

Κεφάλαιο 4-Πειραματικές διατάξεις φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων-Προσδιορισμός βασικών μεγεθών

Σύνοψη

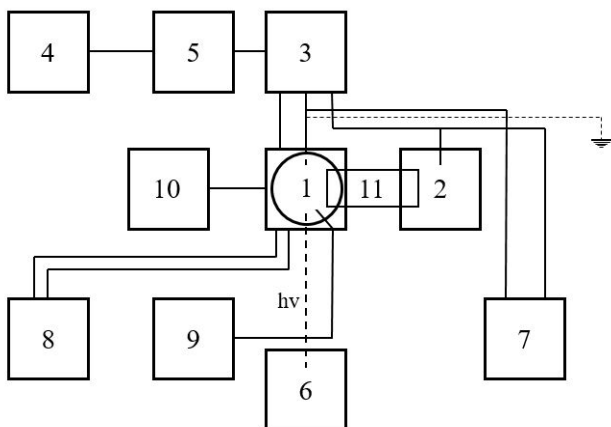
Στο παρόν κεφάλαιο δίνονται μερικές βασικές πληροφορίες σχετικά με τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου που εμφανίζεται κατά τον φωτισμό ημιαγωγικών υλικών, όπως τα απαραίτητα ηλεκτροχημικά και οπτικά συστήματα. Επιπλέον, γίνεται αναφορά στον τρόπο προσδιορισμού, με τη βοήθεια αυτών των διατάξεων, των βασικών μεγεθών των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων, όπως η συγκέντρωση των εξωγενών φορέων N , το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα, E_g , η θέση της ενέργειας Fermi, E_F , καθώς και οι θέσεις της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας E_v , E_c , οδηγώντας, έτσι, στη διαμόρφωση του ενεργειακού χάρτη του ημιαγωγού.

Προσπαιτούμενη γνώση

Προσπαιτείται η γνώση των βασικών χημικών εννοιών και των εννοιών που παρουσιάζονται στα κεφάλαια 1, 2 και 3.

4.1. Πειραματικές Διατάξεις φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων

Μια από τις πολλές πειραματικές διατάξεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μελέτες που σχετίζονται με τη φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά ημιαγωγικών υλικών, δίνεται στο Σχήμα 4.1 και αποτελείται κατά κύριο λόγο, από ένα κλασικό ηλεκτροχημικό κι ένα οπτικό σύστημα [1].

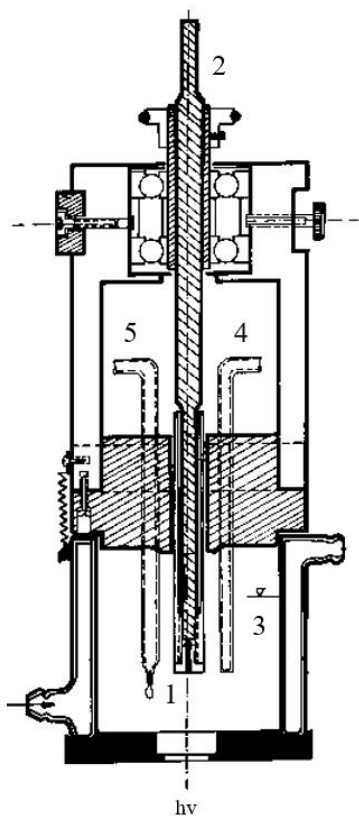


Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων: (1) ηλεκτροχημική κυψέλη με το ηλεκτρόδιο εργασίας και το αντίθετο ηλεκτρόδιο, (2) ηλεκτρόδιο αναφοράς, (3) πηγή ρεύματος-δυναμικού (ποτενσιοστάτης/γαλβανοστάτης), (4) γεννήτρια παλμών, (5) γέφυρα R/C, (6) οπτικό σύστημα, (7) καταγραφέας/ηλεκτρονικός υπολογιστής, (8) θερμοστάτης, (9) σύστημα εισαγωγής αερίων στη κυψέλη, (10) ηλεκτρονικό σύστημα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου, (11) ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος. [1].

4.1.1. Ηλεκτροχημικό σύστημα

Το ηλεκτροχημικό σύστημα αποτελείται από:

- μία κλασική ηλεκτροχημική κυψέλη τριών ηλεκτροδίων κατάλληλα τροποποιημένη, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα, η επιφάνεια του ημιαγωγικού ηλεκτροδίου (ηλεκτρόδιο εργασίας) να φωτίζεται με φως μονοχρωματικής ή πολυχρωματικής ακτινοβολίας. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ηλεκτροχημική κυψέλη φέρουσα παράθυρο αποτελούμενο από κατάλληλο ύαλο, ώστε να είναι δυνατή η κάθετη διέλευση του φωτός, χωρίς την απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Ως το πλέον κατάλληλο υλικό, προτείνεται η ύαλος από χαλαζία, ο οποίος πρακτικά δεν παρουσιάζει απορρόφηση στο υπεριώδες και ορατό τμήμα της ακτινοβολίας.
- πηγή σταθερού ρεύματος ή δυναμικού (ποτεντιοστάτης/γαλβανοστάτης), με τη βοήθεια της οποίας είναι δυνατή η εφαρμογή ενός συγκεκριμένου δυναμικού ή ρεύματος στη διαφανική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη,
- σύστημα καταγραφής του ρεύματος ή του δυναμικού (αναλογικός καταγραφέας ρεύματος/δυναμικού ή ηλεκτρονικός υπολογιστής).
- σύστημα διοχέτευσης μίγματος αερίων σε διάφορες αναλογίες (π.χ. αέρας, O₂, N₂), καθώς και δυνατότητα θερμοστάτησης της κυψέλης. Η παρούσα διάταξη παρέχει επιπλέον τη δυνατότητα μελέτης των φωτοηλεκτροχημικών δράσεων επί του ημιαγωγικού ηλεκτροδίου με τη βοήθεια περιστρεφόμενων ηλεκτροδίων δακτυλίου-δίσκου (rotating ring disc electrode).



Σχήμα 4.2: Τομή της φωτοηλεκτροχημικής κυψέλης: (1) περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εργασίας, (2) ωμική επαφή του ηλεκτροδίου εργασίας, (3) ηλεκτρολυτικό διάλυμα, (4) ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος, (5) ρύθμιση του pH. [1].

4.1.2. Ηλεκτρόδιο εργασίας, αντίθετο και αναφοράς

Η κατασκευή του ηλεκτροδίου εργασίας, από το οποίο αποτελείται το προς μελέτη ημιαγωγικό υλικό, αποτελεί ένα πολύ σημαντικό στάδιο, από το οποίο εξαρτάται και το αποτέλεσμα των φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων. Ο ημιαγωγός πρέπει να στηρίζεται σε υπόστρωμα ηλεκτρονικού αγωγού και να τοποθετηθεί, κατόπιν, στην ηλεκτροχημική κυψέλη.

