

Κεφάλαιο 3-Η επαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη

Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο δίνονται πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά ενός ημιαγωγού, ο οποίος βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα στο οποίο υπάρχει ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος (Red/Ox). Περιγράφεται η ενεργειακή κατάσταση ισορροπίας της διαφασικής περιοχής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη απουσία φωτός, καθώς και η αλλαγή της συμπεριφοράς του παρουσία φωτός, κατάλληλου μήκους κύματος. Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, που εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, ορίζεται ως το φαινόμενο κατά το οποίο ο φωτισμός επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ή στο ρεύμα, που ρέει στη διαφασική περιοχή σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος και εξωτερικεύεται ως φωτοδυναμικό ($V_{\text{φω}}$) ή ως φωτόρευμα ($I_{\text{φω}}$), αντίστοιχα. Το φωτόρευμα, το οποίο προκαλεί ανόρθωση της ετεροεπαφής, εξηγείται με τη βοήθεια της εξίσωσης *Gärtner*. Επιπλέον, δίνονται πληροφορίες σχετικά με την σταθερότητα των ημιαγωγίμων υλικών στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση.

Προσπαιτούμενη γνώση

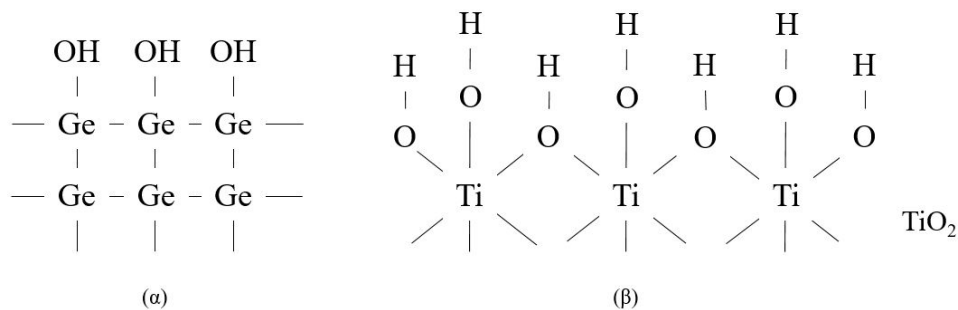
Για την κατανόηση των εννοιών του παρόντος κεφαλαίου είναι απαραίτητες οι γνώσεις των προηγούμενων δύο κεφαλαίων, καθώς και η προτεινόμενη βιβλιογραφία.

3.1 Η επαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη απουσία φωτός [1-8]

Στα προηγούμενα κεφάλαια δόθηκαν ορισμένα στοιχεία, που αφορούν τις ιδιότητες των ημιαγωγίμων στοιχείων κι ενώσεων, καθώς και των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιασθούν οι ιδιότητες, που εμφανίζει ένας ημιαγωγός, όταν βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, απουσία ή παρουσία κατάλληλου φωτισμού.

Όταν ένα μέταλλο ή ένας ημιαγωγός έλθει σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, μπορεί να συμβεί προσρόφιση μορίων ή ιόντων στην επιφάνεια του στερεού ως αποτέλεσμα ηλεκτροστατικών έλξεων ή και δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ του στερεού και των συστατικών του διαλύματος. Στην περίπτωση των ημιαγωγών είναι πολύ συνηθισμένη η δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των ατόμων, που βρίσκονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού, με υδροξυλιόντα ως αποτέλεσμα της ισχυρής αλληλεπίδρασής τους με το H_2O . Στο Σχήμα 3.1 δίνεται ενδεικτικά η επιφανειακή δομή ημιαγωγών όπως του γερμανίου (Ge) και του διοξειδίου του τιτανίου TiO_2 , εμβαπτισμένων σε υδατικά διαλύματα.

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά φορτίου μεταξύ των δύο φάσεων και τη δημιουργία μιας διαφασικής περιοχής με χαρακτηριστικές ιδιότητες, οι οποίες είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνες για τη συμπεριφορά του συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη.

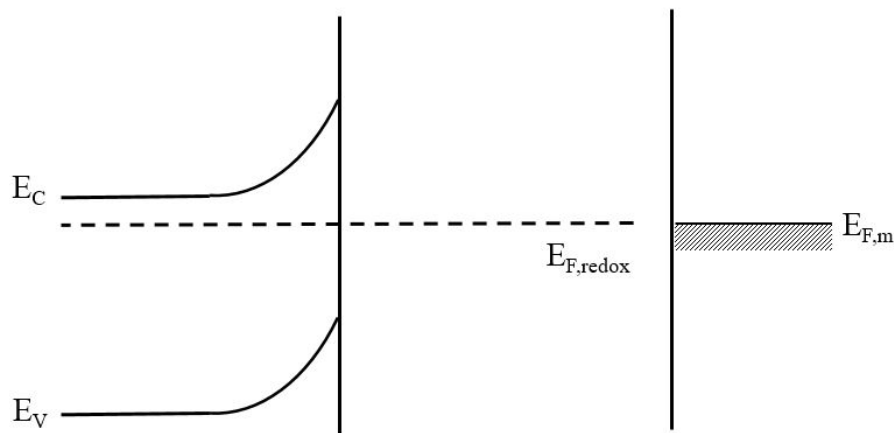


Σχήμα 3.1: Επιφανειακή δομή ημιαγωγίμων υλικών που βρίσκονται σε επαφή με υδατικό διάλυμα (α) Ge, (β) TiO_2 .

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η διαφασική περιοχή που δημιουργείται, κατά την εμβάπτιση ενός ημιαγωγού σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ονομάζεται, όπως και στη περίπτωση της επαφής μετάλλου/ηλεκτρολύτη, *ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα*, παρουσιάζει όμως ιδιότητες τελείως διαφορετικές από αυτές στην περίπτωση του μετάλλου. Η διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός ότι στους ημιαγωγούς η συγκέντρωση των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος (e^- ή h^+) είναι μερικές τάξεις μεγέθους μικρότερη αυτής των μετάλλων (10^{15} - 10^{18} cm^{-3} για τους ημιαγωγούς, $\sim 10^{22}$ cm^{-3} για τα μέταλλα) και ότι απαιτείται μια ενέργεια ενεργοποίησης ($E > E_g$) πολύ μεγαλύτερη για τη μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους (ΖΣ) στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ). Επιπλέον, στην περίπτωση των ημιαγωγών πρέπει να γίνεται διάκριση μεταξύ των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, όπου συμμετέχουν οι φορείς που βρίσκονται στη ζώνη σθένους και αυτών στη ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, στη περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μετέχουν σε αναγωγικές, ενώ οι οπές της ζώνης σθένους σε οξειδωτικές αντιδράσεις.

Στη διαφορετική αυτή συμπεριφορά οφείλονται και τα φαινόμενα, που χαρακτηρίζουν τα φωτοβολταϊκά, φωτοηλεκτροχημικά και φωτοκαταλυτικά στοιχεία, τα οποία εμφανίζονται στα ημιαγωγικά υλικά και αποτελούν αντικείμενο του παρόντος βιβλίου.

Για τη διερεύνηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα, απουσία και παρουσία φωτός, στην διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελούμενο από τον ημιαγωγό, τον ηλεκτρολύτη με το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα και το αντίθετο μεταλλικό ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτροχημικό αυτό σύστημα, υπό συνθήκες φωτισμού, αποτελεί μια απλή περίπτωση ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου. Στο Σχήμα 3.2 δίνεται η ενεργειακή κατάσταση του στοιχείου, όταν βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία, στο σκοτάδι.



Σχήμα 3.2: Κατάσταση ισορροπίας συστήματος ημιαγωγός-Red/Ox-μέταλλο.

Θεωρώντας ως δεδομένο ότι σε κάθε φάση (στερεή, υγρή) υπάρχει ένα γνωστό ηλεκτροχημικό δυναμικό, το οποίο χαρακτηρίζει την ενέργεια των ηλεκτρονίων (E_F , $E_{F,redox}$, $E_{F,m}$) και ότι το σύστημα βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία, όταν το ηλεκτροχημικό τους δυναμικό είναι το ίδιο σε κάθε σημείο του. Παρακάτω θα γίνει αναφορά μόνο στην ετεροεπαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, μια και η αντίστοιχη μέταλλο/ηλεκτρολύτης είναι γνωστή από την κλασική Ηλεκτροχημεία και δεν αποτελεί αντικείμενο του παρόντος βιβλίου.

Στη διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη οι σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν τη συμπεριφορά του συστήματος, είναι το ηλεκτρικό πεδίο και η συγκέντρωση των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος (e^- , h^+) στα διάφορα σημεία του χώρου. Η περιοχή αυτή που ονομάζεται *περιοχή φορτίων χώρου* (*space charge region*), εισάγει την αναγκαία ασυμμετρία στο σύστημα κι έτσι επιτυγχάνεται η μεταφορά φορτίου.

Όταν δύο τέτοιες φάσεις, στις οποίες τα ηλεκτρόνια έχουν διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό ή αλλιώς διαφορετική ενέργεια Fermi, έρθουν σε επαφή μεταξύ τους, επέρχεται μεταφορά φορτίου από τη μία φάση στην άλλη, μέχρις ότου τα ηλεκτροχημικά δυναμικά τους εξισωθούν. Τότε θεωρείται ότι το σύστημα βρίσκεται σε ηλεκτροχημική ισορροπία.

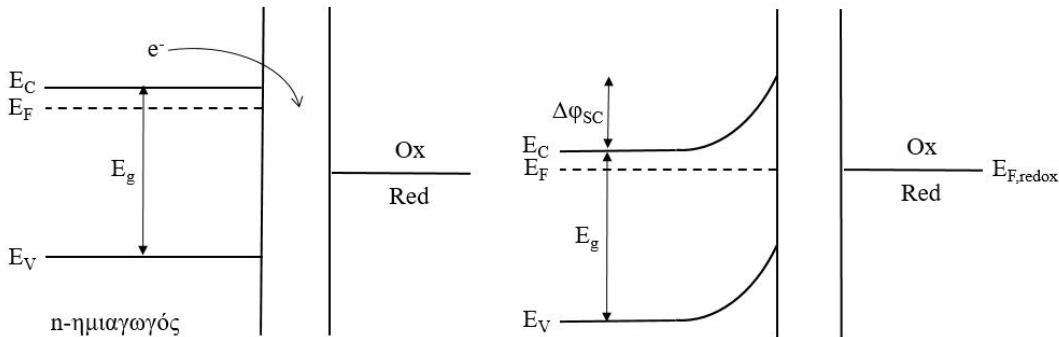
Μια τέτοια κατάσταση θα περιγραφεί παρακάτω χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα την επαφή ενός ημιαγωγού n-τύπου με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το οποίο περιέχει το οξειδοαναγωγικό σύστημα Red/Ox.

