Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστημιό Αθηνών Σχολή Θετικών Επιστήμων Τομέας Φυσικής Στέρεας Κατάστασης

Διδακτορική Διατριβή

# ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

Παύλος Μανουσιάδης



Οκτωβρίος 2014

### Διδακτορικη Διατριβη

Μελέτη νανοδομών πυριτίου για εφαρμογές φωτοβολταϊκών διατάξεων

### Μανουσιάδης Παύλος

Η διατριβή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Επιβλέπων καθηγητής: Σπυρίδων Γλένης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Επιβλέπων από ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος": Σπυρίδων Γαρδέλης, Κύριος Ερευνητής ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"

Τριμελής επιτροπή παρακολούθησης:

Σπύρος Γλένης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ Σπύρος Γαρδέλης, Κύριος Ερευνητής ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος" Ανδρούλα Νασιοπούλου, Διευθύντρια Ερευνών ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος"

Επταμελής εξετατική επιτροπή:

Σπυρίδων Γαρδέλης, Κύριος Ερευνητής ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος" Σπυρίδων Γλένης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ Χαράλαμπος Λόντος, Καθηγητής ΕΚΠΑ Ανδρούλα Νασιοπούλου, Διευθύντρια Ερευνών ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος" Γεώργιος Παπαϊωάννου, Καθηγητής ΕΚΠΑ Γεώργιος Τριμπέρης, Καθηγητής ΕΚΠΑ Δημήτριος Τσουκαλάς, Καθηγητής ΕΜΠ

Ημερομηνία εξέτασης: 22 Οκτωβρίου 2014

Στους γονείς μου.

## Εγχαριστιές

Η εκπόνηση της παρούσας διατριβής οφείλεται σε πολλούς ανθρώπους. Ωστόσο, θα ήθελα να ξεχωρίσω εκείνους που θεωρώ ότι είχαν τη σημαντικότερη συμβολή.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την τριμελή επιτροπή: κ. Σπύρο Γαρδέλη, κυρ. Ανδρούλα Νασιοπούλου και τον κ. Σπύρο Γλένη. Η καθοδήγησή τους, οι συμβουλές τους και η γενικότερη συνεισφορά τους στην πρόοδο της έρευνας, η οποία έγινε στο πλαίσιο της διατριβής, ήταν ιδιαίτερα πολύτιμες και τους εκτιμώ βαθύτατα.

Θα ήθελα, ωστόσο, να τονίσω τη βοήθεια του κ. Γαρδέλη. Εκτιμώ με ειλικρίνεια τον ζήλο που επέδειξε στην επίτευξη της διατριβής αφιερώνοντας αμέτρητες ώρες στην πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων και την επιμέλεια του κειμένου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους τεχνικούς του Ινστιτούτου οι οποίοι με την συνεργασία και τον επαγγελματισμό τους συνεισέφεραν σημαντικά στην κατασκευή των δειγμάτων και των συσκευών.

Επιπλέον, θα ήταν μεγάλη παράληψη να μην εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος». Είναι βέβαιο ότι χωρίς τη φιλοξενία, τη χρηματοδότηση και την πρόσβαση στις εγκαταστάσεις του, η εκπόνηση της διατριβής δεν θα ήταν δυνατή.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου οι οποίοι, με την υποστήριξη και τις συμβουλές τους, με βοήθησαν σημαντικά αυτά τα τέσσερα χρόνια. Συγκεκριμένα Α. Aksenov, Κ. Βαλαλάκη, Κ. Γιαννακόπουλο, V. Kuppuaswamy, Ι. Λεοντή, Β. Λουκιάνοβα, Β. Μαλλικούρτη, Α. Ολζιέρσκυ, Ν. Skoro, Π. Σαράφη, Χ. Σκουλικίδου και Ε. Χουρδάκη.

# Περιληψη

Ο στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν οι νανοκρυσταλλίτες πυριτίου με στόχο την εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις. Το φάσμα των ιδιοτήτων οι οποίες εξετάστηκαν στο πλαίσιο της διατριβής περιλαμβάνει τις δομικές, οπτικές, οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες, καθώς και φαινόμενα μεταφοράς σε συστοιχίες νανοκρυσταλλιτών σε μονοστρωματική ή πολυστρωματική διάταξη. Επίσης κατασκευάσθηκε και μελετήθηκε φωτοβολταϊκή διάταξη Si με στόχο τη μελλοντική ενσωμάτωση σε αυτή νανοκρυσταλλιτών Si.

Οι ιδιότητες των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου είναι πολύ διαφορετικές από αυτές του εκτεταμένου κρυσταλλικού πυριτίου. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται σημαντικά από τη διάστασή τους. Για διαστάσεις κάτω από μερικά νανόμετρα, οι νανοκρυσταλλίτες πυριτίου παρουσιάζουν φαινόμενα κβαντικού εντοπισμού των φορέων, καθώς και φαινόμενα φόρτισης και φραγής Coulomb. Μακροσκοπικά εμφανίζουν αυξημένη φωτοεκπομπή στο ορατό φάσμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και αυξημένο συντελεστή απορρόφησης, ο οποίος εξαρτάται από τις διαστάσεις τους.

Στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής γίνεται αρχικά μια εισαγωγή στα φωτοβολταϊκά συστήματα και στοιχεία, και στη συνέχεια γίνεται βιβλιογραφική παρουσίαση των εφαρμογών των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου για κατασκευή φθηνότερων και πιο αποδοτικών φωτοβολταϊκών στοιχείων.

Το δεύτερο κεφάλαιο επικεντρώνεται στην παρασκευή των προς μελέτη δειγμάτων. Παρουσιάζεται αρχικά μια σύνοψη των διαφόρων τεχνικών παρασκευής και οξείδωσης νανοκρυσταλλιτών Si. Ακολουθεί επίσης η παρουσίαση των τεχνικών χαρακτηρισμού των δομικών και μορφολογικών ιδιοτήτων των υμενίων νανοκρυσταλλικού πυριτίου, ενώ στο πειραματικό μέρος γίνεται η παρουσίαση των λεπτομερειών κατασκευής και των αποτελεσμάτων της μορφολογικής μελέτης των δειγμάτων.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση του φαινομένου της απορρόφησης στους ημιαγωγούς γενικότερα και στους νανοκρυσταλλίτες ημιαγωγών ειδικότερα. Στο πειραματικό μέρος γίνεται η παρουσίαση των οργάνων με τη βοήθεια των οποίων μελετήθηκαν οι οπτικές τους ιδιότητες και στη συνέχεια ακολουθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Τα κύρια αποτελέσματα από τις οπτικές μετρήσεις έχουν ως εξής:

- Η παρατήρηση του φαινομένου του κβαντικού εντοπισμού στις δομές.
- Βρέθηκε ότι το νανοκρυσταλλικό πυρίτιο παρουσιάζει αυξημένο συντελεστή απορρόφησης σε σχέση με αυτόν του κρυσταλλικού πυριτίου.
- Υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάθλασης των δειγμάτων.
- Παρατηρήθηκε το φαινόμενο της φωτοφωταύγειας σε μερικά από τα δείγματα.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται αναλυτική μελέτη των βασικών φαινομένων ηλεκτρικής μεταφοράς φορέων σε συστοιχίες νανοκρυσταλλιτών σε μονοστρωματικά και πολυστρωματικά λεπτά υμένια. Η μελέτη αυτή αγωγιμότητας των υμενίων είναι πολύ σημαντική εν όψει των εφαρμογών τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις. Εγινε συστηματική μελέτη των μηχανισμών αγωγιμότητας στους νανοκρυσταλλίτες πυριτίου, παρουσιάζονται δε η θεωρία, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού. Τα κύρια αποτελέσματα από τη μελέτη αυτή έχουν ως εξής:

- Ερμηνεία της αγωγιμότητας στο νανοκρυσταλλικό πυρίτιο.
- Παρατήρηση του φαινομένου περιορισμού ρεύματος λόγω φορτίων χώρου.
- Παρατήρηση του φαινομένου φραγής Coulomb για τους μικρότερους νανοκρυσταλλίτες, για θερμοκρασίες μικρότερες των 200 K.

Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση των οπτικοηλεκρονικών τους ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα γίνεται η περιγραφή της θεωρίας της φωτοαγωγιμότητας και των πειραματικών αποτελεσμάτων μελέτης στους νανοκρυσταλλίτες πυριτίου. Τα σημαντικότερα αποτελέσματα της μελέτης περιλαμβάνουν την έρευνα γύρω από το μηχανισμό της φωτοαγωγιμότητας και την εύρεση διαφόρων πειραματικών παραμέτρων οι οποίες είναι σημαντικές για την κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Τα κύρια αποτελέσματα έχουν ως εξής:

- Ερμηνεία των μηχανισμών της φωτοαγωγιμότητας.
- Παρατηρήθηκε η εξάρτηση μεταξύ του φωτορεύματος και του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών.
- Ο χρόνος ζωής των φωτο-διεγερμένων φορέων είναι μερικές δεκάδες μsec και η επανασύνδεση είναι γραμμικού τύπου.

Η διατριβή κλείνει με την περιγραφή της κατασκευής πρωτότυπης πειραματικής φωτοβολταϊκής διάταξης Si και τη μελέτη μεθόδων μεγιστοποίησης της απόδοσής της. Η διάταξη αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για την ενσωμάτωση νανοκρυσταλλιτών Si με στόχο την περαιτέρω βελτίωση των χαρακτηριστικών της.

# Abstract

The present thesis was devoted to the investigation of the different properties of Si nanocrystals that are of interest for their use in solar cells. The properties that were studied involve structural, optical and optoelectronic properties, as well as electrical transport phenomena in single- and multilayer arrays of Si nanocrystals. Finally, a novel Si-based photovoltaic cell was studied and fabricated, with the objective of its future use in combination with Si nanocrystals.

The properties of Si nanocrystals are very different from those of bulk Si and they are highly dependent on crystal size. For sizes below few nm, Si nanocrystals show quantum confinement, charging and Coulomb blockade effects. Macroscopically, they show enhanced light emission in the visible range at room temperature and enhanced absorption, both depending on nanocrystal size.

The first chapter of the present thesis is devoted to an introduction to photovoltaic systems and to a bibliographic presentation of the use of Si nanocrystals in efficient photovoltaic devices.

The second chapter is devoted to sample preparation. We first give an overview of the different techniques used to form Si nanocrystals and oxidise them. We then present the characterisation techniques used in the present thesis for the structural and morphological characterisation of the nanocrystal arrays, together with the obtained results for the sample structure and morphology.

Chapter three is devoted to the absorption in semiconductors in general and more specifically in Si nanocrystals. The main results from this study are as follows:

- Observation of the quantum confinement phenomenon.
- It was found that the nanocrystalline silicon shows increased absorption coefficient compared with the crystalline silicon.
- The refractive indexes of the samples were calculated.
- The phenomenon of the photoluminescence was observed in some samples.

Chapter four is devoted to the extended study of electrical transport phenomena in arrays of Si nanocrystals arranged in single and multilayered structures. This study is very relevant for the use of Si nanocrystals in solar cell devices. We present the different mechanisms involved and conclusions are drawn for the specific nanocrystal layers studied. The main results are as follows:

- Interpretation of the conductivity in nanocrystalline silicon.
- Observation of the space charge limited current.
- Observation of Coulomb blockade in the smaller Si nanocrystals for temperatures lower than 200 K.

In chapter five the optoelectronic properties of Si nanocrystals are presented. More specifically, the theory of photo-transport is reviewed, together with the main results obtained within the thesis on the mechanism of phototransport and the different parameters that are relevant for photovoltaics. The main conclusions from this study are as follows:

- Interpretation of the photoconductivity mechanisms.
- Observation of the dependence between the photoconductivity and the dimensions of the nanocrystals.
- The life time of the photo-excited carriers was found to be few  $\mu$ sec and the recombination was of linear type.

The last part of the thesis is devoted to the fabrication of a novel Si-based solar cell and the optimization of its performance. The specific solar cell can be used in combination with Si nanocrystals for optimization of its performance through "down shifting".

# Περιεχόμενα

E	Ευχαριστιες		
П	ερίλι	յաղ	9
Abstract			11
Π	Περιεχόμενα		
1	Εισ	αγωγή στα φωτοβολταϊκά συστήματα και στοιχεία	15
	1.1	Φωτοβολταϊκα συστήματα	15
	1.2	Φωτοβολταϊκα στοιχεία	16
	1.3	Προοπτική χρήσης νανοκρυσταλλιτών πυριτίου σε φωτοβολταϊκα	ι στοιχεία
	3	ης γενίας	21
2	Ανἀπτυξη νανοκρυσταλλιτών πυριτίου		
	2.1	Τρόποι ανάπτυξης νανοκρυσταλλιτών πυριτίου	28
	2.2	Οξείδωση νανοκρυσταλλιτών πυριτίου	37
	2.3	Μέθοδοι μελέτης δομής υμενίων	41
	2.4	Πειραματικά αποτελέσματα	45
	2.5	Συμπεράσματα	51
3	Опт	τικές ιδιότητες νανοκρυσταλλιτών πυριτίου	53
	3.1	Οπτικά φαινόμενα στα στερεά σώματα	53
	3.2	Οπτικές σταθερές	54
	3.3	Ανάκλαση και φωτοπερατότητα υμενίων	56
	3.4	Απορρόφη του φωτός	57
	3.5	Νανοδομές	62
	3.6	Απορρόφηση του φωτός σε νανοδομές	66
	3.7	Περιγραφή των πειραματικών διατάξεων	70
	3.8	Αποτελέσματα μετρησης ανάκλασης και φωτοπερατότητας	71
	3.9	Ανάστροφο πρόβλημα	
	3.10	Αποτελέσματα φωτοφωταύγειας	
	3.11	Συμπεράσματα	80

4	Ηλε	εκτρικές ιδιότητες νανοκρυσταλλιτών πυριτίου	82
	4.1	Θεωρία αγωγιμότητας ημιαγωγικών υλικών	82
	4.2	Μηχανισμοί έγχυσης φορέων από ηλεκτρικές επαφές	
	4.3	Αγωγιμότητα υψηλού πεδίου	94
	4.4	Αγωγιμότητα πολυκρυσταλλικών υμενίων	97
	4.5	Αγωγιμότητα αλμάτων	101
	4.6	Φραγμός Coulomb	111
	4.7	Περιγραφή της πειραματικής διάταξης	114
	4.8	Παρουσιάση αποτελεσμάτων	117
	4.9	Ανάλυση αποτελεσμάτων θερμοκρασιών από 200 έως 350 Κ	118
	4.10	Ανάλυση αποτελεσμάτων θερμοκρασιών χαμηλότερων των 200 Κ	123
	4.11	Συμπεράσματα	128
5	Φω	τοηλεκτρικές ιδιότητες νανοκρυσταλλιτών πυριτίου	129
	5.1	Το φαινόμενο της φωτοαγωγιμότητας	129
	5.3	Περιγραφή δειγμάτων και πειραματικών διατάξειων	133
	5.4	Αποτελέσματα μέτρησης φωτοαγωγιμότητας	136
	5.5	Συμπεράσματα	143
6	Φω	τοβολταϊκά στοιχεία νανοκρυσταλλιτών πυριτίου	145
	6.1	Αρχή λειτουργίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων	146
	6.2	Περιγραφή παρασκευής διεγμάτων	151
	6.3	Περιγραφή της πειραματικής διάταξης	152
	6.4	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού πρότυπων φωτοβολταϊκών στοιχείων	153
	6.5	Συμπεράσματα	157
Σ	Συμπεράματα		
Δ	λημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά με κριτές		
A	Ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια		
A	νακα	οινώσεις σε πανελλήνια συνέδρια	164

165

Βιβλιογραφία

## Κεφάλαιο 1

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Το θέμα της παρούσας διδακτορικής διατριδής είναι η μελέτη των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου με προοπτική να χρησιμοποιηθούν σε φωτοδολταϊκές διατάξεις. Για το λόγο αυτό, κρίθηκε σκόπιμο να συμπεριληφθεί ένα εισαγωγικό κεφάλαιο το οποίο να εισάγει στα φωτοβολταϊκά συστήματα, στις φωτοδολταϊκές διατάξεις και στους νανοκρυσταλλίτες πυριτίου.

Συγκριμένα, γίνεται μια σύντομη παρουσίαση και περιγραφή των φωτοβολταϊκών συστημάτων. Στη συνέχεια, αναλύονται περιληπτικά οι φωτοβολταϊκές διατάξεις και η αρχή βειτουργίας τους. Τέλος, ακολουδεί η παρουσίαση των φωτοβολταϊκών 3<sup>ης</sup> γενιάς. Στο πλαίσιο του τελευταίου υποκεφαλαίου, η συζήτηση επικεντρώνεται γύρω από την υλοποίηση των φωτοβολταϊκών 3<sup>ης</sup> γενιάς βασισμένων σε λεπτά υμένια ναονοκρυσταλλιτών πυριτίου.

### 1.1 Φωτοβολταϊκά συστήματα

Ο Ήλιος αποτελεί μία τεράστια και ανεξάντλητη πηγή ενέργειας, της οποίας η εκμετάλλευση μόνο του 0,05% θα ήταν αρκετή για να καλύψει κάθε ενεργειακή ανάγκη της ανθρωπότητας. Ο κλάδος της τεχνολογίας που ασχολείται με την εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας αναπτύχθηκε τις τελευταίες δεκαετίες και περιλαμβάνει τις ενεργειακές τεχνολογίες της ηλιακής θέρμανσης, των ηλιακών φωτοβολταϊκών συστημάτων, τα ηλιοθερμικά συστήματα και την ηλιακή αρχιτεκτονική [1]. Παρουσιάζει διάφορα πλεονεκτήματα, όπως το μηδενικό οικολογικό αντίκτυπο, την κατανεμημένη παραγωγή ενέργειας και την αφθονία της ηλιακής ακτινοβολίας για πολλά μέρη της Γης, συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας.

Ένας από τους πιο σημαντικούς τεχνολογικούς τομείς του κλάδου αυτού είναι τα φωτοβολταϊκά συστήματα, όπου με τη χρήση των φωτοβολταϊκών πλαισίων (panel) γίνεται η μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική. Το σύστημα αποτελείται από ένα ή περισσότερα φωτοβολταϊκά πλαίσια, ένα μετατροπέα συνεχούς ρεύματος σε εναλλασσόμενο (γνωστό ως inverter), την κατασκευή στήριξης των πλαισίων, τις ηλεκτρικές διασυνδέσεις καθώς και άλλα στοιχεία. Προαιρετικά, το σύστημα μπορεί να περιλαμβάνει και σύστημα κινητής βάσης (solar tracker), συστήματα αποθήκευσης ενέργειας κ.ά.

Η τυπική δομή του φωτοβολταϊκού πλαισίου απεικονίζεται στο Σχ.1.1. Το βασικό μέρος του πλαισίου είναι τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, τα οποία μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε συνεχές ρεύμα και τάση βασιζόμενα στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Συνήθως, τα στοιχεία συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά και τροφοδοτούν τους συσσωρευτές. Επιπλέον, για να εξασφαλιστεί η ορθή λειτουργία του πλαισίου, είναι σημαντικό τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, να προστατεύονται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες καθώς είναι εξαιρετικά λεπτά και άρα επιρρεπή σε μηχανικές τάσεις. Για το λόγο αυτό, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία



Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση εσωτερικής δομής ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου. Συνήθως αποτελείται από 36 φωτοβολταϊκά στοιχεία που είναι ηλεκτρικά διασυνδεμένα μεταξύ τους. Τα στοιχεία επικαλύπτονται από διάφορα στρώματα στην πίσω και στην μπροστινή πλευρά τους. Τα στρώματα έχουν παθητικό ρόλο προστατεύοντας τα στοιχεία από τις καιρικές συνθήκες, τους κραδασμούς και ενισχύουν τη μηχανική στατικότητα.

περικλείονται συνήθως από δύο κομμάτια γυαλιού ή ένα φύλλο γυαλιού και ένα πλαστικού, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις εξ΄ ολοκλήρου από πλαστικό.

### 1.2 Φωτοβολταϊκά στοιχεία

Όπως επισημάνθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, το βασικό στοιχείο των φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι οι φωτοβολταϊκές διατάξεις. Στο υποκεφάλαιο αυτό, περιγράφονται περιληπτικά τα μέρη μιας φωτοβολταϊκής διάταξης, οι γενικές αρχές οι οποίες διέπουν τη λειτουργία της, οι διάφοροι μηχανισμοί απωλειών τους οποίους παρουσιάζει η διάταξη, καθώς και οι τρεις τεχνολογικές γενιές κατασκευής της.

#### Μέρη του φωτοβολταϊκού στοιχείου

Στο Σχ.1.2 απεικονίζονται σχηματικά τα σημαντικότερα μέρη μιας φωτοβολταϊκής διάταξης πυριτίου πρώτης γενιάς. Όπως φαίνεται από τη σχηματική αναπαράσταση, τα βασικά στοιχεία της είναι: η επαφή p-n σε ημιαγώγιμο υλικό, η πίσω και η μπροστινή επαφή, η αντι-ανακλαστική επιφάνεια και η γυάλινη επικάλυψη. Όπως αναλύεται και στη συνέχεια, η δομή της διάταξης η οποία παρουσιάζεται στο Σχ.1.2 δεν είναι η μοναδική αλλά αυτή η οποία συνήθως χρησιμοποιείται σε φωτοβολταϊκά στοιχεία μονοκρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού πυριτίου.



Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση των μελών ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου.

#### Γενικές αρχές λειτουργίας φωτοβολταϊκής διάταξης

Στο μέρος αυτό περιγράφεται η αρχή λειτουργίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Η περιγραφή είναι ποιοτική, χωρίς να αναλύει σε βάθος το θέμα. Πιο αναλυτική περιγραφή της αρχής λειτουργίας δίνεται στο κεφάλαιο 6, σελ. [2, 3, 4].

Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική σε μια φωτοβολταϊκή διάταξη βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο<sup>1</sup>, το οποίο εμφανίζεται σε μη ομογενείς ημιαγωγούς υπό την επίδραση του φωτός. Η ανομοιογένεια επιφέρει τη δημιουργία εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το οποίο διαχωρίζει τους φορείς οι οποίοι εμφανίζονται με την πρόσπτωση φωτός.

Στο σημείο αυτό, η περιγραφή της αρχής λειτουργίας επικεντρώνεται στην πιο διαδεδομένη περίπτωση, αυτήν της ημιαγωγικής διόδου p-n. Η γενική μορφή της φωτοβολταϊκής διάταξης, τεχνολογίας μονοκρυσταλλικού πυριτίου, φαίνεται στο Σχ.1.3. Στην τεχνολογία αυτή, το στοιχείο αποτελείται από μια δίοδο η οποία σχηματίζεται μεταξύ περιοχών τύπου η και p. Στην περίπτωση αυτή, κάθε φωτόνιο της ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί και να δημιουργήσει ένα ζεύγος ηλεκτρονίου - οπής. Το αποτέλεσμα είναι ότι κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης του ημιαγωγού δημιουργείται μια περίσσεια από ζεύγη φορέων, πέρα από τις συγκεντρώσεις οι οποίες αντιστοιχούν στις συνθήκες ισορροπίας. Οι φορείς αυτοί διαχέονται στον ημιαγωγό και εφόσον δεν επανασυνδεθούν με φορείς αντίθετου προσήμου, μπορούν να βρεθούν στην περιοχή φορτίων χώρου της διόδου p-n. Στην περιοχή αυτή επικρατεί εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο τα κατευθύνει σε αντίθετες περιοχές. Με τον τρόπο αυτό, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ωθούνται προς την περιοχή τύπου n και οι οπές προς την περιοχή τύπου p, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Η εμφάνιση τάσης κατά μήκος της ακτινοβολούμενης διόδου ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

#### Οι τρεις τεχνολογικές γενιές των φωτοβολταϊκών στοιχείων

Η ανάπτυξη φωτοβολταϊκών συστημάτων άρχισε πριν από 50 χρόνια με τη χρήση μονοκρυσταλλικού πυριτίου για τη δημιουργία επαφών p-n. Η τεχνολογία αυτή κυριαρχεί ακόμα και σήμερα στην αγορά (>85%) αν και μετά το 2004 το μερίδιό της μειώνεται χάρη στα φθηνότερα, αλλά λιγότερο αποδοτικά, φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων.

Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών στοιχείων μπορεί να χωριστεί σε τρεις τεχνολογικές γενιές [5]. Στην πρώτη γενιά κατατάσσονται τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, τα οποία βασίζονται σε ημιαγωγούς όπως το πυρίτίο (Si), το αρχενιούχο γάλλιο (GaAs) κλπ., υπό τη μορφή

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Συγκεκριμένα το εσωτερικό φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, κατά το οποίο γίνεται ανακατανομή των ηλεκτρονίων στις ενεργειακές στάθμες λόγω της ακτινοβολίας.



Σχήμα 1.3: Γενική αρχή λειτουργίας του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία δημιουργεί ζεύγη ηλεκτρονίου - οπής. Ένα μέρος από τους φορείς αυτούς διαχέεται μέχρι την περιοχή φορτίων χώρου και διαχωρίζεται από το εσωτερικό πεδίο το οποίο επικρατεί εκεί. Το αποτέλεσμα είναι οι οπές να ωθούνται στην περιοχή ρ και τα ηλεκτρόνια στην περιοχή n, δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια.

διόδων p-n. Στη δεύτερη γενιά η τεχνολογία βασίζεται πάνω σε λεπτά υμένια. Η τρίτη γενιά είναι μη καθιερωμένη τεχνολογία, η οποία θα συνδυάζει την υψηλή απόδοση με το χαμηλό κόστος (Σχ.1.4).

Ένα τυπικό φωτοβολταϊκό στοιχείο πρώτης γενιάς κατασκευάζεται πάνω σε δισκίδια πυριτίου τύπου p με δημιουργία περιοχής n μέσω διάχυσης ή ιοντικής εμφύτευσης. Για τη μείωση της ανακλαστικότητας, δημιουργείται τραχύτητα στην επιφάνεια με χημικό τρόπο ή/και εναποτείθεται στρώμα νιτριδίου του πυριτίου. Τέλος, για τις μεταλλικές επαφές χρησιμοποιείται αλουμίνιο ή άργυρος (Σχ.1.4.α). Τα τελευταία χρόνια εμφανίστηκαν και φωτοβολταϊκά στοιχεία, τα οποία κατασκευάζονται από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται το κόστος κατασκευής, αλλά και η απόδοση λόγω της επανασύνδεσης των φορέων στα όρια των κρυσταλλιτών. Το πυρίτιο είναι ημιαγωγός έμμεσου ενεργειακού χάσματος, το οποίο το κάνει μη ιδανικό υλικό κατασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων. Όμως σήμερα, είναι κυρίαρχο υλικό κατασκευής των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Όμως σήμερα, είναι κυρίως στην εδραιωμένη τεχνολογία κατασκευής (χαμηλό κόστος και υψηλή ποιότητα) και επεξεργασίας του. Η τεχνογνωσία κατασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων πρώτης γενιάς τείνει να φτάσει την απόδοσή τους, στα εργαστηριακά πρωτότυπα, στη μέγιστη δυνατή των 30% (25% [7]), ενώ στα εμπορικά διαθέσιμα κυμαίνεται μεταξύ 14 και 17% [8].

Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων ή δεύτερης γενιάς επιτυγχάνει τη μείωση του κόστους με την εναπόθεση του ενεργού φωτοβολταϊκού υλικού πάνω σε ένα φθηνό υπόστρωμα (Σχ.1.4.6). Το κόστος μειώνεται κατά 2 με 5 φορές σε σχέση με αυτά της πρώτης γενιάς [8]. Παρ' όλα αυτά η απόδοση είναι μικρότερη και κυμαίνεται στο 12%, αν και υπάρχουν πειραματικές διατάξεις με αποδόσεις των φωτοβολταϊκών πρώτης γενιάς της τάξεως του 16 και 20% [3]. Στα λεπτά υμένια υπάρχει μεγάλη ποικιλία υλικών κατασκευής, όπως: το άμορφο πυρίτιο (a-Si), το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (poly-Si), το τετραμερές σελήνιο (CuIn(Ga)Se2 - GIGS), το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) αλλά και διάφορα οργανικά υλικά [8].

Η τεχνολογία της τρίτης γενιάς φωτοβολταϊκών στοιχείων αναμένεται να συνδυάζει την υψηλή απόδοση (>20%) με το χαμηλό κόστος (<1\$/W) [4]. Το χαμηλό κόστος κατασκευής



Σχήμα 1.4: Γραφική αναπαράσταση των τριών τεχνολογικών γενιών ανάτπυξης φωτοβολταϊκών στοιχείων πυριτίου. α. Πρώτη γενιά: φωτοβολταϊκά στοιχεία μονοκρυσταλλικού πυριτίου. β. Δεύτερη γενιά: φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων. γ. Παράδειγμα φωτοβολταϊκού στοιχείου τρίτης γενιάς βασισμένου σε νανοκρυσταλλίτες πυριτίου.

επιβάλλει η τεχνολογία αυτή να είναι παρόμοια με αυτήν των λεπτών υμενίων, δηλαδή την εναπόθεση φθηνών υμενίων απορρόφησης πάνω σε φθηνά υποστρώματα. Επίσης, είναι γενικά αποδεκτό ότι η απόδοσή τους πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το όριο του 30% [9]. Επομένως, ο στόχος των ερευνητών είναι να περιορίσουν τις απώλειες<sup>2</sup> του φωτοβολταϊκού στοιχείου μέσω: α. της απορρόφησης και αξιοποίησης μεγαλύτερου εύρους του ηλιακού φάσματος, κυρίως των φωτονίων χαμηλής ενέργειας τα οποία δεν απορροφώνται από τα φωτοβολταϊκά στοιχεία μιας διόδου, β. της καλύτερης αξιοποίησης της επιπρόσθετης ενέργειας των θερμών' φορέων, η οποία χάνεται μέσω συγκρούσεων με τα φωνόνια του πλέγματος (μηχανισμός (4) Σχ.1.5) και γ. της δημιουργίας πέραν του ενός ζεύγους ηλεκτρονίου - οπής ανά κάθε προσπίπτον φωτόνιο. Υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις για την υλοποίηση αυτών των στόχων. Πολλές από αυτές υλοποιούνται με τη χρήση νανοκρυσταλλιτών λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Μερικές από αυτές παρουσιάζονται στο υποκεφάλαιο 1.3.

#### Απόδοση φωτοβολταϊκού στοιχείου

Το φωτοβολταϊκό στοιχείο δε μετατρέπει όλη τη διαθέσιμη ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια, αλλά παρουσιάζει απώλειες. Οι απώλειες αυτές καθορίζουν την απόδοσή του και σε μεγάλο βαθμό το κόστος παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας. Για το λόγο αυτό, είναι σημαντική η κατανόηση της προέλευσης των απωλειών τις οποίες παρουσιάζει ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο.

Οι απώλειες ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες [10]: α. τις εξωτερικές απώλειες και β. τις εσωτερικές., οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της διάταξης Οι πρώτες σχετίζονται με εξωτερικούς παράγοντες, ενώ οι δεύτερες με τη φύση του ημιαγωγού. Παράδειγμα εξωτερικών απωλειών είναι οι αντιστάσεις επαφών, η παρασιτική επανασύνδεση και η ανάκλαση φωτονίων. Θεωρητικά, οι εξωτερικές απώλειες μπορούν να εξαλειφθούν, ενώ οι εσωτερικές θα είναι παρούσες ακόμα και σε ένα ιδανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο [11]. Στο σημείο αυτό θα εξεταστούν οι κύριοι μηχανισμοί οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τις εσωτερικές απώλειες.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Πιο αναλυτική παρουσίαση των απωλειών τους οποίους παρουσιάζουν τα φωτοβολταϊκά στοιχεία γίνεται στο επόμενο εδάφιο.



Σχήμα 1.5: Μηχανισμοί απώλειας ενέργειας σε ένα τυπικό φωτοβολταϊκό στοιχείο: (1) συγκρούσεις με φωνόνια πλέγματος, (2) απώλειες διεπαφής, (3) απώλειες επαφών και (4) απώλειες επανασύνδεσης [5].

Το θερμοδυναμικό όριο (όριο Carnot) για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική είναι 93% [5]. Επιπροσθέτως, η απόδοση περιορίζεται και μέσω άλλων μηχανισμών οι οποίοι συνοψίζονται στο Σχ.1.5. Τα φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από αυτήν του ενεργειακού χάσματος δεν μπορούν να διεγείρουν φορείς σε εκτεταμένο ημιαγωγό (bulk) και επομένως να συνεισφέρουν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στην περίπτωση όπου το φωτόνιο έχει μεγαλύτερη ενέργεια από αυτήν του ενεργειακού χάσματος, οι φωτοδιεγερμένοι φορείς χάνουν γρήγορα αυτήν την επιπρόσθετη ενέργεια μέσω συγκρούσεων με φωνόνια του πλέγματος (thermalisation, μηχανισμός (1) του Σχ.1.5). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η επιπλέον κινητική ενέργεια την οποία έχουν οι φορείς να χάνεται και έτσι με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση. Το αποτέλεσμα είναι η μέγιστη απόδοση να περιορίζεται στο 44% για τη βέλτιστη περίπτωση του ενεργειακού χάσματος των 1,1 eV [9]. Ένας άλλος μηχανισμός απώλειας ενέργειας είναι η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων με τις οπές (απώλειες επανασύνδεσης, μηχανισμός (4) του Σχ.1.5). Η πιθανότητα επανασύνδεσης εξαρτάται από το υλικό και την πυκνότητα φορέων, και καθορίζει τους χρόνους ζωής των φορέων. Η διαδικασία της επανασύνδεσης μπορεί να παράγει φωτόνια τα οποία μετρούνται με φασματοσκοπικές μεθόδους. Για τον υπολογισμό των ενεργειακών απωλειών οι οποίες οφείλονται στην επανασύνδεση και τις απώλειες τάσης (δηλαδή, για τους μηχανισμούς (2) και (3) του Σχ.1.5) της διάταξης, οι Schockley και Queisser [9] θεώρησαν ότι το φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι μέλαν σώμα, το οποίο απορροφά φωτόνια από τον Ήλιο θερμοκρασίας 6000 Κ και εκπέμπει σε θερμοκρασία 300 Κ. Με αυτόν τον τρόπο υπολόγισαν ότι η μέγιστη απόδοση είναι αρκετά μικρότερη από το 44%, ενώ για ημιαγωγό με ενεργειακό χάσμα 1,1 eV πέφτει κάτω στο 30%. Με βάση τα παραπάνω στοιχεία και συνυπολογίζοντας τις απώλειες λόγω ανάκλασης, η πειραματική τιμή της απόδοσης αναμένεται να κυμαίνεται μεταξύ 15 και 25% [12]. Πρακτικά, η τεχνολογία παρασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων μιας διόδου, βασισμένης σε πυρίτιο, έχει φτάσει σχεδόν στο μέγιστο όριο των Schockley και Queisser καθώς, η μέγιστη πειραματική απόδοση είναι 25% [7]. Για το λόγο αυτό, για την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης πρέπει να αναζητηθούν διαφορετικές προσεγγίσεις στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων, μερικές από τις οποίες παρουσιάζονται στο υποκεφάλαιο 1.3.

20

## Προοπτική χρήσης νανοκρυσταλλιτών πυριτίου σε φωτοβολταϊκά στοιχεία 3<sup>ης</sup> γενιάς

Πολλές από τις προσσεγίσεις για την υλοποίηση φωτοβολταϊκών στοιχείων χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης, δηλαδή των φωτοβολταϊκών στοιχείων τρίτης γενιάς, βασίζονται στις ιδιότητες τις οποίες αποκτά το πυρίτιο καθώς το μέγεθός του περιορίζεται στις διαστάσεις νανομέτρου.

Στο υποκεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται συνοπτικά οι ιδιότητες των νανορκυσταλλιτών γενικότερα και των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου ειδικότερα. Επιπλέον, περιγράφονται επιγραμματικά πέντε προσεγγίσεις για την υλοποίηση φωτοβολταϊκών στοιχείων χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης.

#### Νανοκρυσταλλίτες

Καθώς μειώνεται το μέγεθος ενός στερεού σώματος στις διαστάσεις των nm, ο αριθμός των ατόμων που το αποτελούν γίνεται της τάξης μερικών εκατοντάδων ή χιλιάδων<sup>3</sup>. Στις διαστάσεις αυτές οι ιδιότητες του σώματος, όπως οι οπτικές, οι ηλεκτρικές, το σημείο τήξης κτλ., αλλάζουν ριζικά. Τα νανοσωματίδια, όπως ονομάζονται τα σώματα αυτά, μπορούν να είναι σε άμορφη ή κρυσταλλική μορφή. Στην περίπτωση όπου το νανοσωματίδιο αποτελεί ένα ενιαίο κρύσταλλο ονομάζεται νανοκρυσταλλίτης (nanocrystal).

Οι βασικές ιδιότητες των νανορκυσταλλιτών πηγάζουν από τα λεγόμενα φαινόμενα κβαντικού μεγέθους (quantum size effects), από τη χημική σύσταση της επιφάνειάς τους και από την αύξηση του λόγου επιφάνειας προς όγκο. Τα κβαντικά φαινόμενα εμφανίζονται αν κάποια από τις διαστάσεις του σώματος είναι συγκρίσιμη με το μήκος de Broglie  $\lambda_B$ . Για την περίπτωση του πυριτίου το μήκος αυτό, στη θερμοκρασία δωματίου, είναι  $\lambda_B = 8$  nm. Η βαθύτερη εξήγηση των φαινομένων βασίζεται στην κυματική φύση των ηλεκτρονίων.

#### Νανοκρυσταλλίτες πυριτίου

Το πυρίτιο αποτελεί το κύριο υλικό στο οποίο βασίζονται οι τεχνολογίες της μικροηλεκτρονικής, των φωτοβολταϊκών και των μικροηλεκτρομηχανικών συστημάτων (Microelectromechanical systems - MEMS). Η πλήρης συμβατότητα με τις υπάρχουσες τεχνολογίες έχει ως αποτέλεσμα την ευκολότερη και ελκυστικότερη χρήση των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου (silicon nanocrystals - Si-nc) σε σχέση με τους άλλους νανοκρυσταλλίτες. Οι νανοκρυσταλλίτες πυριτίου, αναμένεται να βρουν σημαντικές εφαρμογές στις βιομηχανίες της μικροηλεκτρονικής, των φωτονικών κρυστάλλων, των φωτοβολταϊκών και της νανοβιοτεχνολογίας.

Το σημείο εκκίνησης του ευρέως ενδιαφέροντος για τους νανοκρυσταλλίτες πυριτίου αποτέλεσε η ανακάλυψη του Canham το 1990 έντονης ορατής φωτο-φωταύγειας (photoluminescence - PL) σε θερμοκρασία δωματίου από πορώδες πυρίτιο [13, 14, 15]. Το γεγονός αυτό ήταν αναπάντεχο, καθώς το πυρίτιο είναι εκπομπός φωτός χαμηλής απόδοσης λόγω του έμμεσου ενεργειακού χάσματος. Όμως, με τη μείωση των διαστάσεών του κάτω από 10 nm η κατάσταση αλλάζει δραματικά. Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, στην περίπτωση αυτή κάνουν την εμφάνισή τους διάφορα κβαντικά φαινόμενα, τα οποία συνδέονται με την κυματική φύση των ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, με την ελάττωση της διάστασης του νανοκρυσταλλίτη παρατηρείται διάνοιξη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και οι ενεργειακές καταστάσεις στη ζώνη αγωγιμότητας και στη ζώνη σθένους γίνονται διακριτές. Λόγω των φαινομένων κβαντικού μεγέθους οι οπτικές και οι ηλεκτρικές ιδιότητες του

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Συζήτηση για τους τρόπους παρασκευής νανοκρυσταλλιτών γίνεται στο δεύτερο κεφάλαιο.

νανοκρυσταλλικού πυριτίου αλλάζουν σημαντικά και προσφέρουν νέες δυνατότητες στην υλοποίηση (οπτο)-ηλεκτρονικών διατάξεων [16, 17].

#### Φωτοβολταϊκά στοιχεία πολλαπλών διόδων

Ένας τρόπος αύξησης της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι ο συνδυασμός πολλαπλών διόδων τύπου p-n. Στην προσέγγιση αυτή, η κάθε δίοδος έχει συγκεκριμένο φάσμα απορρόφησης και επιλέγεται έτσι ώστε ο συνδυασμός τους να καλύπτει ένα ευρύ φάσμα, αυξάνοντας την απόδοση του συστήματος [18]. Οι διατάξεις αυτές ονομάζονται φωτοβολταϊκές διατάξεις πολλαπλών διόδων (multi-junction solar cells, tandem cells) και μπορούν να χρησιμοποιήσουν νανοκρυσταλλίτες διαφορετικών διαστάσεων για την επίτευξη των διαφορετικών απορροφήσεων (Σχ.1.6). Το όριο της μέγιστης θεωρητικής απόδοσης αυξάνεται στο 42,5% και 47,5% για στοιχεία δύο και τριών διόδων αντίστοιχα [19], ενώ για άπειρη αλληλουχία διόδων στο 86,8% [20]. Η καλύτερη εργαστηριακή τιμή της απόδοσης η οποία έχει επιτευχθεί με χρήση κρυσταλλικών υλικών είναι 43% [21], ενώ στις εμπορικά διαθέσιμες βρίσκεται στο 30%, η οποία μπορεί να αυξηθεί στο 40% με τη χρήση συγκεντρωτικών φακών. Όμως, παράλληλα με την αύξηση της απόδοσης αυξάνεται το κόστος.





Ένας από τους γενικούς στόχους της επιστήμης των φωτοβολταϊκών είναι η υλοποίηση στοιχείων τρίτης γενιάς τα οποία βασίζονται αποκλειστικά στην τεχνολογία πυριτίου. Αυτό μπορεί να υλοποιηθεί αξιοποιώντας το φαινόμενο κβαντικού περιορισμού των διαστάσεων. Λόγω αυτού του φαινομένου υπάρχει δυνατότητα της τροποποίησης του ενεργειακού χάσματος, καθώς αυτό αυξάνεται όταν οι διαστάσεις του νανοκρυσταλλικού πυριτίου ελαττωθούν κάτω από μερικά νανόμετρα. Το φαινόμενο αυτό έγκειται στο ότι οι κυματοσυναρτήσεις του ηλεκτρονίου περιορίζονται στις διαστάσεις του νανοκρυσταλλίτη, με αποτέλεσμα να αλλάζει το ενεργειακό χάσμα [23]. Συγκεκριμένα, οι νανοκρυσταλλίτες πυριτίου μπορούν να προσεγγιστούν ως τρισδιάστατα απειρόβαθα πηγάδια δυναμικού και από τη λύση της εξίσωσης Schroedinger προκύπτει ότι το ενεργειακό χάσμα του νανοκρυσταλλίτη είναι ίσο με  $E_g^{QC} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2}$ , όπου  $E_g^{bulk}$  είναι το ενεργειακό χάσμα του κρυσταλλικού πυριτίου, L είναι η χαρακτηριστική διάσταση του νανοκρυσταλλίτη και  $m^*$  η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου [24]. Αυτή είναι η λεγόμενη προσέγγιση ενεργού μάζας (effective-mass approximation), στην οποία τα χαρακτηριστικά του νανοκρυσταλλίτη, όπως η ενεργός μά-ζα, είναι ίδια με αυτά του κρυσταλλικού πυριτίου.

Παραδείγματα υλοποίησης φωτοβολταϊκού πολλαπλών διόδων, βασισμένου σε νανοκρυσταλλικό πυρίτιο, δίνεται στις αναφορές [22, 25].

#### Φωτοβολταϊκά στοιχεία θερμών φορέων

Οι θερμοί φορείς είναι ηλεκτρόνια και οπές με ενέργειες πολύ μεγαλύτερες από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας  $E_C$  και το μέγιστο της ζώνης σθένους  $E_V$  αντίστοιχα [26], δηλαδή με μεγάλες κινητικές ενέργειες. Όπως έχει ήδη αναφερθεί (σελ. 19, μηχανισμός (1) ), η περίσσεια ενέργειας, την οποία έχουν οι φορείς αυτοί, χάνεται με γρήγορο ρυθμό μέσω της αλληλεπίδρασης με τις ταλαντώσεις του πλέγματος. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία θερμών φορέων (hot-carrier solar cells) προσπαθούν να περιορίσουν τις απώλειες αυτές και να αξιοποιήσουν την επιπλέον ενέργεια ώστε να αυξήσουν την απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου (Σχ.1.7) [27, 28]. Για την αξιοποίηση της επιπλέον ενέργειας, την οποία έχουν οι φορείς, η συλλογή των φορέων πρέπει να γίνεται μέσω επαφών επιλεκτικής ενέργειας (selective energy contacts - SEC) [29, 30], πολύ κοντά στο σημείο παραγωγής τους, ώστε η συλλογή να γίνει πριν χάσουν την επιπρόσθετη ενέργεια μέσω αλληλεπίδρασης με τα φωνόνια. Η θεωρητική μέγιστη απόδοση είναι 65% και αν χρησιμοποιηθούν συγκεντρωτικοί φακοί φτάνει το 85% [31].



Σχήμα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση του ενεργειακού διαγράμματος φωτοβολταϊκού στοιχείου θερμών φορέων. Στο σχήμα φαίνεται η ενεργειακή εξέλιξη του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής που δημιουργείται στον ημιαγωγό (κεντρική περιοχή του σχήματος). Οι φορείς εισέρχονται στις επαφές επιλεκτικής ενέργειας πριν χάσουν την επιπλέον ενέργεια και στη συνέχεια στις επαφές ηλεκτρονίων και οπών.

Στις συνηθισμένες επαφές φωτοβολταϊκών στοιχείων η αλληλεπίδραση με τα φωνόνια συνεχίζεται μέχρι η ενέργεια των φορέων να μειωθεί στην ενέργεια Fermi. Στις επαφές επιλεκτικής ενέργειας η εξαγωγή των φορέων γίνεται σε μικρό εύρος ενέργειας σε αντίθεση με τις συνηθισμένες επαφές, όπου η εξαγωγή γίνεται σε όλο το εύρος ενέργειας. Ένας τρόπος υλοποίησης τέτοιων επαφών είναι οι δομές φαινομένου σήραγγος υπό συντονισμό (resonant tunneling structures) [32] οι οποίες μπορούν να υλοποιηθούν με τη χρήση νανοκρυσταλλιτών πυριτίου [30].

Επιπλέον, η σύλληψη των θερμών φορέων πρέπει να γίνεται πριν χαθεί η κινητική τους ενέργεια. Αυτό μπορεί να γίνει με την τοποθέτηση των επαφών σε απόσταση μικρότερη

23

των 10 nm ή με την αύξηση του χρόνου ζωής των θερμών φορέων [33]. Για παράδειγμα, λόγω της μειωμένης πυκνότητας των ακουστικών καταστάσεων στους νανοκρυσταλλίτες ο χρόνος ζωής των θερμών φορέων μπορεί να αυξηθεί.

#### Μετατροπή ηλιακού φάσματος

Οι τεχνικές μετατροπής ηλιακού φάσματος (solar-spectrum modification) χρησιμοποιούν υλικό το οποίο απορροφάει φωτόνια κάποιας ενέργειας και επανεκπέμπει φωτόνια με κατάλληλη ενέργεια έτσι ώστε να απορροφούνται πιο αποδοτικά από το φωτοδολταϊκό (Σχ.1.8) [19]. Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις: μειώσης της ενέργειας των φωτονίων (downconversion) και αύξησης της ενέργειας τους (upconversion). Στην πρώτη, γίνεται μετατροπή φωτονίων υψηλής ενέργειας σε χαμηλότερη. Με τη μείωση της ενέργειας του φωτονίου το βάθος διείσδυσης αυξάνεται και ο ρυθμός επιφανειακής επανασύνδεσης μειώνεται. Στην περίπτωση που από ένα φωτόνιο υψηλής ενέργειας παράγονται πολλαπλά φωτόνια χαμηλής ενέργειας, η διαδικασία ονομάζεται downconversion. Κατά τη διαδικασία αυτή γίνεται πιο αποτελεσματική αξιοποίηση της ενέργειας και αυξάνεται η απόδοση. Στη δεύτερη προσέγγιση, γίνεται η μετατροπή των φωτονίων με ενέργειες χαμηλότερες του ενεργειακού χάσματος σε φωτόνια με ενέργειες υψηλότερες (upconversion).

Αν η προσπίπτουσα ακτινοδολία διαπεράσει ένα φίλτρο τύπου downconversion, τότε τα φωτόνια υψηλής ενέργειας ( $hv > 2E_g$ ) μετατρέπονται σε πολλαπλά φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας. Υπό ιδανικές συνθήκες η ενέργεια αυτή θα είναι λίγο υψηλότερη από το ενεργειακό χάσμα του φωτοδολταϊκού στοιχείου το οποίο ακολουθεί και θα μεγιστοποιείται η απόδοση (Σχ.1.8.α). Το φίλτρο τύπου upconversion ακολουθεί το φωτοδολταϊκό με σκοπό να μετατρέψει τα φωτόνια χαμηλής ενέργειας ( $hv < E_g$ ), τα οποία δεν απορροφήθηκαν από τον ημιαγωγό, σε φωτόνια υψηλότερης ενέργειας (Σχ.1.8.6). Το πλεονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι η επίτευξη υψηλότερης απόδοσης χωρίς αλλαγή της τεχνολογίας του φωτοδολταϊκού στοιχείου, αλλά με την προσθήκη οπτικών μετατροπέων του φάσματος. Τα υλικά υλοποίησης είναι συνήθως διάφοροι ημιαγωγοί, σπάνιες γαίες και μέταλλα [34]. Με την τεχνική αυτή, η απόδοση μπορεί να αυξηθεί στο 38,6% για φωτοδολταϊκό στοιχείο πυριτίου με τη χρήση στρώματος downcoversion το οποίο εκπέμπει δύο φωτόνια για κάθε φωτόνιο ενέργειας μεγαλύτερης του  $2E_g^{Si}$  [35]. Στην περίπτωση χρήσης στρώματος upconversion, το οποίο τοποθετείται μετά το στρώμα απορρόφησης, έχει υπολογιστεί απόδοση 47,6 % [36].

Το φαινόμενο του downconversion έχει παρατηρηθεί στους νανοκρυσταλλίτες πυριτίου [37, 38].

#### Φωτοβολταϊκά στοιχεία ενδιάμεσης ενεργειακής κατάστασης

Ένας άλλος τρόπος για την αύξηση της απόδοσης είναι η εισαγωγή ενδιάμεσης ενεργειακής κατάστασης στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία αυτής της προσέγγισης ονομάζονται ενδιάμεσης ενεργειακής κατάστασης (intermediateband solar cell) [39]. Κατά την προσέγγιση αυτή, στο ενεργειακό χάσμα εισάγονται ενεργειακές καταστάσεις με σκοπό να γίνεται παράλληλη απορρόφηση φωτονίων χαμηλότερης ενέργειας μαζί με αυτά που απορροφώνται από το φωτοβολταϊκό στοιχείο. Το αποτέλεσμα είναι να υπάρχουν πολλαπλά ενεργειακά επίπεδα, όπως και στην περίπτωση των πολλαπλών διόδων, αλλά η απορρόφηση φωτονίων διαφορετικών ενεργειών γίνεται παράλληλα και όχι σε σειρά. Η αρχή λειτουργίας φαίνεται στο Σχ.1.9.



Σχήμα 1.8: Ενεργειακό διάγραμμα αρχής λειτουργίας μετατροπέων ηλιακής ενέργειας. α. Downconverter. β. Up-converter. Στο πρώτο σχήμα φαίνεται η αρχή λειτουργίας του Down-converter. Τα φωτόνια με μεγάλη ενέργεια προκαλούν διέγερση ηλεκτρονίων στο υλικό του down-converter. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια επανασυνδέονται με τις οπές μέσω μιας ενδιάμεσης ενεργειακής κατάστασης και εκπέμπουν δύο φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας. Στο δεύτερο σχήμα φαίνεται η αρχή λειτουργίας του Up-converter. Στο σχήμα αυτό φαίνεται η διέγερση των ηλεκτρονίων στην ενδιάμεση ενεργειακή κατάσταση και η περαιτέρω διέγερσή τους στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια στη συνέχεια επανασυνδέονται με οπές στη ζώνη σθένους και παράγουν φωτόνιο μεγαλύτερης ενέργειας.



Σχήμα 1.9: Ενεργειακό διάγραμμα φωτοβολταϊκού στοιχείου ενδιάμεσης ενεργειακής κατάστασης. Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται η διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας από φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας από αυτήν του ενεργειακού χάσματος. Αυτό επιτυγχάνεται με τη διέγερση των ηλεκτρονίων στην ενδιάμεση ενεργειακή κατάσταση και στη συνέχεια τη διέγερσή τους στη ζώνη αγωγιμότητας.

Με την εισαγωγή μια νέας ενεργειακής κατάστασης στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, η μέγιστη θεωρητική απόδοση είναι στο ίδιο επίπεδο με των πολλαπλών διόδων, δηλαδή 63% υπό μέγιστη συγκέντρωση φωτός και 48% υπό κανονικές συνθήκες [40]. Το κύριο πρόβλημα των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι η μη επιλεκτική απορρόφηση των φωτονίων από τις κατάλληλες ενεργειακές στάθμες. Παρόλα αυτά, γίνεται αξιοποίηση φωτονίων τα οποία δεν θα είχαν απορροφηθεί.

Η υλοποίηση αυτής της ιδέας μπορεί να γίνει με την εισαγωγή προσμίξεων και τη δημιουργία διακριτών καταστάσεων (impurity photovoltaic - IPV) ή με τη δημιουργία συνεχών ζωνών, διακριτών από τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας (intermediate band solar cell - IBSC). Και στις δύο περιπτώσεις μπορούν να απορροφηθούν επιπλέον φωτόνια, τα οποία έχουν ενέργειες μικρότερες του ενεργειακού χάσματος, με το πλεονέκτημα ότι στα IBSC η απορρόφηση δεν γίνεται αναγκαστικά από το ίδιο ηλεκτρόνιο. Το αποτέλεσμα είναι να αυξάνεται η απορρόφηση επιπλέον φωτονίων ώστε να διεγερθεί ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας με φωτόνια ενέργειας μικρότερης του ενεργειακού χάσματος. Για τη μεγιστοποίηση της πιθανότητας η ενδιάμεση ζώνη πρέπει να είναι μισογεμάτη, δηλαδή το επίπεδο Fermi να είναι στο μέσο της.