Οι προς μελέτη ημιαγωγοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπό μορφή μονοκρυστάλλων, πολυκρυσταλλικών δισκίων (σκόνης) ή λεπτών υμενίων. Για την παρασκευή των τελευταίων, επάνω σε κατάλληλα υποστρώματα ηλεκτρονικών αγωγών, που αποτελεί και την πλέον συνήθη διαδικασία, είναι διαθέσιμες πολλές τεχνικές εναπόθεσης, η κάθε μια από οποίες παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, τα οποία σχετίζονται τόσο με το κόστος παρασκευής, όσο και με την ποιότητα των παραγόμενων ημιαγωγίμων υμενίων και της δημιουργούμενης ωμικής επαφής. Επιγραμματικά, αναφέρονται παρακάτω μερικές από τις πιο σημαντικές τεχνικές, ενώ υπάρχουν και πολλές παραλλαγές αυτών [2-4].

- Φυσική εναπόθεση ατμού (Physical vapor deposition, PVD).
- Επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular beam epitaxy, MBE).
- Χημική εναπόθεση ατμού (Chemical vapor deposition, CVD).
- Ηλεκτροαπόθεση από διαλύματα μέσω ηλεκτρόλυσης (Electrodeposition)
- Τεχνική λύματος-πηκτής (sol-gel technique).

Σημαντικές παράμετροι, επίσης, για την αξιόπιστη συλλογή φωτοηλεκτροχημικών δεδομένων, στην περίπτωση που τα ηλεκτρόδια προέρχονται από ημιαγωγικά υλικά, είναι η ωμική επαφή στην πίσω πλευρά του ηλεκτροδίου και η κατάλληλη χημική απόξεση (καθαρισμός) της επιφάνειας, που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα. Σε αντίθεση με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια, στη περίπτωση των ημιαγωγίμων ηλεκτροδίων η επαφή που δημιουργείται πρέπει να είναι αποδεδειγμένα ωμική και με χαμηλή αντίσταση και όχι επαφή Schottky, ώστε να γίνεται απρόσκοπτα η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος από το ηλεκτρόδιο εργασίας στο απέναντι ηλεκτρόδιο. Η ωμική επαφή επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση, κατά κύριο λόγο μετάλλων, των οποίων το έργο εξόδου είναι μεγαλύτερο από αυτό στον ημιαγωγό. Υλικά που συνήθως χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ωμικής επαφής στους n-τύπου ημιαγωγούς, είναι το αμάλγαμα του In/Ga, αγωγήμη κόλλα με άργυρο, το Al κ.α. τα οποία έχουν μικρό έργο εξόδου, ενώ για τους p-τύπου ιδανικότερα είναι μέταλλα με μεγάλο έργο εξόδου όπως π.χ. ο χρυσός κ.ά. [5, 19].

Η (χημική) απόξεση (etching) από την άλλη πλευρά, πριν από τη μελέτη των ημιαγωγίμων ηλεκτροδίων, αποτελεί μία καθοριστικής σημασίας διεργασία, λόγω του γεγονότος ότι η επιφάνεια του ημιαγωγού που μελετάται, πρέπει να είναι ελεύθερη από ατέλειες (επιφανειακές καταστάσεις), οι οποίες οδηγούν σίγουρα σε λανθασμένα αποτελέσματα. Η χημική και η φωτο/ηλεκτροχημική απόξεση αποτελούν ένα πολύ σημαντικό προστάδιο, τόσο για τη μελέτη, όσο και για τις διάφορες εφαρμογές των ημιαγωγίμων υλικών. Αποτελούν, επίσης, μεθόδους καθαρισμού χαμηλού κόστους και ιδιαίτερα αποτελεσματικές. Συνήθη χημικά αντιδραστήρια, απουσία ή παρουσία φωτός, που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό ημιαγωγίμων επιφανειών, είναι τα ακόλουθα [6, 7]:

- 10% HF,
- H₂SO₄/H₂O₂/H₂O (4:1:1),
- conc. HCl, HCl/HNO₃ (1:1),
- H₂SO₄ (250° C),
- HF/CH₃COOH/HNO₃ (1:3:1), κ.ά.

Εκτός του προς μελέτη ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου, το οποίο αναφέρεται και ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σημαντική, επίσης, είναι η φύση του *αντίθετου ηλεκτροδίου* και του *ηλεκτροδίου αναφοράς*.

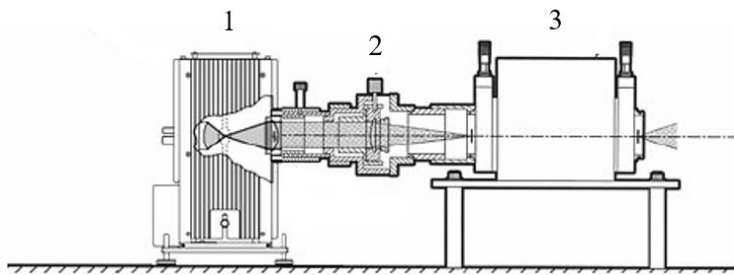
Η επιλογή του αντίθετου ηλεκτροδίου εξαρτάται από το είδος του ημιαγωγού. Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο στις περιπτώσεις των n-ημιαγωγών κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται ο λευκόχρυσος, ο οποίος είναι ιδανικός για την αναγωγή των H⁺ προς H₂ στη κάθοδο. Για p-τύπου ημιαγωγούς, όπου στο αντίθετο ηλεκτρόδιο (άνοδο) λαμβάνει χώρα η οξείδωση του νερού προς H⁺ και O₂, ο λευκόχρυσος, αν και χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις, δεν είναι το καταλληλότερο υλικό, λόγω της μεγάλης υπέρτασης που παρουσιάζει στην οξείδωση του οξυγόνου. Καταλληλότερα υλικά σε αυτές τις περιπτώσεις, για τη χρήση τους ως αντίθετα ηλεκτρόδια, είναι το οξείδιο του ρουθηνίου (RuO₂) και κυρίως το οξείδιο του ιριδίου (IrO₂) [5, 8]. Σε όλες τις περιπτώσεις, όμως, η επιφάνεια του αντίθετου ηλεκτροδίου πρέπει να είναι μεγαλύτερη αυτής του εργασίας, ώστε να αποκλείεται η πιθανότητα οι αντιδράσεις στο ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο να περιορίζονται από αυτές στο αντίθετο.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς σε μια φωτο/ηλεκτροχημική κυψέλη είναι απαραίτητο, ώστε να μπορεί να προσδιορισθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας, ως προς μια καθορισμένη κλίμακα δυναμικών, η οποία

δίνεται ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ). Υπάρχουν πολλά συστήματα αναφοράς, εκ των οποίων τα σημαντικότερα είναι το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) και το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl , στα οποία έχει γίνει ήδη αναφορά στο 2^ο κεφάλαιο. Αυτά χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε όξινα και ουδέτερα διαλύματα, ενώ στις περιπτώσεις βασικών διαλυμάτων προτιμάται το Hg/HgO ($E_{\text{Hg}/\text{HgO}}^{\circ} = 0.097 \text{ V}$ vs ΠΗΥ σε βασικό διάλυμα).