Η διαφασική αυτή περιοχή καθορίζει, κατά κύριο λόγο, όλες τις ηλεκτροχημικές/φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες του συστήματος.

Εστω ότι ένας n-τύπου ημιαγωγός έρχεται σε επαφή με το οξειδοαναγωγικό σύστημα Red/Ox, απουσία φωτισμού. Στο διάλυμα η ενέργεια, που αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό του οξειδοαναγωγικού συστήματος ή αλλιώς η ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων, δίνεται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του Red/Ox, σύμφωνα με τις εξισώσεις 1.12, 1.13 του κεφαλαίου 1 (βλ. Σχήμα 3.2). Στον ημιαγωγό η αντίστοιχη ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι η ενέργεια Fermi. Μεταξύ των δύο φάσεων λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου (ηλεκτρονίων) μέχρις ότου επέλθει αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ τους και η οποία χαρακτηρίζεται ως $E_F = E_{F,redox}$.

Στην πραγματικότητα, λόγω της πολύ μεγαλύτερης πυκνότητας ηλεκτρονιακών καταστάσεων σε ένα πυκνό ηλεκτρολυτικό διάλυμα απ' ό'τι στον ημιαγωγό, η μεταφορά φορτίου πρακτικά δε μεταβάλλει τη θέση της ενέργειας $E_{F,redox}$ του οξειδοαναγωγικού συστήματος στο διάλυμα, ενώ αντίθετα επιφέρει σημαντική αλλαγή της θέσης του E_F στον ημιαγωγό. Αλλιώς, μπορούμε να πούμε ότι, κατά την επαφή ενός ημιαγωγού με ένα σχετικά πυκνό ηλεκτρολυτικό διάλυμα, η πτώση τάσης κατά τη δημιουργία της ηλεκτροχημικής ισορροπίας εμφανίζεται πρακτικά στην πλευρά του ημιαγωγού (βλ. Σχήματα 3.3 και 2.9, 2^ο Κεφάλαιο).

Στην ιδανική περίπτωση, όπου η συγκέντρωση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους είναι αρκετά υψηλή και δε λαμβάνουν χώρα διάφορες άλλες διεργασίες κατανάλωσης φορτίου (π.χ. ύπαρξη επιφανειακών καταστάσεων, χημικές αντιδράσεις κτλ.) και η μοναδική ανταλλαγή ηλεκτρονίων γίνεται μεταξύ του ημιαγωγού και του οξειδοαναγωγικού ζεύγους, η εμφανιζόμενη πτώση τάσης $\Delta\phi_{sc}$ είναι αυτή μεταξύ του εσωτερικού του ημιαγωγού και της επιφάνειάς του. Αυτή η πτώση τάσης εκφράζεται ενεργειακά με $E_F - E_{F,redox}$ πριν από την επαφή και σχηματικά συνοδεύεται με κάμψη των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού στην περιοχή των φορτίων χώρου.



Σχήμα 3.3: Η ετεροεπαφή n-ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη (Red/Ox) σε κατάσταση απογύμνωσης, απουσία φωτός, πριν και μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας.

Στο Σχήμα 3.3 δίνεται γραφικά η ενεργειακή κατάσταση ενός συστήματος n-ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη για την περίπτωση που λαμβάνει χώρα μεταφορά των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο Red/Ox σύστημα, με αποτέλεσμα την απογύμνωση της επιφάνειας του ημιαγωγού από τα ηλεκτρόνια. Η κατάσταση αυτή ονομάζεται *κατάσταση απογύμνωσης*, οφείλεται στο γεγονός ότι η ενέργεια των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο E_F , πριν την επαφή των δύο φάσεων, είναι αρνητικότερη της αντίστοιχης ενέργειας των ηλεκτρονίων στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος, $E_{F,redox}$ και αποτελεί την πιο ενδιαφέρουσα περίπτωση, στην οποία στηρίζονται όλες οι φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των ημιαγωγικών υλικών.

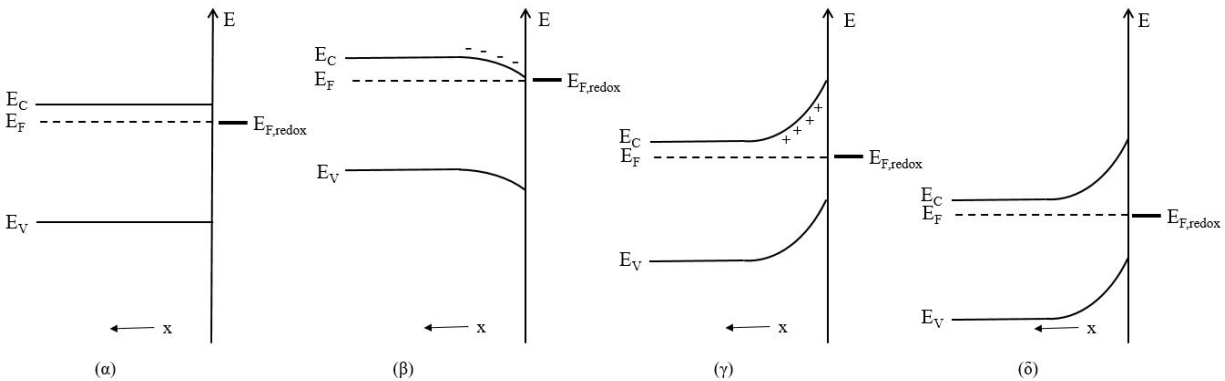
Η ηλεκτρονική ισορροπία μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους, ανάλογα με τη θέση που κατέχουν οι E_F και $E_{F,redox}$, οδηγεί σε τέσσερις καταστάσεις ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων, που δίνονται στο Σχήμα 3.4 για έναν n-τύπου ημιαγωγό. Οι περιπτώσεις αυτές είναι:

Κατάσταση flat band ($E_F = E_{F,redox}$): 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 (Σχήμα 3.4α).

Κατάσταση συσσώρευσης, accumulation layer ($E_F < E_{F,redox}$): Η $E_{F,redox}$ 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 πρακτικά σαν ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο (Σχήμα 3.4β).

Κατάσταση απογύμνωσης, depletion layer ($E_F > E_{F,redox}$): Η E_F είναι αρνητικότερη αυτής του $E_{F,redox}$, 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 ημιαγωγών, Σχήμα 3.4γ). Για τη συγκεκριμένη μελέτη η κατάσταση απογύμνωσης αποτελεί την πλέον ενδιαφέρουσα περίπτωση και με αυτή θα ασχοληθούμε παρακάτω.



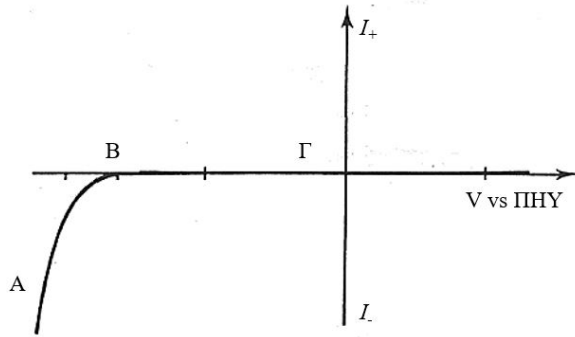
Σχήμα 3.4: Περιοχή φορτίων χώρου στην επαφή n-ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη.

Κατάσταση αντιστρεπτότητας, inversion layer ($E_F \gg E_{F,redox}$): Σε αυτή την περίπτωση, η στάθμη της ενέργειας Fermi μετατοπίζεται στην περιοχή της ζώνης σθένους με αποτέλεσμα να επέρχεται εκφυλισμός του ημιαγωγού (Σχήμα 3.4δ). *Εκφυλισμένοι ημιαγωγοί* ονομάζονται εκείνα τα υλικά, τα οποία, ενώ ανήκουν στους ημιαγωγούς, η συμπεριφορά τους είναι περισσότερο μεταλλική, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων e^- ή p^+ ως αποτέλεσμα του υψηλού βαθμού προσμίξεων στον κρύσταλλο. Στους εκφυλισμένους ημιαγωγούς η στάθμη της ενέργειας Fermi βρίσκεται μέσα στη ζώνη σθένους ή στη ζώνη αγωγιμότητας για n-τύπου και p-τύπου ημιαγωγούς, αντίστοιχα. Διακρίνονται οι εξής δύο περιπτώσεις: (α) Σε n-ημιαγωγούς με μικρό ενεργειακό χάσμα, η συγκέντρωση των οπών γίνεται μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτρονίων και η επιφάνεια του ημιαγωγού αποκτά ιδιότητες ημιαγωγού p-τύπου. Αποτέλεσμα αυτής της κατάστασης είναι η δυνατότητα ανταλλαγής ηλεκτρονίων μεταξύ του οξειδοαναγωγικού ζεύγους και της ζώνης σθένους του ημιαγωγού. (β) Η δεύτερη περίπτωση αφορά τους ημιαγωγούς με μεγάλο E_g (>2 eV), στους οποίους, λόγω του μεγέθους του E_g , η συγκέντρωση των οπών δεν αποκτά την απαιτούμενη τιμή που αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi. Η απουσία τόσο ηλεκτρονίων, όσο και οπών στην επιφάνεια του ημιαγωγού οδηγεί στη λεγόμενη *βαθιά απογύμνωση* (deep depletion).

