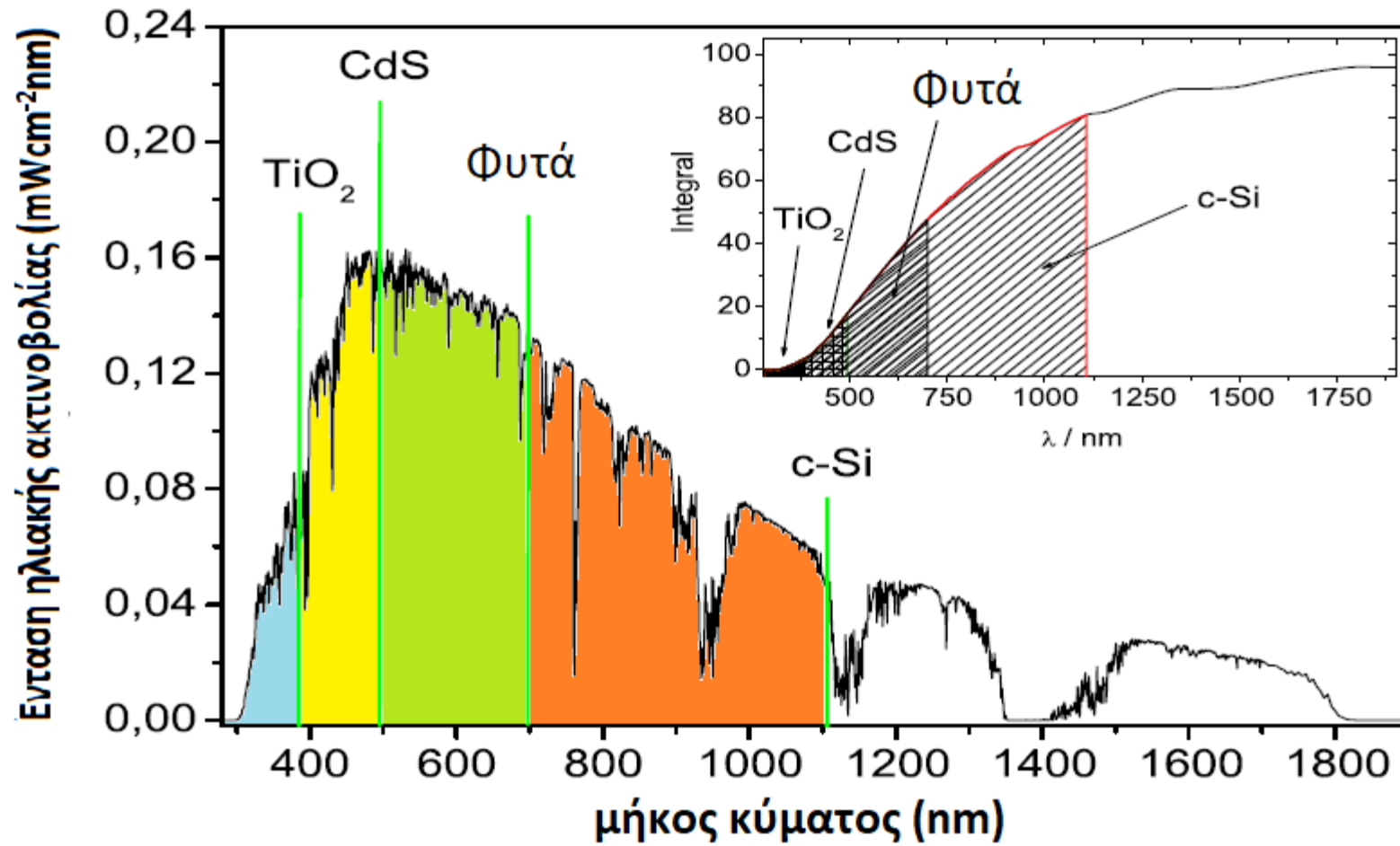
Λαμπτήρες LED



Προσομοιωτής ηλιακού φωτός (solar simulator)

Σημαντική πηγή ακτινοβολίας αποτελεί, επίσης, και ο **προσομοιωτής του ηλιακού φωτός (solar simulator)**, ο οποίος χρησιμοποιείται σε εργαστηριακό επίπεδο, κατά κύριο λόγο, για μελέτες εύρεσης των βέλτιστων συνθηκών μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική. Η συγκεκριμένη πηγή φωτός (Xe ή Xe/Hg) εκπέμπει φάσμα, που προσομοιάζει αυτό του ηλιακού φωτός.