4.1.3. Το οπτικό σύστημα [9, 10]

Το οπτικό σύστημα, ειδικά για μελέτες βασικού χαρακτήρισμού του υλικού, αποτελείται από μία φωτεινή πηγή, ένα σύστημα παραγωγής μονοχρωματικής ακτινοβολίας και ένα σύστημα μέτρησης της έντασης της ακτινοβολίας. Η βασική διάταξη μπορεί, επίσης, να συνοδεύεται από διάφορα βοηθητικά εξαρτήματα κατάλληλα για οπτικές μετρήσεις (οπτική τράπεζα, συγκεντρωτικοί φακοί, σύστημα περιοδικής κοπής του φωτός, κ.ά.). Για την παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας χρησιμοποιείται, κατά κύριο λόγο, ένας μονοχρωμάτορας, τα χαρακτηριστικά του οποίου εξαρτώνται άμεσα από το κόστος του. Στο Σχήμα 4.3 δίνεται η τομή ενός οπτικού συστήματος, κατάλληλου για τη μελέτη των φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων, ως συνάρτηση της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας.

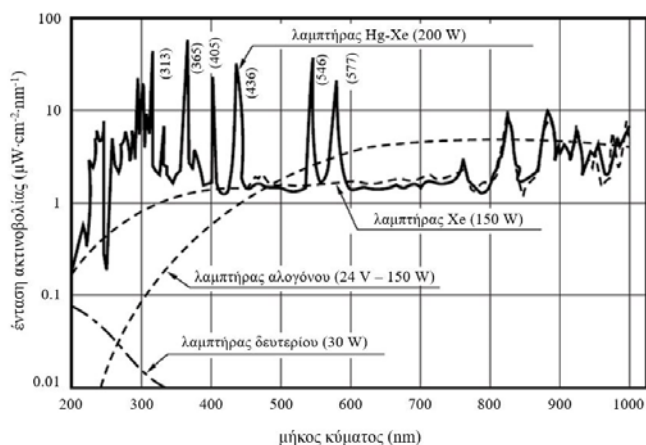


Σχήμα 4.3: Σχηματική διάταξη οπτικού συστήματος, αποτελούμενου από (1) πηγή φωτός, (2) συγκεντρωτικούς φακούς και (3) μονοχρωμάτορα.

Ως φωτεινή πηγή χρησιμοποιείται, κατά κύριο λόγο, λαμπτήρας εκπομπής Xe ή Hg (υψηλής ή μέτριας πίεσης), ενώ οι λαμπτήρες πυρακτώσεως του βολφραμίου αποτελούν μία πολύ καλή και χαμηλού κόστους λύση, ειδικά για τις περιπτώσεις, που για τις φωτοηλεκτροχημικές μελέτες χρησιμοποιείται το ορατό τμήμα ($>400 \text{ nm}$) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι λαμπτήρες Xe υπερτερούν λόγω του πλεονεκτήματος που έχουν να εκπέμπουν συνεχές φάσμα μεταξύ 200-900 nm, παραπλήσιο αυτού του ηλιακού φωτός. Στο Σχήμα 4.4 δίνεται το φάσμα εκπομπής των προαναφερθέντων πηγών φωτός στη περιοχή του υπεριώδους και ορατού φωτός. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν, επίσης, ειδικά για τις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, στις οποίες θα αναφερθούμε στα επόμενα κεφάλαια και οι λαμπτήρες φθορισμού και συγκεκριμένα οι blacklight, οι οποίοι εκπέμπουν πρακτικά μονοχρωματική ακτινοβολία στη περιοχή UV ή ορατού φωτός (βλ. Σχήμα 5.5β).

Επίσης, η τεχνολογική εξέλιξη οδήγησε τις τελευταίες δεκαετίες σε πηγές φωτός που στηρίζονται στη τεχνολογία LED (Light-Emitting Diode), δηλαδή σε p-n ημιαγωγικές συσκευές, οι οποίες με εφαρμογή μιας τάσης εκπέμπουν φως συγκεκριμένου μήκους κύματος. Ανάλογα με τους ημιαγωγούς που χρησιμοποιούνται είναι δυνατή η εκπομπή ακτινοβολίας σε όλη τη περιοχή του UV, ορατού και IR φάσματος. Οι συγκεκριμένες πηγές φωτός παρουσιάζουν, σε σχέση με τις κλασικές, πολλά πλεονεκτήματα όπως μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, μικρότερη εκπομπή θερμότητας, περισσότερο φως ανά μονάδα ισχύος κ.ά., μειονεκτούν όμως ακόμη λόγω του υψηλού κόστους κατασκευής τους.

Σημαντική πηγή ακτινοβολίας αποτελεί, επίσης, και ο προσομοιωτής του ηλιακού φωτός (solar simulator), ο οποίος χρησιμοποιείται σε εργαστηριακό επίπεδο, κατά κύριο λόγο, για μελέτες σχετικά με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας σε φωτοβολταϊκές, φωτοχημικές και φωτοβιολογικές διεργασίες. Η συγκεκριμένη πηγή φωτός (Xe ή Xe/Hg ή LED) εκπέμπει φάσμα, που προσομοιάζει αυτό του ηλιακού φωτός.



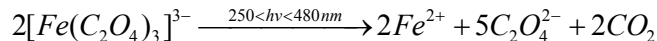
Σχήμα 4.4: Φάσματα εκπομπής διάφορων τύπων λαμπτήρων.