Πειράματα έχουν δείξει ότι η απορρόφηση του νανοκρυσταλλικού πυριτίου μπορεί να αντιστοιχεί σε ενέργεια μικρότερη του ενεργειακού χάσματος του κρυσταλλικού πυριτίου, η οποία προκύπτει από τη διάστασή τους. Η απορρόφηση μπορεί να γίνει από τις ενεργειακές καταστάσεις οι οποίες σχηματίζονται μεταξύ του νανοκρυσταλλίτη και του διοξειδίου του πυριτίου το οποίο το περιβάλλει και βρίσκονται μέσα στο διευρυμένο ενεργειακό χάσμα των νανοκρυσταλλιτών. Οι καταστάσεις αυτές μπορούν να αξιοποιηθούν στα φωτοβολταϊκά στοιχεία ενδιάμεσης ενεργειακής κατάστασης. Παράδειγμα χρήσης νανοκρυσταλλιτών για την υλοποίηση φωτοβολταϊκών στοιχείων μπορούν να βρεθούν στις αναφορές [41, 42].

#### Φωτοβολταϊκά στοιχεία πολλαπλών διεγέρσεων

Τα φωτόνια υψηλής ενέργειας ( $hv > E_g$ ) είναι δυνατόν να παράγουν πολλαπλά ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών. Βασισμένοι σε αυτό το φαινόμενο οι Werner, Kolodinki, Brendel και Queisser [43, 44] πρότειναν τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πολλαπλών διεγέρσεων (multipleexciton solar generation - MEG). Η αρχή λειτουργίας των φωτοβολταϊκών αυτών είναι ότι αν τα ηλεκτρόνια κατά τη διέγερσή τους αποκτήσουν επιπρόσθετη κινητική ενέργεια, αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί για τη διέγερσή και άλλων ηλεκτρονίων παρά να χαθεί μέσω συγκρούσεων με τα φωνόνια του πλέγματος (βλ. Σχ.1.10). Αυτός ο αριθμός των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίου - οπής ανά φωτόνιο, ονομάζεται εσωτερική κβαντική απόδοση (internal quantum efficiency - IQE) και για πρώτη φορά παρατηρήθηκε στο πυρίτιο [45, 46]. Η μέγιστη τιμή ήταν στο 1,3 ενώ στην περίπτωση των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου έχει βρεθεί η τιμή 2,6 [47].



Σχήμα 1.10: Στο σχήμα απεικονίζεται η διαδικασία κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται πέρα από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και γίνεται «θερμό». Στη συνέχεια το ηλεκτρόνιο αυτό συγκρούεται με ένα δεύτερο και το διεγείρει (ιονισμός σύγκρουσης - impact ionization). Σε κατάλληλες συνθήκες και τα δύο ηλεκτρόνια μπορούν να βρεθούν στη ζώνη αγωγιμότητας.

Πρόσφατα, από την ομάδα του Klimov, έχει βρεθεί πειραματικά η διέγερση επτά εξιτονίων από ένα φωτόνιο σε ημιαγωγικούς νανοκρυσταλλίτες [48, 49]. Αυτό αντιστοιχεί σε ενεργειακές απώλειες  $\sim 10\%$ , οι οποίες υπό κανονικές συνθήκες θα ήταν $\sim 90\%$ . Οι απώλειες ευτές θα χάνονταν και θα μετατρέπονταν σε θερμότητα του πλέγματος.

Η αύξηση της κβαντικής απόδοσης στους νανοκρυσταλλίτες δεν έχει ακόμα πλήρως εξηγηθεί. Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί, όπως της διέγερσης ιονισμού [50], του συντονισμού μεταξύ εξιτονικών καταστάσεων [51] και του άμεσου χάσματος μεταξύ πολλαπλών εικονικών μονο-εξιτονικών καταστάσεων (single-exciton states) [52]. Οι διάφοροι, αυτοί μηχανισμοί μελετούνται θεωρητικά στις πηγές [53, 54] και γίνεται η ανασκόπηση τους από τον Klimov [55].

# Κεφάλαιο 2

# ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Στο κεφάβαιο αυτό περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής και η δομή υμενίων νανοκρυσταββιτών πυριτίου τα οποία αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης από ατμό υπό χαμηβή πίεση (Low Pressure Chemical Vapour Deposition - LPCVD). Τα υμένια αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή δειγμάτων στα πειράματα τα οποία περιγράφονται στα επόμενα κεφάβαια.

Το κεφάβαιο χωρίζεται σε τέσσερα μέρη. Στο πρώτο μέρος περιγράφονται οι διάφορες μέθοδοι παρασκευής νανοκρυσταββιτών πυριτίου. Η συζήτηση επικεντρώνεται στη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης από ατμό υπό χαμηβή πίεση, στα μοντέβα ανάπτυξης των νανοκρυσταββιτών πυριτίου και στη μορφοβογία των νανοκρυσταββιτών. Στο δεύτερο μέρος περιγράφονται οι ιδιότητες της οξείδωσης των νανοκρυσταββιτών. Οι διάφοροι τρόποι μεβέτης της δομής των νανοκρυσταββιτών πυριτίου και τα διάφορα μοντέβα τα οποία την εξηγούν αναβύονται στο τρίτο μέρος. Τέβος, στο τέταρτο μέρος παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτεβέσματα τα οποία αφορούν το δομικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων τα οποία παρασκευάστηκαν.

### 2.1 Τρόποι ανάπτυξη νανοκρυσταλλιτών πυριτίου

Οι νανοκρυσταλλίτες πυριτίου έχουν δυνατότητα εφαρμογών σε διάφορους τομείς, όπως της μικροηλεκτρονικής, των φωτονικών κρυστάλλων, των φωτοβολταϊκών, νανοβιοτεχνολογίας κ.τ.λ. [31]. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές ανάπτυξής τους. Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν τη μέθοδο LPCVD [56], την εναπόθεση ψεκασμού [57], την εμφύτευση πυριτίου σε διοξείδιο του πυριτίου [58] και την κρυσταλλοποίηση άμορφου πυριτίου [59]. Η μέθοδος LPCVD είναι η πιο σημαντική καθώς συνδυάζει διάφορα πλεονεκτήματα, όπως ο έλεγχος του μεγέθους και η πυκνότητα των νανοκρυσταλλιτών [60].

Η προοπτική της χρήσης σφαιρικών νανοκρυσταλλιτών πυριτίου ως στοιχείων μνήμης έδωσε ώθηση στη μελέτη της διαδικασίας σχηματισμού τους. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται διάφορα αποτελέσματα των ερευνών αυτού του τομέα, γύρω από την ανάπτυξη και τη μορφολογία των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου, παρασκευασμένων με τη μέθοδο του LPCVD.

#### Χημική εναπόθεση από ατμό υπό χαμηλή πίεση

Η χημική εναπόθεση από ατμό υπό χαμηλή πίεση, γνωστή περισσότερο με τον όρο LPCVD, είναι μια διαδεδομένη χημική διαδικασία παρασκευής υλικών υψηλής καθαρότητας. Λόγω της ευρείας χρήσης της υπάρχει σημαντική βιβλιογραφία. Κύρια βιβλιογραφία



Σχήμα 2.2: Αντιδραστήρας εναπόθεσης με χημική εναπόθεση από ατμό (Chemical Vapour Deposition - CVD) με θερμαινόμενα τοιχώματα και υπό χαμηλή πίεση (LPCVD) (64).

μπορούν να αποτελέσουν οι αναφορές [61, 62, 63] και οι πηγές οι οποίες περιέχονται σε αυτές.

Η γενική αρχή λειτουργίας της μεθόδου συνοψίζεται στο Σχ.2.1. Στο θάλαμο αντιδράσεων, όπου βρίσκεται το υπόστρωμα, εισάγεται το αέριο το οποίο εμπεριέχει τα προς προς εναπόθεση άτομα. Πάνω από το υπόστρωμα ή/και στην επιφάνειά του, λαμβάνουν μέρος χημικές αντιδράσεις και τα προϊόντα προσροφούνται από αυτό. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός των adatom (adsorbed atom - άτομο το οποίο έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια). Το adatom, λόγω της επιφανειακής διάχυσης, ενσωματώνεται με άλλα adatom και σχηματίζεται υμένιο ή γίνεται η εκρόφησή τους από την επιφάνεια. Τέλος, υπάρχει και ένα σύστημα άντλησης για τα προϊόντα των χημικών αντιδράσεων.



Σχήμα 2.1: Γενική αρχή λειτουργίας του συστήματος του LPCVD.

Στο Σχ.2.2 φαίνονται τα κύρια μέρη ενός συστήματος LPCVD. Τυπικές τιμές της πίεσης είναι μεταξύ 0,1 και 5 torr, της θερμοκρασίας μεταξύ 300 και 900  $^{o}C$  και της ροής του αερίου μεταξύ 100 και 1000 standard  $cm^{3}/min$ .

Πιο αναλυτική κατανόηση των αρχών οι οποίες διέπουν τη λειτουργία του LPCVD μπορεί να γίνει μέσω της λεπτομερέστερης μελέτης των επιμέρους μηχανισμών οι οποίοι λαμβάνουν μέρος στη διαδικασία της εναπόθεσης. Ο Speak [65] μοντελοποίησε τη διαδιακασία της χημικής εναπόθεσης στα βήματα τα οποία φαίνονται στο Σχ.2.3 και απαριθμούνται ακολούθως.

- 1. Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων στην περιοχή εναπόθεσης.
- Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων μέσω διάχυσης, διαμέσου του οριακού στρώματος, στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- 3. Προσρόφηση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος.



Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων εναπόθεσης στη διαδικασία CVD. Τα αριθμημένα στάδια περιγράφονται στο κείμενο.

- 4. Διαδικασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, όπως διάσπαση χημικών ενώσεων, χημικές αντιδράσεις, επιφανειακή διάχυση, ενσωμάτωση αντιδρώντων καθώς και άλλες χημικές διεργασίες.
- Εκρόφηση των υποπροϊόντων των χημικών αντιδράσεων από την επιφάνεια.
- 6. Μεταφορά των υποπροϊόντων μέσω διάχυσης, διαμέσου του οριακού στρώματος.
- 7. Εξαγωγή των υποπροϊόντων από την περιοχή εναπόθεσης.

Μια διαδικασία η οποία δεν αναφέρθηκε είναι η πιθανότητα εκρόφησης των αντιδρώντων στοιχείων από την επιφάνεια του υποστρώματος πριν γίνει κάποια χημική αντίδραση. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό και ως επανεκπομπή και σχετίζεται με το συντελεστή προσκόλλησης ενός στοιχείου πάνω σε μια επιφάνεια.

Μια πλήρης ανάλυση της διαδικασίας εναπόθεσης θα πρέπει να περιλαμβάνει όλα τα στάδια που απεικονίζονται στο Σχ.2.3. Όμως, είναι πιο συνηθισμένο να αναλύονται μόνο τα βήματα 2-5, καθώς είναι τα πιο σημαντικά γιατί καθορίζουν το ρυθμό ανάπτυξης του υμενίου. Η ανάλυση που ακολουθεί επικεντρώνεται μόνο σε αυτά τα βήματα και είναι παρόμοια με αυτή του μοντέλου Deal-Grove για την οξείδωση [66]. Για απλοποίηση, γίνεται ομαδοποίηση των βημάτων 3-5 σε ένα, τα οποία αντιστοιχούν στις χημικές αντιδράσεις οι οποίες συμβαίνουν στην επιφάνεια. Σε αυτή την απλοποιημένη προσέγγιση εξετάζονται οι ροές για δύο βασικές διαδικασίες οι οποίες εξισώνονται υπό συνθήκες ισορροπίας. Η πρώτη σχετίζεται με τη μεταφορά αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια.

Γίνεται η υπόθεση ότι η ροή των αντιδρώντων στοιχείων από την αέρια φάση στην επιφάνεια του υποστρώματος, διαμέσου του οριακού στρώματος, ακολουθεί το νόμο Henry και περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$F_1 = h_G \left( C_G - C_S \right), \tag{2.1}$$

όπου  $C_G$  και  $C_S$  οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων στο εσωτερικό του θαλάμου αντιδράσεων και στην επιφάνεια του υποστρώματος αντίστοιχα, ενώ ο συντελεστής  $h_G$  είναι ο λεγόμενος συντελεστής μεταφοράς μάζας. Ο όρος αυτός αντιπροσωπεύει το ρυθμό μεταφοράς των αντιδρώντων στην επιφάνεια του υποστρώματος από την αέρια φάση.

Για το ρυθμό κατανάλωσης των αντιδρώντων, γίνεται η υπόθεση ότι η χημική αντίδραση είναι πρώτης τάξης και περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$F_2 = k_S C_S, \tag{2.2}$$

όπου  $k_S$  είναι ο ρυθμός των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων. Η παράμετρος  $k_S$  ενσωματώνει όλες τις διαδικασίες οι οποίες έχουν να κάνουν με τις επιφανειακές χημικές αντιδράσεις και την επιφανειακή διάχυση, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό του υμενίου (βήματα 3-5).

Σε κατάσταση ισορροπίας οι δύο ρυθμοί πρέπει να εξισορροπηθούν ( $F = F_1 = F_2$ ) και από τις εξισώσεις (2.1) και (2.2) προκύπτει η έκφραση για τη συγκέντρωση των αντιδρώντων στοιχείων στην επιφάνεια  $C_S$ :

$$C_S = C_G \left( 1 + \frac{k_S}{h_G} \right)^{-1}.$$
(2.3)

Αν N είναι η συγκέντρωση των ενσωματωμένων ατόμων στο υμένιο, ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη σχέση:

$$v = \frac{F}{N} = \frac{k_S h_G}{k_S + h_G} \frac{C_G}{N},$$
(2.4)

όπου v ο ρυθμός εναπόθεσης (ταχύτητα εναπόθεσης).

ι

Το γραμμομοριακό κλάσμα (Y) των στοιχείων από την αέρια φάση τα οποία ενσωματώνονται στην επιφάνεια ορίζεται από τη σχέση:

$$Y \equiv \frac{C_G}{C_T},\tag{2.5}$$

όπου  $C_T$  η συγκέντρωση όλων των μορίων στην αέρια φάση. Με τη χρήση του γραμμομοριακού κλάσματος, ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου μπορεί να εκφραστεί και από την ακόλουθη σχέση:

$$v = \frac{k_S h_G}{k_S + h_G} \frac{C_T}{N} Y.$$
(2.6)

Η έκφραση αυτή μπορεί να απλοποιηθεί για δύο οριακές περιπτώσεις. Στην πρώτη, όπου  $k_s \ll h_G$ , η ταχύτητα εναπόθεσης καθορίζεται από τις επιφανειακές χημικές αντιδράσεις. Στην περίπτωση αυτή, η μεταφορά αέριας μάζας διαμέσου του οριακού στρώματος είναι σχετικά γρήγορη διαδικασία, ενώ η διαδικασία των χημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια είναι αργή. Από την εξίσωση (2.3) προκύπτει ότι  $C_s = C_G$ . Στη δεύτερη περίπτωση η ταχύτητα εναπόθεσης καθορίζεται από τη διάχυση αέριας μάζας στην επιφάνεια διαμέσου του οριακού στρώματος η του οριακού στρώματος. Οι επιφανειακές χημικές αντιδράσεις γίνονται γρήγορα σε σχέση με το ρυθμό μεταφοράς αέριας μάζας προς την επιφάνεια. Οι αντίστοιχες εκφράσεις για την ταχύτητα είναι:

$$v_{k_s \ll h_G} = \frac{C_T}{N} k_S Y, \quad v_{k_s \gg h_G} = \frac{C_T}{N} h_G Y.$$
(2.7)

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και στις δύο οριακές περιπτώσεις ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου είναι γραμμικός με το χρόνο.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων  $k_s$  έχει μορφή Arrhenius, δηλαδή:

$$k_S = k_o \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),\tag{2.8}$$

όπου  $k_o$  μια σταθερά,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης και  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann. Αντίθετα, ο συντελεστής μεταφοράς μάζας  $h_G$  είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας. Στο Σχ.2.4.α αναπαριστάται γραφικά η ταχύτητα ανάπτυξης του υμενίου συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Η συνεισφορά των όρων  $k_S$  και  $h_G$  αναπαρίστανται γραφικά χωριστά για να φανεί η διαφορετική τους εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Η ταχύτητα εναπόθεσης, όπως φαίνεται και από τη (2.6), περιορίζεται από τη μικρότερη τιμή μεταξύ των k<sub>S</sub> και h<sub>G</sub>. Επομένως, ο κυρίαρχος μηχανισμός ο οποίος ελέγχει το ρυθμό εναπόθεσης είναι αυτός ο οποίος έχει τη μικρότερη τιμή (Σχ.2.4.α).



Σχήμα 2.4: α. Γραφική παράσταση του ρυθμού εναπόθεσης συναρτήσει του 1/Τ σε μια διαδικασία CVD. Η ταχύτητα ανάπτυξης του υμενίου εξαρτάται από τις διαδικασίες των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων και της μεταφοράς μάζας αέριας φάσης, οι οποίες ενεργούν σε σειρά, έτσι ώστε, να κυριαρχεί η πιο αργή διαδικασία σε κάθε θερμοκρασία. β. Ταχύτητα ανάπτυξης του υμενίου συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για LPCVD (760 Torr) και για LPCVD (1 Torr). Στην περίπτωση της ελαπωμένης πίεσης η σταθερά  $h_G$  μετατοπίζεται προς τα πάνω, με αποτέλεσμα ο ρυθμός εναπόθεσης να καθορίζεται από το σύστημα των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων για μεγαλύτερη κλίμακα θερμοκρασιών (67).

Στην πράξη η τιμή της θερμοκρασίας όπου ισχύει  $k_S = h_G$  και η περιοχή θερμοκρασιών στην οποία κυριαρχεί ο κάθε μηχανισμός εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως τα αέρια τα οποία χρησιμοποιούνται, η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, ο τρόπος τοποθέτησης του υποστρώματος, οι συνθήκες ροής των αερίων μέσα στον αντιδραστήρα και η πίεση.

Όταν η εναπόθεση γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου επικρατεί ο παράγοντας μεταφοράς μάζας, ο ρυθμός εναπόθεσης είναι σχετικά σταθερός με τη θερμοκρασία. Όμως, επειδή περιορίζεται από τη μεταφορά μάζας αντιδρώντων στοιχείων διαμέσου του οριακού στρώματος αέριας φάσης, η ροή των αερίων και η μεταφορά των αντιδρώντων στοιχείων στην επιφάνεια του υποστρώματος παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο. Συνεπώς, μπαίνουν περιορισμοί στο σχεδιασμό του συστήματος εναπόθεσης και στον τρόπο τοποθέτησης του υποστρώματος μέσα στον αντιδραστήρα.

Αντίθετα, όταν η εναπόθεση γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου κυριαρχεί ο παράγοντας των επιφανειακών χημικών αντιδράσεων, η διαδικασία είναι πολύ ευαίσθητη στις μεταβολές θερμοκρασίας. Παρ' όλα αυτά, η μεταφορά μάζας διαμέσου του οριακού στρώματος δεν είναι τόσο σημαντική με αποτέλεσμα να υπάρχουν λιγότεροι περιορισμοί σε ό,τι αφορά τη ροή των αερίων και την τοποθέτηση του υποστρώματος. Για το λόγο αυτό, τα περισσότερα συστήματα CVD σχεδιάζονται να λειτουργούν στη περιοχή αυτή. Ένας τρόπος να επιτευχθεί η λειτουργία του συστήματος στην περιοχή αυτή είναι να μειωθεί η πίεση στο θάλαμο αερίων, δηλαδή ένα σύστημα LPCVD. Επιλέον, για χαμηλές πιέσεις το σημείο όπου η εναπόθεση περνάει στην περιοχή μεταφοράς μάζας εμφανίζεται για υψηλότερες θερμοκρασίες και ο ρυθμός εναπόθεσης μπορεί να μεγιστοποιηθεί. Στο Σχ.2.4.6 φαίνεται πώς μεταβάλλεται ο ρυθμός εναπόθεσης με την αλλαγή της θερμοκρασίας [67].

#### Ανάπτυξη νανοκρυσταλλιτών πυριτίου με χημική εναπόθεση από ατμό

Με τη χρήση του LPCVD και με θερμοκρασία πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία έχουν εναποτεθεί σε διηλεκτρικά υποστρώματα όπως  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$  και  $Al_2O_3$ , νανοκρυ-



Σχήμα 2.5: α. Τυπική καμπύλη πυρηνοποίησης και ανάπτυξης η οποία δείχνει την εξέλιξη των νανοκρυσταλλιτών πάνω στην επιφάνεια του  $SiO_2$ , με τη μέθοδο του LPCVD. β. Τα κυρίως στάδια της ατομικής πυρηνοποίησης, όπου περιλαμβάνεται η προσρόφηση του  $SiH_4$ , η εξάτμιση και η διάχυση του adatom, καθώς και η εκρόφηση του  $H_2$  (68).

σταλλίτες πυριτίου με επιφανειακές πυκνότητες μεταξύ  $10^{11}$  και  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup> [56, 68, 69]. Η γενική διαπίστωση είναι ότι στα αρχικά στάδια της χημικής εναπόθεσης, πάνω στο διηλεκτρικό, αναπτύσσονται νησίδες πυριτίου. Επικρατούσα άποψη είναι ότι η διαδικασία αυτή, πραγματοποιείται μέσω ατομικής πυρηνοποίησης με κρίσιμο αριθμό μεταξύ ενός και τεσσάρων ατόμων για να σχηματιστεί σταθερός πυρήνας [70]. Στη συνέχεια, οι νησίδες αυξάνονται σε μέγεθος, συσσωματώνονται και σχηματίζεται ένα συνεχές, πολυκρυσταλλικό υμένιο με ομοιόμορφο πάχος.

Το Σχ.2.5.α αναπαριστά την τυπική καμπύλη πυρηνοποίησης και ανάπτυξης των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου με τη μέθοδο LPCVD. Στο αρχικό στάδιο της εκκόλαψης, δεν υπάρχουν αρκετά adatom στην επιφάνεια ώστε να αρχίσει η πυρηνοποίηση και η πυκνότητα των adatom αυξάνεται. Μόλις η συγκέντρωση των adatom ξεπεράσει μια κρίσιμη πυκνότητα, αρχίζει η πυρηνοποίηση καθώς τα διαχεόμενα adatom συνδέονται μεταξύ τους και σχηματίζουν τους πυρήνες. Οι νανοκρύσταλλοι σχηματίζονται από την ανάπτυξη των πυρήνων αυτών μέσω της προσρόφησης των adatom, καθώς και με την άμεση επιταξία. Αρχικά, υπάρχει επικάλυψη του σταδίου της ανάπτυξης με αυτό της πυρηνοποίησης. Στη συνέχεια, καθώς δημιουργείται επαρκής πυκνότητα πυρήνων, σταματάει η εμφάνιση νέων πυρήνων και όλα τα adatom προσροφούνται στους υπάρχοντες πυρήνες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επέρχεται κορεσμός στην πυκνότητα των νανοκρυσταλλιτών, δηλαδή ο αριθμός τους δεν αλλάζει με το χρόνο. Αυτό είναι μεγάλο πλεονέκτημα, καθώς η πυκνότητα των νανοκρυσταλλιτών δεν εξαρτάται σημαντικά από το χρόνο εναπόθεσης. Στο τελικό στάδιο γίνεται η συγχώνευση των νανοκρυσταλλιτών μέσω της συσσωμάτωσης (coalescence) και η πυκνότητα των νανοκρυσταλλιτών μειώνεται με την πάροδο του χρόνου [68].

Το Σχ.2.5.6 απεικονίζει τις κύριες διαδικασίες οι οποίες συμβαίνουν στην επιφάνεια του διηλεκτρικού κατά την ατομική πυρηνοποίηση του πυριτίου στη διαδικασία εναπόθεσης πυριτίου από σιλάνη (SiH<sub>4</sub>) με LPCVD. Κατά τις διαδικασίες αυτές ένα εισερχόμενο μόριο SiH<sub>4</sub> από την αέρια φάση, προσροφάται από την επιφάνεια στα σημεία όπου ελαχιστοποιείται η ενέργεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία adatom Si σε συνδυασμό με την εκρόφηση του υδρογόνου. Το σχηματιζόμενο adatom πυριτίου συμβάλλει στη δημιουργία καινούριου νανοκρυσταλλίτη μέσω της πυρηνοποίησης ή προσροφάται από τους νανοκρυσταλλίτες οι οποίοι ήδη υπάρχουν μέσω της επιφανειακής διάχυσης. Ανάλογα με τη θερμοκρασία εναπόθεσης, το εναποτεθεμένο πυρίτιο μπορει να είναι άμορφο (για θερμοκρασίες κάτω των 600°C), νανοκρυσταλλικό (με κρυσταλλίτες νανοδιαστάσεων), ή πολυκρυσταλλικό, με μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών για T>600°C. Για την καλύτερη κατανόηση των φυσικών διαδικασιών πίσω από το σχηματισμό των νανοκρυσταλλιτών, με τη χρήση του LPCVD, μπορεί να εξεταστεί το φαινόμενο ως μοριακή επιταξία. Για τη μοριακή επιταξία, όταν αρχικά δεν έχει επέλθει η πλήρης συμπύκνωση και επικρατεί η ομοιόμορφη ανάπτυξη των νησίδων, ο Venables [71] δίνει την ακόλουθη σχέση για την πυκνότητα κορεσμού των νανοκρυσταλλιτών:

$$n_s \sim F^{2i/5} \exp\left(\frac{2}{5} \frac{E_i + iE_a}{kT}\right),\tag{2.9}$$

όπου F είναι η ροή των adatom, i είναι το κρίσιμο μέγεθος,  $E_i$  και  $E_a$  είναι η ενέργεια σύνδεσης συστάδας από i άτομα και η ενέργεια προσρόφησης, αντίστοιχα. Από αυτήν την έκφραση φαίνεται καθαρά ότι η πυκνότητα κορεσμού: α. αυξάνεται με την αύξηση της ροής των adatom (F) και β. μειώνεται με τη θερμοκρασία. Η φυσική εξήγηση του πρώτου φαινομένου είναι ότι η μεγάλη ροή adatom αυξάνει την πιθανότητα σχηματισμού πυρήνων. Στο LPCVD αυτό καθορίζεται από την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια. Η εξήγηση του δεύτερου φαινομένου είναι ότι τα adatom παρουσιάζουν μικρότερη επιφανειακή διάχυση, λόγω χαμηλότερης θερμοκρασίας. Έτσι, εξασφαλίζεται η θερμοδυναμική ισορροπία των ήδη σχηματισμένων νανοκρυσταλλιτών και δεν γίνειται η συσσωμάτωσή τους. Επιπλέον, ο υψηλός ρυθμός εκρόφησης του υδρογόνου είναι επιθυμητός για τη βελτιστοποίηση του σχηματισμού adatom πυριτίου στην επιφάνεια.