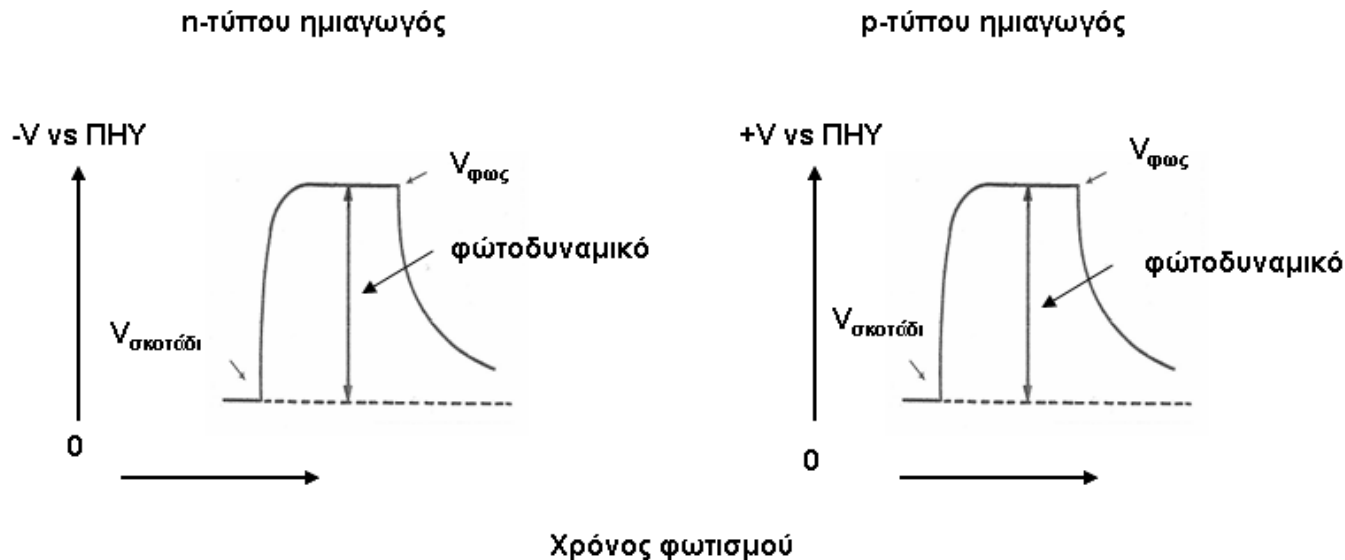
Προσδιορισμός Βασικών Μεγεθών Ημιαγωγίμων Υλικών

Η **Φωτοηλεκτροχημεία των Ημιαγωγών** αποτελεί μια πολύ απλή και ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδο προσδιορισμού διάφορων φυσικών μεγεθών ημιαγωγών υλικών. Παρουσιάζει το πολύ σημαντικό πλεονέκτημα, σε σχέση με τις αντίστοιχες μετρήσεις που γίνονται στη στερεά κατάσταση, ότι η διαφανική επαφή μεταξύ του ημιαγωγού και του ηλεκτρολύτη, η οποία προσδίδει στο σύστημα τις ιδιαίτερες ιδιότητές του, μπορεί να δημιουργηθεί με απλή εμβάπτιση του πρώτου στο διάλυμα. Επιπλέον, λόγω της υγρής φύσης του, το ηλεκτρολυτικό διάλυμα επικαλύπτει πλήρως όλη την επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι αντίστοιχες επαφές μετάλλου/ημιαγωγού ή ημιαγωγού/ημιαγωγού δημιουργούνται πολύ πιο δύσκολα με υψηλό κόστος και δεν υπάρχει η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των υλικών. Το πλεονέκτημα αυτό όμως συνοδεύεται με το σημαντικό μειονέκτημα, που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά στα υδατικά διαλύματα, της διάβρωσης και φωτοδιάβρωσης. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά τα φυσικά μεγέθη, τα οποία μπορούν να προσδιορισθούν με απλές φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις.