Ένας φαινομενολογικός τρόπος κατανόησης των τεσσάρων διαφορετικών καταστάσεων ισορροπίας μπορεί να γίνει από τις ποτενσιοστατικές μετρήσεις του ρεύματος, ως προς το δυναμικό πόλωσης της διαφασικής περιοχής ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιώντας μια ηλεκτροχημική κυψέλη, στην οποία το ένα ηλεκτρόδιο αποτελείται από τον ημιαγωγό και το άλλο από ένα μέταλλο (π.χ. Pt). Η εφαρμογή στο ημιαγωγό ηλεκτρόδιο εξωτερικά μιας διαφοράς δυναμικού (δυναμικό πόλωσης), ως προς ένα δυναμικό αναφοράς (π.χ. πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, ΠΗΥ), ρυθμίζει τη θέση του δυναμικού, το οποίο αντιστοιχεί σε μια ενέργεια Fermi και επιτρέπει έτσι τη καταγραφή όλων των περιπτώσεων που προαναφέρθηκαν, σε μία καμπύλη ρεύματος-δυναμικού (I/V). Με άλλα λόγια μέσω του εφαρμοζόμενου δυναμικού πόλωσης, είναι δυνατή η επιλεκτική μεταβολή της θέσης της ενέργειας Fermi, καθώς και των θέσεων των ζωνών ZA και ΖΣ του ημιαγωγού, θεωρώντας ότι οι θέσεις των ZA και ΖΣ στην επιφάνεια ($x=0$) παραμένουν σταθερές και μεταβάλλονται με την απόσταση προς το εσωτερικό του ημιαγωγού.

Στο Σχήμα 3.5 δίνεται η ποτενσιοστατική καμπύλη ρεύματος-εφαρμοζόμενου δυναμικού (I/V) για ένα ηλεκτρόδιο n-τύπου, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα απουσία φωτός. Σύμφωνα με την καμπύλη αυτή, στην περιοχή A, ξεκινώντας από δυναμικά αρνητικότερα του V_{FB} (σημείο B), που αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi στη κατάσταση flatband, το ηλεκτρικό ρεύμα ρέει διαμέσου της ετεροεπαφής με όμοιο τρόπο, όπως και στα μεταλλικά ηλεκτρόδια. Η περιοχή αυτή χαρακτηρίζει την κατάσταση συσώρευσης που προαναφέρθηκε. Η τιμή δυναμικού όπου το ρεύμα μηδενίζεται, μπορεί κατά

προσέγγιση να θεωρηθεί ως το δυναμικό, που αντιστοιχεί στην κατάσταση flatband (σημείο B). Σε δυναμικά θετικότερα αυτής της τιμής που εκπροσωπείται από τη περιοχή Γ, ο ημιαγωγός βρίσκεται στη κατάσταση απογύμνωσης και γι' αυτό το λόγο δεν είναι δυνατή η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου του ηλεκτροδίου, ενώ σε υψηλότερα δυναμικά, μεταπίπτει στη κατάσταση αντιστρεπτότητας και υπάρχει δυνατότητα ροής του ρεύματος. Ακριβώς ανάλογη, κάνοντας τις κατάλληλες τροποποιήσεις, είναι και η συμπεριφορά ενός ημιαγωγού p-τύπου.



Σχήμα 3.5: Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-δυναμικού απουσία φωτισμού ενός n-τύπου ημιαγωγίου ηλεκτροδίου.

Έστω ένας n-ημιαγωγός σε επαφή με ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα του οποίου η E_F είναι αρνητικότερη της $E_{F,Redox}$ (Σχήμα 3.4γ). Τα ηλεκτρόνια τα οποία φεύγουν από τον n-ημιαγωγό, αφήνουν πίσω τους θετικά φορτισμένους δότες (N_D), οι οποίοι έχουν συγκεκριμένη θέση στον κρύσταλλο. Η περίσσεια θετικού φορτίου, που δημιουργείται στην επιφάνεια του ημιαγωγού, δημιουργεί με το επιπλέον αρνητικό φορτίο από την πλευρά του ηλεκτρολύτη ένα δίπολο, το οποίο είναι υπεύθυνο για τη διαφορά δυναμικού κατά μήκος της ετεροεπαφής και η οποία, κατά κύριο λόγο, θεωρώντας ένα αρκετά υψηλής συγκέντρωσης διάλυμα, εμφανίζεται από την πλευρά του ημιαγωγού. Η περιοχή αυτή, όπως ήδη αναφέρθηκε ονομάζεται *περιοχή φορτίων χώρου (space charge region)*, η οποία κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες βρίσκεται σε κατάσταση απογύμνωσης. Το μήκος της εξαρτάται από τον αριθμό των ιονισμένων δοτών (N_D) στον κρύσταλλο.

Η ακριβής κατανομή του φορτίου και του δυναμικού στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του ημιαγωγού, που βρίσκεται σε επαφή με ηλεκτρολυτικό διάλυμα, μπορεί να εξαχθεί μέσω της ηλεκτροστατικής θεωρίας και των νόμων της στατιστικής κατανομής των ηλεκτρονίων, με την επίλυση της εξίσωσης του Poisson.

Η σχέση μεταξύ της πτώσης τάσης (διαφοράς δυναμικού), $\Delta\phi_{sc}(x)$, και της πυκνότητας φορτίου, $\rho(x)$, σε κάθε σημείο x της περιοχής των φορτίων χώρου του ημιαγωγού, δίνεται παρακάτω από την εξίσωση Poisson:

$$\frac{d^2 \Delta\phi_{sc}(x)}{dx^2} = -\rho(x) / \epsilon\epsilon_0 \quad (3.1)$$

όπου ϵ και $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού και του κενού, αντίστοιχα. Η πυκνότητα φορτίου σε κάθε σημείο, x , του ημιαγωγού $\rho(x)$ δίνεται από τη σχέση:

$$\rho(x) = e[N_D - N_A - n(x) + p(x)] \quad (3.2)$$

όπου N_D , N_A η συγκέντρωση στον κρύσταλλο των ιονισμένων δοτών και δεκτών αντίστοιχα, και x η απόσταση από την επιφάνεια του ημιαγωγού προς το εσωτερικό του. Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και οπών $n(x)$ και $p(x)$, εξαρτάται άμεσα από την απόσταση x από τη διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη και δίνεται, όπως ήδη αναφέρθηκε (1^ο κεφάλαιο, εξίσωση 1.8) από τις ακόλουθες μαθηματικές σχέσεις, οι οποίες ακολουθούν την κατανομή Boltzmann:

$$n(x) = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_c(x)}{kT}\right) \quad (3.3)$$

$$p(x) = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V(x)}{kT}\right) \quad (3.4)$$

Η εξάρτηση αυτών από την πτώση τάσης $\Delta\phi_{sc}(x)$, σε κάθε σημείο x της περιοχής φορτίων χώρου, ως προς το εσωτερικό του ημιαγωγού μπορεί να δοθεί επίσης από τις σχέσεις:

$$n(x) = n_o \exp\left(-\frac{e\Delta\phi_{sc}(x)}{kT}\right) \quad (3.5)$$

$$p(x) = p_o \exp\left(\frac{\Delta\phi_{sc}(x)}{kT}\right) \quad (3.6)$$

όπου n_o , p_o οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών στο εσωτερικό του ημιαγωγού. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των e^- και των p^+ στην επιφάνεια του ημιαγωγού δίνονται από τις σχέσεις:

$$n_s = n_o \exp\left(-\frac{e\Delta\phi_{sc}}{kT}\right) \quad (3.7)$$

$$p_s = p_o \exp\left(\frac{e\Delta\phi_{sc}}{kT}\right) \quad (3.8)$$

όπου $\Delta\phi_{sc}$ η συνολική πτώση τάσης μεταξύ της επιφάνειας και του εσωτερικού του ημιαγωγού.

Η εξίσωση Poisson με αντικατάσταση της εξίσωσης 3.2 στην 3.1, καθώς και με αντικατάσταση των εξισώσεων 3.5 και 3.6 στην εξίσωση 3.2 λαμβάνει τη μορφή:

$$\frac{d^2\Delta\phi_{sc}(x)}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_o} \left[n_o - p_o - n_o \exp\left(-\frac{e\Delta\phi_{sc}(x)}{kT}\right) + p_o \exp\left(-\frac{\Delta\phi_{sc}(x)}{kT}\right) \right] \quad (3.9)$$

θεωρώντας ότι

- στο εσωτερικό του ημιαγωγού ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας, $N_D + p_o = n_o + N_A$
- οι θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας είναι σταθερές στην επιφάνεια του ημιαγωγού και μεταβάλλονται με την απόσταση x προς το εσωτερικό του.

Η λύση αυτής της εξίσωσης, μετά από την ολοκλήρωσή της, δίνει την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, $E(x) = \frac{d\Delta\phi_{sc}(x)}{dx}$, σε κάθε σημείο x και για όλα τα σημεία δίνει το ενεργειακό διάγραμμα της περιοχής φορτίων χώρου του ημιαγωγού, που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα. Φαινομενολογικά αυτό εξωτερικεύεται με την κάμψη των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας του ημιαγωγού από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του. Η κάμψη αυτή εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φορέων n_s , p_s στην επιφάνεια του ημιαγωγού και οδηγεί στις τέσσερις καταστάσεις που προαναφέρθηκαν (Σχήμα 3.4).

Στην επιφάνεια του ημιαγωγού ($x=0$) η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου E_s παίρνει τη μορφή:

$$E_s = \frac{d(\Delta\phi_{sc})}{dx} = \frac{kT}{eL_o} \left[\frac{p_o}{n_i} \left(\exp\left(\frac{e\Delta\phi_{sc}}{kT}\right) - 1 \right) + \frac{n_o}{n_i} \left(\exp\left(-\frac{e\Delta\phi_{sc}}{kT}\right) - 1 \right) \right] \quad (3.10)$$

όπου $n_i^2 = n_o p_o$ (εξίσωση 1.9 του 1^{ου} κεφαλαίου) και L_o το μήκος Debye, $L_o = \left(\frac{\epsilon \epsilon_o k T}{2 n_i e^2} \right)^{1/2}$.

Το μήκος Debye (L_o) δίνει το εύρος της περιοχής φορτίων χώρου, όταν το δυναμικό μεταξύ της επιφάνειας και του εσωτερικού του ημιαγωγού είναι ίσο με 1 V.