Παρά τη χρησιμότητα του μοντέλου το οποίο ανέπτυξε ο Venables, καθώς επιτρέπει την πρόβλεψη της επιφανειακής πυκνότητας των νανοκρυσταλλιτών, δεν δίνει εξηγήσεις για τη χρονική εξέλιξη του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών ή στο γιατί εμφανίζονται με κατανομή στις διαστάσεις τους. Ο Stoker και οι συνεργάτες του [72] έχουν αναπτύξει ένα μοντέλο το οποίο είναι ικανό να απαντήσει στα ζητήματα αυτά. Για απλοποίηση, γίνεται η υπόθεση ότι όλοι οι νανοκρυσταλλίτες έχουν ημισφαιρική μορφή και ότι οι σταθεροί νανοκρυσταλλίτες δεν διαχέονται στην επιφάνεια. Επίσης, στο πλαίσιο του μοντέλου αυτού, γίνεται η υπόθεση ότι η προσρόφηση του πρόδρομου αερίου (precursor) και η διάσπασή του είναι μια διαδικασία με δύο στάδια. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της σιλάνης [60]:

$$SiH_{4(g)} + * \rightarrow SiH_{2(s)} + H_{2(g)}$$

$$(2.10)$$

$$SiH_{2(s)} \rightarrow Si(s) + H_{2(g)},$$
 (2.11)

όπου το '\*' αντιπροσωπεύει μια κενή θέση προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου. Και οι δύο αντιδράσεις προσεγγίζονται ως πρώτης τάξης σε σχέση με τη συγκέντρωση των αντιδρώντων στην επιφάνεια. Γίνεται επίσης η υπόθεση ότι το κρίσιμο μέγεθος είναι ένα άτομο και ο ρυθμός σχηματισμού πυρήνων περιγράφεται από τη σχέση  $\frac{dN}{dt} = k_n \theta_{Si}^2$ , όπου  $\theta_{Si}$  αντιστοιχεί στην επικάλυψη των adatom πυριτίου και  $k_n$  είναι η σταθερά στη διαδικασία της πυρηνοποίησης [60].

Όπως ήδη επισημάνθηκε, η ανάπτυξη των νανοκρυσταλλιτών γίνεται μέσω της επιφανειακής διάχυσης και της άμεσης επιταξίας. Η συνεχής γραμμή στο Σχ.2.6 αντιπροσωπεύει την αναμενόμενη εξέλιξη του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών, βασισμένη στη λύση της εξίσωσης διάχυσης σταθερής κατάστασης για τη ροή των adatom στους νανοκρυσταλλίτες, συνυπολογίζοντας τη συνεισφορά της άμεσης επιταξίας [72]. Για την απλοποίηση των υπολογισμών στο μοντέλο γίνεται η προσέγγιση ότι η εξέλιξη περιγράφεται από περιοχές σταθερής ανάπτυξης. Οι ευθείες που αντιστοιχούν στις περιοχές αυτές φαίνονται με διακεκομμένες γραμμές στο Σχ.2.6.α. Στην περίπτωση που ένας νανοκρυσταλλίτης αρχίζει να εφάπτεται με κάποιον γειτονικό του γίνεται η συσσωμάτωσή τους η οποία είναι καθοριστικής σημασίας, καθώς αυξάνεται η επικάλυψη της επιφάνειας από νανοκρυσταλλίτες.

Οι προβλέψεις του μοντέλου για την επιφανειακή πυκνότητα των νανοκρυσταλλιτών σε σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνονται στο Σχ.2.6.6. Τα πειραματικά σημεία και η καμπύλη του μοντέλου υποδεικνύουν ότι αρχικά υπάρχει ραγδαία αύξηση



Σχήμα 2.6: α. Μέση τιμή μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών σαν συνάρτηση του χρόνου, του μοντέλου πυρηνοποίησης και ανάπτυξης νανοκρυσταλλιτών του Stoker. β. Σύγκριση των πειραματικών μετρήσεων της επιφανειακής πυκνότητας των νανοκρυσταλλιτών σαν συνάρτηση του χρόνου και του μοντέλου ανάπτυξης του Stoker (72).

στην πυκνότητα των νανοκρυσταλλιτών και στη συνέχεια σταδιακή μείωση. Επίσης, από το σχήμα φαίνεται ότι το μοντέλο έχει δείξει καλή προβλεψιμότητα για το μέγεθος και την πυκνότητα των νανοκρυσταλλιτών σα συνάρτηση των συνθηκών εναπόθεσης και του χρόνου.

#### Διακύμανση του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών

Η κατανομή των νανοκρυσταλλιτών πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι αυτοργανούμενη, αλλά το μέγεθος και η πυκνότητά τους παρουσιάζουν διακυμάνσεις. Όπως έχει διαπιστωθεί, η διακύμανση αυτή μπορεί να ελαχιστοποιηθεί αλλάζοντας τις παραμέτρους από τις οποίες εξαρτάται η πυρηνοποίηση και η ανάπτυξη στο LPCVD [60].

Η έμφυτη ιδιότητα της αυτοοργάνωσης κατά την πυρηνοποίηση των νανοκρυσταλλιτών πηγάζει από το γεγονός ότι κατά τη διαδικασία της πυρηνοποίησης γύρω, από κάθε σταθερό νανοκρυσταλλίτη εμφανίζεται ζώνη απώθησης επιπλέον ατόμων (exclusion zone) [60]. Γενικά, η πιθανότητα εμφάνισης ενός νέου πυρήνα είναι ανάλογη του τετραγώνου της συγκέντρωσης των adatoms [73]. Στην περιοχή γύρω από κάθε σταθερό πυρήνα εμφανίζεται μια ζώνη απώθησης των adatoms, καθώς αυτά λόγω της επιφανειακής διάχυσης ενσωματώνονται στον πυρήνα αυτόν. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση της πιθανότητας εμφάνισης νέων πυρήνων (Σχ.2.7.α). Έτσι, ο κάθε νανοκρυσταλλίτης είναι σαφώς διαχωρισμένος από το γειτονικό του, εκτός αν η εναπόθεση γίνεται για αρκετό χρονικό διάστημα ώστε να αρχίσει η διαδικασία συσσωμάτωσης.

Μέσα στο πλαίσιο του μοντέλου του Stoker, το οποίο αναφέρθηκε προηγουμένως, η ακτίνα της ζώνης απογύμνωσης μπορεί να βρεθεί λύνοντας την εξίσωση διάχυσης γύρω από το νανοκρυσταλλίτη με την προσθήκη πηγής (προσρόφηση adatoms από την επιφάνεια) και παγίδων (προσρόφηση adatoms από άλλους πυρήνες) [72].

Στο Σχ.2.7.6 παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση κάτοψης EFTEM (Energyfiltered transmission electron microscopy - Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης με ενεργειακό φίλτρο) νανοκρυσταλλιτών πυριτίου, τα οποία έχουν σχηματιστεί με την εναπόθεση LPCVD. Το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών και οι αποστάσεις μεταξύ τους παρουσιάζονται στα διαγράμματα γ και δ, αντίστοιχα. Στα διαγράμματα υπάρχει ένα μέγιστο το οποίο υποδεικνύει ότι δεν είναι τυχαία η κατανομή τους και δεν μπορεί να εξηγηθεί σαν πλήρως τυχαία (Poisson) διαδικασία (Σχ.2.7.δ) [74].



Σχήμα 2.7: α. Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου της ζώνης απώθησης. Γύρω από κάθε σταθερό πυρήνα υπάρχει μια ζώνη, όπου όλα τα προσροφούμενα adatoms από την επιφάνεια, προσροφώνται σ' αυτό τον πυρήνα (60). β. Αναπαράσταση σταθερών πυρήνων πυριτίου και ζωνών απώθησης οι οποίες τους αντιστοιχούν, με βάση εικόνες ΕFTEM (74). γ. Μετρήσεις ακτίνας νανοκρυσταλλιτών και δ. απόστασης παρυφών. Η συνεχής γραμμή και στα δύο διαγράμματα αντιστοιχεί στην προσομοίωση του μοντέλου τυχαίας πυρηνοποίησης (Monte Carlo) (60).

#### Δομή νανοκρυσταλλικού πυριτίου

Η ανάλυση που προηγήθηκε αφορούσε κυρίως τα αρχικά στάδια ανάπτυξης νανοκρυσταλλιτών πυριτίου (Εκκόλαψη, Πυρηνοποίηση, Ανάπτυξη του Σχ.2.5). Στα στάδια αυτά σχηματιζονται απομονωμένοι νανοκρυσταλλίτες πυριτίου (νησίδες πυριτίου) και δεν επέρχεται πλήρης επικάλυψη του υποστρώματος. Αν συνεχιστεί η διαδικασία της εναπόθεσης αρχίζει το στάδιο της συσσωμάτωσης η οποία οδηγεί σε σχηματισμό συνεχούς υμενίου με ομοιόμορφο πάχος. Η δομή του υμενίου αυτού αντιστοιχεί σε αυτή του πολυκρυσταλλικού υλικού με τις διαστάσεις των κρυσταλλιτών να είναι στην κλίμακα των *nm*, δηλαδή εμφανίζονται εφαπτόμενοι νανοκρυσταλλιτών να είναι στην κλίμακα των *nm*, δηλαδή εμφανίζονται εφαπτόμενοι νανοκρυσταλλιτών του ποριτίου αντί μεγάλων κόκκων πυριτίου είναι η θερμοκρασία εναπόθεσης. Τα κύρια συμπεράσματα για τη διαδικασία του σχηματιμού και της πυκνότητας των νανοκρυσταλλιτών, τα οποία παρουσιάστηκαν προηγουμένως, παραμένουν σε ισχύ και σε αυτήν την περίπτωση.

Στο σημείο αυτό παρουσιάζονται ποιοτικές εξηγήσεις για την αναμενόμενη μορφή των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου. Όπως φαίνεται και από το Σχ.2.7.α γενικά τα όρια των κρυσταλλιτών είναι πολύγωνα τύπου Varonoi. Επίσης, επικρατεί η κολωνοειδής μορφή ανάπτυξης των νανοκρυσταλλιτών, καθώς η διαδικασία ανάπτυξης αντιστοιχεί στο μοντέλο νησίδων [75] επειδή ο δεσμός Si - Si είναι πιο ισχυρός από το δεσμό  $Si - SiO_2$ . Η ποιοτική εξήγηση μπορεί να δοθεί με βάση το Σχ.2.8, όπου φαίνεται η σταδιακή ανάπτυξη των νανοκρυσταλλιτών με βάση τις ομόκεντρες σφαίρες οι οποίες αναπτύσσονται γύρω από τον αρχικό πυρήνα.


Σχήμα 2.8: Ποιοτική εξήγηση της δομής νανοκρυσταλλικού πυριτίου με βάση τις ομόκεντρες σφαίρες ανάπτυξης. α. Εξήγηση της εμφάνισης των πολυγώνων τύπου Varonoi, στην κάτοψη. β. Εξήγηση της κολωνοειδής δομής των νανοκρυσταλλιτών.

## 2.2 Οξείδωση νανοκρυσταλλιτών πυριτίου

## Θερμική οξείδωση

Οι ημιαγωγοί μπορούν να οξειδωθούν με διάφορες τεχνικές. Στις τεχνικές αυτές συμπεριλαμβάνεται η θερμική οξείδωση, η ηλεκτροχημική και η αντίδραση πλάσματος. Η θερμική οξείδωση είναι η πλέον διαδεδομένη και παίζει σημαντικό ρόλο στη μικροηλεκτρονική [67, 76].

Τα βασικά στοιχεία του πειραματικού εξοπλισμού για τη θερμική οξείδωση φαίνονται στο Σχ.2.9.α. Ο αντιδραστήρας αποτελεί ένα φούρνο με θερμαινόμενα τοιχώματα τα οποία περιβάλλουν έναν κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία. Στο εσωτερικό του σωλήνα χαλαζία τοποθετούνται τα δείγματα προς οξείδωση τα οποία εκτίθενται σε καθαρό οξυγόνο ή σε υδρατμούς. Η θερμοκρασία οξείδωσης συνήθως βρίσκεται στην περιοχή των 900 - 1200 <sup>o</sup>C και η τυπική ροή αερίου είναι 1 liter/min.

Έρευνες [77, 78, 79, 80] έχουν δείξει ότι η κινητική της οξείδωσης περιγράφεται από τη χημική αντίδραση:

$$Si_{(s)} + O_{2(g)} \to SiO_{2(s)}$$
 ή (2.12)

$$Si_{(s)} + 2H_2O_{(q)} \to SiO_{2(s)} + 2H_{2(q)}.$$
 (2.13)

Επίσης, έχουν δείξει ότι η διαδικασία οξείδωσης γίνεται με τη διάχυση του οξυγόνου μέσα από το ήδη σχηματισμένο οξείδιο και με την αντίδραση να παίρνει μέρος στη διεπιφάνεια του πυριτίου με το οξείδιο (Σχ.2.10). Το αποτέλεσμα είναι η διεπιφάνεια  $Si/SiO_2$  να μετατοπίζεται στο εσωτερικό του ημιαγωγού. Κατά τη χημική αντίδραση ο όγκος του σχηματιζόμενου οξειδίου είναι μεγαλύτερος από αυτόν του πυριτίου το οποίο οξειδώθηκε. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το πάχος του σχηματιζόμενου οξειδίου x να καταναλώνει 0,44xπάχους πυριτίου [76, 67].

Η βασική δομική μονάδα του θερμικά σχηματισμένου διοξειδίου του πυριτίου είναι ένα άτομο πυριτίου το οποίο περιβάλλεται τετραεδρικά από άτομα οξυγόνου, όπως αναπαριστά το Σχ.2.9.6. Συνήθως το θερμικά σχηματισμένο οξείδιο έχει άμορφη δομή (Σχ.2.9.γ) αλλά μπορεί να υπάρξει και σε κρυσταλλική δομή υπό κατάλληλες συνθήκες (Σχ.2.9.δ).

Η κινητική των θερμικών οξειδώσεων μπορεί να βασιστεί στο απλοϊκό μοντέλο το οποίο παρουσιάζεται στο Σχ.2.10 [66], το λεγόμενο Deal-Grove. Στο Σχ.2.10 φαίνεται ένα κομμάτι πυριτίου το οποίο είναι επικαλυμμένο με οξείδιο του πυριτίου. Η επιφανειακή συγκέντρωση (οξυγόνου ή υδρατμών) στην επιφάνεια του οξειδίου είναι  $C_o$ . Λόγω της διάχυσης, μερικά μόρια του οξειδωτικού φτάνουν στη διεπιφάνεια του οξειδίου με το πυρίτιο. Προφανώς, η συγκέντρωση τους είναι μικρότερη και συμβολίζεται με  $C_s$ . Από το νόμο του Fick, η ροή των μορίων του οξειδωτή μπορεί να γραφεί:

$$F_1 = D\frac{dC}{dx} \approx D\frac{C_o - C_s}{x},\tag{2.14}$$



Σχήμα 2.9: α. Σχηματική αναπαράσταση τυπικού φούρνου οξείδωσης. β. Βασική δομική μονάδα διοξειδίου του πυριτίου. γ. Σχηματική δισδιάστατη αναπαράσταση άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. δ. Δισδιάστατη σχηματική αναπαράσταση δομής κρυσταλλικού διοξειδίου του πυριτίου. (81).

όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης και x είναι το πάχος του οξειδίου.

Όπως σημειώθηκε προηγουμένως, οι χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν μέρος στη διεπιφάνεια του πυριτίου με το διοξείδιο. Στο πλαίσιο του μοντέλου γίνεται η υπόθεση ότι η χημική αντίδραση είναι πρώτης τάξης και ο ρυθμός είναι ανάλογος της συγκέντρωσης  $C_s$ των αντιδρώντων στοιχείων:

$$F_2 = \kappa C_s, \tag{2.15}$$

όπου <br/>  $\kappa$ η σταθερά της αναλογίας.

Σε κατάσταση ισορροπίας οι δύο ρυθμοί εξισώνονται,  $F_1 = F_2 = F$ . Οπότε:

$$F = \frac{DC_o}{x + D/\kappa}.$$
(2.16)

Έστω ότι η συγκέντρωση των μορίων του οξειδωτικού, τα οποία ενσωματώνονται στο οξείδιο, είναι  $N_1$ . Τότε, ο ρυθμός αύξησης του πάχους του οξειδίου δίνεται από την έκφραση:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F}{N_1} = \frac{DC_o/N_1}{x + D/\kappa}.$$
(2.17)

Η λύση αυτής της διαφορικής εξίσωσης είναι [76]:

$$x = \frac{D}{\kappa} \left[ \sqrt{1 + \frac{2C_o \kappa^2 (t + \tau)}{DC_1}} - 1 \right],$$
 (2.18)

όπου  $\tau\equiv\left(x_o^2+2Dx_o/\kappa\right)N_1/2DC_o$ μια σταθερά χρόνου μετατόπισης λόγω του αρχικού πάχους οξειδίου  $x_o.$ 

Για τις οριακές περιπτώσεις έχουμε:

$$\lim_{t \to 0} x = \frac{C_o \kappa}{N_1} \left( t + \tau \right), \tag{2.19}$$

$$\lim_{t \to \infty} x = \sqrt{\frac{2DC_o}{N_1} (t + \tau)}.$$
 (2.20)



Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου οξείδωσης Deal - Grove.

Δηλαδή, στα αρχικά στάδια το οξείδιο αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο, όταν το οξειδωτικό αντιδρά απευθείας με το πυρίτιο. Η παραβολική εξάρτηση από το χρόνο εμφανίζεται για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα όταν το οξειδωτικό πρέπει να διαχυθεί μέσα από το ήδη σχηματισμένο οξείδιο προκειμένου να αντιδράσει με το πυρίτιο.

#### Σχηματισμός λεπτών υμενίων οξειδίου

Για επαναλαμβανόμενο και ακριβή σχηματισμό λεπτών οξειδίων ο ρυθμός ανάπτυξης πρέπει να είναι σχετικά μικρός. Υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις για την επίτευξη αυτού του ρυθμού, οι οποίες περιλαμβάνουν: την ανάπτυξη υπό ατμοσφαιρική πίεση σε χαμηλές θερμοκρασίες (800-900 °C), υπό χαμηλές πιέσεις, σε χαμηλές μερικές πιέσεις με την ανάμειξη άλλων αερίων καθώς και σε ήδη σχηματισμένο οξείδιο από χημική εναπόθεση.

Το μοντέλο ανάπτυξης Deal-Grove περιγράφει επιτυχώς την ανάπτυξη οξειδίων για πάχη μεγαλύτερα των 20 nm. Για το λόγο αυτό δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή του σχηματισμού πιο λεπτών οξειδίων και γι' αυτό έχουν προταθεί πολλά εναλλακτικά μοντέλα οξείδωσης.

Προκειμένου να μελετήσουν τους ρυθμούς ανάπτυξης λεπτών οξειδίων ο Massoud και συνεργάτες [82] ανέλυσαν τα αποτελέσματα ελλειψομετρίας για τη μελέτη της χρονικής εξέλιξης του πάχους οξειδίου στην περιοχή θερμοκρασιών 800-1000°C. Τα αποτελέσματά τους εικονίζονται στο Σχ.2.11.α και αφορούν το ρυθμό οξείδωσης συναρτήσει του πάχους του οξειδίου για πυρίτιο (100) ταυτόχρονα με την πρόβλεψη του μοντέλου Deal-Grove. Τα ίδια ποιοτικά αποτελέσματα παρατηρούνται και για πυρίτιο (110) και (111). Από το σχήμα φαίνεται ότι ο ρυθμός οξείδωσης αποκλίνει από αυτόν του μοντέλου Deal-Grove για πάχη μικρότερα των 250-300 Å και κατόπιν συμπίπτει με τις προβλέψεις του. Το γενικό χαρακτηριστικό είναι ότι ο αυξημένος ρυθμός μειώνεται εκθετικά με το πάχος του οξειδίου. Έχει δε μια αρχική φάση η οποία φτάνει μέχρι τα 50 Å για κάθε θερμοκρασία, εξασθενώντας πολύ γρήγορα, και μια ενδιάμεση φάση λιγότερο δραματικής εξασθένησης μέχρι την περιοχή ισχύος του γραμμικού-παραβολικού μοντέλου Deal-Grove. Τα δύο τμήματα του επιπλέον αυτού ρυθμού φαίνονται στο Σχ.2.11.6.

Ο πρώτος αυξημένος ρυθμός ο οποίος σχετίζεται με την ανάπτυξη των αρχικών στρωμάτων του οξειδίου, αποδόθηκε στην επίδραση της επιφανειακής κατάστασης προς οξείδωση και το χημικό καθαρισμό ο οποίος προηγήθηκε, καθώς και την ύπαρξη μικροπόρων στα αρχικά στρώματα του οξειδίου [83]. Η δεύτερη φάση του αυξημένου ρυθμού αποδόθηκε στην ύπαρξη «επιπλέον θέσεων οξείδωσης» στη διεπιφάνεια Si/SiO<sub>2</sub> κατά τα αρχικά στάδια της διαδικασίας. Οι θέσεις αυτές οφείλονται στην απόκλιση από την περιοδικότητα



Σχήμα 2.11: α. Μεταβολή του αρχικά υψηλού ρυθμού οξείδωσης κατά τη ξηρή οξείδωση συναρτήσει του πάχους του αναπτυσσόμενου οξειδίου (με διακεκομμένες γραμμές απεικονίζονται οι προβλέψεις του μοντέλου Deal-Grove). β. Λεπτομερής απεικόνιση των δύο τμημάτων του ρυθμού αυτού (82).

την οποία παρουσιάζουν τα άτομα στην επιφάνεια του πυριτίου. Συγκεκριμένα, εμφανίζεται καταστροφή, σπάσιμο ή χαλάρωση δεσμών. Το αποτέλεσμα είναι ο ρυθμός οξείδωσης της επιφανειακής ζώνης κάποιων ατομικών στρωμάτων ιδιαίτερης δομής να μεταβάλλεται. Τα συμπεράσματα αυτά βρίσκονται κοντά σε αυτά της μελέτης του Tiller [84, 85, 86], σύμφωνα με την οποία η αρχική επαφή της επιφάνειας του Si με μεγάλη ποσότητα  $O_2$  προκαλεί διάχυσή του στο υπόστρωμα η οποία επηρεάζει την ενέργεια διάσπασης των δεσμών Si - Si και τη γωνιακή κατανομή τους, αυξάνοντας το ρυθμό οξείδωσης. Στην περίπτωση της υγρής οξείδωσης, το  $H_2$  το οποίο απελευθερώνεται μπορεί να προκαλέσει, σε υψηλή θερμοκρασία επαναφορά, στη τάξη των σπασμένων δεσμών Si - Si, εξαφανίζοντας τις «επιπλέον θέσεις οξείδωσης» και αποτρέποντας την ύπαρξη αυτού του επιπλέον ρυθμού.

Στην εργασία των Massoud and Plummer οι καμπύλες του Σχ.2.11 προσεγγίζονται από ένα φαινομενολογικό μοντέλο της μορφής :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DC_o/N_1}{x + D/\kappa} + C_1 e^{-x/L_1} + C_2 e^{-x/L_2}.$$
(2.21)

Ο πρώτος όρος είναι ο γνωστός γραμμικός-παραβολικός νόμος των Deal-Grove, ενώ οι δύο άλλοι όροι αντιπροσωπεύουν την αύξηση του ρυθμού οξείδωσης στην περιοχή των λεπτών οξειδίων τα οποία περιγράφηκαν προηγουμένως. Ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί στον ταχύ αρχικό ρυθμό οξείδωσης, ο οποίος παρατηρείται στα πρώτα 50 Å και ο τρίτος όρος αντιστοιχεί στον ενδιάμεσο επιπλέον ρυθμό οξείδωσης, ο οποίος παρατηρείται μέχρι τα 200 Å.

## Οξείδωση πολυκρυσταλλικού πυριτίου

Η οξείδωση του πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι πιο πολύπλοκη διαδικασία σε σχέση με το μονοκρυσταλλικό. Το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο αποτελείται από κρυσταλλίτες με διαφορετικούς κρυσταλλικούς προσανατολισμούς. Ο ρυθμός οξείδωσης εξαρτάται από τον κρυσταλλικό προσανατολισμό, με την οξείδωση κρυσταλλίτη προσανατολισμού {111} να είναι πιο γρήγορη από την αντίστοιχη για κρυσταλλίτη {100}, ενώ για κρυσταλλίτη {110} έχει ενδιάμεση τιμή [87, 88]. Είναι αναμενόμενο ο ρυθμός οξείδωσης να εξαρτάται από τον κυρίαρχο προσανατολισμό του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Όμως, όταν το πάχος του οξειδίου είναι αρκετά μεγάλο ώστε η αντίδραση να περιορίζεται από τη μεταφορά του οξυγόνου στη διεπιφάνεια πυριτίου-διοξειδίου, η ανάπτυξη γίνεται ομοιόμορφα [70].



Σχήμα 2.12: Πειραματικές τιμές και η θεωρητική καμπύλη της χρονικής εξέλιξης της ακτίνας νανοκρυσταλλίτη πυριτίου σε σχέση με το χρόνο οξείδωσης. Η παράμετρος V αντιστοιχεί στον όγκο του νανοκρυσταλλίτη, ενώ η είναι το ιξώδες (98).

Επιπλέον, στους πολυκρυσταλλίτες ο ρυθμός διάχυσης είναι διαφορετικός στις διεπαφές των κρυσταλλιτών απ' ότι στους κρυσταλλίτες. Το αποτέλεσμα είναι ότι σε μερικές περιπτώσεις (πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με προσμίξεις, σε χαμηλές θερμοκρασίες) η οξείδωση γίνεται πιο γρήγορα στις διεπαφές σε σχέση με τους κρυσταλλίτες και σχηματίζεται το χαρακτηριστικό σχήμα ν [70, 89].

Για κρυσταλλίτες μικρών διαστάσεων η διαφορετικότητα του ρυθμού οξείδωσης δεν εμφανίζεται και έχει μια μέση τιμή. Επίσης, τα όρια των κρυσταλλιτών δεν παρουσιάζουν αυξημένο ρυθμό οξείδωσης παρά μόνο στα υμένια το οποία εμπεριέχουν προσμίξεις [90].

## Οξείδωση νανοκρυσταλλικού πυριτίου

Παρά τις έρευνες [91, 92, 93] οι οποίες πραγματοποιούνται, οι ιδιαιτερότητες της οξείδωσης των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου δεν έχουν ακόμα κατανοηθεί πλήρως. Έχει παρατηθεί ότι ο ρυθμός οξείδωσης των νανοσωματιδίων πυριτίου είναι μειωμένος σε σχέση με το κρυσταλλικό πυρίτιο. Αυτό αποδίδεται στην εμφάνιση μηχανικών τάσεων στη διεπαφή πυριτίου-διοξειδίου, η οποία εμποδίζει τη διάχυση του οξυγόνου [93].