4.1.4. Μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας-Χημική ακτινομετρία [9-11]

Η χημική ακτινομετρία αποτελεί μέθοδο προσδιορισμού της προσπίπτουσας ροής φωτονίων (αριθμός φωτονίων ανά μονάδα χρόνου) για ένα φωτοχημικό σύστημα, συγκεκριμένων γεωμετρικών χαρακτηριστικών και για συγκεκριμένο μήκος κύματος [9-11]. Η χημική ακτινομετρία αποτελεί μία από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους μέτρησης του αριθμού των φωτονίων στη μονάδα του χρόνου, η οποία βασίζεται σε μία ουσία αναφοράς (χημικό ακτινόμετρο) γνωστή κβαντικής απόδοσης. Στην περίπτωση αυτή, η φωτοχημική μετατροπή, σύμφωνα με το νόμο των Einstein-Stark, είναι ανάλογη με την ποσότητα των φωτονίων που απορροφώνται. Υπάρχουν διάφορα χημικά ακτινόμετρα, τα οποία είναι κατάλληλα για τα διάφορα μήκη κύματος στην υπεριώδη και ορατή περιοχή. Σε κάθε περίπτωση όμως, η ακτινομετρική μέθοδος πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Το φωτοχημικό σύστημα πρέπει να είναι απλό και η αντίδραση του χημικού ακτινόμετρου να είναι επαναλήψιμη, υπό καθορισμένες, ελεγχόμενες συνθήκες. Η κβαντική απόδοση φωτονίων πρέπει να είναι γνωστή για όλο το εύρος των μηκών κύματος της μελετούμενης ακτινοβολίας. Ως κβαντική απόδοση ορίζεται ο λόγος του αριθμού των μορίων που έχουν υποστεί μετατροπή, προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφήθηκαν (βλ. επόμενα κεφάλαια).
- Η κβαντική απόδοση φωτονίων πρέπει να είναι ανεξάρτητη από την έντασή της, από τη συγκέντρωση του χημικού ακτινόμετρου και από τη θερμοκρασία.
- Τα αντιδραστήρια και τα προϊόντα πρέπει να είναι αρκετά σταθερά για να μην προκύπτουν σφάλματα, λόγω του χρόνου που θα μεσολαβήσει από τη στιγμή που θα ληφθεί το δείγμα μέχρι τη στιγμή της ανάλυσής του.
- Οι αναλυτικές μέθοδοι πρέπει να είναι απλές και τα αντιδραστήρια να παρασκευάζονται εύκολα ή και να είναι έτοιμα εμπορικά σκευάσματα. Ειδικά στη περίπτωση αντιδραστήρων μεγάλου όγκου, αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, λόγω της μεγάλης ποσότητας του χημικού ακτινόμετρου που απαιτείται.
- Το σύστημα πρέπει να είναι αρκετά ευαίσθητο για χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας και ο υπολογισμός των φωτονίων να γίνεται με απλό τρόπο.

Παρά το γεγονός ότι έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές χημικές ενώσεις, το πλέον διαδεδομένο ακτινόμετρο για μετρήσεις στο εγγύς υπεριώδες, αλλά και σε τμήμα του ορατού φάσματος (350-480 nm) είναι το άλας του οξαλικού σιδήρου (III) με κάλιο, $(K_3[Fe(C_2O_4)_3])$. Η συνολική φωτοχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα παρουσία φωτός οδηγεί στην αναγωγή των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η συγκέντρωση των παραγόμενων ιόντων δισθενούς σιδήρου υπολογίζεται φασματοφωτομετρικά στα 510 nm, όπου απορροφά το παραγόμενο σύμπλοκο του δισθενούς σιδήρου με 1,10-φαινανθρολίνη. Η συγκεκριμένη αναλυτική μέθοδος είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη. Η ένταση των φωτονίων (ροή φωτονίων) υπολογίζεται κατόπιν από την παρακάτω εξίσωση:

$$I_o = \frac{n_{Fe}}{\Phi_{\lambda} t (1 - 10^{-E_{\lambda}})}$$

I_o : η ροή φωτονίων (Einstein s^{-1})

Φ_{λ} : η κβαντική απόδοση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος

E_{λ} : ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης

n_{Fe} : mol L^{-1} ιόντων Fe^{2+}

Εκτός του προαναφερθέντος χημικού ακτινομέτρου ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα ακτινόμετρα που βασίζονται στο οζικό ουρανύλιο και χρησιμοποιούνται για την ίδια φασματική περιοχή, όπως και ο οξαλικός σίδηρος. Για τη περιοχή του ορατού συνήθως χρησιμοποιούνται φωτοχημικές αντιδράσεις χρωστικών ουσιών με το O_2 , καθώς και το *aberchrome 540* το οποίο έχει τη δυνατότητα προσδιορισμού του αριθμού των φωτονίων στις περιοχές των 310-370 nm και 436-546 nm. Τέλος, για τη μέτρηση της πολυχρωματικής ακτινοβολίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν χρωστικές και το *άλας του Reinecke* $[KCr(NH_3)_2(SCN)_4]$.

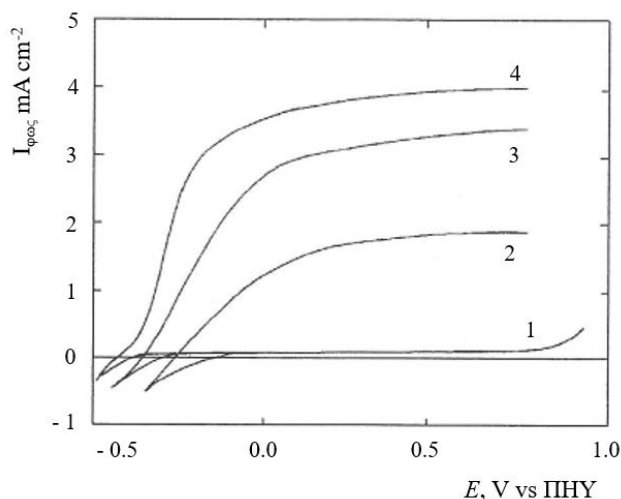
Εκτός των χημικών ακτινομέτρων, με τη βοήθεια των οποίων μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός του αριθμού των φωτονίων, η μέτρηση της ακτινοβολίας γίνεται, επίσης, με τη χρήση των πυρανόμετρων με τη βοήθεια των οποίων μετράται η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στη μονάδα επιφάνειας σε $W m^{-2}$. Στο Σχήμα 4.5α δίνεται ραδιόμετρο για τη μέτρηση της ακτινοβολίας σε εργαστηριακές διατάξεις [12], ενώ στο Σχήμα 4.5β ένα κοινό πυρανόμετρο μέτρησης της ηλιακής ακτινοβολίας σε εξωτερικούς χώρους [13].



Σχήμα 4.5: Ραδιόμετρο και πυρανόμετρο μέτρησης της φωτεινής ακτινοβολίας σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους.