3.2. Διαφορική Χωρητικότητα, Εξίσωση Mott-Schottky [1-4]

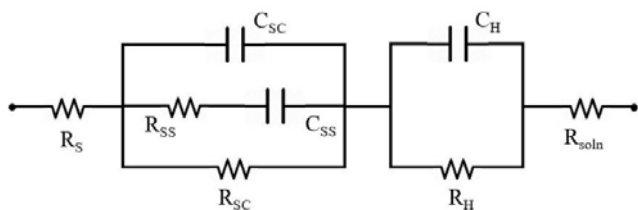
Όπως σε κάθε επαφή μεταξύ ενός ηλεκτρονικού και ενός ηλεκτρολυτικού αγωγού, έτσι και στην περίπτωση της επαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου μεταξύ των δύο φάσεων, με στόχο την εξίσωση των ενεργειών Fermi και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία της διαφασικής περιοχής. Στην περιοχή αυτή επέρχεται συσσώρευση ηλεκτρικών φορτίων και συνεπώς δημιουργούνται ηλεκτρικά πεδία, τα οποία είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση μιας ηλεκτρεγερτικής δύναμης. Όταν δεν λαμβάνει χώρα οποιαδήποτε ανταλλαγή φορτίου μεταξύ του ημιαγωγού και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, η ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα που δημιουργείται μπορεί να προσομοιωθεί με ένα απλό μοντέλο επίπεδων πυκνωτών.

Οι τρεις περιοχές, από τις οποίες απαρτίζεται η διαφασική περιοχή μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός ηλεκτρολύτη, δηλαδή από την περιοχή φορτίων χώρου, τη στοιβάδα Helmholtz και τη διάχυτη στοιβάδα, μπορούν να προσομοιωθούν με τρεις παράλληλους πυκνωτές, οι οποίοι βρίσκονται συνδεδεμένοι σε σειρά:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{Goy}} \quad (3.11)$$

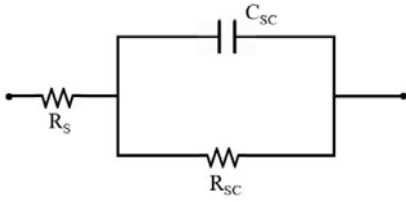
όπου C_{SC} , C_H , και C_{Goy} η διαφορική χωρητικότητα της περιοχής φορτίων χώρου του ημιαγωγού, της στοιβάδας Helmholtz και της διάχυτης στοιβάδας, αντίστοιχα.

Το ισοδύναμο κύκλωμα της διαφασικής περιοχής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη στη γενική του μορφή, δίνεται στο Σχήμα 3.6. Σε αυτό, C_{SC} , R_{SC} είναι η χωρητικότητα και η αντίσταση του ημιαγωγού, C_H και R_H η χωρητικότητα και η αντίσταση της στοιβάδας Helmholtz και R_S και R_{SOLN} οι αντιστάσεις της ωμικής επαφής μετάλλου-ημιαγωγού και διαλύματος, αντίστοιχα. Το C_{SS} , R_{SS} εκφράζει τη χωρητικότητα και την αντίσταση των λεγόμενων επιφανειακών καταστάσεων. Πρόκειται για τις ατέλειες (παγίδες e^- και h^+), που παρουσιάζει ο ημιαγωγός κρυσταλλός στην επιφάνειά του σε πραγματικές συνθήκες, οι οποίες ενεργειακά εκφράζονται από καταστάσεις μεταξύ της στοιβάδας σθένους και αγωγιμότητας και οι οποίες συνεισφέρουν στη συνολική χωρητικότητα και αντίσταση του συστήματος.



Σχήμα 3.6: Ισοδύναμο κύκλωμα της διαφασικής περιοχής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη.

Στην περίπτωση σχετικά πυκνών διαλυμάτων, η χωρητικότητα της διάχυτης διπλοστοιβάδας έχει τόσο υψηλές τιμές, που στην εξίσωση 3.11 μπορεί να παραβλεφθεί, ενώ η χωρητικότητα της στοιβάδας Helmholtz κυμαίνεται μεταξύ 10-100 $\mu F \text{ cm}^{-2}$. Οι αντιστάσεις R_{SOLN} και R_H μπορούν, επίσης, να παραβλεφθούν λόγω του ότι οι τιμές τους σε σχέση με την αντίσταση R_{SC} του ημιαγωγού είναι πολύ μικρές. Έτσι, για τη μελέτη της διαφασικής περιοχής προσεγγιστικά χρησιμοποιείται το ισοδύναμο κύκλωμα του Σχήματος 3.7. Μετρήσεις, λοιπόν, τιμών χωρητικότητας μικρότερες από τις προαναφερόμενες μπορούν να αποδοθούν στη χωρητικότητα της περιοχής φορτίων χώρου του ημιαγωγού.



Σχήμα 3.7: Ισοδύναμο κύκλωμα της διαφασικής περιοχής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη για πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα απουσία επιφανειακών καταστάσεων.

Η εξίσωση 3.11 λαμβάνει τη μορφή:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} \quad (3.12)$$

Η διαφορική χωρητικότητα της περιοχής φορτίων χώρου του ημιαγωγού ορίζεται ως:

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{d\Delta\phi_{sc}} \quad (3.13)$$

η αναλυτική έκφραση της οποίας έχει μια πολύπλοκη μορφή. Q_{sc} είναι η πυκνότητα φορτίου της περιοχής φορτίων χώρου και $\Delta\phi_{sc}$ η πτώση τάσης μεταξύ επιφάνειας κι εσωτερικού του ημιαγωγού.

Στην περίπτωση ενός ενδογενούς ημιαγωγού, η χωρητικότητα δίνεται με τον ίδιο τύπο, όπως στη περίπτωση της διάχυτης διπλοστοιβάδας αραιών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων (Gouy)[1,3]:

$$C_{sc} = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0 e^2 n_i}{kT} \right)^{1/2} \cosh\left(\frac{e\Delta\phi_{sc}}{2kT}\right) \quad (3.14)$$

όπου για τον ενδογενή ημιαγωγό ισχύει $n_i = n_o = p_o$. Η αντίστοιχη σχέση για εξωγενείς ημιαγωγούς είναι:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N e} \left(\Delta\phi_{sc} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.15)$$

όπου N η συγκέντρωση των εξωγενών φορέων (δότες, N_D , στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού και δέκτες, N_A , στην περίπτωση ενός p-τύπου)[1,3].

Η εξίσωση 3.15 μπορεί επίσης να εξαχθεί εύκολα με τον ακόλουθο συλλογισμό: Σύμφωνα με τη θεωρία του Schottky, το μήκος της περιοχής φορτίων χώρου του ημιαγωγού, το οποίο ονομάζεται μήκος Debye και συμβολίζεται με L , εξαρτάται από την πτώση τάσης μεταξύ επιφάνειας κι εσωτερικού του ημιαγωγού ($\Delta\phi_{sc} = V - V_{FB}$), άρα και του εφαρμοζόμενου δυναμικού πόλωσης (V). Η εξάρτηση αυτή δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$L = L_o \sqrt{V - V_{FB} - \frac{kT}{e}} \quad (3.16)$$

Όπου:

$$L_o = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 N} \right)^{1/2} \quad (3.17)$$

Το L_0 όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι μία σταθερά του ημιαγωγού και μπορεί να θεωρηθεί, κατά προσέγγιση, ως το μήκος Debye για πτώση τάσης μεταξύ επιφάνειας και εσωτερικού του ημιαγωγού ίση με 1 V. Το N εκφράζει τη συγκέντρωση των εξωγενών φορέων (N_D, N_A για n- ή p-τύπου ημιαγωγούς).

Επιπλέον, ορίζοντας ότι η περιοχή φορτίων χώρου μπορεί να προσομοιωθεί με επίπεδο πυκνωτή απόστασης οπλισμών ίσης με L , ισχύει:

$$C_{sc} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{L} \quad (3.18)$$

Ο συνδυασμός των εξισώσεων 3.16 και 3.18 οδηγεί στη σχέση:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 Ne} \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.19)$$

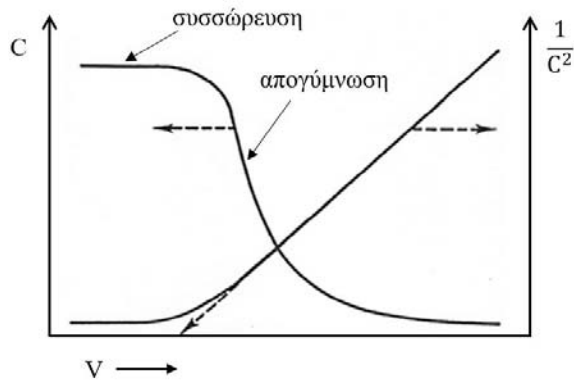
η οποία ονομάζεται *εξίσωση Mott-Schottky* και αποτελεί μία από τις σημαντικότερες σχέσεις για το χαρακτηρισμό ημιαγωγικών ηλεκτροδίων.

Σύμφωνα με την εξίσωση 3.19, μεταξύ της διαφορικής χωρητικότητας C_{sc} και του δυναμικού πόλωσης V του ημιαγωγικού ηλεκτροδίου υπάρχει μία απλή σχέση. Η εξίσωση Mott-Schottky ισχύει μόνο για τις περιοχές δυναμικού, όπου η συγκέντρωση των φορέων πλειοψηφίας στην επιφάνεια είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στο εσωτερικό του ημιαγωγού ($n_0 > n_s$ για n-τύπου ημιαγωγούς και $p_0 > p_s$ για p-τύπου) ή αλλιώς όλοι οι φορείς στην επιφάνεια του ημιαγωγού είναι ιονισμένοι κι επιπλέον δεν υπάρχουν επιφανειακές καταστάσεις.

Από πειραματικές μετρήσεις έχειδειχθεί ότι το ποτενσιοστατικά εφαρμοζόμενο δυναμικό πόλωσης στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη μεταβάλλει μόνο τη διαφορική χωρητικότητα της περιοχής φορτίων χώρου, ενώ αφήνει αμετάβλητη τη χωρητικότητα της στοιβάδας Helmholtz, όταν η συγκέντρωση των δοτών ή δεκτών στον ημιαγωγό είναι μικρότερη από 10^{20} cm^{-3} .

Στο Σχήμα 3.8 φαίνεται ότι, όταν το δυναμικό πόλωσης του ηλεκτροδίου φέρνει τον ημιαγωγό στην κατάσταση συσσώρευσης (συμπεριφορά παρόμοια με ενός μετάλλου), η χωρητικότητα είναι ανεξάρτητη του $\Delta\phi_{sc}$ και κατ' επέκταση του V . Αντίθετα, υπάρχει μια έντονη εξάρτηση του C_{sc} από το $\Delta\phi_{sc}$ (ή V), όταν το ημιαγωγικό ηλεκτρόδιο βρίσκεται στη κατάσταση απογύμνωσης. Η εξίσωση Mott-Schottky ισχύει μόνο για την περιοχή δυναμικών, στην οποία ο ημιαγωγός βρίσκεται στην κατάσταση απογύμνωσης.