Η πιο συστηματική ανάλυση πραγματοποιήθηκε από τον Καο και συνεργάτες [94, 95]. Η ομάδα αυτή επέκτεινε το μονοδιάστατο, άνευ τάσεων, μοντέλο Deal - Grove [66] για μη επίπεδες δομές. Στο μοντέλο αυτό το οξείδιο θεωρείται ότι είναι ασυμπίεστο υγρό. Η θεώρηση αυτή ισχύει για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $950^{\circ}C$ , ενώ για χαμηλότερες (μικρότερες των  $800^{\circ}C$ ) συμπεριφέρεται σαν ελαστικό σώμα [96, 97]. Για τις ενδιάμεσες θερμοκρασίες παρουσιάζει πιο πολύπλοκη συμπεριφορά.

Συνυπολογίζοντας τη τάση η οποία αναπτύσσεται, μπορεί να υπολογιστεί με αρκετή ακρίβεια η χρονική εξέλιξη της οξείδωσης όπως φαίνεται στο Σχ.2.12.

## 2.3 Μέθοδοι μελέτης δομής υμενίων

Στη διάθεση ενός σύγχρονου ερευνητή υπάρχει μεγάλη ποικιλία τεχνικών για τη μελέτη της μικροδομής ενός υλικού. Στο τμήμα αυτό περιγράφονται συνοπτικά τα διάφορα όργανα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των δειγμάτων.

#### Μέθοδοι περίθλασης

Για τον καθορισμό της ατομικής δομής στερεών σωμάτων χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι περίθλασης. Οι μέθοδοι αυτοί ταξινομούνται ανάλογα με το είδος της ακτινοβολί-



Σχήμα 2.13: Αρχή λειτουργίας της μεθόδου GIXRD. Πάνω στην επιφάνεια του δείγματος προσπίπτει ακτινοβολία Χ υπό σταθερή γωνία α. Ο ανιχνευτής στρέφεται σε διάφορες γωνίες και καταγράφεται η ένταση του σήματος, η οποία εμφανίζει κορυφές όταν πληρείται η συνθήκη Bragg. Με n συμβολίζεται το κατακόρυφο διάνυσμα στα επίπεδα τα οποία πληρούν τη συνθήκη Bragg.

ας η οποία χρησιμοποιείται. Έτσι, υπάρχουν οι μέθοδοι της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction -XRD) [99], της περίθλασης ηλεκτρονίων (Electron Diffraction - ED) [100] και της περίθλασης νετρονίων (Neutron diffraction). Όλες οι μέθοδοι βασίζονται στις γενικές αρχές της περίθλασης κυμάτων ή σωματιδίων από το κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού [101]. Στην περίπτωση των ακτίνων X, η σκέδαση γίνεται από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια σθένους. Για τα ηλεκτρόνια, μέσω αλληλεπίδρασης Coulomb από τους πυρήνες και του ηλεκτρονιακού νέφους. Τέλος, στην περίπτωση των νετρονίων, μέσω της μαγνητικής αλληλεπίδρασης σπιν-σπιν με τους πυρήνες.

Για να παρθούν τα περιθλασιγράμματα, απαραίτητη συνθήκη είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας η οποία χρησιμοποιείται να είναι συγκρίσιμο με τη μεσοατομική απόσταση του πλέγματος. Για τις ακτίνες Χ χρησιμοποιούνται μήκη κύματος από  $0,7x10^{-10}$  έως  $3x10^{-10}$  m, για περίθλαση ηλεκτρονίων μήκη κύματος De Broglie από  $3x10^{-10}$  έως  $6x10^{-10}$  m και για θερμικά νετρόνια μήκη κύματος της τάξης  $10^{-10}$  m.

Με βάση το περιθλασίγραμμα μπορεί άμεσα να καθοριστεί η δομική κατάσταση του στερεού σώματος. Αν το περιθλασίγραμμα αποτελείται από ένα σύστημα σημείων, τότε το σώμα είναι σε κρυσταλλική δομή, στην περίπτωση συνεχών δακτυλίων είναι άμορφο και αν είναι συνδυασμός τους είναι πολυκρυσταλλικό.

## Σκέδαση ακτίνων Χ μικρής γωνίας πρόσπτωσης

Στην περίπτωση λεπτών υμενίων, πολύ συχνά το πάχους του υλικού, το οποίο πρέπει να περάσει η ακτίνα X για να δώσει το περιθλασίγραμμα (10-100 μm), δεν είναι αρκετό. Ένας τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος αυτού, είναι η σκέδαση ακτίνων X υπό μικρή γωνία πρόσπτωσης (Grazing Incidence X-Ray Diffraction - GIXRD) [99, 102]. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται το πάχος του υλικού το οποίο διαπερνούν οι ακτίνες X, όπως επίσης και η ένταση των σκεδαζόμενων ακτίνων. Σε αντίθεση με τη μέθοδο XRD, η μέθοδος αυτή είναι ασυμμετρική, δηλαδή το άνυσμα σκέδασης δεν είναι απαραίτητα κάθετο στην επιφάνεια του δείγματος. Συγκεκριμένα, η πηγή των ακτίνων X παραμένει σταθερή και ο ανιχνευτής μετατοπίζεται σε διάφορες γωνίες. Η αρχή της μεθόδου απεικονίζεται στο

### Σχ.2.13.

## Ανάκλαση ακτίνων Χ

Η ανάκλαση ακτίνων X (X-Ray Reflectivity - XRR) είναι μια διαδεδομένη μη - καταστροφική τεχνική για το χαρακτηρισμό της πυκνότητας, του πάχους και της τραχύτητας δομών υμενίων με ανάλυση μικρότερη του nm [103]. Στο Σχ.2.14.α απεικονίζονται τα βασικά σημεία της μεθόδου.



Σχήμα 2.14: α. Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του XRR. β.Αποτελέσματα ανάκλασης ακτίνων X από πολυστρωματικά δείγματα NbC/Si για διάφορες θερμοκρασίες ανόπτησης. Τα σημεία αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά σημεία και οι συνεχείς γραμμές τη θεωρητική σύγκλιση (104).

Για τις ακτίνες X ο δείκτης διάθλασης των στερεών είναι ελαφρώς μικρότερος της μονάδας, επομένως μόνο για μικρές γωνίες εμφανίζεται η ολική ανάκλαση. Με την αύξηση της γωνίας πρόσπτωσης  $\theta_i$ , πέραν της κρίσιμης  $\theta_c$ , οι ακτίνες X αρχίζουν να διεισδύουν στο εσωτερικό του υμενίου [103]. Για ιδανική επίπεδη επιφάνεια, η ανάκλαση μειώνεται σαν  $(2\theta)^{-4}$ , όπως προβλέπουν οι εξισώσεις του Frensel. Για πραγματικά δείγματα, η μείωση είναι πιο απότομη λόγω της τραχύτητας η οποία σκεδάζει την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Το γεγονός αυτό χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της τραχύτητας των υμενίων. Για υμένιο, με δείκτη διάθλασης  $n_1$ , πάνω σε υπόστρωμα, με δείκτη διάθλασης  $n_2$ , θα εμφανίζονται φαινόμενα συμβολής για διάφορες γωνίες. Συγκεκριμένα, θα εμφανίζεται ενισχυτική συμβολή όταν η διαφορά των οπτικών διαδρομών είναι  $\delta = (m + 1/2) \lambda$ ή  $\delta = m\lambda$ , όπου m ακέραιος αριθμός, για  $n_1 < n_2$  και  $n_1 > n_2$  αντίστοιχα. Ο Kiessig [105, 106] ήταν ο πρώτος που προέβλεψε το φαινόμενο αυτό και προς τιμή του οι εμφανιζόμενοι κροσσοί συμβολής ονομάζονται κροσσοί του Kiessig. Η απόσταση μεταξύ των κροσσών δίνει το πάχος του υμενίου (για  $\theta_i \gg \theta_c$ ):

$$d \approx \frac{\lambda}{2\Delta\theta}.$$
 (2.22)

Σήμερα χρησιμοποιούνται μαθηματικά μοντέλα τα οποία βασίζονται στη θεωρία του Parratt [107] για τη σύγκλιση των θεωρητικών με τις πειραματικές καμπύλες. Από την ανάλυση αυτή μπορεί να βρεθεί το πάχος, η τραχύτητα και η πυκνότητα των υμενίων. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι η γραφική του Σχ.2.14.6.

#### Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης

Σ' ένα τυπικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM - Transmission Electron Microscopy), το δείγμα προς μελέτη ακτινοβολείται από μια δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια της δέσμης αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος και με βάση τα ηλεκτρόνια αυτά προκύπτει η πληροφορία για την εσωτερική δομή του δείγματος [108]. Το δείγμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό, για να μπορεί να διέλθει η δέσμη ηλεκτρονίων δια μέσου αυτού.

Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μία κάθοδο με θερμιονική εκπομπή ή με εκπομπή τύπου Schottky ή με εκπομπή πεδίου. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσω διαφοράς δυναμικού. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα τυπικό μικροσκόπιο είναι 80 -120 kV. Μικροσκόπια υψηλότερης διακριτικής ικανότητας λειτουργούν με δυναμικά 200 - 500 kV, ενώ τα μικροσκόπια υψηλής τάσης φτάνουν μέχρι τα 3 MV. Κατόπιν, με τη βοήθεια συγκεντρωτικών ηλεκτρομαγνητικών φακών, εστιάζεται η δέσμη πάνω στο δείγμα. Επειδή τα ηλεκτρόνια υφίστανται ισχυρή ελαστική και μη ελαστική σκέδαση από τα άτομα του δείγματος, το δείγμα πρέπει να είναι αρκούντως λεπτό, ανάλογα με την πυκνότητα και τη στοιχειακή σύνθεσή του (π.χ. 50 - 150 nm για ηλεκτρόνια 100 kV). Η κατανομή της έντασης των ηλεκτρονίων, μετά την αλληλεπίδραση με το δείγμα, μορφοποιείται με τη βοήθεια επιπρόσθετων ηλεκτρομαγνητικών φακών. Η μορφοποιημένη κατανομή των ηλεκτρονίων προσπίπτει σε μια φωσφορίζουσα οθόνη. Τέλος, η ένταση του φωτός από την οθόνη οδηγείται σε αισθητήρα CCD.

Η μορφή ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φαίνεται στο Σχ.2.15, όπου διακρίνονται και τα βασικά μέρη του.



Σχήμα 2.15: Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (ΤΕΜ).

## 2.4 Πειραματικά αποτελέσματα

Στο υποκεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι πειραματικές λεπτομέρειες της παρασκευής των δειγμάτων και τα αποτελέσματα της μελέτης του δομικού χαρακτηρισμού τους.

## Μέθοδος παρασκευής δειγμάτων

Στο πλαίσιο των πειραμάτων μελετήθηκαν δείγματα τριών κατηγοριών: μονοστρωματικά, οξειδωμένα μονοστρωματικά και οξειδωμένα πολυστρωματικά (Σχ.2.16). Στον Πίνακα 2.1 φαίνονται οι αντίστοιχες ονομασίες των δειγμάτων και τα πάχη τους. Τα πάχη αυτά μετρήθηκαν με τη βοήθεια των εικόνων ΤΕΜ του Σχ.2.18.

Τα δείγματα κατασκευάστηκαν με εναπόθεση LPCVD νανοκρυσταλλικού πυριτίου με χρηση σιλάνης ( $SiH_4$ ). Χρησιμοποιήθηκε φούρνος εναπόθεσης omega, της εταιρίας AMTECH. Η θερμοκρασία είχε καθοριστεί στους  $610^{\circ}C$  και η πίεση στους 300 mTorr, ενώ ο χρόνος εναπόθεσης καθόριζε το πάχος του υμενίου. Για τα οξειδωμένα δείγματα έγινε ανάπτυξη θερμικού διοξειδίου του πυριτίου στους  $900^{\circ}C$ , ώστε να σχηματιστεί ονομαστικό πάχος 18 nm. Για τα πολυστρωματικά έγινε επανάληψη της εναπόθεσης και της θερμικής οξείδωσης πέντε φορές.

Ο πίνακας 2.1 δείχνει συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων που μελετήθηκαν. Για όλα τα δείγματα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία οξείδωσης, εκτός από το δείγμα 1x05, το οποίο οξειδώθηκε (1x05ox) έτσι ώστε να περιέχει νανοκρυσταλλίτες μεγέθους περίπου 3 nm.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Δείγμα	Αρχικό πάχος $Si$ (nm)	Ονομαστικό πάχος $Si$ (nm)	Πάχος $Si$ (nm)	Πάχος $SiO_2$ (nm)
1x05	5,0(1)	5,0(1)	5,0(1)	-
1x10	10,0(1)	10,0(1)	10,0(1)	-
1x15	15,0(1)	15,0(1)	15,0(1)	-
1x20	20,0(1)	20,0(1)	20,0(1)	-
1x25	25,0(1)	25,0(1)	25,0(1)	-
1x30	30,0(1)	30,0(1)	30,0(1)	-
1x05ox	5,0(1)	3(1)		0,9(5)
1x10ox	10,0(1)	- (2)	6(1)	18,0(1)
1x15ox	15,0(1)	6 (7)	-	18,0(1)
1x20ox	20,0(1)	11 (12)	12(1)	18,0(1)
1x25ox	25,0(1)	17 (17)	14(1)	18,0(1)
1x30ox	30,0(1)	20 (22)	17(1)	18,0(1)
5x15ox	5x15,0(1)	8 (7)	16(1)	18,0(1)
5x30ox	5x30,0(1)	25 (22)	23(1)	18,0(1)

Πίνακας 2.1: Ονομασίες δειγμάτων και οι αντίστοιχες τιμές των παχών τους. Το πρόθεμα 1χ υποδηλώνει ότι το δείγμα είναι μονοστρωματικό, ενώ το 5χ ότι είναι πολυστρωματικό με 5 στρώματα νανοκρυσταλλιτών. Το νούμερο το οποίο ακολουθεί υποδηλώνει το αρχικό πάχος του υμενίου. Το οχ δείχνει ότι το δείγμα έχει υποστεί οξείδωση (109, 110).



Σχήμα 2.16: Σχηματική αναπαράσταση της δομής των τριών ειδών δειγμάτων τα οποία κατασκευάστηκαν. α. Μονοστρωματικό δείγμα νανοκρυσταλλιτών πυριτίου πάνω σε υπόστρωμα χαλαζία. β. Οξειδωμένο μονοστρωματικό δείγμα και γ. Πολυστρωματικό δέιγμα, το οποίο αποτελείται από διαδοχικά στρώματα νανοκρυσταλλιτών πυριτίου/ διοξειδίου του πυριτίου.

Σε προηγούμενη έρευνα έχει μελετηθεί η εξάρτηση του ρυθμού εναπόθεσης από τη θερμοκρασία [111]. Στην έρευνα αυτή καθορίσθηκε το πάχος εναπόθεσης, με τη βοήθεια της ελλειψομετρίας για διάφορες θερμοκρασίες για σταθερό χρόνο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ρυθμός εναπόθεσης έχει εκθετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία και ακολουθεί μια σχέση Arrhenius [112]:

$$t = t_o \exp\left(-E_a/k_B T\right),\tag{2.23}$$

όπου t το πάχος του υμενίου,  $t_o$  ένας προεκθετικός παράγοντας,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 1,6 eV,  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι στην αναμενόμενη περιοχή των 1,5-2 eV της βιβλιογραφίας [70].

Επιπροσθέτως, όπως έχει ήδη διατυπωθεί (παράγραφος 2.1), βρέθηκε ότι η θερμοκρασία ήταν καθοριστικός παράγοντας για τη μορφολογία του υμενίου. Ένα άλλο εύρημα της έρευνας [111] ήταν ότι για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600°C αναπτύχθηκαν άμορφα υμένια ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες πολυκρυσταλλικά. Η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώθηκε και από άλλες μελέτες των υμενίων [110, 112, 113].

## Περιθλασίγραμμα ηλεκτρονίων

Στο Σχ.2.17 φαίνονται τα περιθλασιγράμματα μερικών δειγμάτων του Πίνακα 2.1, όπως αυτά πάρθηκαν από πρόσπτωση της ηλεκτρονικής δέσμης στα δείγματα σε κάτοψη. Τα περιθλασιγράμματα αυτά ανέδειξαν την πολυκρυσταλλική φύση των υμενίων και την τάση των νανοκρυσταλλιτών να αναπτύσσονται σε προτιμητέες διευθύνσεις [110].



Σχήμα 2.17: Περιθλασιγράμματα ηλεκτρονίων για τα δείγματα: 1x10ox, 1x30ox, και 5x30ox (110).

Και στα τρία περιθλασιγράμματα ο κάθε δακτύλιος περίθλασης αποτελείται από πολύ πυκνά διακριτά σημεία. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει τη μεγάλη πυκνότητα των κρυσταλλιτών στα υμένια. Η πυκνότητα αυτή είναι αυξημένη για το πολυστρωματικό δείγμα 5x30ox σε σχέση με το μονοστρωματικό 1x30ox. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στον αυξημένο αριθμό των νανοκρυσταλλιτών στο πολυστρωματικό δείγμα που αυξάνει την πιθανότητα της σκέδασης των ηλεκτρονίων από το δείγμα. Η αυξημένη πυκνότητα των σημείων στο περιθλασίγραμμα 1x30ox σε σχέση με το 1x10ox αποδίδεται στο μεγαλύτερο μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών του πρώτου.

## Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης

Πιο άμεσα αποτελέσματα, σχετικά με τη δομή των δειγμάτων, έδωσε η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy - TEM). Η μελέτη των διεγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης έγινε στο πανεπσιτήμιο Θεσσαλονίκης από την ομάδα του καθηγητή Ν. Φράγκη (110). Τα δείγματα προς παρατήρηση διαμορφώθηκαν από τα αρχικά δείγματα με χημική επεξεργασία των τελευταίων ώστε να μειωθεί το πάχος του υποστρώματος χαλαζία. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υδροφθορικού οξέως (HF). Είναι γνωστό, ότι το οξύ αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επιλεκτική αφαίρεση του χαλαζία, αφήνοντας ανέπαφο το υμένιο πυριτίου.

Για τη λήψη των εικόνων ΤΕΜ χρησιμοποιήθηκε το συμβατικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL 120CX με τάση λειτουργίας τα 100 kV. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχ.2.18, όπου παρουσιάζονται οι εικόνες ΤΕΜ των δειγμάτων υπό ίδια κλίμακα. Με βάση τις εικόνες αυτές ήταν δυνατόν να καθοριστούν τα πάχη των υμενίων Si και SiO<sub>2</sub> και να συμπληρωθεί ο Πίνακας 2.1.

Οι εικόνες ΤΕΜ υψηλής ανάλυσης (High Resulution TEM - HRTEM) μας δίνουν επιπλέον πληροφορίες για τη δομή των δειγμάτων. Η ανάλυση των δειγμάτων με HRTEM πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου JEOL 2011, με τάση λειτουργίας τα 200 kV και με σημειακή διακριτική ικανότητα των 0,194 nm. Το μικροσκόπιο ήταν εξοπλισμένο με κάμερα CCD (Soft Imaging System (SIS) Keenview) με το αντίστοιχο λογισμικό (SIS iTEM) [109].

Ένα παράδειγμα εικόνας HRTEM φαίνεται στο Σχ.2.19.α. Στο Σχ.2.19.6 φαίνεται το φάσμα Fourier της εικόνας HRTEM. Για την ανακατασκευή της εικόνας χρησιμοποιήθη-



Σχήμα 2.18: Εικόνες ΤΕΜ για μερικά από τα δείγματα. Στις εικόνες αυτές φαίνεται η τομή των υμενίων και γίνεται αντιληπτή η κολωνοειδής δομή τους. Η κλίμακα είναι ίδια για όλες τις εικόνες και σημειώνεται στην κάτω αριστερή γωνία (110).



Σχήμα 2.19: α. Εικόνα ΗRTEM του δείγματος 1x20nm.ox (110). β. Το φάσμα του μετασχηματισμού Fourier της εικόνας. γ. Η ανακατασκευασμένη εικόνα μετά από φιλτράρισμα της αρχικής εικόνας, με την επιλογή των συχνοτήτων οι οποίες κυκλώνονται στο β. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατόν να τονιστούν τα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα και να βρεθεί το περίγραμμα των κρυσταλλιτών.

καν τα σήματα τα οποία υποδεικνύονται με άσπρους κύκλους. Η ανακατασκευασμένη εικόνα Fourier φαίνεται στο Σχ.2.19.γ. Η εικόνα αυτή αναδεικνύει την πολυκρυσταλλική φύση του υμενίου και την κολωνοειδή μορφολογία των κρυσταλλιτών, τα οποία αποτελούν το υμένιο. Επιπλέον, η κατακόρυφη διάσταση των κρυσταλλιτών συμπίπτει με το πάχος των υμενίων και είναι παραπλήσια της επίπεδης. Το τελευταίο γεγονός συμπίπτει με την παρατήρηση των περιθλασιγραμμάτων, δηλαδή ότι τα πιο παχιά δείγματα έχουν μεγαλύτερους κρυσταλλίτες.

Οι εικόνες από μικροσκοπία σκοτεινού και φωτεινού πεδίου επίσης επιβεβαιώνουν την πολυκρυσταλλική δομή των υμενίων και επιτρέπουν τη λεπτομερή εκτίμηση διαστάσεων των νανοκρυσταλλιτών. Το Σχ.2.20.α είναι παράδειγμα εικόνας μικροσκοπίας φωτεινού πεδίου. Μέσω της ψηφιοποίησης της εικόνας μετρήθηκαν οι διάμετροι 500 περίπου κρυσταλλιτών με τη χρήση του λογισμικού ανάλυσης εικόνας SCION. Η κατανομή του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών απεικονίζεται στο Σχ.2.20.6 για μη οξειδωμένο μονοστρωματικό δείγμα. Η κατανομή αυτή έχει την ίδια ποιοτική μορφή με αυτήν του Σχ.2.7, η οποία δείχνει ότι το μοντέλο ανάπτυξης το οποίο περιγράφηκε στη σελ.35 ταιριάζει με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Η οξείδωση των δειγμάτων 1x15, 1x20, 1x25, 1x30 καθώς και των πολυστρωματικών δειγμάτων 5x15 και 5x30 είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση της κάθετης διάστασης των νανοκρυσταλλιτών (πάχος υμενίου), δεν επηρέασε όμως την εγκάρσια διάστασή τους. Δεν παρατηρήθηκε σε αυτά τα δείγματα οξείδιο μεταξύ των νανιοκρυσταλλιτών (βλ. εικόνες ΤΕΜ Σχ.2.18, 2.19). Μόνο στο δείγμα 1x10 μετά από οξείδωση, εκτός από τη μείωση



Σχήμα 2.20: α. Εικόνες κάτοψης ΤΕΜ για το δείγμα 1x30nm.ox (110). β. Κατανομή του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών για τα έξι μονοστρωματικά, μη οξειδωμένα δείγματα (109).



Σχήμα 2.21: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, υψηλής ευκρίνειας (High Resolution Transmission Electron Microscopy - HRTEM). Στην εικόνα διακρίνονται νανοκρυσταλλίτες απομονωμένοι μέσα σε άμορφη μήτρα διοξειδίου του πυριτίου.

της κάθετης διάστασης των νανοκρυσταλλιτών παρατηρήθηκε και σημαντική μείωση της εγκάρσιας διάστασής τους, όπως φαίνεται στην εικόνα ΤΕΜ του Σχ.2.21. Δηλαδή, οι νανοκρυσταλλίτες σ' αυτό το δείγμα μετά την οξείδωση ήταν απομονωμένοι ο ένας από τον άλλο μέσα σε μήτρα διοξειδίου του πυριτίου.

## Αποτελέσματα ανάκλασης ακτίνων Χ

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (σελ.43) το XRR χρησιμοποιείται για τον καθορισμό του πάχους υμενίου που έχει εναποτεθεί σε υπόστρωμα που παρουσιάζει διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρονίων (δείκτη διάθλασης) από το υπόστρωμα. Τα πειράματα του XRR πραγματοποιήθηκαν στην Τεργέστη της Ιταλίας από την ομάδα της Dr. Milita (110). Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο SmartLab της εταιρίας Rigaku, με περιστρεφόμενη άνοδο (Cu,  $K_a$ ,  $\lambda$ =1,54180 Å) και παροβολικά κάτοπτρα για τη δημιουργία παράλληλων ακτίνων. Οι σαρώσεις ( $\theta/2\theta$  scans) έγιναν για γωνίες μεταξύ 0,05° και 2,25° με βήμα 0,003°.



Σχήμα 2.22: Καμπύλη ανάκλασης ακτίνων Χ από τα μοναστρωματικά οξειδωμένα δείγματα (110).

Δείγμα	$t_{XRR}$ (nm)	$t_{TEM}$ (nm)	$\sigma_{XRR}$ (nm)
1x10ox	25,7(1)	-	1,2(1)
1x15ox	30,8(1)	-	1,3(1)
1x20ox	35,8(1)	34,0(1)	1,2(1)
1x25ox	41,1(1)	40,0(1)	1,3(1)
1x30ox	46,3(1)	45,0(1)	1,5(1)

Πίνακας 2.2: Πάχη ( $t_{XRR}$ ) των υμενίων  $Si/SiO_2$  από ανάλυση XRR καθώς και η τραχύτητα ( $\sigma_{XRR}$ ) των υμενίων. Για σύγκριση, παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα για τα πάχη ( $t_{TEM}$ ) από το TEM (110).

Στο Σχ.2.22 παρουσιάζονται οι καμπύλες ανάκλασης ακτίνων X (X-ray reflectivity - XRR) για τα μονοστρωματικά οξειδωμένα δείγματα. Στην περίπτωση των οξειδωμένων μονοστρωματικών δειγμάτων η διαφορά του δείκτη διάθλασης μεταξύ πυριτίου και διοξειδίου του πυριτίου είναι πολύ μικρή για να υπάρξει ανάκλαση των ακτίνων X και έτσι το πάχος το οποίο προκύπτει από την ανάλυση των μετρήσεων είναι το συνολικό πάχος του Si με το SiO<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, η μείωση της περιόδου στους κροσσούς Kiessig για τη σειρά των πέντε δειγμάτων υποδεικνύει την αύξηση του πάχους  $Si/SiO_2$ . Με τη μέθοδο του Parratt [107] είναι δυνατόν να γίνει η προσαρμογή της πειραματικής καμπύλης και να βρεθεί το πάχος και η τραχύτητα των υμενίων. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης συνοψίζονται στον Πίνακα.2.2, όπου δίνονται και τα αντίστοιχα πάχη που προέκυψαν από την ανάλυση των εικόνων ΤΕΜ. Οι δύο τεχνικές δίνουν παρεμφερή αποτελέσματα.

Αντιθέτως, η τεχνική του XRR δεν έδωσε ξεκάθαρα αποτελέσματα για τα πολυστρωματικά δείγματα. Συγκεκριμένα, δεν ήταν εμφανείς οι κροσσοί Kiessig για να καθοριστεί το πάχος των υμενίων. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στη μεγάλη τραχύτητα των στρωμάτων ή στη διακύμανση του πάχους τους.