4.1.5. Καμπύλες ρεύματος δυναμικού πόλωσης ενός ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου

Στο Σχήμα 4.6 δίνεται μια τυπική χαρακτηριστική καμπύλη φωτορεύματος-δυναμικού πόλωσης (I/V) ενός ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου, που καταγράφεται απουσία και παρουσία διαφόρων οξειδοαναγωγικών συστημάτων σε μία φωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπως αυτή περιγράφηκε στη προηγούμενη παράγραφο.



Σχήμα 4.6: Καμπύλες φωτορεύματος-δυναμικού πόλωσης του *n*-InSe απουσία (1) και παρουσία $Ce^{3+/4+}$ (2), KJ/J_2 (3), $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (4) σε 0.1 M H_2SO_4 . [14].

Παρατηρούμε, όπως ήδη αναφέρθηκε και στο 3^ο κεφάλαιο, ότι η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των ημιαγωγίων ηλεκτροδίων είναι τελείως διαφορετική από αυτή των μετάλλων και συγκεκριμένα του λευκόχρυσου. Στα ημιαγωγά ηλεκτρόδια απουσία φωτός, για μεγάλο φάσμα δυναμικών πόλωσης (ανοδικά από τη κατάσταση flat band), δε λαμβάνει χώρα διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος στην περιοχή εφαρμογής των δυναμικών αυτών, λόγω της στοιβάδας απογύμνωσης. Το αντίστοιχο φαινόμενο παρατηρείται στην περιοχή των καθοδικών δυναμικών σε έναν *p*-τύπου ημιαγωγό. Η «ανόρθωση» της επαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη και η εμφάνιση μεγάλων ανοδικών ρευμάτων επιτυγχάνεται όταν αυτή φωτίζεται με φως κατάλληλου μήκους κύματος και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία και τη μετάβαση των οπών στη διεπιφάνεια και την πρόσληψή τους από κάποια αναγωγική ουσία στο διάλυμα. Απουσία φωτός η στοιβάδα απογύμνωσης δεν επιτρέπει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, γεγονός το οποίο επιτυγχάνεται με το φωτισμό και τη δημιουργία των φορέων μειονότητας (οπές στους *n*-τύπου και ηλεκτρόνια στους *p*-τύπου).

Εκτός των κλασικών μετρήσεων I_{phot}/V , σημαντικές είναι επίσης και οι μετρήσεις της διαφορικής χωρητικότητας της διαφανικής περιοχής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις αυτές υλοποιούνται με γέφυρες πυκνωτών (μέθοδος αντιστάθμισης) ή με εξελιγμένα συστήματα μέτρησης της σύνθετης αντίστασης Z (μετρήσεις εμπέδησης).

Επιπλέον, για το χαρακτηρισμό των υλικών και τη παρακολούθηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τεχνικές όπως περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο (rotating disc electrode), *in situ* φασματοσκοπία IR, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), μικροσκοπία σάρωσης σύραγγας (STM), φωταύγεια, ηλεκτροφωταύγεια, κλασικές αναλυτικές τεχνικές, κ.ά.

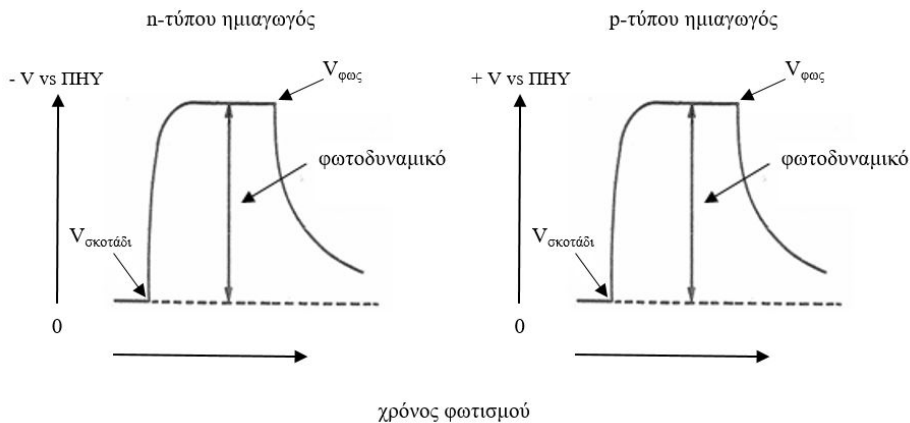
4.2. Προσδιορισμός βασικών μεγεθών ημιαγωγίων υλικών

Η Φωτοηλεκτροχημεία αποτελεί μια απλή και ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδο προσδιορισμού διαφόρων φυσικών μεγεθών ημιαγωγών υλικών. Παρουσιάζει το πολύ σημαντικό πλεονέκτημα, σε σχέση με τις αντίστοιχες μετρήσεις που γίνονται στη στερεά κατάσταση, ότι η διαφανική επαφή (ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα) 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 αυτά τα υλικά στα υδατικά διαλύματα, της διάβρωσης και φωτοδιάβρωσης (βλ. 3^ο Κεφάλαιο) με αποτέλεσμα την αλλοίωση της επιφάνειάς τους. Στις επόμενες ενότητες αναφέρονται συνοπτικά τα φυσικά μεγέθη, τα οποία μπορούν να προσδιορισθούν με

φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις, με τη βοήθεια των οποίων κατόπιν δημιουργείται ο ενεργειακός χάρτης του ημιαγωγίου υλικού.

4.2.1. Τύπος ημιαγωγού

Η μέτρηση του φωτοδυναμικού ($V_{\text{φωσ}}$) σε ένα φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο, που βρίσκεται σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος, όπως δίνεται στο Σχήμα 4.7, 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. Η απλή αυτή μέτρηση στηρίζεται στο γεγονός ότι ο φωτισμός ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη οδηγεί τον ημιαγωγό ενεργειακά πλησίον της κατάστασης flat band.



Σχήμα 4.7: Φωτοδυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ($V_{\text{φωσ}}$) ως προς το χρόνο φωτισμού για ημιαγωγό n- και p-τύπου, σε φωτοηλεκτροχημική κυψέλη του τύπου ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης/ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Ο τύπος του ημιαγωγού μπορεί, επίσης, να προσδιοριστεί και από τις ποτενσιοστατικές καμπύλες φωτορεύματος-δυναμικού πόλωσης ($I_{\text{φωσ}}/V$). Θετικά φωτορεύματα (ανοδικά) είναι χαρακτηριστικό των ημιαγωγών n-τύπου, ενώ αρνητικά φωτορεύματα (καθοδικά) χαρακτηριστικό των p-τύπου ημιαγωγών.