Η σπουδαιότητα της εξίσωσης Mott-Schottky οφείλεται στο γεγονός ότι, μέσω ηλεκτροχημικών μετρήσεων, μπορούν πολύ εύκολα να προσδιορισθούν ορισμένα βασικά φυσικά μεγέθη των ημιαγωγικών υλικών, όπως η συγκέντρωση των δοτών ή δεκτών N και το δυναμικό που αντιστοιχεί στη κατάσταση flat band V_{FB} (βλ. κεφάλαιο 4).



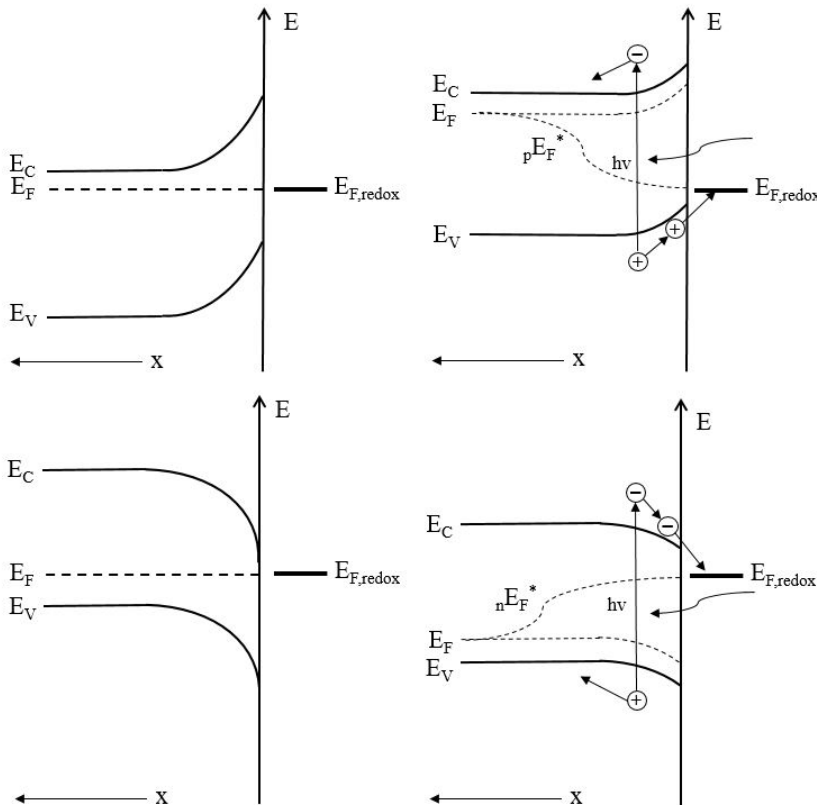
Σχήμα 3.8: Εξάρτηση της διαφορικής χωρητικότητας ενός ημιαγωγού n-τύπου από την πτώση τάσης μεταξύ της επιφάνειας και του εσωτερικού του.

3.3. Η επαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση του φωτός [1-14]

Έστω ημιαγωγός n-τύπου, ο οποίος βρίσκεται σε ισορροπία με ηλεκτρολυτικό διάλυμα, στο οποίο υπάρχει το κατάλληλο Red/Ox σύστημα ούτως ώστε στη διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη να επικρατεί η κατάσταση απογύμνωσης. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, η κατάσταση απογύμνωσης μπορεί να δημιουργηθεί ποτενσιοστατικά και με την εφαρμογή εξωτερικά ενός δυναμικού ως προς ένα δυναμικό αναφοράς (π.χ. ΠΗΥ). Στην περίπτωση των ημιαγωγών n-τύπου αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ενός ανοδικού δυναμικού, ενώ, αντίθετα στην περίπτωση των ημιαγωγών p-τύπου χρειάζεται ένα καθοδικό δυναμικό.

Η απορρόφηση από τον ημιαγωγό, κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες, μονοχρωματικής ακτινοβολίας, ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από την ενέργεια, που αντιστοιχεί στο ενεργειακό του χάσμα ($h\nu > E_g$), έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερση και μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Οι κενές θέσεις των ηλεκτρονίων, που μένουν, είναι θετικά φορτισμένες, ονομάζονται σπές (h^+) και αποτελούν, υπό συνθήκες φωτισμού, το δεύτερο είδος αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα στον κρύσταλλο (Σχήμα 3.9). Απουσία πεδίου (κατάσταση flatband) οι φωτοδημιουργούμενοι φορείς επανασυνδέονται, ενώ παρουσία αυτού κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις κι έτσι συνεισφέρουν στην αγωγή του ρεύματος στο εσωτερικό του κρυστάλλου.

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. Λόγω, όμως, έλλειψης των κατάλληλων γνώσεων από τη Φυσική της στερεάς κατάστασης και την Ηλεκτροχημεία των διεπιφανειών, ήταν αδύνατη η εξήγηση του εκείνη την πρώιμη εποχή. Σημαντική ήταν η συμβολή μετά το 1950 διακεκριμένων επιστημόνων, όπως οι Garrett & Brattain (1955), Dewald (1960), Gerischer (1960), Pleskov (1967), Bard κ.ά., οι οποίοι στηριζόμενοι στις νέες γνώσεις των επιστημονικών πεδίων που προαναφέρθηκαν, μπόρεσαν να δώσουν ικανοποιητικές εξηγήσεις του φαινομένου. Στο Σχήμα 3.9 δίνεται η αλλαγή της ενεργειακής κατάστασης ενός n- και ενός p-τύπου ημιαγωγού, σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, απουσία και παρουσία φωτός.



Σχήμα 3.9: Επαφή ενός n-τύπου και ενός p-τύπου ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη απουσία και παρουσία φωτός.

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). Στα επόμενα κεφάλαια θα δοθούν πιο αναλυτικά οι τρεις διαφορετικοί τρόποι εμφάνισης του φωτοβολταϊκού φαινομένου.

Ένας πιο γενικός ορισμός είναι ο εξής: Ως *φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο* ορίζεται το φαινόμενο το οποίο εμφανίζεται σε ηλεκτροχημικό σύστημα αποτελούμενο από δύο ηλεκτρόδια, 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 αποτελούνται από κάποιο ημιαγωγίμο υλικό.

Σε αντίθεση με την περίπτωση της επαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη στο σκοτάδι, η συμπεριφορά του συστήματος τώρα καθορίζεται από τους φορείς μειονότητας (e^- στην περίπτωση των p-τύπου ημιαγωγών και των h^+ στην περίπτωση των n-τύπου ημιαγωγών), μια και η συγκέντρωση των φορέων πλειοψηφίας (e^- στους n-τύπου και h^+ στους p-τύπου) με το φωτισμό δε μεταβάλλεται σημαντικά.

Τα ζεύγη e^-/h^+ , που δημιουργούνται στη διαφασική περιοχή, διαχωρίζονται εξαιτίας του ηλεκτρικού πεδίου που υπάρχει. Στην περίπτωση ενός n-ημιαγωγού, που βρίσκεται σε κατάσταση απογύμνωσης, τα ηλεκτρόνια ρέουν προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, οι δε οπές αντίθετως, κινούνται προς την επιφάνεια, όπου και αντιδρούν με το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Οι φωτοδημιουργούμενες οπές (φορείς μειονότητας) αποτελούν ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Απουσία ηλεκτρικού πεδίου (κατάσταση flat band) στη διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη επανασυνδέονται, μετατρέποντας την ενέργεια που απορροφάται σε θερμότητα ή σε φωτεινή ενέργεια με μεγαλύτερο μήκος κύματος (χαμηλότερης ενέργειας). Αλλά και παρουσία ηλεκτρικού πεδίου η επανασύνδεση είναι υπαρκτή, ειδικά όταν η ακτινοβολία είναι ιδιαίτερα ισχυρή και απορροφάται μέχρι και στο εσωτερικό του κρυστάλλου, όπου πρακτικά δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο (βλ. 1^ο κεφάλαιο).

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τον φωτισμό ενός n-ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου ευρισκόμενου σε κατάσταση απογύμνωσης δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

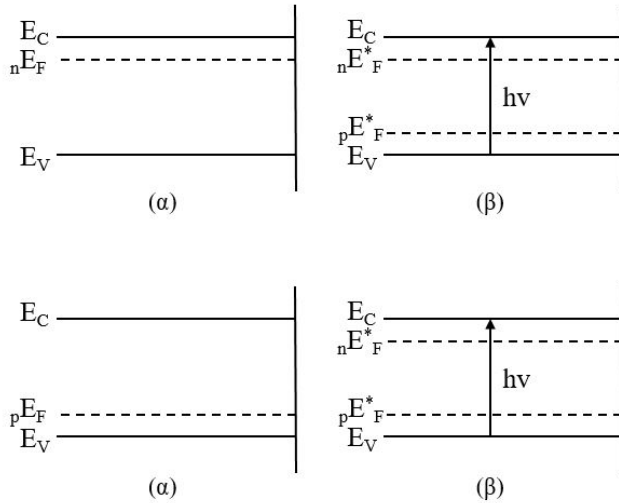
Διεργασία		
Απορρόφηση φωτός από τον ημιαγωγό	$h\nu \longrightarrow e^- + h^+ \quad h\nu > E_g$	
Επανασύνδεση και μετατροπή σε θερμότητα ή σε φως μεγαλύτερου μήκους κύματος	$e^- + h^+ \longrightarrow \text{θερμότητα}$	$e^- + h^+ \longrightarrow \text{φθορισμός, κ.α.}$
Διαχωρισμός των φωτοδημιουργούμενων φορέων	$e^- \longrightarrow \text{εσωτερικό}$	$h^+ \longrightarrow \text{επιφάνεια}$
Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	$e^- + Ox^+ \longrightarrow Red$	$h^+ + Red \longrightarrow Ox^+$

Πίνακας 3.1: Διεργασίες κατά τον φωτισμό ενός ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου σε κατάσταση απογύμνωσης.

Στο Σχήμα 3.10 δίνονται τα ενεργειακά διαγράμματα των επαφών n- και p-ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη στη κατάσταση flat band απουσία και παρουσία φωτός. Χάριν απλότητας απουσιάζει, τόσο ο ηλεκτρολύτης, όσο και το αντίθετο ηλεκτρόδιο.