## Σκέδαση ακτίνων Χ μικρής γωνίας πρόσπτωσης

Μια άλλη τεχνική η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των δειγμάτων ήταν αυτή της σκέδασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία πρόσπτωσης (Grazing Incidence X-Ray Diffraction - GIXRD). Οι μετρήσεις αυτές έγιναν επίσης στην Τεργέστη της Ιταλίας από την ομάδα της Dr. Milita (110). Το όργανο μέτρησης ήταν το ίδιο που χρησιμοποιήθηκε στη μέθοδο XRR, όπου χρησιμοποιήθηκαν οι παραγόμενες ακτίνες X από σύγχροτρον Elettra στην Τεργέστη (XRD1 beamline). Για την εφαρμογή της τεχνικής αυτής επιλέχτηκε σταθερή γωνία πρόσπτωσης 8°, ενώ ο ανιχνευτής άλλαζε θέση σε επίπεδο κάθετο ως προς την επιφάνεια. Επίσης χρησιμοποιήθηκε ειδική τεχνική (Soller slits με απόκλιση 0,114°) για παραγωγή παράλληλων ακτίνων. Οι καμπύλες του Σχ.2.23 δείχνουν τα αποτελέσματα του GIXRD για τα μονοστρωματικά και πολυστρωματικά οξειδωμένα δείγματα. Και για τα δύο είδη δειγμάτων εμφανίστηκαν οι κορυφές που αντιστοιχούν στις ανακλάσεις πυριτίου (220) και (311), όπως φαίνεται και στο σχήμα. Η διαφορά στις εντάσεις των διαφόρων δειγμάτων σχετίζεται με την αύξηση του πάχους των υμενίων, με αποτέλεσμα τα υμένια με μεγαλύτερο πάχος να παρουσιάζουν πιο ευδιάκριτες και υψηλότερες κορυφές.



Σχήμα 2.23: Καμπύλες μετρήσεων GIXRD-OP για τα μονοστρωματικά και πολυστρωματικά οξειδωμένα δείγματα (110).

## 2.5 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάσθηκαν οι γενικές αρχές εναπόθεσης νανοκρυσταλλιτών πυριτίου με τη μέθοδο LPCVD, καθώς και τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν την ανάπτυξη και το δομικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σ΄ αυτή τη διατριβή. Αναπτύχθηκαν μονοστρωματικά και πολυστρωματικά δείγματα νανοκρυσταλλιτών πυριτίου με διαφορετικές διαστάσεις. Η ανάπτυξη των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο LPCVD και θερμική οξείδωση. Για τη μελέτη της δομής των υμενίων χρησιμοποιήθηκε, σε συνεργασία με άλλες ομάδες, περίθλαση ηλεκτρονίων, ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονικής δέσμης, ανάκλαση ακτίνων Χ και σκέδαση ακτίνων Χ μικρής γωνίας πρόσπτωσης. Παρατηρήθηκε ότι τα υμένια ήταν πολυκρυσταλλικά και αποτελούνταν από νανοκρυσταλλίτες πυριτίου με κολωνοειδή μορφολογία. Δηλαδή, η κάθετη διάσταση των νανοκρυσταλλιτών ήταν ίση με το πάχος των υμενίων τόσο στα μονοστρωματικά όσο και στα πολυστρωματικά δείγματα, ενώ η εγκάρσια διάστασή τους παρουσίαζε μικρή διασπορά και είχε εξάρτηση από τις συνθήκες εναπόθεσης. Η οξείδωση των υμενίων είχε σαν αποτέλεσμα την κατανάλωση πυριτίου από την επιφάνεια και όχι εγκάρσια, δηλαδή στις διεπαφές μεταξύ των νανοκρυσταλλιτών. Μόνο σ'ενα δείγμα, το οποίο μετά την οξείδωση αποτελούνταν από τους μικρότερους νανοκρυσταλλίτες που παρατηρήθηκαν, η οξείδωση είχε ως αποτέλεσμα την οξείδωση των νανοκρυσταλλιτών και στις διεπαφές μεταξύ τους,

έτσι ώστε οι νανοκρυσταλλίτες να βρίσκονται απομονωμένοι μέσα στη μήτρα του διοξειδίου του πυριτίου.

## Κεφάλαιο 3

# ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Στο κεφάβαιο αυτό παρουσιάζονται οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων νανοκρυσταββιτών πυριτίου που ανατπύχθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διατριδής. Οι νανοκρυσταββίτες πυριτίου παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στις οπτικές τους ιδιότητες σε σχέση με το κρυσταββικό πυρίτιο. Η διαφοροποίηση αυτή πηγάζει από τις περιορισμένες διαστάσεις των νανοκρυσταββιτών οι οποίες τροποποιούν το ενεργειακό χάσμα του υβικού και τις ενεργειακές του καταστάσεις. Η μεβέτη αυτή έγινε προκειμένου να διερευνήσουμε πώς το μέγεθος των νανοκρυσταββιτών που εμπεριέχονταν στις δομές που αναπτύχθηκαν επηρέασε τις οπτικές τους ιδιότητες έτσι ώστε να κατανοηθούν οι οπτοηβεκτρονικές τους ιδιότητες, οι οποίες παρουσιάζονται σε επόμενο κεφάβαιο.

Το κεφάβαιο αρχίζει με τη συνοπτική παρουσίαση και κατάταξη των οπτικών φαινομένων τα οποία βαμβάνουν χώρα σε ένα στερεό σώμα. Ακοβουθεί ο ορισμός των οπτικών σταθερών με τη βοήθεια των οποίων περιγράφονται οι οπτικές ιδιότητες των υβικών. Στη συνέχεια γίνεται μια γενική εισαγωγή στο φαινόμενο απορρόφησης στα στερεά. Ακοβουθεί παρουσίαση των φαινομένων κβαντικού περιορισμού των διαστάσεων και εντοπισμού των φορέων σε νανοδομές και κατόπιν γίνεται αναφορά του φαινομένου απορρόφησης σε νανοδομές. Το θεωρητικό κομμάτι κβείνει με την παρουσίαση του φαινομένου φωτοφωταύγειας. Το πειραματικό μέρος αρχίζει με την παρουσίαση και περιγραφή των πειραματικών διατάξεων. Ακοβουθεί η παρουσίαση των πειραματικών μετρήσεων και η ανάβυση των αποτεβεσμάτων απορρόφησης και φωτοφωταύγειας των δειγμάτων.

## 3.1 Οπτικά φαινόμενα στα στερεά σώματα

Οι οπτικές ιδιότητες των στερεών σωμάτων περιλαμβάνουν εκτενή γκάμα διαδικασιών τα οποία εμφανίζονται σε αυτά λόγω της αλληλεπίδρασης με το φως. Το βιβλίο του Fox [114] περιέχει γενική εισαγωγή σε πολλά από τα φαινόμενα των αλληλεπιδράσεων στερεών σωμάτων με την ακτινοβολία. Γενικά, τα φαινόμενα αυτά μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: α. στις αλληλεπιδράσεις με διατήρηση της ενέργειας των φωτονίων και β. στις αλληλεπιδράσεις με μετατροπή της ενέργειας των φωτονίων.

Στο πρώτο είδος αλληλεπίδρασης ανήκει η διέλευση, η ανάκλαση, η διάθλαση, η αλλαγή της πόλωσης κτλ. Η διατήρηση της ενέργειας των φωτονίων σημαίνει ότι κατά την αλληλεπίδραση του φωτονίων με το στερεό σώμα απουσιάζει το φαινόμενο της ενεργειακής μεταδίδασης. Στις αλληλεπιδράσεις του δεύτερου τύπου, η ενέργεια των φωτονίων μεταβιδάζεται στο στερεό σώμα το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφόρων οιονεί σωματιδίων (quasi - particles). Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορούν να διαχωριστούν σε δύο ομάδες: ηλεκτρικές και μη.



Σχήμα 3.1: Αλληλεπίδραση του φωτός με το στερεό σώμα: α. διαδικασίες διατήρησης της ενέργειας των φωτονίων, β. και γ. διαδικασίες μετάβασης της ενέργειας των φωτονίων στο στερεό σώμα (β. μη ηλεκτρικές, γ. ηλεκτρικές).

Στην πρώτη ομάδα ανήκουν τα φαινόμενα τα οποία ονομάζονται φωτοηλεκτρικά. Στα φαινόμενα αυτά, η ενέργεια των φωτονίων απορροφάται από το στερεό σώμα και κατά τη διαδικασία αυτή δημιουργούνται, για παράδειγμα, ελεύθερα ηλεκτρόνια, οπές ή ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής ή προκαλείται εκπομπή ηλεκτρονίων. Στη δεύτερη ομάδα ανήκουν τα φαινόμενα κατά τα οποία τα οιονεί - σωματίδια, τα οποία δημιουργούνται, δεν έχουν ηλεκτρικό φορτίο, όπως τα φωνόνια και τα εξιτόνια. Οι διάφοροι τρόποι αλληλεπίδρασης του φωτός με το στερεό σώμα απεικονίζονται σχηματικά στο Σχ.3.1.

Οι αλληλεπιδράσεις χωρίς τη μετάβαση της ενέργειας, δηλαδή χωρίς την απορρόφηση της ακτινοβολίας, είναι αντικείμενο της κλασσικής οπτικής. Στη συνέχεια, εξετάζονται μερικά φαινόμενα και από τις τρεις κατηγορίες φαινομένων.

## 3.2 Οπτικές σταθερές

Πολλά από τα φαινόμενα το οποία αναφέρθηκαν μπορούν να περιγραφούν μακροσκοπικά από ένα μικρό αριθμό οπτικών δεικτών. Με άλλα λόγια, οι δείκτες αυτοί περιγράφουν τις οπτικές ιδιότητες ενός υλικού, ενώ αποτελούν μια μακροσκοπική απεικόνιση των μικροσκοπικών φαινομένων τα οποία λαμβάνουν χώραν στο εσωτερικό του υλικού [114, 115, 116].

Ένας από τους πιο σημαντικούς δείκτες είναι αυτός της διάθλασης  $n^{*1}$ :

$$n^* = n - ik. \tag{3.1}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχει καθορισμένος ορισμός, σε μερικές πηγές ορίζεται ως  $n^* = n - ik$ , ενώ σε άλλες  $n^* = n + ik$ . Η επιλογή του πρώτου ορισμού είναι περισσότερο φυσική, καθώς όπως φαίνεται από τη σχέση (3.3) το k σε αυτήν την περίπτωση είναι θετική ποσότητα.

Δηλαδή, αποτελεί μια μιγαδική ποσότητα. Το πραγματικό μέρος σχετίζεται με τη διάθλαση του υλικού, ενώ το μιγαδικό μέρος χαρακτηρίζει την αλληλεπίδραση του υλικού με τα κύματα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, στα οποία εμφανίζεται απορρόφηση.

Από τις εξισώσεις του Maxwell είναι γνωστό ότι η μετάβαση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων σε μέσο με δείκτη διάθλασης  $n^*$  κατά τη διεύθυνση x περιγράφεται από την εξίσωση [115]

$$E_x = E_o \exp\left[i\omega\left(t - \frac{n^*x}{c}\right)\right],\tag{3.2}$$

όπου  $E_x$  η συνιστώσα του διανύσματος του ηλεκτρικού πεδίου προς τη διεύθυνση x. Παίρνοντας υπόψη την (3.1), η σχέση (3.2) γράφεται στη μορφή:

$$E_x = E_o \exp\left(-\frac{\omega kx}{c}\right) \exp\left[i\omega\left(t - \frac{nx}{c}\right)\right].$$
(3.3)

Η έκφραση (3.3) περιγράφει κύμα το οποίο έχει συχνότητα  $\omega$ , το οποίο μεταδίδεται με ταχύτητα c/n και εξασθενεί με ρυθμό  $\exp(-\omega kx/c)$ . Ο συντελεστής k είναι το μιγαδικό μέρος του συντελεστή διάθλασης και εκφράζει την απορρόφηση του υλικού. Πειραματικά μετρούμενη ποσότητα είναι η ένταση του φωτός W, η οποία είναι ανάλογη του τετραγώνου της έντασης του ηλεκτρικού (ή μαγνητικού) πεδίου στο ηλεκτρομαγνητικό κύμα [115]. Από την έκφραση (3.3) πηγάζει ότι η ένταση του κύματος, το οποίο διαδίδεται στο εσωτερικό ενός κρυστάλλου, μειώνεται με το πάχος της διείσδυσης x σαν:

$$W(x) \sim \exp\left(-\frac{2\omega kx}{c}\right) = \exp\left(-ax\right),$$
(3.4)

όπου

$$\alpha \equiv \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}.$$
(3.5)

Στην έκφραση αυτή το  $\lambda$  αντιπροσωπεύει το μήκος κύματος στο κενό. Η ποσότητα  $\alpha$  ονομάζεται συντελεστής απορρόφησης. Η εκθετική φύση της απορρόφησης του φωτός στο στερεό σώμα επιτρέπει την ερμηνεία της ποσότητας  $\alpha$  σαν την πιθανότητα απορρόφησης του φωτός σε δείγμα μοναδιαίου πάχους. Δηλαδή, η ποσότητα  $\alpha^{-1}$  εκφράζει το μέγιστο πάχος κατά το οποίο η απορρόφηση παραμένει ελάχιστη. Είναι προφανές ότι η μονάδα μέτρησης του  $\alpha$  έχει διαστάσεις αντίστροφες του μήκους και συνήθως εκφράζεται σε  $cm^{-1}$ .

Μέρος της ακτινοβολίας η οποία προσπίπτει στην επιφάνεια του στερεού σώματος ανακλάται. Ο συντελεστής R εκφράζει το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας και δίνεται από τη σχέση

$$R \equiv \frac{W_R}{W_o},\tag{3.6}$$

και ονομάζεται συντελεστής ανάκλασης. Εδώ,  $W_R$  και  $W_o$  είναι οι εντάσεις της ανακλώμενης και της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, αντίστοιχα. Ο συντελεστής ανάκλασης είναι αδιάστατη ποσότητα και συχνά εκφράζεται σε ποσοστό %.

Αν η ένταση της ακτινοβολίας η οποία διαπερνά το στερεό συμβολιστεί με  $W_T$ , τότε μπορεί να οριστεί ο συντελεστής T από τη σχέση

$$T \equiv \frac{W_T}{W_o},\tag{3.7}$$

ο οποίος ονομάζεται συντελεστής φωτοπερατότητας. Όπως και ο συντελεστής ανάκλασης, είναι αδιάστατη ποσότητα.

Στο επόμενο υποκεφάλαιο παρουσιάζεται η αναλυτική θεωρία του υπολογισμού του συντελεστή ανάκλασης και της φωτοπερατότητας για στρωματικές δομές και αποδεικνύεται ότι οι συντελεστές αυτοί εξαρτώνται μόνο από τους δείκτες διάθλασης και το πάχος των υμενίων.



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση πολυστρωματικής δομής, αποτελούμενης από m υμένια μεταξύ ημιάπειρου διαφανούς μέσου και υποστρώματος. Το κάθε στρώμα j (j = 1, 2, ..., m) χαρακτηρίζεται από πάχος  $d_j$  και το μιγαδικό δείκτη διάθλασης  $n_j^*$ .

## 3.3 Ανάκλαση και φωτοπερατότητα υμενίων

Στο υποκεφάλαιο αυτό δίνονται οι αναλυτικές εκφράσεις οι οποίες προκύπτουν για την ανάκλαση και τη φωτοπερατότητα υμενίων. Περισσότερο εκτενής παρουσίαση του θέματος μπορεί να βρεθεί στο βιβλίο των Pedrotti [116] και του Fuyiwara [117].

Ο υπολογισμός της ανάκλασης και της φωτοπερατότητας στρωματικών δομών μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Ένας από τους πιο εύκολους τρόπους είναι αυτός της θεωρίας πινάκων [118]. Στη θεωρία αυτή, τα ισόρροπα και ομοιογενή υμένια της δομής μπορούν να περιγραφούν από πίνακες διαστάσεων 2x2 λόγω του γεγονότος ότι οι εξισώσεις οι οποίες περιγράφουν τη διάδοση του ηλεκτρικού πεδίου είναι γραμμικές και οι κάθετες συνιστώσες στην επιφάνεια είναι συνεχείς [118, 119].

Έστω ότι ένα επίπεδο κύμα

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \mathbf{E}_{i} \exp\left[i\left(\mathbf{k}_{i} \cdot \mathbf{r} - \omega t\right)\right], \qquad (3.8)$$

προσπίπτει σε δομή η οποία αποτελείται από *m* στρώματα υμενίων μεταξύ ημιάπειρου διαφανούς χώρου και υποστρώματος, όπως απεικονίζεται στο Σχ.3.2.

Το κάθε στρώμα j (j = 1, 2, ..., m) έχει πάχος  $d_j$  και οι οπτικές τους ιδιότητες περιγράφονται από τον μιγαδικό δείκτη διάθλασης  $n_j^* = n_j - ik_j$ . Το οπτικό ηλεκτρικό πεδίο σε οποιοδήποτε σημείο της δομής μπορεί να αναλυθεί σε δύο συνιστώσες: μία η οποία οδεύει προς τα θετικά x και μία η οποία οδεύει προς τα αρνητικά x ( $\mathbf{E}_j^+(x)$  και  $\mathbf{E}_j^-(x)$ ). Οι διεπιφάνειες περιγράφονται από τον πίνακα [116]:

$$I_{jk} = \frac{1}{t_{jk}} \begin{bmatrix} 1 & r_{jk} \\ r_{jk} & 1 \end{bmatrix},$$
(3.9)

όπου  $r_{jk}$  και  $t_{jk}$  είναι οι μιγαδικοί συντελεστές Fresnel για την ανάκλαση και τη φωτοπερατότητα στη διεπιφάνεια των στρωμάτων jk. Οι συντελεστές αυτοί για την περίπτωση της πόλωσης ΤΕ και TM είναι ίσοι με [117]:

$$TE: \quad r_{jk} = \frac{q_j - q_k}{q_j + q_k}, \quad t_{jk} = \frac{2q_j}{q_j + q_k}, \tag{3.10}$$

$$TM: \quad r_{jk} = \frac{n_k^{*2}q_j - n_j^{*2}q_k}{n_k^{*2}q_j + n_j^{*2}q_k}, \quad t_{jk} = \frac{2n_j^*n_k^*}{n_k^{*2}q_j + n_j^{*2}q_k}, \tag{3.11}$$

όπου

$$q_j = n_j^* \cos \phi_j = \sqrt{n_j^{*2} - n_o^2 \sin(\phi_o)}$$
(3.12)

και με  $n_o$  να συμβολίζεται ο δείκτης διάθλασης του διαφανούς μέσου,  $\phi_o$  η γωνία πρόσπτωσης και  $\phi_j$  η γωνία ανάκλασης στο στρώμα j. Η αλλαγή φάσης περιγράφεται από τον πίνακα:

$$L_j = \begin{bmatrix} \exp\left(-i\xi_j d_j\right) & 0\\ 0 & \exp\left(i\xi_j d_j\right) \end{bmatrix},$$
(3.13)

όπου

$$\xi_j = \frac{2\pi}{\lambda} q_j. \tag{3.14}$$

Συνδιάζονταςτους πίνακες αυτούς, η προσπίπτουσα και η ανακλώμενη ακτινοβολία σχετίζονται με το πεδίο φωτοπερατότητας μέσω:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{E}_{o}^{+} \\ \mathbf{E}_{o}^{-} \end{bmatrix} = \mathbf{S} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{E}_{m+1}^{+} \\ \mathbf{E}_{m+1}^{-} \end{bmatrix}, \qquad (3.15)$$

όπου:

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{\nu=1}^{m} \mathbf{I}_{(\nu-1)\nu} \mathbf{L}_{\nu}\right) \cdot \mathbf{I}_{m(m+1)}.$$
(3.16)

Όταν η πρόσπτωση γίνεται από τα θετικά x, προς το εσωτερικό της δομής, τότε  $\mathbf{E}_{m+1}^- = 0$  και η ολική ανάκλαση και φωτοπερατότητα περιγράφονται από τους δείκτες:

$$r \equiv \frac{\mathbf{E}_o^-}{\mathbf{E}_o^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}},\tag{3.17}$$

$$r \equiv \frac{\mathbf{E}_{m+1}^+}{\mathbf{E}_o^+} = \frac{1}{S_{11}},\tag{3.18}$$

οι οποίοι σχετίζονται με τους συντελεστές ανακλάσης και φωτοπερατότητας μέσω  $R = rr^*$ και  $T = tt^*$ .

## 3.4 Απορρόφηση του φωτός

Μια από τις πιο σημαντικές διαδικασίες αλληλεπίδρασης ενός στερεού σώματος με την ακτινοβολία είναι αυτή της απορρόφησης του φωτός. Το φαινόμενο αυτό έχει πρωταρχική σημασία τόσο για την οπτική συμπεριφορά ενός υλικού, όσο και για τις οπτοηλεκτρονικές του ιδιότητες.

Η τυπική εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης από την ενέργεια των φωτονίων στους ημιαγωγούς παρουσιάζεται στο Σχ.3.3. Στο σχήμα αυτό υποδεικνύονται οι διάφοροι μηχανισμοί απορρόφησης. Οι διάφοροι μηχανισμοί συνοψίζονται ως εξής: α. απορρόφηση από τους ελεύθερους φορείς, δηλαδή από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και τις οπές, η οποία μειώνεται με την αύξηση της ενέργειας, β. απορρόφηση προσμίξεων, γ. απορρόφηση πλέγματος, όπου γίνεται απορρόφηση της ακτινοβολίας από τις ταλαντώσεις των ιόντων του πλέγματος, δ. απορρόφηση εξιτονίων, η οποία παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και ε. απορρόφηση ιονισμού, όπου διεγείρονται ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται πιο αναλυτικά μερικοί από τους μηχανισμούς απορρόφησης.

#### Απορρόφηση ιονισμού

Στην περίπτωση αυτή, η προσπίπτουσα ακτινοβολία πάνω στον ημιαγωγό καταναλώνεται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (Σχ.3.4). Σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας η απορρόφηση μπορεί να εμφανίζεται



Σχήμα 3.3: Εξάρτηση της τιμής του συντελεστή απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων για τυπικό ημιαγωγό. Πάνω στο διάγραμμα υποδεικνύονται οι διάφοροι μηχανισμοί απορρόφησης (120).



Σχήμα 3.4: α. Διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας μέσω απορρόφησης φωτονίου. Διαγράμματα για την απορρόφηση συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων για β. p-GaAs (121) και γ. CdTe (122).

μόνο στην περίπτωση όπου η ενέργεια των φωτονίων  $\hbar\omega$  είναι ίση ή μεγαλύτερη από το πλάτος του ενεργειακού χάσματος  $E_q$ :

$$\hbar\omega \ge E_q. \tag{3.19}$$

Από τη συνθήκη αυτή μπορεί να καθοριστεί το μέγιστο μήκος κύματος  $\lambda_{max}$  της απορρόφησης ιονισμού ηλεκτρονίων

$$\lambda_{max} = 2\pi c/\omega = 2\pi c\hbar/E_g,\tag{3.20}$$

όπου cη ταχύτητα του φωτός. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του κρυσταλλικού πυριτίου, όπου  $E_g\simeq 1,1~~eV,\,\lambda_{max}=1130~~nm.$ 

Η κβαντομηχανική εικόνα της διαδικασίας της απορρόφησης του φωτός εκτός από τη διατήρηση της ενέργειας επιβάλλει και τη διατήρηση της ορμής:

$$\mathbf{p}_n = \mathbf{p}_p + \mathbf{p}_{phot}.\tag{3.21}$$

Όπου  $\mathbf{p}_n = \hbar \mathbf{k}_n$  είναι η ορμή του ηλεκτρονίου το οποίο διεγείρεται στη ζώνη αγωγιμότητας,  $\mathbf{p}_p$  η ορμή της οπής η οποία εμφανίζεται στη ζώνη σθένους και  $\mathbf{p}_{phot}$  η ορμή του φωτονίου, το οποίο προκαλεί τη διέγερση.



Σχήμα 3.5: α. Οπτική διέγερση ηλεκτρονίου σε ημιαγωγό έμμεσου ενεργειακού χάσματος. β. Συντελεστής απορρόφησης για το πυρίτιο σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες [120].

Στα όρια της πρώτης ζώνης Brillouin οι προβολές των ορμών των ηλεκτρονίων στους κρυσταλλογραφικούς άξονες μεταβάλλονται από  $-\hbar\pi/a$  μέχρι  $+\hbar\pi/a$ , όπου a η πλεγματική σταθερά ( $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$  cm,  $\hbar\pi/a \approx 10^8 \hbar$ ). Η ορμή του φωτονίου είναι ίση με  $2\pi\hbar/\lambda$  και για  $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-5}$  cm είναι  $\sim 10^5 \hbar$ , δηλαδή τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη της αντίστοιχης ορμής του ηλεκτρονίου. Για το λόγο αυτό, για τις οπτικές μεταβάσεις γίνεται η θεώρηση ότι η ορμή του ηλεκτρονίου δεν μεταβάλλεται:

$$\hbar \mathbf{k}_n \approx \hbar \mathbf{k}_p. \tag{3.22}$$

Στα ενεργειακά διαγράμματα τέτοιες μεταβάσεις (ονομάζονται άμεσες) απεικονίζονται με ευθείες γραμμές (βλ. Σχ.3.4.α).

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί για το συντελεστή απορρόφησης ιονισμού για τις άμεσες μεταβάσεις στους ημιαγωγούς από τα άκρα των ζωνών, οι οποίοι εμφανίζονται για τις ίδιες τιμές του k (Σχ.3.4.a), οδηγούν στην έκφραση [114]:

$$\alpha_c = \frac{q^2 \left[2m_n m_p / (m_n + m_p)\right]^{3/2}}{4\pi \bar{n} c \hbar^2 \epsilon_o m_e} \left(\hbar \omega - E_g\right)^{1/2},$$
(3.23)

όπου  $\bar{n}$  ο δείκτης διάθλασης του ημιαγωγού. Χρησιμοποιώντας την τιμή  $\bar{n} = 4$ , ενώ για τις ενεργές μάζες  $m_n$  και  $m_p$  τη μάζα του ελεύθερου ηλεκτρονίου και εκφράζοντας τις ποσότητες  $\hbar\omega$  και  $E_g$  σε eV και  $\alpha_c$  σε  $cm^{-1}$ :

$$\alpha_c = 2,7 \cdot 10^5 \left(\hbar\omega - E_q\right)^{1/2}.$$
(3.24)

Πράγματι, στην περιοχή της απορρόφησης ιονισμού ο συντελεστής  $\alpha_c$  παίρνει τιμές  $\sim 10^4 - 10^5 \ cm^{-1}$ , δηλαδή γίνεται πλήρης απορρόφηση του φωτός σε βάθος  $0, 1 - 1 \ \mu m$  από την επιφάνεια.