4.2.2. Μέτρηση του δυναμικού flat band και της ενέργειας Fermi

Βασίζομενοι στην παραδοχή ότι η στοιβάδα απογύμνωσης, που δημιουργείται κατά την επαφή ενός ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη, μπορεί να προσομοιωθεί με έναν επίπεδο πυκνωτή (βλ. παράγραφο 3.2) και χρησιμοποιώντας την εξίσωση Mott-Schottky (εξίσωση 3.19) είναι δυνατός ο προσδιορισμός του δυναμικού της κατάστασης flat band και της αντίστοιχης ενέργειας Fermi των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο, από μετρήσεις της διαφορικής χωρητικότητας, ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού πόλωσης.

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο 3^ο κεφάλαιο, 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. Επίσης, από πειραματικές μετρήσεις έχει δείχθει 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} .

Η μέτρηση της διαφορικής χωρητικότητας μπορεί να γίνει με γέφυρα πυκνωτών (μέθοδος αντιστάθμισης) ή με συστήματα μέτρησης της σύνθετης αντίστασης Z (μετρήσεις εμπέδησης, impedance).

Στα Σχήματα 4.8 και 4.9 δίνονται ως παραδείγματα οι ευθείες Mott-Schottky για το μονοκρυσταλλικό ηλεκτρόδιο του n-ZnO [1] και του p-GeSe [15], οι οποίες υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις της διαφορικής χωρητικότητας, C, ως προς το δυναμικό πόλωσης, V και σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_D e} \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (4.1)$$

Αναλυτικές πληροφορίες για την εξίσωση 4.1 υπάρχουν στην παράγραφο 3.2 του κεφαλαίου 3.

Η προέκταση των ευθειών στα Σχήματα 4.8 και 4.9 τέμνει τον άξονα του δυναμικού πόλωσης σε ένα σημείο, όπου ισχύει:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = 0 \text{ και } V - V_{FB} - \frac{kT}{e} = 0 \quad (4.2)$$

Το σημείο αυτό δίνει το δυναμικό πόλωσης V του ηλεκτροδίου στο οποίο η πτώση τάσης στη διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη είναι πρακτικά μηδέν, άρα περιγράφει την κατάσταση flat band. Σύμφωνα με την εξίσωση 4.2 κατά συνέπεια ισχύει:

$$V_{FB} = V - \frac{kT}{e} \quad (4.3)$$

Ο υπολογισμός της ενέργειας Fermi που αντιστοιχεί στο δυναμικό V_{FB} μπορεί να γίνει με χρήση της εξίσωσης 1.5 από το 1^ο κεφάλαιο:

$$E = -eV(eV) \text{ ως προς την ενέργεια του ΠΗΥ(}=-4.5\text{eV)} \quad (4.4)$$

η οποία επιτρέπει τη συσχέτιση της κλίμακας δυναμικών ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, (ΠΗΥ), με την κλίμακα της ενέργειας ως προς το κενό (Σχήμα 1.9, 1^ο κεφάλαιο).

Γνωρίζοντας λοιπόν το δυναμικό V_{FB} , που αντιστοιχεί στην κατάσταση flat band και χρησιμοποιώντας την εξίσωση 4.4, μπορεί να υπολογιστεί η θέση της ενέργειας Fermi E_F του ημιαγωγού και κατόπιν, βάσει των τροποποιημένων εξισώσεων 1.8 του 1^{ου} κεφαλαίου,

$$E_C = E_F - kT \ln \frac{n_0}{N_C} \text{ και } E_V = E_F + kT \ln \frac{p_0}{N_V} \quad (4.5)$$

να προσδιοριστεί η θέση του κάτω άκρου της ζώνης αγωγιμότητας (E_C) στους n-τύπου και η θέση του επάνω άκρου της ζώνης σθένους (E_V) για τους p-τύπου ημιαγωγούς [16].

Σε ημιαγωγούς με συγκέντρωση φορέων μεταξύ 10^{16} - 10^{18} cm^{-3} , χωρίς μεγάλο σφάλμα, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η E_C για τους n-τύπου και η E_V για τους p-τύπου, απέχει από τη θέση της ενέργειας Fermi ~ 0.1 eV, κάνοντας έτσι ευκολότερο τον προσδιορισμό τους.

Είναι σημαντικό, επίσης, να τονισθεί ότι η τιμή του δυναμικού που αντιστοιχεί στη κατάσταση flat band εξαρτάται από το pH του διαλύματος, κυρίως στα ημιαγωγά οξειδία όπως το TiO_2 ή το ZnO . Η εξάρτηση αυτή οφείλεται στον όξινο και βασικό χαρακτήρα της επιφάνειας των οξειδίων, τα οποία μπορούν να αλληλεπιδρούν με τα μόρια του H_2O δεσμεύοντας ιόντα H^+ ή OH^- . Αυτό οδηγεί σε διαχωρισμό του φορτίου, εκ του οποίου το ένα μέρος βρίσκεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού και το άλλο στον ηλεκτρολύτη [16]. Αυτές οι διεργασίες οδηγούν σε μια πτώση τάσης στη στοιβάδα Helmholtz, η οποία είναι εξαρτώμενη από το pH, σύμφωνα με τη παρακάτω εξίσωση:

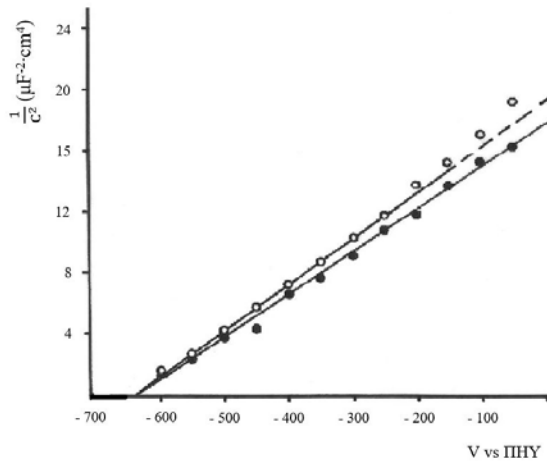
$$\Delta V_H = 0.059 \text{ pH} + \text{const. (V)} \quad (4.6)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 4.6, η μεταβολή του pH κατά μία μονάδα οδηγεί σε πτώση τάσης στη στοιβάδα Helmholtz κατά 0.059 V, η οποία πτώση εξωτερικεύεται και στην αλλαγή της τιμής του δυναμικού που αντιστοιχεί στη κατάσταση flat band, άρα και στη θέσης της ενέργειας Fermi. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εξάρτηση, επίσης, των θέσεων της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας από τη τιμή του pH.