Για τον n-ημιαγωγό, η αύξηση της συγκέντρωσης των οπών κατά το φωτισμό είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη ($p \gg p_0$), σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους στο σκοτάδι. Το γεγονός αυτό κάνει αναγκαία την εισαγωγή μιας φαινόμενης ενέργειας Fermi (${}_pE_F^*$) (quasi Fermi level), που θα ορίζει την ενεργειακή κατάσταση των οπών (ηλεκτροχημικό δυναμικό των οπών) στον κρύσταλλο και η οποία είναι διαφορετική από αυτή των ηλεκτρονίων (${}_nE_F$). Αντίθετα, η ενέργεια Fermi των e^- και μετά το φωτισμό παραμένει πρακτικά αναλλοίωτη (${}_nE_F^* = E_F$), μια και τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια δε μεταβάλλουν σημαντικά τη συνολική συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο ($n \sim n_0$). Υπό συνθήκες φωτισμού, δηλαδή, είναι αναγκαία η εισαγωγή στο ενεργειακό διάγραμμα ενός ημιαγωγίμου υλικού δύο διαφορετικών ενεργειών Fermi, οι οποίες θα προσδιορίζουν ξεχωριστά την ενεργειακή κατάσταση των ηλεκτρονίων και των οπών.

Ανάλογα ισχύουν και για τους p-τύπου ημιαγωγούς, όπου οι φορείς μειονότητας είναι τα e^- , τα οποία κατά τον φωτισμό αυξάνουν τη συγκέντρωσή τους κατά πολλές τάξεις μεγέθους, σε σχέση με την αντίστοιχη στο σκοτάδι, επιβάλλοντας μια φαινόμενη ενέργεια Fermi, ${}_pE_F^*$ για τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια. Η φαινόμενη ενέργεια Fermi και στους δύο τύπους ημιαγωγών είναι αυτή που χαρακτηρίζει την ικανότητα τους, υπό φωτισμό, να επιτελέσουν μια οξειδοαναγωγική αντίδραση.



Σχήμα 3.10: Ενεργειακή κατάσταση των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος σε έναν n-τύπου κι έναν p-τύπου ημιαγωγό, απουσία (Α) και παρουσία φωτός (Β) στην κατάσταση flat band. (*) Διεγερμένη κατάσταση.

Για έναν n-ημιαγωγό, που βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας στο σκοτάδι, ισχύουν για την ενέργεια Fermi και για τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των οπών οι ακόλουθες εξισώσεις

$$E_F = E_c + kT \ln \frac{n_o}{N_c} = E_v - kT \ln \frac{p_o}{N_v} \quad (3.20)$$

και

$$n_o p_o = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (3.21)$$

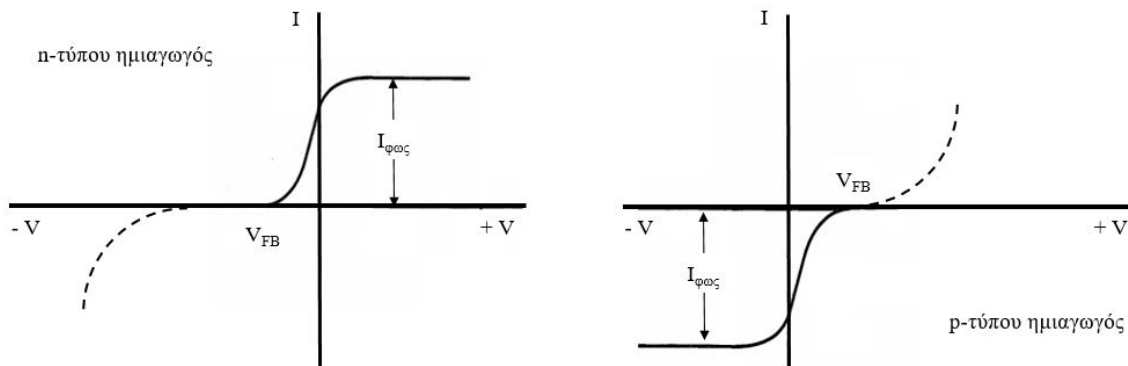
ενώ, υπό την επίδραση του φωτός επέρχεται διαχωρισμός της ενέργειας Fermi για τους δύο διαφορετικούς τύπους φορέων, σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

$${}_n E_F^* = E_C + kT \ln \frac{n}{N_C} \quad (3.22)$$

$${}_p E_F^* = E_V - kT \ln \frac{p}{N_V} \quad (3.23)$$

όπου $n = n_o + \Delta n \sim n_o$ και $p = p_o + \Delta p$ ο συνολικός αριθμός των e^- και των h^+ κατά το φωτισμό. Δn και Δp είναι συγκεντρώσεις των φωτοδημιουργούμενων φορέων και ${}_n E_F^*, {}_p E_F^*$ οι φαινόμενες ενέργειες Fermi των ηλεκτρονίων και οπών, αντίστοιχα, παρουσία φωτισμού.

Μακροσκοπικά, όπως ήδη αναφέρθηκε, το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, που εμφανίζεται σε γαλβανικό στοιχείο αποτελούμενο από ένα ημιαγωγό και ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο, κατά το φωτισμό της επαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, εξωτερικεύεται ως φωτόρευμα ($I_{\text{φως}}$) ή ως φωτοδυναμικό ($V_{\text{φως}}$). Στις συγκεκριμένες σημειώσεις τα $I_{\text{φως}}$ και $V_{\text{φως}}$ ορίζονται ως η διαφορά του μετρούμενου ρεύματος ή δυναμικού πριν και μετά το φωτισμό. Τα δύο αυτά μεγέθη είναι χαρακτηριστικά για τον κάθε συνδυασμό ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη (Red/Ox) κι εξαρτώνται τόσο από τις ιδιότητες του ημιαγωγικού υλικού, όσο και από αυτές του ηλεκτρολύτη και του οξειδοαναγωγικού ζεύγους, που υπάρχει διαλυμένο σε αυτόν.



Σχήμα 3.11: Καμπύλη ρεύματος-δυναμικού πόλωσης ενός n- κι ενός p-ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου απουσία (-----) και παρουσία (—) φωτός.

Η χαρακτηριστική καμπύλη, κάτω από ποτενσιοστατικές συνθήκες, ρεύματος-δυναμικού πόλωσης (I/V) ενός ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου απουσία και παρουσία φωτισμού για έναν n- κι έναν p-τύπου ημιαγωγό δίνεται αντίστοιχα στο Σχήμα 3.11. Στην περίπτωση του n-ημιαγωγού, για δυναμικά πόλωσης θετικότερα από το δυναμικό στην κατάσταση flat band, το ρεύμα που ρέει στη διαφασική περιοχή στο σκοτάδι, είναι πάρα πολύ μικρό, λόγω της στοιβάδας απογύμνωσης, που δημιουργείται στην περιοχή φορτίων χώρου ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη (βλ. και Σχήμα 3.5). Ο φωτισμός μιας τέτοιας ετεροεπαφής έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση στην περιοχή αυτή πολύ μεγάλων ανοδικών ρευμάτων (ανόρθωση της επαφής), ως αποτέλεσμα της δημιουργίας και μετάβασης των οπών στη διεπιφάνεια και της πρόσληψής τους από κάποια αναγωγική ουσία στο διάλυμα.

Το συνολικό ρεύμα I , που καταγράφεται εξωτερικά, είναι το αλγεβρικό άθροισμα του ρεύματος που προϋπάρχει στο σκοτάδι, I_{Dark} και του φωτορεύματος, $I_{\phi\omega\varsigma}$ που εμφανίζεται κατά το φωτισμό και του οποίου η φορά είναι αντίθετη αυτής του I_{Dark} :

$$I = I_{\phi\omega\varsigma} - I_{dark}$$

Σε αντίθεση με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια, στους ημιαγωγούς η ανταλλαγή φορτίου στο σκοτάδι, I_{dark} , μεταξύ του ηλεκτροδίου και του οξειδοαναγωγικού συστήματος στο διάλυμα μπορεί να γίνει, τόσο μέσω της ζώνης σθένους, όσο και της ζώνης αγωγιμότητας, ανάλογα με τις θέσεις των ενεργειών Fermi στον ημιαγωγό και στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος.

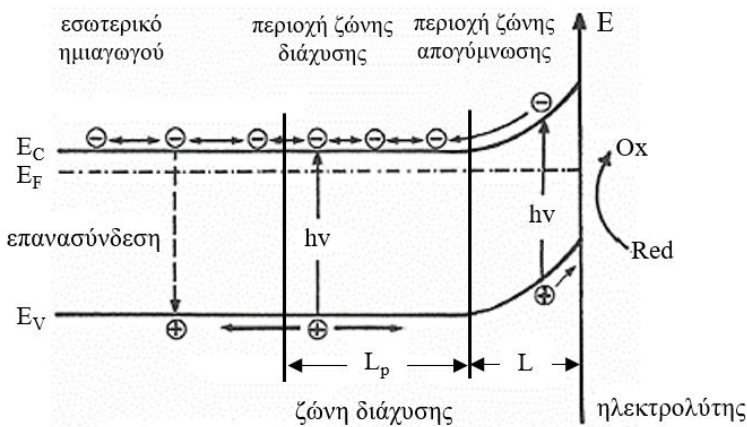
Ο φωτισμός του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός φωτορεύματος, το οποίο οφείλεται εξ ολοκλήρου στην αύξηση κατά τάξεις μεγέθους των φορέων μειοψηφίας (οπών για τους n-τύπου και ηλεκτρονίων για τους p-τύπου ημιαγωγούς). Το φωτόρευμα καταγράφεται μόνο στην περίπτωση που μέσα στο διάλυμα υπάρχει κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα, το οποίο δημιουργεί στη διαφασική περιοχή τη στοιβάδα απογύμνωσης και κατόπιν αντιδρά με τους φωτοδημιουργούμενους φορείς μειονότητας. Όπως ήδη αναφέρθηκε προηγουμένως, η δημιουργία της στοιβάδας απογύμνωσης είναι επίσης εφικτή και με την εφαρμογή εξωτερικά ενός ηλεκτρικού πεδίου (ποτενσιοστατική πόλωση).