Όταν το κατώτερο ακρότατο της ζώνης αγωγιμότητας  $E_c$  βρίσκεται σε άλλη τιμή του k απ' ότι το μέγιστο της ζώνης σθένους  $E_v$  (Σχ.3.5), όπως συμβαίνει για παράδειγμα στο πυρίτιο και στο γερμάνιο, τότε η κατακόρυφη απόσταση  $E_{g0}$  μεταξύ των δύο ζωνών είναι μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα  $E_g \equiv E_c - E_v$ . Στην περίπτωση αυτή, οι άμεσες οπτικές διεγέρσεις μπορούν να εμφανίζονται μόνο όταν οι ενέργειες των φωτονίων είναι μεγαλύτερες από  $E_{g0}$ :

$$\hbar \omega \ge E_{q0}.\tag{3.25}$$

Η ποσότητα  $E_{g0}$  ονομάζεται οπτικό πλάτος του ενεργειακού χάσματος και δίνεται από την ελάχιστη κατακόρυφη απόσταση μεταξύ των δύο ζωνών.

Εκτός των άμεσων μεταβάσεων, σε ημιαγωγούς τέτοιου τύπου μπορούν να εμφανίζονται και οι έμμεσες μεταβάσεις οι οποίες αναπαρίστανται στο Σχ.3.5.α με κατακόρυφο και πλάγιο βέλος. Οι μεταβάσεις αυτές εμφανίζονται με τη συμμετοχή τρίτου 'σωματιδίου', του

φωνονίου. Στην περίπτωση αυτή, οι νόμοι διατήρησης της ενέργειας και ορμής έχουν τη μορφή:

$$E_n = E_p + \hbar\omega \pm E_{phon}, \qquad (3.26)$$

$$\mathbf{p}_n = \mathbf{p}_p + \mathbf{p}_{phot} \pm \mathbf{p}_{phon}. \tag{3.27}$$

Το πρόσημο σχετίζεται με τις μεταβάσεις: το πρόσημο συν με την απορρόφηση του φωνονίου, το πρόσημο πλην με την εκπομπή του φωνονίου. Οι αντίστοιχοι θεωρητικοί υπολογισμοί για το συντελεστή απορρόφησης ιονισμού για τις έμμεσες μεταβάσεις στους ημιαγωγούς οδηγούν στην έκφραση [123]:

$$\alpha = A f_{BE} \left( E_{phon} \right) \left( \hbar \omega - E_q + E_{phon} \right)^2, \qquad (3.28)$$

όπου A μια σταθερά και  $f_{BE}$  η κατανομή Bose-Einstein.

Καθώς η ενέργεια του φωνονίου στους ημιαγωγούς δεν ξεπερνά μερικά εκατοστά του eV, ενώ  $\hbar\omega \approx 1 \ eV$ , τότε η ποσότητα  $E_{phon}$  στις έκφρασεις (3.26) και (3.28) μπορεί να αγνοηθεί σε σχέση με την  $\hbar\omega$ . Αντίθετα, η ορμή του φωνονίου  $\hbar \mathbf{k}_{phon}$  μεταβάλλεται στα ίδια όρια, όπως και αυτή του ηλεκτρονίου. Για το λόγο αυτό η ορμή του ηλεκτρονίου μπορεί να μεταβάλλεται ευρέως.

Σαν αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η πιθανότητα πραγματοποίησης διαδικασιών όπου συμμετέχουν τρία σωματίδια είναι πολύ μικρότερη από τις αντίστοιχες με δύο, ο συντελεστής απορρόφησης των έμμεσων μεταβάσεων είναι σημαντικά μικρότερος σε σχέση με αυτόν των άμεσων. Με τη μείωση της θερμοκρασίας μειώνεται ο πληθυσμός των φωνονίων και η πιθανότητα εμφάνισης διαδικασιών οι οποίες τα εμπλέκουν. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση του συντελεστή απορρόφησης των έμμεσων μεταβάσεων μεταβάσεων μεταβάσεων.

Το όριο ιοντικής απορρόφησης μετατοπίζεται ελαφρώς υπό την επήρεια της πίεσης, το οποίο προκαλεί την παραμόρφωση του πλέγματος, και κατά συνέπεια της ηλεκτρονικής δομής του ημιαγωγού. Με την ισοτροπική πίεση η μεταδολή του  $E_g$  μπορεί να είναι θετική ή αρνητική με αποτέλεσμα το κατώφλι της απορρόφησης να μπορεί να μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες ή μικρότερες ενέργειες, αντίστοιχα.

Το ίδιο φαινόμενο εμφανίζεται λόγω της μεταβολής των ενεργειακών ζωνών με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, το οποίο συνεπάγεται μεταβολή του κατωφλίου απορρόφησης.

Ένας άλλος παράγοντας ο οποίος μετατοπίζει το κατώφλι της απορρόφησης είναι το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Το φαινόμενο αυτό έχει την ονομασία Franz-Keldysh και εξηγείται με την παραμόρφωση των ενεργειακών ζωνών λόγω του ηλεκτρικού πεδίου και του φαινομένου σήραγγος.

## Προσμίξεις

Στο σημείο αυτό εξετάζεται η επίδραση των προσμίξεων στην απορρόφηση ιονισμού. Όσο η συγκέντρωση των προσμίξεων δεν οδηγεί στον εκφυλισμό του ημιαγωγού, δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στο φάσμα απορρόφησης. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας παραμένει ελάχιστη, το οποίο δεν μεταβάλλει σημαντικά τη διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους. Παράλληλα, σε μη εκφυλισμένους ημιαγωγούς, ακόμα και p τύπου, η κατάληψη των καταστάσεων είναι κοντά στη μονάδα και οι διεγέρσεις δεν εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των προσμίξεων.

Διαφορετική εικόνα σχηματίζεται όταν η συγκέντρωση των προσμίξεων οδηγεί στον εκφυλισμό του ημιαγωγού. Ο ελαφρύς εκφυλισμός οδηγεί στη μείωση του συντελεστή απορρόφησης σε μήκη κύματος πλησίον του σημείου όπου αρχίζει η απορρόφηση. Αντίθετα, ο έντονος εκφυλισμός μετατοπίζει το κατώφλι της απορρόφησης προς μικρότερα μήκη κύματος. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό σαν μετατόπιση Burnstein και είναι έντονο σε ημιαγωγούς οι οποίοι έχουν ελαττωμένη πυκνότητα καταστάσεων στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας (ή στο μέγιστο της ζώνης σθένους), όπου επιτυγχάνεται γρήγορα ο εκφυλισμός με την προσθήκη μικρού αριθμού προσμίξεων. Για παράδειγμα, η πρόσμιξη δοτών (συγκέντρωσης  $5 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ ) στο InSb μετατοπίζει το όριο απορρόφησης από 7,1 στα 3,5 μm. Συνήθως. όμως, η μετατόπιση Burnstein επισκιάζεται από άλλο φαινόμενο: της αλλαγής της πυκνότητας καταστάσεων. Η αλλαγή αυτή εμφανίζεται λόγω της συγχώνευσης των ενεργειακών επιπέδων των προσμίξεων με τις ενεργειακές ζώνες.

Επιπλέον, στην περιοχή γύρω από την πρόσμιξη αναπτύσσονται τάσεις στο πλέγμα, οι οποίες μπορεί να είναι θετικές ή αρνητικές ανάλογα με τις προσμίξεις. Καθώς το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  επηρεάζεται από την πίεση, εμφανίζεται και εξάρτηση της απορρόφησης από τις προσμίξεις.

Τέλος, στην περιοχή γύρω από την πρόσμιξη αλλάζει η απορρόφηση λόγω του ηλεκτρικού πεδίου μέσω του φαινομένου Franz-Keldysh.

#### Εξιτόνια

Στην απορρόφηση ιονισμού τα ηλεκτρόνια διεγείρονται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και γίνονται ελεύθερα. Υπάρχει όμως, και η πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να σχηματίζει ένα δέσμιο σύστημα με τη δημιουργηθείσα οπή. Η δέσμια αυτή κατάσταση εξετάστηκε πρώτα από τον Ja. I. Frenkel και ονομάστηκε από αυτόν εξιτόνιο.

Τα εξιτόνια είναι γνωστά είτε ως εξιτόνια Frenkel είτε ως εξιτόνια Wannier. Για ισχυρή έλξη ηλεκτρονίου - οπής, το ηλεκτρόνιο και η οπή είναι ισχυρά συζευγμένα μεταξύ τους στο εσωτερικό της ίδιας γειτονικής κρυσταλλικής κυψελίδας. Αυτά τα εξιτόνια ονομάζονται εξιτόνια Frenkel [114]. Στους περισσότερους ημιαγωγούς, η επίδραση Coulomb μπορεί να επηρεαστεί από τα ηλεκτρόνια σθένους διαμέσου της διηλεκτρικής σταθεράς, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια και οι οπές να συνδέονται ασθενώς μεταξύ τους. Αυτού του τύπου τα εξιτόνια ονομάζονται εξιτόνια Wannier. Το εξιτόνιο είναι αρκετά σταθερό και μπορεί να έχει ένα σχετικά μεγάλο χρόνο ζωής από κάποιες εκατοντάδες ps μέχρι και ns.

Το εξιτόνιο παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το άτομο του υδρογόνου: και στις δύο περιπτώσεις γίνεται περιφορά του ηλεκτρονίου γύρω από θετικό φορτίο και οι ενεργειακές καταστάσεις είναι διακριτές. Οι ενεργειακές καταστάσεις του εξιτονίου βρίσκονται λίγο χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας.

Καθώς το εξιτόνιο είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, η δημιουργία τους δεν οδηγεί στην αύξηση των ελεύθερων φορέων, το οποίο σημαίνει ότι η απορρόφηση εξιτονίων δεν συνεπάγεται αύξηση της αγωγιμότητας. Με τη σκέδαση των εξιτονίων με φωνόνια, προσμίξεις και τις άλλες ατέλειες του πλέγματος, τα εξιτόνια είτε επανασυνδέονται ή γίνονται ελεύθερη οπή και ηλεκτρόνιο. Στην πρώτη περίπτωση τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν στη ζώνη σθένους, ενώ η ενέργεια αποδιέγερσης ή μεταφέρεται στο πλέγμα ή στα φωνόνια τα οποία δημιουργούνται. Στη δεύτερη περίπτωση δημιουργείται ένα ζεύγος ελεύθερων φορέων, μιας οπής και ενός ηλεκτρονίου, το οποίο συνεπάγεται αύξηση της αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

#### Απορρόφηση ελεύθερων φορέων

Τα φωτόνια μπορούν να διεγείρουν τους ελεύθερους φορείς σε διάφορα ενεργειακά επίπεδα της αντίστοιχης ζώνης. Καθώς σε τέτοιες μεταβάσεις πρέπει να ισχύει και η αρχή διατήρηση της ορμής, πρέπει να συμμετέχει και τρίτο σωματίδιο.

Από την κλασσική θεωρία η διαδικασία της απορρόφησης του φωτός από τους ελεύθερους φορείς είναι η εξής: οι ελεύθεροι φορείς επιταχύνονται από το ηλεκτρικό πεδίο του οπτικού κύματος και σκεδάζονται στις ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος, μεταβιβάζοντας την ενέργειά τους. Με άλλα λόγια, η ενέργεια των οπτικών κυμάτων μετατρέπεται σε θερμότητα λόγω του φαινομένου Joule-Lentz. Η έκφραση η οποία προκύπτει για την



Σχήμα 3.6: Η κούπα του Λυκούργου α. όταν ανακλά και β. διαθλά το φως. Το τεχνούργημα αυτό αποκτά κόκκινη απόχρωση στη περίπτωση της φωτοπερατότητας και πράσινη στην περίπτωση της ανάκλασης του φωτός. Η κούπα αυτή κατασκευάστηκε τον 4<sup>0</sup> αιώνα μ.Χ. με την προσθήκη στο γυαλί νανοσωματιδίων κράματος αργύρου-χρυσού τα οποία είχαν διάμετρο 50 με 100 nm (127, 128).

απορρόφηση, από τη θεωρία αυτή, είναι:

$$\alpha_e = \frac{q^3 n \lambda^2}{\overline{n} c^3 \mu_o m_n 4 \pi^2 \epsilon_o},\tag{3.29}$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός στο κενό,  $\overline{n}$  ο δείκτης διάθλασης του υλικού,  $\mu_o$  η ευκινησία του φορέα σε συνεχές ρεύμα και  $\epsilon_o$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Τα πειράματα επιδεβαιώνουν ότι το  $\alpha_e$  είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των ελεύθερων φορέων n μέχρις ότου αλλάξει η ευκινησία  $\mu_o$  των φορέων λόγω των προσμίξεων. Για πολλούς ημιαγωγούς επιδεβαιώνεται και η εξάρτηση  $\alpha_e \sim \lambda^2$ .

## 3.5 Νανοδομές

Στο υποκεφάλαιο αυτό γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση των οπτικών ιδιοτήτων των νανοδομών. Οι ιδιότητες αυτές προέρχονται από τον κβαντικό περιορισμό των ηλεκτρονίων και των οπών σε μία, δύο ή και τις τρεις διαστάσεις. Η έννοια των νανοδομών εισήχθηκε από τους Esaki και Tsu το 1970 [124] και αποδείχθηκε σημαντική για την περαιτέρω ανάπτυξη των ημιαγωγών [114]. Σήμερα, οι νανοδομές αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της μικροηλεκτρονικής και πολλές διατάξεις, όπως αυτές των LED [125], βασίζονται πάνω σε αυτές.

## Δομές οι οποίες παρουσιάζουν φαινόμενα κβαντικού περιορισμού

Οι οπτικές ιδιότητες των στερεών σωμάτων συνήθως δεν εξαρτώνται από τις διαστάσεις τους. Αυτό ισχύει αν οι διαστάσεις παραμένουν στη μακροσκοπκή κλίμακα. Στην περίπτωση κατα την οποία οι διαστάσεις γίνονται συγκρίσιμες με το μήκος κύματος de Broglie οι οπτικές ιδιότητες των σωμάτων αλλάζουν [126]. Η ιδιότητα αυτή είναι γνωστή από την αρχαιότητα, όπου γινόταν προσθήκη σωματιδίων νανοδιαστάσεων για την αλλαγή απόχρωσης του γυαλιού (βλ. Σχ.3.6). Η εξάρτηση των οπτικών ιδιοτήτων από τις διαστάσεις των σωμάτων είναι αποτέλεσμα του κβαντικού περιορισμού των διαστάσεων, που συνεπάγεται κβαντικό εντοπισμό των φορέων αγωγιμότητας (quantum confinemenct). Η σχέση αβεβαιότητας του Heisenberg για τη θέση - ορμή, δηλώνει ότι η αβεβαιότητα της θέσης,  $\Delta x$ , σχετίζεται με την αβεβαιότητα στην ορμή,  $\Delta p_x$ , μέσω της σχέσης:

$$\Delta p_x \sim \frac{\hbar}{\Delta x}.\tag{3.30}$$

Για το λόγο αυτό, αν ένα σωματίδιο μάζας m είναι ελεύθερο μόνο στο χώρο  $\Delta x$ , αποκτά επιπλέον κινητική ενέργεια ίση με:

$$E_{conf} = \frac{\left(\Delta p_x\right)^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m \left(\Delta x\right)^2}.$$
(3.31)

Για να γίνει σημαντική η συνεισφορά του φαινομένου, πρέπει η ενέργεια αυτή να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη θερμική ενέργεια:

$$E_{conf} \sim \frac{\hbar^2}{2m \left(\Delta x\right)^2} > \frac{1}{2} k_B T, \qquad (3.32)$$

απ' όπου προκύπτει ότι η διάσταση ενός σώματος επιδρά στις οπτικές του ιδιότητες αν

$$\Delta x \sim \sqrt{\frac{\hbar^2}{mk_B T}}.$$
(3.33)

Δηλαδή, η διάσταση του σώματος  $\Delta x$  πρέπει να είναι συγκρίσιμη ή μικρότερη του μήκους κύματος de Broglie,  $\lambda_B \equiv p_x/h$ , της θερμικής κίνησης. Για τιμή της ενεργού μάζας,  $m^* = 0, 1m_e$ , σε ένα ημιαγωγό, σε θερμοκρασία δωματίου, προκύπτει  $\Delta x \sim 5 nm$ .

Ανάλογα με τον αριθμό των διαστάσεων οι οποίες είναι μικρότερες του  $\lambda_B$ , ο περιορισμός των διατάσεων μπορεί να γίνει σε μία, δύο ή τρείς χωρικές διαστάσεις και τα στερεά σώματα μπορούν να χωριστούν σε κατηγορίες:

- Μακροσκοπικά σώματα (bulk), όπου όλες οι διαστάσεις είναι μεγαλύτερες από το μήκος κύματος de Broglie.
- Κβαντικά πηγάδια (quantum wells), όπου μόνο για μια διάσταση πληρείται η συνθήκη (3.33).
- 3. Κβαντικά νήματα (quantum wires), όπου δύο διαστάσεις πληρούν τη συνθήκη (3.33).
- 4. Κβαντικές τελείες (quantum dots), όπου και οι τρεις διαστάσεις πληρούν τη συνθήκη (3.33).

## Ηλεκτρονική δομή νανοδομών

Οι νανοδομές έχουν χαρακτηρισθεί ως 'τεχνητά άτομα'. Ο χαρακτηρισμός αυτός προήρθε από την αναλογία της κβάντωσης των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων την οποία παρουσιάζουν και τα δύο συστήματα. Βέβαια, στην περίπτωση των ατόμων ο περιορισμός αυτός είναι της τάξης των μερικών Å, ενώ για τις νανοδομές των μερικών nm. Παρόλα αυτά, και στα δύο συστήματα εμφανίζεται το φαινόμενο της κβάντωσης.

Ένα απλό προσεγγιστικό μοντέλο για την εξαγωγή της ηλεκτρονικής δομής των νανοδομών είναι η προσέγγιση της ενεργού μάζας (Effective Mass Approxiamation - EMA). Στην προσέγγιση αυτή, η νανοδομή μοντελοποιείται ως κβαντικό πηγάδι δυναμικού<sup>2</sup>. Η κβαντική τελεία μοντελοποιείται με τρισδιάστατο κβαντικό πηγάδι δυναμικού, τα κβαντικά



Σχήμα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών νανοδομών. Στο σχήμα απεικονίζονται τα αντίστοιχα ενεργειακά φάσματα και οι πυκνότητες καταστάσεων.

νήματα με δισδιάστατο κβαντικό πηγάδι δυναμικού και τα κβαντικά πηγάδια με μονοδιάστατο κβαντικό πηγάδι δυναμικού (βλ. Σχ.3.7).

Στις διαστάσεις, για τις οποίες δεν υπάρχει κβαντικός περιορισμός, η προσέγγιση αυτή κάνει τη θεώρηση ότι η ενέργεια δίνεται από την προσέγγιση της ενεργού μάζας:

$$E\left(\mathbf{k}\right) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*},\tag{3.34}$$

όπου  $\hbar$  η σταθερά του Plank, **k** το κυματάνυσμα του ηλεκτρονίου και  $m^*$  η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου.

Για τις διαστάσεις για τις οποίες υπάρχει κβαντικός περιορισμός, το ενεργειακό φάσμα είναι διακριτό και το ενεργειακό φάσμα είναι το αντίστοιχο αυτού του απειρόβαθου

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Περισσότερο ρεαλιστικές προσεγγίσεις μοντελοποιούν τις νανοδομές με πηγάδια πεπερασμένου βάθους ή και με κβαντικούς ταλαντωτές.

πηγαδιού δυναμικού, το οποίο προκύπτει από τη λύση των εξισώσεων Schrödinger:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2,$$
(3.35)

όπου  $k_n$  το κβαντισμένο κυματάνυσμα του ηλεκτρονίου, d το πλάτος του πηγαδιού και nο κβαντικός αριθμός.

Η συνολική ενέργεια δίνεται από την έκφραση:

$$E_{\mathbf{k},\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\mathbf{n}\pi}{d}\right)^2, \qquad (3.36)$$

η οποία, ανάλογα με τον αριθμό των διαστάσεων για τις οποίες ισχύει ο κβαντικός περιορισμός, παίρνει τις εξής εκφράσεις:

$$E_{\mathbf{k}}^{3D} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \right), \qquad (3.37)$$

$$E_{\mathbf{k},n}^{2D} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( k_x^2 + k_y^2 \right) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d_z^2} n_z^2, \tag{3.38}$$

$$E_{k_x,\mathbf{n}}^{1D} = \frac{\hbar^2}{2m^*}k_x^2 + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^*d_y^2}n_y^2 + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^*d_z^2}n_z^2,$$
(3.39)

$$E_{k_x,\mathbf{n}}^{0D} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d_x^2} n_x^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d_y^2} n_y^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d_z^2} n_z^2, \qquad (3.40)$$

όπου ο πάνω δείκτης υποδηλώνει τη διάσταση του υλικού, δηλαδή 3D - κρυσταλλικό υλικό, 2D - κβαντικό πηγάδι, 1D - κβαντικό νήμα και 0D - κβαντική τελεία. Τα διάφορα ενεργειακά φάσματα τα οποία παρουσιάζουν οι νανοδομές φαίνονται στο Σχ.3.7.

## Πυκνότητα καταστάσεων στις νανοδομές

Η πυκνότητα καταστάσεων είναι ο αριθμός των κβαντικών καταστάσεων για τα ηλεκτρόνια σε μοναδιαίο όγκο, επιφάνεια ή μήκος ανά μονάδα ενέργειας. Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό, η πυκνότητα καταστάσεων είναι ίση με:

$$g\left(E\right) = \frac{dn\left(E\right)}{dE},\tag{3.41}$$

όπου dn(E) είναι ο αριθμός των καταστάσεων για ενέργειες E και E + dE. Η γνώση της πυκνότητας καταστάσεων g(E) και η πιθανότητα κατάληψής τους f(E) επιτρέπουν τον καθορισμό της κατανομής των ηλεκτρονίων στις κβαντικές καταστάσεις και περιγράφει τις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες. Τα ηλεκτρόνια χαρακτηρίζονται από ημιακέραιο σπιν και για το λόγο αυτό περιγράφονται από τη στατιστική Fermi-Dirac και υπακούουν στην απαγορευτική αρχή του Pauli.

Με βάση τις σχέσεις οι οποίες προέκυψαν προηγουμένως (βλ. (3.37) - (3.40) ) για τα ενεργειακά φάσματα των διαφόρων νανοδομών και τον ορισμό της πυκνότητας καταστάσεων, προκύπτουν οι εξείς εκφράσεις:

$$g_{3D}(E) = \frac{m^* \sqrt{2m^* E}}{\pi^2 \hbar^3},$$
(3.42)

$$g_{2D}(E) = \frac{m^*}{n\hbar^2 d_z} \sum_{i} \Theta(E - E_i), \ i = 1, 2, ...,$$
(3.43)

$$g_{1D}(E) = \frac{\sqrt{2m^*}}{n\hbar d_y d_z} \sum_{i,j} \left( E - E_{i,j} \right)^{-1/2}, \ i, j = 1, 2, ...,$$
(3.44)

$$g_{oD}(E) = \frac{2}{d_x d_y d_z} \sum_{i,j,k} \delta(E - E_{i,j,k}), \ i, j, k = 1, 2, \dots$$
(3.45)

Οι πυκνότητες καταστάσεων απεικονίζονται στο Σχ.3.7.

## 3.6 Οπτική απορρόφηση νανοδομών

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται μερικές από τις ιδιότητες της απορρόφησης φωτονίων σε νανοδομές. Στο πρώτο μέρος παρουσιάζεται συνοπτικά η θεωρία της απορρόφησης στις νανοδομές. Στο δεύτερο μέρος παρουσιάζονται σχετικά πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα για παρόμοιες δομές οι οποίες μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

#### Απορρόφηση

Οι οπτικές μεταβάσεις σε κβαντικό πηγάδι λαμβάνουν χώρα μεταξύ ενεργειακών καταστάσεων οι οποίες είναι κβαντισμένες κατά τη διεύθυνση z, αλλά χωρίς περιορισμό για τις διαστάσεις x, y. Ο ρυθμός των μεταβάσεων μπορεί να υπολογιστεί από το χρυσό κανόνα του Fermi, ο οποίος δηλώνει ότι η πιθανότητα μετάβασης από μια αρχική κατάσταση  $|i\rangle$  ενέργειας  $E_i$  σε μια τελική κατάσταση  $|f\rangle$  ενέργειας  $E_f$  δίνεται από την έκφραση:

$$W(i \to f) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle i | q \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | f \rangle \right|^2 g(\hbar \omega), \qquad (3.46)$$

όπου qr είναι η διπολική ηλεκτρική ροπή του ηλεκτρονίου, E είναι το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας και  $g(\hbar\omega)$  η πυκνότητα καταστάσεων. Η διατήρηση της ενέργειας απαιτεί  $E_f = E_i + \hbar\omega$  στην περίπτωση της απορρόφησης και  $E_f = E_i - \hbar\omega$  στην περίπτωση της εκπομπής.

Στο σημείο αυτό περιγράφεται η διαδικασία της διέγερσης του ηλεκτρονίου από την κβαντισμένη ενεργειακή κατάσταση της οπής n στην κβαντική ενεργειακή κατάσταση n'. Με την εισαγωγή των κυματοσυναρτήσεων για τις καταστάσεις  $|i\rangle$  και  $|f\rangle$  προκύπτει [114]:

$$W \propto \left| \left\langle \psi_{qn'}\left(z\right) \right| \psi_{hn}\left(z\right) \right\rangle \right|^2 g\left(\hbar\omega\right), \tag{3.47}$$

όπου  $\psi_{qn'}(z)$  και  $\psi_{hn}(z)$  οι κυματοσυναρτήσεις για τις ενεργειακές καταστάσεις στη διεύθυνση z. Οι κυματοσυναρτήσεις αυτές, στην προσέγγιση του απειρόβαθου πηγαδιού είναι ορθοκανονικές, απ' όπου πηγάζει ο κανόνας επιλογής  $\Delta n = 0$ . Στην προσέγγιση του πηγαδιού πεπερασμένου βάθους, ο κανόνας επιλογής  $\Delta n = 0$  ισχύει μόνο κατά προσέγγιση αν και υπάρχει απαγόρευση για μεταβάσεις ανάμεσα σε καταστάσεις με διαφορετικό parity, δηλαδή το  $\Delta n$  να είναι περιττό.

Το Σχ.3.8.α απεικονίζει τις δύο πρώτες κυρίαρχες μεταβάσεις, δηλαδή τις μεταβάσεις μεταξύ πρώτων και δεύτερων ενεργειακών καταστάσεων όπου ισχύει  $\Delta n = 0$ . Η ενέργεια κατωφλίου είναι ίση με:

$$\hbar\omega = E_g + E_{h1} + E_{e1}.\tag{3.48}$$

Οπότε, τα κβαντικά πηγάδια εμφανίζουν μετατόπιση του φάσματος μετατόπισης καθώς η απορρόφηση αρχίζει από τις ενέργειες  $E_g + E_{h1} + E_{e1}$ . Επιπλέον, η πυκνότητα καταστάσεων  $g(\hbar\omega)$  παρουσιάζει μορφή σκαλοπατιών, οπότε το φάσμα απορρόφησης είναι αυτό το οποίο φαίνεται στο Σχ.3.8.6, όπου για σύγκριση παρουσιάζεται και το θεωρητικό φάσμα απορρόφησης μακροσκοπικού υλικού, το οποίο δεν παρουσιάζει κβαντικό περιορισμό.