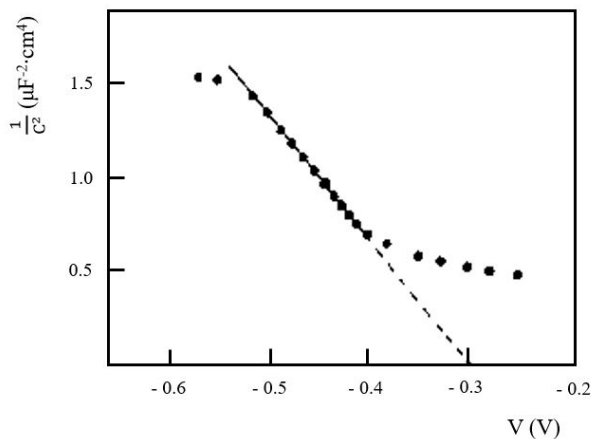
Με τη βοήθεια της ευθείας Mott-Schottky, εκτός από τον υπολογισμό της ενέργειας Fermi, μπορεί, επίσης, από την κλίση της ευθείας, να υπολογιστεί και η συγκέντρωση των δοτών (N_D) ή δεκτών (N_A) στον κρύσταλλο, για ημιαγωγούς n- ή p-τύπου αντίστοιχα.

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια, απαραίτητη προϋπόθεση για να ισχύει η εξίσωση Mott-Schottky είναι ο πλήρης ιονισμός των δοτών ή δεκτών ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο, καθώς και η απουσία επιφανειακών καταστάσεων. Με την παρουσία αυτών το ισοδύναμο κύκλωμα R-C (αντίστασης-χωρητικότητας) γίνεται πολύπλοκο (βλ. Σχήμα 3.6) και απαιτείται πιο εξειδικευμένη προσέγγιση.

Η μεγάλη σημασία της εξίσωσης Mott-Schottky βρίσκεται στο ότι μπορεί να προσδιορισθεί ταυτόχρονα η E_F και η συγκέντρωση N των φορέων απουσία φωτός. Αντίθετα, σε πολλές περιπτώσεις, αν και θεωρητικά ο φωτισμός της διεπιφάνειας δεν πρέπει να μεταβάλλει τις συνθήκες στη περιοχή απογύμνωσης (λόγω ποτενσιοστατικής πόλωσης), φαινόμενα φωτοδιάβρωσης οδηγούν σε λανθασμένα αποτελέσματα.



Σχήμα 4.8: Ευθεία Mott-Schottky του n-ZnO σε 0.1 M βόρακα, (ο) σκοτάδι, (●) φωτισμός. $V_{FB}=0.660$ V vs ΠΗΥ, $N_D=5.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [1].



Σχήμα 4.9: Ευθεία Mott-Schottky του p-GeSe σε 1 M H_2SO_4 στο 1 KHz. $V_{FB}=0.047$ V vs ΠΗΥ, $N_A=1.63 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [15].

Ο προσδιορισμός των μεγεθών που προαναφέρθηκαν, με τη βοήθεια της ευθείας Mott-Schottky, αν και είναι πολύ χρήσιμος, πρέπει να γίνεται με προσοχή, λόγω των αποκλίσεων που μπορούν να εμφανιστούν στις τιμές, ως αποτέλεσμα των ανωμαλιών στην επιφάνεια του ημιαγωγού (π.χ. επιφανειακές καταστάσεις, προσροφήσεις ιόντων, κα.).

Το δυναμικό V_{FB} μπορεί να προσδιορισθεί, επίσης, και από τη μέτρηση του φωτοδυναμικού υπό γαλβανοστατικές συνθήκες παρουσία ισχυρού φωτισμού, καθώς και με τροποποίηση της εξίσωσης Gärtner. Η ακρίβεια αυτών των μετρήσεων όμως δεν είναι η ίδια με αυτή της διαφορικής χωρητικότητας και οι τιμές του flat band πρέπει να επιβεβαιωθούν και με άλλες μεθόδους.

4.2.3 Προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος E_g και των E_c και E_v

Εκτός του υπολογισμού της ενέργειας Fermi, μέσω ποτενσιοστατικών μετρήσεων της διαφορικής χωρητικότητας, είναι δυνατός και ο προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού από μετρήσεις της εξάρτησης του παραγόμενου φωτορεύματος, ως συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Ο προσδιορισμός αυτός βασίζεται στην τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Gärtner.

Η εξίσωση Gärtner, όπως ήδη αναφέρθηκε στο 3^ο κεφάλαιο, είναι της μορφής:

$$I_{\phi\omega\varsigma} = eI_o \left[1 - \frac{\exp(-\alpha L)}{1 + \alpha L_p} \right] \quad (4.7)$$

όπου:

- I_o η ένταση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας
- L το μήκος της ζώνης Debye (εξίσωση 3.16)
- 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

Για μήκη κύματος ακτινοβολίας, των οποίων η ενέργεια είναι πολύ κοντά αυτής του ενεργειακού χάσματος, ισχύει προσεγγιστικά $\alpha L < 1$ και $\alpha L_p < 1$. Με τις δύο αυτές παραδοχές, η εξίσωση 4.7 μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$I_{\phi\omega\varsigma} = eI_o \alpha (L + L_p) \quad (4.8)$$

Γνωρίζοντας, επίσης, από την παράγραφο 1.3 ότι για το συντελεστή οπτικής απορρόφησης α ισχύει:

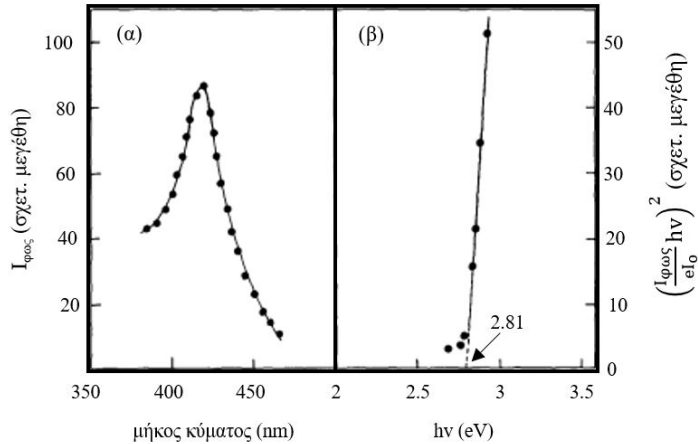
$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu}$$

η αντικατάστασή του στην εξίσωση 4.8 οδηγεί στη παρακάτω σχέση

$$\left(\frac{I_{\phi\omega\varsigma}}{eI_o} h\nu \right)^{2/n} = B (h\nu - E_g) \quad \text{με} \quad B = [A(L + L_p)]^{2/n} \quad (4.9)$$

η οποία αποτελεί μια τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Gärtner. Σύμφωνα με την εξίσωση 4.9 υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ του αριστερού μέρους αυτής, με την ενέργεια των φωτονίων $h\nu$, άρα και του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Από την τομή της ευθείας αυτής με τον άξονα x των μηκών κύματος, μπορεί να προσδιορισθεί το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.