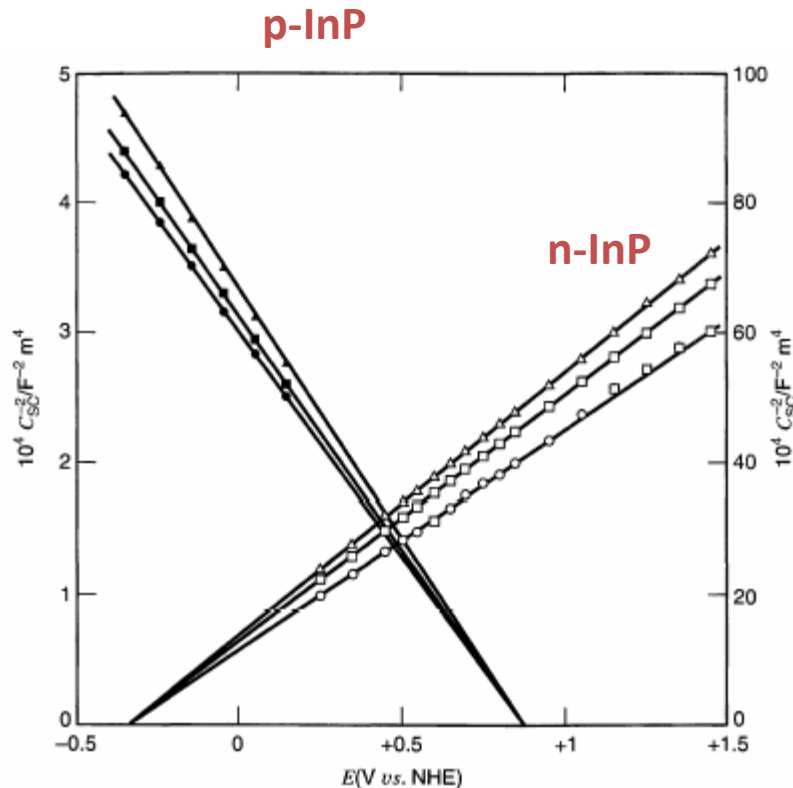


Τύπος ημιαγωγού

Η μέτρηση του **φωτοδυναμικού** ($V_{\text{φως}}$) σ' ένα φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο, που βρίσκεται σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος, μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε αν ο συγκεκριμένος ημιαγωγός παρουσιάζει ιδιότητες n- ή p-τύπου. Τιμές φωτοδυναμικού θετικότερες από τις αντίστοιχες στο σκοτάδι, που μετρούνται ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, είναι χαρακτηριστικές των ημιαγωγών p-τύπου. Αντίστοιχα τιμές αρνητικότερες αποτελούν ένδειξη για ημιαγωγό n-τύπου.



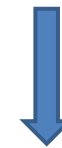
Ευθεία Mott-Schottky ενός n- και ενός p-τύπου InP ηλεκτροδίου.