Παρουσία σταθερού φωτισμού η ένταση του εμφανιζόμενου φωτορεύματος εξαρτάται από την πτώση τάσης στη διαφασική περιοχή, άρα και από το δυναμικό που εφαρμόζεται και μπορεί να φτάσει σε συνθήκες κορεσμού, όταν η περιοχή των φορτίων χώρου από την πλευρά του ημιαγωγού είναι τόσο εκτεταμένη, ώστε όλα τα φωτόνια να απορροφώνται και να μετατρέπονται σε ζεύγη e^-/h^+ . Στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή και η μετατροπή της φωτεινής σε ηλεκτρική ενέργεια κατά 100% (κβαντική απόδοση). Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως, η επανασύνδεση των φορέων μεταξύ τους ή η παγίδευση των φορέων μειοψηφίας από επιφανειακές καταστάσεις, οδηγούν σε σημαντική μείωση της τιμής του σε σχέση με την αντίστοιχη θεωρητική.

Η εξάρτηση του φωτορεύματος $I_{\phi\omega\varsigma}$ που εμφανίζεται, από τη πτώση τάσης έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές, με την πλέον αποδεκτή θεωρία να βασίζεται στη θεωρία του Gärtner, την οποία ανέπτυξε για την επαφή Schottky (επαφή ενός ημιαγωγού με ένα μέταλλο) και η οποία ισχύει επίσης και για τις επαφές ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Η θεωρία του Gärtner ισχύει όταν:

- η διαφανική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη είναι ελεύθερη από επιφανειακές καταστάσεις,
- όλα τα φωτόνια που απορροφώνται στην εντός της στοιβάδας απογύμνωσης περιοχή Debye, της οποίας το μήκος είναι L , μετατρέπονται σε ζεύγη e^-/h^+ και συνεισφέρουν στο φωτόρευμα, και
- από τα φωτόνια που απορροφώνται στην περιοχή που ονομάζεται ζώνη διάχυσης, της οποίας το μήκος είναι L_p (diffusion layer, quasi neutrale), στο φωτόρευμα συνεισφέρουν μόνο 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, δε συνεισφέρουν καθόλου στην εμφάνιση του $I_{\text{φως}}$.

Στο Σχήμα 3.12 δίνονται αναλυτικά οι προαναφερθείσες περιοχές που είναι υπεύθυνες, σύμφωνα με τη θεωρία Gärtner, για τη δημιουργία του φωτορεύματος.



Σχήμα 3.12: Αλληλεπίδραση του φωτός με τη διαφανική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη.

Θεωρώντας ως δεδομένες αυτές τις παραδοχές, για το συνολικό φωτόρευμα που εμφανίζεται σε έναν ημιαγωγό n-τύπου, ισχύει:

$$I_{\text{φως}} = I_D + I_{\text{diff}} \quad (3.24)$$

όπου:

$$I_D = eI_o [\exp(-\alpha L) - 1] \quad (3.25)$$

η συνεισφορά της ζώνης Debye στο συνολικό φωτόρευμα με

$$L = L_o (V - V_{FB})^{1/2} \quad (3.26)$$

και

$$I_{\text{diff}} = \frac{eI_o \alpha L_p}{1 + \alpha L_p} \exp(-\alpha L) \quad (3.27)$$

η συνεισφορά της ζώνης διάχυσης στο συνολικό φωτόρευμα. Ο συνδυασμός των τριών παραπάνω εξισώσεων με την εξίσωση 3.24 οδηγεί στην εξίσωση Gärtner, η οποία είναι της μορφής:

$$I_{\phi\omega\varsigma} = eI_o \left[1 - \frac{\exp(-\alpha L)}{1 + \alpha L_p} \right] \quad (3.28)$$

όπου:

- I_o η ένταση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας
- L το μήκος της ζώνης Debye (εξίσωση 3.26)
- L_p το μήκος της ζώνης διάχυσης (quasi neutrale) με $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$
- D_p ο συντελεστής διάχυσης των οπών
- τ_p ο χρόνος συντονισμού (relaxation time) των οπών
- α ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης του ημιαγωγού

Το L_p αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος του ημιαγωγού και διαχωρίζει τη ζώνη απογύμνωσης (Debye) από το εσωτερικό του κρυστάλλου. Στην περιοχή αυτή ισχύουν τα εξής:

- $\Delta p = \Delta n$
- οι φωτοδημιουργούμενες οπές φτάνουν στη ζώνη Debye μέσω διάχυσης

Χαρακτηριστικό, επίσης, μέγεθος αποτελεί και ο συντελεστής απορρόφησης α , του οποίου η τιμή $1/\alpha$ έχει μονάδες μήκους και δίνει το βάθος διείσδυσης του φωτός στον κρύσταλλο. Όπως ήδη αναφέρθηκε (1^ο κεφάλαιο, εξ. 1.16), η εξαρτησή του από το μήκος κύματος και την E_g δίνεται από τη παρακάτω σχέση

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \quad (3.29)$$

όπου ν , η συχνότητα της μονοχρωματικής ακτινοβολίας και n , ένας αριθμός ίσος με 1 ή 4 ανάλογα με το είδος της μετάπτωσης (άμεση ή έμμεση).

Από την εξίσωση 3.28 φαίνεται ότι το $I_{\phi\omega\varsigma}$ εξαρτάται, εκτός από την ένταση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας, και από τα μεγέθη L , L_p , και α . Στην περίπτωση που $1/\alpha < L$ όλα τα φωτόνια απορροφώνται εντός της ζώνης Debye και το φωτόρευμα είναι ανεξάρτητο από το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ενώ το αντίθετο συμβαίνει όταν $1/\alpha > L$.

Εκτός του φωτορεύματος, σημαντικό επίσης μέγεθος αποτελεί και το φωτοδυναμικό ανοικτού κυκλώματος ($V_{\phi\omega\varsigma}$), το οποίο δίνει τη (φωτο) ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου. Ως φωτοδυναμικό $V_{\phi\omega\varsigma}$ ορίζεται η διαφορά δυναμικού σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, που εμφανίζεται, απουσία και παρουσία φωτός, μεταξύ των πόλων ενός γαλβανικού στοιχείου, στο οποίο το ένα ηλεκτρόδιο είναι ημιαγωγός:

$$V_{\phi\omega\varsigma} = V_{photo} - V_{dark} = V_{redox} - V_{FB} \quad (3.30)$$

όπου V_{dark} και V_{photo} τα δυναμικά, πριν και μετά το φωτισμό, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Το $V_{\phi\omega\varsigma}$ εξαρτάται από το δυναμικό, που αντιστοιχεί στη θέση της ενέργειας Fermi στον ημιαγωγό V_{FB} , και από το δυναμικό ισορροπίας του οξειδοαναγωγικού συστήματος V_{redox} και παρουσία ισχυρού φωτισμού φθάνει σταδιακά σε μια σταθερή τιμή κοντά στη θέση της ενέργειας Fermi. Το φωτοδυναμικό ανοικτού κυκλώματος δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$V_{\phi\omega\varsigma} = \frac{kT}{e} \ln \frac{I_{\phi\omega\varsigma}}{j_o} \quad (3.31)$$

όπου j_o το ρεύμα ανταλλαγής στο σκοτάδι, $j_{n,o}$ ή $j_{p,o}$ για n- και p-τύπου ημιαγωγούς, αντίστοιχα.

3.3.1. Διάβρωση-φωτοδιάβρωση [1, 14, 15]

Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζουν τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, όπως θα δούμε στα επόμενα κεφάλαια, σχετίζεται με τη διάβρωση και τη φωτοδιάβρωση των ημιαγωγικών στοιχείων ή ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια, η οποία οδηγεί σε δραστική μείωση της απόδοσής τους. Η διέλευση ενός καθοδικού ή ανοδικού ρεύματος από την επαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, απουσία ή παρουσία φωτός, έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση πολλών ημιαγωγικών υλικών. Για τη καθοδική διάβρωση, σε έναν n- τύπου ημιαγωγό, υπεύθυνα είναι τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (e^-), ενώ για την ανοδική οι οπές της ζώνης σθένους (h^+). Υψηλά καθοδικά δυναμικά οδηγούν, σε περιπτώσεις όπως αυτές του ZnO ή του CdS, σε αναγωγή και απόθεση του μετάλλου, ενώ με τα υψηλά ανοδικά δυναμικά τα ημιαγωγικά ηλεκτρόδια διασπώνται απελευθερώνοντας ιόντα, τα οποία καταλήγουν στο διάλυμα ή δημιουργούν μονωτικά στρώματα στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Ακριβώς οι αντίστροφες συνθήκες ισχύουν στις περιπτώσεις των p-τύπου ημιαγωγών. Στον επόμενο πίνακα δίνονται παραδείγματα διάβρωσης/φωτοδιάβρωσης ημιαγωγικών υλικών, που βρίσκονται σε επαφή με υδατικό διάλυμα, με συμμετοχή των ηλεκτρονίων της ΖΑ ή των οπών της ΖΣ.

Άνοδος	Διάσπαση ημιαγωγών p-τύπου ή φωτοδιάσπαση ημιαγωγών n-τύπου
	$p - Si + 4h^+ + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4H^+$
	$n - GaAs + 6h^+ + 3H_2O \longrightarrow Ga^{+3} + AsO_3^{-3} + 6H^+$
	$n - CdS + 2h^+ \longrightarrow Cd^{+2} + S$
	$n - ZnO + 2h^+ \longrightarrow Zn^{+2} + 1/2O_2$
	$n - MoS_2 + 14h^+ + 9H_2O \longrightarrow MoO_3 + 2SO_3^{2-} + 18H^+$
Κάθοδος	Διάσπαση ημιαγωγών n-τύπου ή φωτοδιάσπαση ημιαγωγών p-τύπου
	$p - Si + 4e^- + 4H_2O \longrightarrow SiH_4 + 4OH^-$
	$n - ZnO + 2e^- + H_2O \longrightarrow Zn + 2OH^-$
	$n - CdS + 2e^- \longrightarrow Cd + S^{2-}$

Πίνακας 3.2: Παραδείγματα διάβρωσης/φωτοδιάβρωσης ημιαγωγικών υλικών σε επαφή με υδατικό διάλυμα.

Αποτέλεσμα της εμφάνισης των προϊόντων της διάσπασης είναι η σημαντική μείωση των φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των αντίστοιχων ημιαγωγών.

Οι Gerischer και Mindt [15] πρότειναν τρόπους μελέτης της ηλεκτροχημικής και φωτοηλεκτροχημικής διάσπασης/οξειδώσεως των ημιαγωγικών στοιχείων ή ενώσεων, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στους μηχανισμούς, όπου συμμετέχουν τα ηλεκτρόνια και οι οπές.