Στο Σχήμα 4.10 δίνεται ως παράδειγμα ο προσδιορισμός του E_g του n-ημιαγωγού $Zn_3In_2S_6$. Εφαρμόζοντας δυναμικό πόλωσης 0.1 Volt ποτενσιοστατικά στο σύστημα n- $Zn_3In_2S_6$ /1 M Na_2SO_4 και καταγράφοντας το $I_{\phi\omega\varsigma}$ ως συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, λαμβάνονται φάσματα, όπως αυτό στο Σχήμα 4.10α [17]. Κατόπιν, βάσει της εξίσωσης 4.9 και των πειραματικών αποτελεσμάτων του Σχήματος 4.10α χαράσσεται ευθεία και από την τομή της με τον άξονα των μηκών κύματος υπολογίζεται η τιμή για το άμεσο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, $E_g = 2.81$ eV. Με τον ίδιο τρόπο, μπορεί να υπολογισθεί και το έμμεσο ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού χρησιμοποιώντας στην εξίσωση 4.9 το $n=4$.



Σχήμα 4.10: (α) Εξάρτηση του $I_{\text{φως}}$ από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας για $n\text{-Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6/1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ και δυναμικό πόλωσης 0.1 Volt. (β) Εξάρτηση του $(\frac{I_{\text{φως}}}{eI_0} h\nu)^2$ από την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας $h\nu$. Προσδιορισμός του άμεσου ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού.

Η εξάρτηση του μετρούμενου φωτορεύματος του ημιαγωγού από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, όπως δίνεται στο Σχήμα 4.10, σε συνδυασμό με την εξίσωση 4.9, δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού του τύπου της μετάπτωσης του συγκεκριμένου ημιαγωγικού υλικού (άμεσο όταν $n=1$ ή έμμεσο όταν $n=4$), καθώς και του ενεργειακού του χάσματος E_g .

Χρησιμοποιώντας, λοιπόν, τα πειραματικά δεδομένα από τις μετρήσεις της διαφορικής χωρητικότητας και της φασματικής απόκρισης του φωτορεύματος, σε συνδυασμό με τις εξισώσεις 4.1 και 4.9, μπορεί να υπολογιστεί η θέση των E_F , E_C , E_V και E_g . Ο προσδιορισμός αυτών των παραμέτρων ενός ημιαγωγού επιτρέπει τη διαμόρφωση του ενεργειακού χάρτη του συγκεκριμένου υλικού, ο οποίος δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη συμπεριφορά του, κατά την επαφή του με ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα.

Επιπλέον, με λογαρίθμηση της εξίσωσης Gärtner και χρησιμοποιώντας την εξίσωση 3.16 του κεφαλαίου 3, σύμφωνα με την οποία το μήκος Debye L εξαρτάται από τη πτώση τάσης στη διαφανική περιοχή, είναι δυνατός και ο προσδιορισμός του μήκους της ζώνης διάχυσης των φορέως μειοψηφίας, L_p [18]. Πρόκειται για μια πολύ σημαντική παράμετρο για κάθε ημιαγωγό, η τιμή της οποίας επηρεάζει την αλληλεπίδραση του προσπίπτοντος φωτός με το υλικό.

Βιβλιογραφία

1. I. Poullos, "Photoeffekte and ZnO/Elektrolytkontakten unter potentiostatischen und galvanostatischen Bedingungen", Dr. Tech. Thesis, Graz, Austria, 1982.
2. Zhebo Chen, Huyen N. Dinh, Eric Miller, Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols, Springer, New York Heidelberg Dordrecht London 2013.
3. Synthesis Methods for Photocatalytic Materials, chapter 3, p. 69, in Photocatalytic Semiconductors, Synthesis, Characterization, and Environmental Applications, Aracely Hernandez-Ramirez, Iliana Medina-Ramirez, Editors, Springer New York Heidelberg Dordrecht London, 2013.
4. A.Chatzitakis, A.Papaderakis, N.Karanasios, J.Georgieva, E.Pavlidou, G.Litsardakis, I.Poullos, S.Sotiropoulos, Comparison of particulate and nanotube TiO_2 photoanodes for the photoelectrochemical degradation of the antibiotic chloramphenicol, Catalysis Today, 280 (2017) 14-20
5. In Zhebo Chen, Huyen N. Dinh, Eric Miller, Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols, chapter 3, p. 20, Springer New York Heidelberg Dordrecht London 2013.
6. K. Sangwal, Etching of Crystals, Theory, Experiment and Application, Elsevier, 1987.
7. J. McHardy, F. Ludwig, Electrochemistry of Semiconductors and Electronics, Processes and Devices, Noyes Publications, 1992.

8. B. L. Wheeler, J. K. Leland and A. J. Bard, Photoelectrochemistry of p-ReS₂ and p-ReSe₂ in Aqueous Solutions, *J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 133 (1986) 358-361.
9. M. Braun, Marie-Thérèse Maurette, Esther Oliveros, *Photochemical Technology*, Wiley, 1st edition 1991)
10. J. Calvert and J. Pitts, *Photochemistry*, J. Wiley & Sons, 1967.
11. Chemical actinometry (IUPAC Technical Report) Prepared for publication by H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, Vol.76, No.12 (2004) 2105–2146.
12. Solar Light, Model PMA2100 Dual Input Radiometer.
13. Radiometer, Dual Input, Model PMA2100, Solar Light, Skye Pyranometer Sensor and DataHog connector.
14. I. Poullos, K. Farmakis, K. Paraskevopoulos Photoelectrochemical Characteristics of n-InSe Single Crystals, *Collect.Czech.Chem.Comm.* 60 (1995) 2039-2046.
15. I. Poullos, Photoelectrochemical Properties of p-GeSe single crystals, *Chimika Chronika New Series* 25 (1995) 277-286.
16. H. Gerischer, Solar photoelectrolysis with semiconductor electrodes, Pages 115-172, in *Solar Energy Conversion* (ed. O. Seraphin), *Solid-State Physics, Aspects*, 1979.
17. I.Poullos, N. Papadopoulos, Photoelectrochemical of Zn₃In₂S₆ single crystals in aqueous solutions, *Solar Energy Materials* 20 (1990) 43-51.
18. K. Rajeshwar, Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry, in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 6, S. Licht (Ed.), Wiley-VCH, 2002.
19. N. Lewis, M. Rosenbluth, Preparation and Characterization of Semiconductors, in *Photocatalysis-Fundamentals and Applications*, Chapter 4, p. 99-121, Wiley Interscience, 1989.