$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{Goy}}$$

Ευθεία Mott-Schottky

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_o N_D e} \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right)$$



Προσδιορισμός από μετρήσεις διαφορικής χωρητικότητας της συγκέντρωσης των Δοτών (N_D) ή Δεκτών (N_A) και του δυναμικού (και της ενέργειας) στη κατάσταση flatband



Προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος E_g και των E_c και E_v

Εφαρμόζοντας ένα συγκεκριμένο δυναμικό ποτενσιοστατικά και καταγράφοντας το $I_{\phi\omega\varsigma}$ ως συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, λαμβάνονται φάσματα, όπως αυτό στο παρακάτω σχήμα

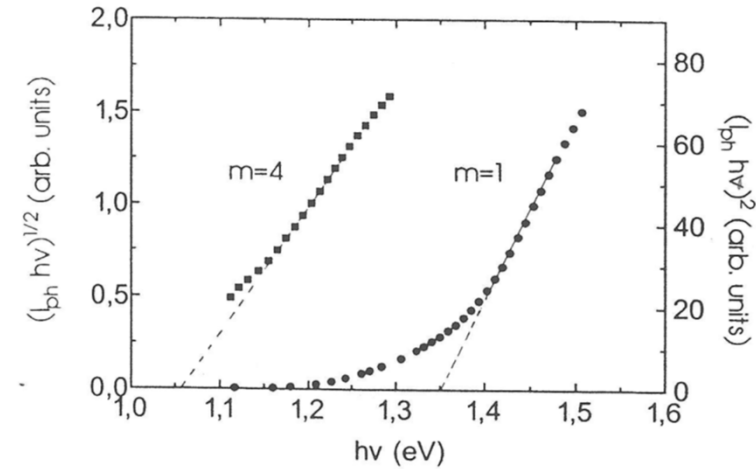
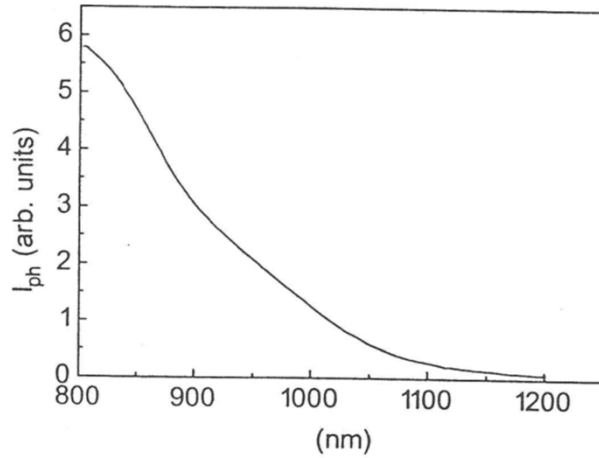
Με βάση τα πειραματικά δεδομένα και της εξίσωσης

$$\left(\frac{I_{\phi\omega\tau\omicron}}{eI_o} h\nu\right)^{2/n} = B(h\nu - E_g)$$

η οποία προέρχεται από την εξίσωση Gartner και την εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης του ημιαγωγού (α) από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (λ), είναι δυνατός ο προσδιορισμός του τύπου της μετάπτωσης του συγκεκριμένου ημιαγωγίμου υλικού (άμεσο όταν $n=1$ ή έμμεσο όταν $n=4$), καθώς και ο προσδιορισμός του ενεργειακού του χάσματος E_g



Εξάρτηση του $I_{\phi\omega\varsigma}$ από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας



$$I_{\phi\omega\varsigma} = eI_o \left[1 - \frac{\exp(-\alpha L)}{1 + \alpha L_p} \right]$$



$$\left(\frac{I_{\phi\omega\tau o}}{eI_o} h\nu \right)^{2/n} = B(h\nu - E_g)$$



Μακροσκοπικά το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, που εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης, εξωτερικεύεται ως **φωτόρευμα ($I_{\text{φωσ}}$)** ή ως **φωτοδυναμικό ($V_{\text{φωσ}}$)**. Τα δύο αυτά μεγέθη είναι χαρακτηριστικά για το κάθε συνδυασμό ημιαγωγού/ ηλεκτρολύτη (redox) κι εξαρτώνται τόσο από τις ιδιότητες του ημιαγώγιμου υλικού, όσο και από αυτές του ηλεκτρολύτη και του οξειδοαναγωγικού ζεύγους, που υπάρχει διαλυμένο σ' αυτόν.