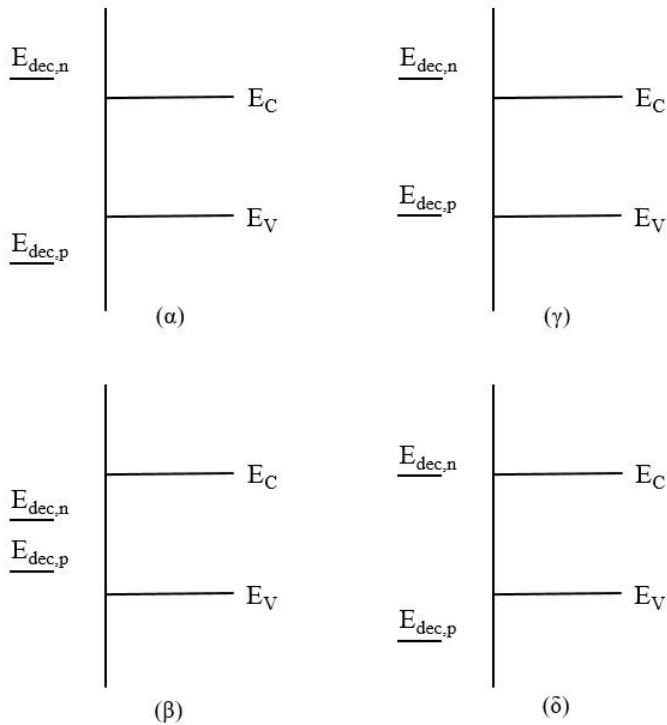
Παρατήρησαν ότι η λύση του δεσμού σε έναν ημιαγωγό δημιουργεί *ρίζες* ως ενδιάμεσα προϊόντα και ότι η πολικότητα του χημικού δεσμού είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος του μηχανισμού αντίδρασης. Οι ίδιοι πρότειναν θερμοδυναμικά και κινητικά κριτήρια, τα οποία δίνουν τη δυνατότητα να ελεγχθεί η διάσπαση/φωτοδιάσπαση του ημιαγωγικού υλικού.

Ο Gerischer εισήγαγε, επίσης, την ενέργεια Fermi ($E_{dec,n}$, $E_{dec,p}$), που αντιστοιχεί στο ανοδικό και καθοδικό δυναμικό διάσπασης ($V_{dec,n}$, $V_{dec,p}$) του υλικού. Τα δυναμικά αυτά μπορούν να υπολογισθούν θερμοδυναμικά από τις τιμές της ελεύθερης ενέργειας ΔG των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε γαλβανικά στοιχεία, όπου το ένα από τα ηλεκτρόδια αποτελείται από το ημιαγωγικό υλικό και το άλλο από ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (π.χ. ΠΗΥ).

Γνωρίζοντας τις θέσεις που αντιστοιχούν στο κατώτατο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας, E_c και το ανώτατο άκρο της ζώνης σθένους, E_v για ένα συγκεκριμένο ημιαγωγό, καθώς και από θερμοδυναμικές μετρήσεις τη θέση της ενέργειας Fermi, που αντιστοιχεί στο δυναμικό διάσπασης ($E_{dec,p}$, $E_{dec,n}$), μπορούν να εξαχθούν από θερμοδυναμικής σκοπιάς συμπεράσματα σχετικά με τη σταθερότητα του. Η σύγκριση αυτή είναι δυνατή λόγω της παραδοχής, ότι πρόκειται για ηλεκτροχημικές διεργασίες. Σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας τα δυναμικά οξειδωτικής και αναγωγικής διάσπασης αποτελούν χαρακτηριστικά μεγέθη του ημιαγωγικού ηλεκτροδίου.

Στο Σχήμα 3.13 δίνονται οι τέσσερις δυνατές περιπτώσεις συνδυασμού των E_c , E_v , $E_{dec,p}$ και $E_{dec,n}$, με βάση τις οποίες μπορεί να γίνει θερμοδυναμική αναφορά στη διάβρωση/σταθερότητα ενός ημιαγωγικού υλικού.

Σύμφωνα με τα ενεργειακά διαγράμματα του Σχήματος 3.13 ένας ημιαγωγός είναι σταθερός ως προς τη διάβρωση/φωτοδιάβρωση, όταν για τις ενέργειες που αντιστοιχούν στα ανοδικά και καθοδικά δυναμικά ισχύει $E_{dec,n} < E_c$ και $E_{dec,p} > E_v$, ενώ είναι ασταθής όταν $E_{dec,n} > E_c$ και $E_{dec,p} < E_v$. Για τις περιπτώσεις που ισχύει $E_{dec,n} < E_c$ και $E_{dec,p} < E_v$ ο ημιαγωγός είναι καθοδικά σταθερός και ανοδικά ασταθής, ή τέλος, ανοδικά σταθερός, καθοδικά ασταθής, όταν $E_{dec,n} > E_c$ και $E_{dec,p} > E_v$.



Σχήμα 3.13: Ενεργειακά κριτήρια σταθερότητας ενός ημιαγωγού: (α) σταθερός, (β) ασταθής, (γ) καθοδικά σταθερός, (δ) ανοδικά σταθερός.

Η διάβρωση, παρουσία φωτός υπόκειται στους ίδιους κανόνες, μόνο που η σύγκριση γίνεται μεταξύ της φαινόμενης ενέργειας Fermi (quasi Fermi energy), που αντιστοιχεί στις φωτοδημιουργούμενες οπές στην περίπτωση των ημιαγωγών n-τύπου ή στα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια στους ημιαγωγούς p-τύπου.

Στην πραγματικότητα το φαινόμενο της διάβρωσης/φωτοδιάβρωσης των ημιαγωγικών υλικών είναι λιγότερο έντονο από αυτό που υπολογίζεται με βάση τους θερμοδυναμικούς κανόνες. Ο λόγος βρίσκεται στο ότι οι αντιδράσεις διάσπασης είναι πολύπλοκες διεργασίες, που περιέχουν διάφορα στάδια, στα οποία μπορούν να δημιουργηθούν ενδιάμεσα προϊόντα, που προστατεύουν τον ημιαγωγό από την περαιτέρω διάσπαση του. Στην πράξη το φαινόμενο της διάβρωσης/φωτοδιάβρωσης μπορεί δύσκολα να προβλεφθεί θεωρητικά και συνήθως τα συμπεράσματα εξάγονται μέσω πειραματικών μετρήσεων.

Η διάβρωση και κυρίως η φωτοδιάβρωση μπορεί να μειωθεί σημαντικά με την προσθήκη στο διάλυμα κατάλληλων οξειδοαναγωγικών συστημάτων. Έτσι, η ανοδική φωτοδιάβρωση μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση αναγωγικών ουσιών, οι οποίες οξειδώνονται ευκολότερα από το ημιαγωγικό υλικό. Τέτοιες είναι οι ουσίες με δυναμικό οξείδωσης αρνητικότερο από το ανοδικό δυναμικό διάσπασης του ημιαγωγού ($E_{F,redox} > E_{dec,p}$). Ακριβώς το αντίστροφο συμβαίνει στην περίπτωση της καθοδικής φωτοδιάβρωσης, όπου και ισχύει ($E_{redox} < E_{dec,n}$). Η χρήση οξειδοαναγωγικών συστημάτων είναι απαραίτητη για τη σταθερότητα των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων και την καλή λειτουργία των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων.

Στον Πίνακα 3.2 δίνεται η ποσοστιαία μείωση της διάβρωσης του CdS ως συνάρτηση του E_{redox} διάφορων οξειδοαναγωγικών συστημάτων. Το διαφορετικό ποσοστό φωτοδιάβρωσης οφείλεται στη διαφορετική θέση που κατέχει η ενέργεια η οποία αντιστοιχεί στο εκάστοτε δυναμικό του οξειδοαναγωγικού συστήματος, σε σχέση με την ενέργεια που αντιστοιχεί στο δυναμικό διάσπασης.

Σύστημα Red/Ox	E°_{redox} vs ΠΗΥ (V)	% Φωτοδιάβρωση
$\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	-0.158	95
$\text{S}_2/\text{S}_x^{2-}$	-0.45	95
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	-0.400	94
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+/4+}$	0.36	85
I^-/I_2	0.535	72
$\text{Fe}^{2+/3+}$	0.771	55

Πίνακας 3.2: Ποσοστό φωτοδιάβρωσης του CdS σε 0.01 M H_2SO_4 παρουσία διαφόρων οξειδοαναγωγικών συστημάτων.

Ξένη Βιβλιογραφία

1. R. Memming, Semiconductor electrochemistry, Wiley-VCH, 2001.
2. S. Morrison, Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes, Plenum Press, 1980.
3. V. Myamlin, Y. Pleskov, Electrochemistry of semiconductors, Plenum Press, 1967.
4. Y. Pleskov, Y. Gurevich, Semiconductor photoelectrochemistry, Plenum Press, 1986.
5. N. Sato, Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes, Amsterdam, New York: Elsevier, 1998.
6. W.P. Gomes and F. Cardon, Electron energy levels in semiconductor electrochemistry, progress in surface science, Vol. 12, pp. 155-216, 1982.
7. S. Licht, Semiconductor electrodes and photoelectrochemistry, in Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 6, Wiley, 2007.
8. N. Lewis, M. Rosenbluth, Theory of Semiconductor Materials, in Photocatalysis-Fundamentals and Applications, chapter 3, p. 45-98, Wiley Interscience, 1989.
9. Allen J. Bard, Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors, Journal of Photochemistry, 10 (1979) 59 – 75.
10. M. Archer, Electrochemical aspects of solar energy conversion, J. Appl. Electrochem. 5 (1975) 17.
11. Y. V. Pleskov, Solar energy conversion in photoelectrochemical cells with semiconductor electrodes, Progress in Surface Science, Vol. 15, pp. 401-456, 1984.
12. D.A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects, Electrochimica Acta 45 (2000) 2363–2376.
13. Y. Pleskov, Solar Energy Conversion, A photoelectrochemical approach, Springer Verlag, 1990.
14. H. Gerischer, Electrochemical Photo and Solar Cells Principles and Some Experiments, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 58 (1975) 263-274.
15. H. Gerischer, On the stability of semiconductor electrodes against photodecomposition, J. Electroanal. Chem., 82 (1977) 133-143.