Το ηλεκτρόνιο και η οπή, τα οποία δημιουργούνται λόγω της απορρόφησης του φωτός, δεν είναι εντελώς ελεύθεροι φορείς αλλά εμφανίζουν αλληλεπίδραση λόγω των δυνάμεων Coulomb. Στην περίπτωση κατά την οποία η αλληλεπίδραση είναι πιο ισχυρή της θερμικής κίνησης, σχηματίζεται δέσμια κατάσταση εξιτονίου. Το δέσμιο σύστημα του εξιτονίου είναι



Σχήμα 3.8: α. Σχηματική απεικόνιση μεταβάσεων μεταξύ ζωνών για κβαντικό πηγάδι, για τις οποίες ισχύει ο κανόνας επιλογής  $\Delta n = 0$  και η μετάβαση γίνεται μεταξύ των πρώτων και των δεύτερων ενεργειακών καταστάσεων. β. Φάσμα απορρόφησης κβαντικού πηγαδιού πλάτους *d* και με ανηγμένη ενεργό μάζα μ, όταν αγνοούνται τα φαινόμενα τα οποία σχετίζονται με την απορρόφηση εξιτονίων. Για σύγκριση, απεικονίζεται με διακεκομένη γραμμή το φάσμα απορρόφησης μακροσκοπικού υλικού.

παρόμοιο με αυτό του δισδιάστατου ατόμου του υδρογόνου. Για το σύστημα αυτό, το ενεργειακό φάσμα δίνεται από τη σχέση [129]:

$$E^{X}(\nu) = \frac{\mu}{m_{o}} \frac{1}{\epsilon_{r}} \frac{1}{(\nu - 1/2)^{2}} R_{H},$$
(3.49)

όπου μ είναι η τιμή της ανηγμένης ενεργού μάζας,  $\epsilon_r$  η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού και  $R_H$  η σταθερά του Rydberg για το υδρογόνο (13,6 eV). Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι η ενέργεια αυτή μεταβάλλεται σαν  $1/(\nu - 1/2)^2$  σε αντίθεση με την εξάρτηση  $1/\nu^2$  η οποία ισχύει για εξιτόνιο σε τρισδιάστατο περιβάλλον. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα εξιτόνια στα κβαντικά πηγάδια να έχουν μεγαλύτερη ενέργεια δεσμού (binding energy) από ότι σε τρισδιάστατο περιβάλλον και να παραμένουν ως εξιτόνια ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου.

Το Σχ.3.9 παρουσιάζει ένα παράδειγμα της τροποποίησης του φάσματος απορρόφησης. Στο σχήμα αυτό, γίνεται σύγκριση της εξάρτησης της απορρόφησης από την ενέργεια των φωτονίων μεταξύ του κρυσταλλικού GaAs και πολλαπλών κβαντικών πηγαδιών (Multiple Quantum Wells - MQW) από  $GaAs - Al_{0,28}Ga_{0,72}As$  [130]. Στο σχήμα φαίνεται η μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης σε μεγαλύτερες ενέργειες, όπως και τα 'σκαλοπάτια' λόγω των μεταβάσεων.

## Οπτικές ιδιότητες νανοκρυσταλλιτών πυριτίου

Στο Σχ.3.10 παρουσιάζονται το πραγματικό και το μιγαδικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για υμένια νανοκρυσταλλικού πυριτίου σε μήτρα  $SiO_2$  [131]. Τα δείγματα ήταν παρόμοια με αυτά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της διατριβής, καθώς ακολουθήθηκε ίδια μέθοδος παρασκευής. Συγκεκριμένα, το διάγραμμα είναι για δείγματα τα οποία είχαν αναπτυχθεί με την ίδια συσκευή LPCVD και υπό παρόμοιες συνθήκες με τα δείγματα της διατριβής. Τα αποτελέσματα προέκυψαν μετά από ανάλυση των αποτελεσμάτων της ελλειψομετρίας. Περισσότερες τεχνικές λεπτομέρειες μπορούν να βρεθούν στο ίδιο το άρθρο [131].



Σχήμα 3.9: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή απορρόφησης από την ενέργεια των φωτονίων. Στο διάγραμμα απεικονίζεται το φάσμα απορρόφησης περιοδικής δομής  $GaAs - Al_{0,28}Ga_{0,72}As$  η οποία σχηματίζει 77 κβαντικά πηγάδια πλάτους 10 nm. Επίσης, στο διάγραμμα απεικονίζεται το φάσμα απορρόφησης κρυσταλλικού GaAs, για σύγκριση.



Σχήμα 3.10: Ψευδό διηλεκτρικές συναρτήσεις  $\epsilon_1$  και  $\epsilon_2$  συναρτήσει του μήκους κύματος των φωτονίων. Η ενέργεια κυμαίνεται μεταξύ 1,3 και 5 eV. Τα υμένια ήταν νανοκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 5 με 30 nm, τα οποία είχαν αναπτυχθεί πάνω σε υπόστρωμα χαλαζία (131).



Σχήμα 3.11: α. Συντελεστής απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων για διάφορα πάχη των νανοκρυσταλλικών υμενίων. Τα σημεία Γ<sub>1</sub> και Γ<sub>2</sub> αντιπροσωπεύουν τα κρίσιμα σημεία στην πρώτη ζώνη Brillouin για κρυσταλλικό πυρίτιο. β. Διάγραμμα της εξάρτησης των κρίσιμων σημείων συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων. Για σύγκριση, με αστερίσκους υποδεικνύονται τα αντίστοιχα κρίσιμα σημεία για το κρυσταλλικό πυρίτιο (131).

Με βάση τα αποτελέσματα για τη διηλεκτρική συνάρτηση ήταν δυνατόν να υπολογιστεί ο συντελεστής απορρόφησης και τα κρίσιμα οπτικά σημεία των υμενίων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ.3.11. Και από τα δύο σχήματα φαίνεται ότι το πάχος, δηλαδή οι διαστάσεις των νανοκρυσταλλιτών, επηρεάζουν τις οπτικές ιδιότητες του νανοκρυσταλλικού πυριτίου. Συγκεκριμένα, από το διάγραμμα του Σχ.3.11.α φαίνεται η μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης. Αυτό γίνεται περισσότερο φανερό για το κρίσιμο σημείο L, η μεταβολή του οποίου φαίνεται στο Σχ.3.11.6. Το σημείο αυτό ταυτοποιείται με τις έμμεσες οπτικές μεταβάσεις. Αντιθέτως, τα κρίσιμα σημεία  $\Gamma_1$  και  $\Gamma_2$ , τα οποία αντιστοιχούν στις άμεσες μεταβάσεις, δεν επηρεάζονται σημαντικά από το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Αυτό εξηγείται με βάση το γεγονός ότι οι άμεσες μεταβάσεις εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση Si-Si και δεν επηρεάζονται από τον κβαντικό περιορισμό κατά τη διεύθυνση z.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι από τα διαγράμματα φαίνεται ότι η απορρόφηση των έμμεσων οπτικών μεταβάσεων ενισχύεται σημαντικά σε σχέση με αυτήν του κρυσταλλικού πυριτίου. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη 'χαλάρωση' του κανόνα διατήρησης του k, δηλαδή της ορμής. Από τη σχέση αβεβαιότητας του Heisenberg:

$$\Delta p_z \Delta z \ge \hbar/2,\tag{3.50}$$

δηλαδή η μικρή αδεβαιότητα για το πάχος  $\Delta z$  συνεπάγεται ότι μπορεί να υπάρχει αυξημένη αδεβαιότητα για την ορμή  $\Delta p_z$ . Πιο συγκεκριμένα, καθώς το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών μειώνεται υπάρχει ενεργειακά μεγαλύτερος αριθμός φωνονίων τα αποία θα μπορούσαν να συμβάλουν στο να είναι δυνατή η συγκεκριμένη μετάβαση απορρόφησης. Με άλλα λόγια, με τη μείωση του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών αναμένεται αύξηση του oscillator strength της απορρόφησης σε σχέση με το κρυσταλλικό πυρίτιο.

#### Εκπομπή φωτός από νανοδομές πυριτίου - φωτοφωταύγεια

Στην παρούσα διατριβή εξετάσαμε και το φαινόμενο εκπομπής φωτός με μετρήσεις φωτοφωταύγειας. Σ' αυτό το σημείο περιγράφουμε το φαινόμενο της φωτοφωταύγειας. Στους ημιαγωγούς που παρουσιάζουν ενεργειακό χάσμα μέχρι και 3 eV, απορρόφηση φωτονίων ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό τους χάσμα έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία εξιτονίων ή ζευγών ηλεκτρονίου-οπής. Επανασύνδεσή τους, δηλαδή αποδιέγερση του ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους, έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός με ενέργεια ίση ή μικρότερη από το ενεργειακό χάσμα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φωτοφωταύγεια. Κατά την αποδιέγερση θα πρέπει να διατηρείται ταυτόχρονα η ενέργεια, αλλά και η ορμή. Σε ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού χάσματος, όπως είναι το GaAs, όπου το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και το μέγιστο της ζώνης σθένους αντιστοιχούν στην ίδια ορμή, μεταβάσεις που οδηγούν σε επανασύνδεση με εκπομπή φωτός είναι πιο πιθανές από ότι σε ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού χάσματος. Θυμίζουμε ότι σε ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού χάσματος το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας αντιστοιχούν σε διαφορετική τιμή της ορμής. Σ' αυτή την περίπτωση, οι μεταβάσεις που οδηγούν σε εκπομπή φωτός θα πρέπει να γίνουν με εκπομπή ή απορρόφηση φωνονίων και επομένως είναι λιγότερο πιθανές. Ένας τέτοιος ημιαγωγός είναι το πυρίτιο. Για το λόγο αυτό το πυρίτιο δεν είναι αποδοτικό οπτοηλεκτρονικό υλικό. Μέρος της ενέργειας αποδιέγερσης των εξιτονίων ή των ζευγών ηλεκτρονίου-οπής χάνεται σαν θερμότητα στον κρύσταλλο.

Πριν δύο δεκαετίες βρέθηκε ότι το νανοδομημένο πυρίτιο με διαστάσεις μικρότερες της ακτίνας Bohr του εξιτονίου στο κρυσταλλικό πυρίτιο (5 nm) μπορεί να εκπέμψει φως με μεγαλύτερη πιθανότητα από ότι το κρυσταλλικό πυρίτιο. Στα πειραματικά μας αποτελέσματα σχετικά με τις μετρήσεις φωτοφωταύγειας στα υμένια της παρούσας διατριβής εξηγούμε περαιτέρω το φαινόμενο εκπομπής.

## 3.7 Περιγραφή των πειραματικών διατάξεων

Στο υποκεφάλαιο αυτό περιγράφονται συνοπτικά οι πειραματικές διατάξεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των οπτικών ιδιοτήτων των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου. Στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκαν δύο ειδών πειράματα: α. με την αξιοποίηση του φασματοφωτομέτρου και β. της πειραματικής διάταξης μέτρησης της φωτοφωταύγειας. Με τη βοήθεια του φασματοφωτομέτρου προσδιορίστηκαν οι συντελεστές ανάκλασης και φωτοπερατότητας, οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των οπτικών σταθερών του νανοκρυσταλλικού πυριτίου. Επιπλέον, με τη δεύτερη πειραματική διάταξη μελετήθηκε το φαινόμενο της φωτοφωταύγειας.

#### Φασματοφωτόμετρο

Το φασματοφωτόμετρο (spectrophotometer) είναι ένα διαδεδομένο όργανο μέτρησης της ανάκλασης και φωτοπερατότητας ημιδιαφανών υλικών συναρτήσει του μήκους κύματος. Οι μετρήσεις γίνονται στο φάσμα το οποίο εκτείνεται από το εγγύς υπέρυθρο μέχρι το εγγύς υπεριώδες και συμπεριλαμβάνει και το ορατό (Ultra Violet/VISible/Near InfraRed spectrophotometer - UV/VIS/NIR spectrophotometer). Κυρίως χρησιμοποιείται στην αναλυτική χημεία, όπου γίνεται μελέτη των φασμάτων απορρόφησης διαλυμάτων.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες φασματοφωτομέτρων: της μονής και της διπλής δέσμης. Στο φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης γίνεται σύγκριση των εντάσεων της δέσμης η οποία προσπίπτει στο δείγμα αναφοράς με αυτήν η οποία προσπίπτει στο υπό εξέταση δείγμα. Στο φασματοφωτόμετρο μονής δέσμης η σύγκριση γίνεται μεταξύ της ένταση της δέσμης προτού τοποθετηθεί το δείγμα και αφού τοποθετηθεί. Η αρχή λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου είναι αρκετά απλή και παρουσιάζεται στο Σχ.3.12.

Για τον προσδιορισμό της ανάκλασης και της φωτοπερατότητας των υμενίων χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο UV/VIS Lambda 40 της εταιρίας Perkin Elmer [132]. Στο Σχ.3.13 παρουσιάζεται η φωτογραφία της πειραματικής συσκευής.

## Φωτοφωταύγεια

Στις φωτογραφίες του Σχ.3.14 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη για τη μέτρηση της φωτοφωταύγειας των δειγμάτων. Σχηματικά η ίδια διάταξη απεικονίζεται στο στο Σχ.3.15.



Σχήμα 3.12: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου μονής δέσμης. Υπάρχει μια πηγή φωτός η οποία έχει ευρύ φάσμα ακτινοβολίας, Η ακτινοβολία περνά από ένα ρυθμιζόμενο μονοχρωμάτορα στον οποίο γίνεται επιλογή του μήκους κύματος. Στη συνέχεια, η ακτινοβολία προσπίπτει πάνω στο δείγμα. Για τον προσδιορισμό της έντασης της ακτινοβολίας της φωτοπερατότητας υπάρχει ένας ανιχνευτής μέτρησης της έντασης της ακτινοβολίας, ο οποίος συνήθως βασίζεται στο φαινόμενο της φωτοαγωγιμότητας. Τέλος, γίνεται ενίσχυση του σήματος και η κακαταγραφή του. Για τον προδσιορισμό της ανάκλασης ακολουθείται παρόμοια διαδικασία με τη χρήση κατόπτρων τα οποία οδηγούν την ανακλώμενη ακτινοβολία στον ανιχνευτή.

Για τη διέγερση χρησιμοποιήθηκε μονοχρωματική πηγή λέιζερ και συγκεκριμένα το μήκος κύματος 458 nm (μπλε) ενός λέιζερ ιόντων αργού (Ar<sup>+</sup>-ion laser), ενώ η ανάλυση του φάσματος έγινε με τη χρήση του μονοχρωμάτορα HR320 της εταιρίας Jobin Yvon και η ανίχνευση του σήματος με τη βοήθεια ενός φωτοπολλαπλασιαστή ευαίσθητου στα συγκεκριμένα μήκη κύματος. Η φωτοφωταύγεια μετρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

## 3.8 Αποτελέσματα μέτρησης ανάκλασης και διαπερατότητας

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης του συντελεστή ανάκλασης και φωτοπερατότητας. Αρχικά, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της φασματοφωτομετρίας, δηλαδή η εξάρτηση της διαπερατότητας συναρτήσει του μήκους κύματος και πώς αυτά τα μεγέθη τροποποιούνται με τις διαστάσεις των νανοκρυσταλλιτών. Ακολουθεί η ανάλυση των αποτελεσμάτων για τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης, καθώς και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων.

## Αποτελέσματα φασματοφωτομετρίας

Όπως επισημάνθηκε στο υποκεφάλαιο για τις πειραματικές διατάξεις, η ανάκλαση R και η διαπερατότητα T προσδιορίστηκαν με το φασματοφωτόμετρο UV/VIS Perking Elmer Lambda 40. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για δείγματα με διαφορετικό πάχος υμενίων προκειμένου να μελετήσουμε την φασματική εξάρτηση της απορρόφησης από το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών από τους οποίους αποτελούνταν τα υμένια, αλλά και να υπολογίσουμε έμμεσα το ενεργειακό χάσμα των νανοκρυσταλλιτών και να το συσχετίσουμε με το μέγεθός τους. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στα άρθρα [133, 134].

Τα φάσματα ανάκλασης, για τα διάφορα μονοστρωματικά δείγματα, παρουσιάζονται στο Σχ.3.16.α. Η γενική παρατήρηση είναι η μείωση της ανάκλασης καθώς το πάχος του υμενίου μειώνεται. Στο Σχ.3.16.6 παρουσιάζονται τα φάσματα διαπερατότητας για τα μονοστρωματικά δείγματα. Στα φάσματα αυτά, παρατηρείται αύξηση της διαπερατότητας των δειγμάτων καθώς το πάχος των υμενίων μειώνεται, όπως και αναμενόταν. Στο Σχ.3.17 παρουσιάζεται το φάσμα ανάκλασης και διαπερατότητας για το πολυστρωματικό δείγμα 5x15ox, όπου παρατηρούνται οι κυματισμοί οι οποίοι οφείλονται σε φαινόμενα συμβολής, λόγω τους πάχους της πολυστρωματικής δομής.



Σχήμα 3.13: Φωτογραφία του φασματοφωτομέτρου Lambda 19 της εταιρίας Perkin Elmer, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ανάκλασης και της φωτοπερατότητας των δειγμάτων.



Σχήμα 3.14: Φωτογραφίες της πειραματικής διάταξης φασματομέτρου η οποία χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή της φωτοφωταύγειας των δειγμάτων. α. Κάτοψη και β. πλάγια όψη της διάταξης. Στις φωτογραφίες φαίνεται ο μηχανισμός στήριξης των δειγμάτων, ο συγκεντρωτικός φακός, καθώς και ο μονοχρωμάτορας HR320.


Σχήμα 3.15: Πειραματική διάταξη μετρήσεων φωτοφωταύγειας.



Σχήμα 3.16: Φάσματα: α. ανάκλασης και β. διαπερατότητας για τα μονοστρωματικά δείγματα. Στα διαγράμματα σημειώνονται επίσης και τα φάσματα για το υπόστρωμα χαλαζία.



Σχήμα 3.17: Φάσμα ανάκλασης και διαπερατότητας για το πολυστρωματικό δείγμα 5x15ox.

Σαν γενικό συμπέρασμα μπορεί να ειπωθεί ότι τα δείγματα παρουσιάζουν σχετικά αυξημένη φωτοπερατότητα για ενέργειες των φωτονίων μικρότερες των 3 eV, η οποία φτάνει μέχρι και το 90%. Επιπλέον, η ανάκλαση των μονοστρωματικών δειγμάτων κυμαίνονταν μεταξύ 40% και 60%, ενώ για το πολυστρωματικό δείγμα μεταξύ 10% και 50%. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν ότι το ποσοστό των φωτονίων το οποίο απορροφάται στα δείγματα είναι σχετικά μικρό. Δεδομένου όμως του μικρού τους πάχους αυτό δεν αντιστοιχεί και σε μειωμένο συντελεστή απορρόφησης. Για το λόγο αυτό, ακολούθησε η ανάλυση των αποτελεσμάτων με σκοπό τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης, η οποία παρουσιάζεται παρακάτω.

#### Φάσματα απορρόφησης

Στο σημείο αυτό παρουσιάζεται η ανάλυση των αποτελεσμάτων της φασματοφωτομετρίας ώστε να εξαχθεί το φάσμα του συντελεστή απορρόφησης. Η ανάλυση είναι προσεγγιστική και αγνοεί τα φαινόμενα συμβολής. Η προσέγγιση αυτή είναι δικαιολογημένη για τα μονοστρωματικά δείγματα καθώς το πάχος τους είναι πολύ μικρό σε σχέση με το μήκος κύματος, ώστε να παρουσιαστούν φαινόμενα συμβολής. Επιπλέον, γίνεται η υπόθεση ότι τα υμένια είναι λεία και απουσιάζει το φαινόμενο της σκέδασης του φωτός από την επιφάνεια. Με βάση την υπόθεση αυτή, μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής απορρόφησης από την αρχή διατήρησης της ενέργειας:

$$1 = R + T + A \to T = 1 - R - T.$$
(3.51)

Προκειμένου να υπολογιστεί ο συντελεστής απορρόφησης  $\alpha$ , χρειάζεται να υπολογιστεί ο συντελεστής απορρόφησης του χαλαζία<sup>3</sup>:

$$T_q = (1 - R_q) \exp\left(-a_q d_q\right)$$
  

$$\rightarrow a_q = \frac{1}{d_q} \ln\left(\frac{1 - R_q}{T_q}\right).$$
(3.52)

Παρομοίως, η απορρόφηση του υμενίου σε υπόστρωμα χαλαζία είναι:

$$T = (1 - R) \exp(-ad) \exp(-a_q d_q)$$

 $<sup>^3 \</sup>mathrm{O}$ δείκτης q συμβολίζει ότι η ποσότητα αντιστοιχεί σε χαλαζία (Quartz).



Σχήμα 3.18: Απεικόνιση του συντελεστή απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων, για διάφορα δείγματα νανοκρυσταλλιτών σε  $SiO_2$ .

$$\rightarrow a = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{T_q}{T} \frac{1 - R}{1 - R_q} \right). \tag{3.53}$$

Με βάση τις σχέσεις αυτές έχουν υπολογιστεί οι συντελεστές απορρόφησης οι οποίοι παρουσιάζονται στο Σχ.3.18. Στο διάγραμμα αυτό απεικονίζεται επίσης η φασματική εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης κρυσταλλικού πυριτίου για σύγκριση. Από το διάγραμμα φαίνεται επίσης ότι η απορρόφηση για το δείγματα 1x10ox είναι σημαντικά μετατοπισμένη προς υψηλότερες ενέργειες. Το γεγονός αυτό εξηγείται με βάση το φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού το οποίο περιγράφηκε στο θεωρητικό μέρος του κεφαλαίου. Αυτό φαίνεται καλύτερα στην πιο διεξοδική ανάλυση που γίνεται στη συνέχεια. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής απορρόφησης για τα υπόλοιπα μονοστρωματικά δείγματα είναι αυξημένος σε σχέση με το κρυσταλλικό πυρίτιο. Όπως σημειώθηκε και στο υποκεφάλαιο 3.6, οι νανοκρυσταλλίτες παρουσιάζουν αυξημένη απορρόφηση λόγω της 'χαλάρωσης' του κανόνα διατήρησης του k, δηλαδή της ορμής. Μια άλλη εξήγηση του φαινομένου είναι η αύξηση της οπτικής διαδρομής λόγω των σκεδάσεων στα όρια των κρυσταλλιτών και στις διεπιφάνειες [134].

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος απεικόνισης των φασμάτων απορρόφησης είναι τα διαγράμματα τα οποία παρουσιάζουν την εξάρτηση της ποσότητας  $\sqrt{\hbar\omega\alpha}$  από την ενέργεια των φωτονίων  $\hbar\omega$ . Τα διαγράμματα αυτά βασίζονται στη θεωρητική έκφραση για το συντελεστή απορρόφησης. Στην περιοχή του κατωφλίου απορρόφησης ισχύει [120]:

$$\alpha \propto \left(\hbar\omega \mp E_p - E_q\right)^2,\tag{3.54}$$

Το Σχ.3.19.α αποτελεί ένα τέτοιο διάγραμμα. Με την προβολή των καμπυλών στον άξονα των y, δηλαδή για  $\alpha = 0$  προκύπτει η τιμή για το ενεργειακό χάσμα, καθώς η απορρόφηση μηδενίζεται όταν η ενέργεια των φωτονίων δεν επαρκεί για τη διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των φασμάτων απορρόφησης (Σχ.3.19.α, β και γ), για την εύρεση του ενεργειακού χάσματος, παρουσιάζονται στο Σχ.3.19.δ. Στο Σχ.3.19.δ παρουσιάζονται επίσης και τα αντίστοιχα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της ελλειψομετρίας (131), όπως και η θεωρητική καμπύλη της εξάρτησης του ενεργειακού χάσματος από τη διάμετρο των νανοκρυσταλλιτών [135]. Από το διάγραμμα του σχήματος αυτού φαίνεται ότι οι πειραματικές τιμές οι οποίες προέκυψαν βρίσκονται σε συμφωνία με τις θεωρητικές αναμενόμενες, όπως επίσης και ότι δεν απέχουν από τις αντίστοιχες τιμές οι οποίες προέκυψαν από την ελλειψομετρία.



Σχήμα 3.19: α, β., και γ. Διαγράμματα του φάσματος απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων για τα δείγματα 1x15ox, 1x30ox και 5x15ox αντίστοιxα (133, 134). δ. Εξάρτηση του ενεργειακού xάσματος, το οποίο προκύπτει από την προβολή των διαγραμμάτων απορρόφησης (133). Στο διάγραμμα φαίνονται και τα αντίστοιxα σημεία τα οποία προέκυψαν από την ανάλυση της ελλειψομετρίας (131), καθώς και η θεωρητική καμπύλη της εξάρτησης του ενεργειακού χάσματος από τις διαστάσεις των νανοκρυσταλλιτών (135).

Επίσης, από τα φάσματα απορρόφησης παρατηρείται η μετατόπιση προς μεγαλύτερες ενέργειες, όπως και αναμένονταν λόγω κβαντικού περιορισμού. Το φαινόμενο αυτό γίνεται περισσότερο φανερό στο Σχ.3.19.6, όπου παρατηρείται η αύξηση του ενεργειακού χάσματος καθώς η διάμετρος των νανοκρυσταλλιτών μειώνεται.

Η τελευταία παρατήρηση επιβεβαιώνει την αρχική εκτίμηση ότι το φάσμα απορρόφησης του νανοκρυσταλλικού πυριτίου μπορεί να προσαρμοστεί αναπτύσσοντας ναονοκρυσταλλίτες κατάλληλου μεγέθους. Όπως επισημάνθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο, αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί για την κατασκευή φωτοβολταϊκών πολλαπλών διόδων, τα οποία να βασίζονται αποκλειστικά σε τεχνολογία πυριτίου.

## 3.9 Ανάστροφο πρόβλημα

Στο υποκεφάλαιο αυτό γίνεται παρουσίαση της ανάλυσης των φασμάτων για την ανάκλαση R και τη διαπερατότητα T, τα οποία παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, για τον υπολογισμό του μιγαδικού δείκτη διάθλασης.

Στο υποκεφάλαιο 3.3 παρουσιάστηκε το ευθύ πρόβλημα, όπου γίνεται ο υπολογισμός της ανάκλασης και της φωτοπερατότητας με βάση το πάχος των υμενίων και των αντίστοιχων δεικτών διάθλασης:

$$\{n_j, k_j, d_j\} \to \{R, T\}.$$
 (3.55)

Το ανάστροφο πρόβλημα, δηλαδή αυτό της εύρεσης του δείκτη διάθλασης και του



Σχήμα 3.20: Διάγραμμα το οποίο παρουσιάζει τα πειραματικά αποτελέσματα για τη μέτρηση της ανάκλασης και της φωτοπερατότητας για το υπόστρωμα χαλαζία. Το πάχος του υποστρώματος ήταν 100 μm. Στο διάγραμμα επίσης παρουσιάζονται με συνεχείς γραμμές η ανάκλαση και η φωτοπερατότητα η οποία προκύπτει χρησιμοποιώντας τις τιμές n και k από το ανάστροφο πρόβλημα.

πάχους από την ανάκλαση και τη φωτοπερατότητα:

$$\{R, T\} \to \{n_j, k_j, d_j\},$$
 (3.56)

συνήθως δεν λύνεται αναλυτικά και πρέπει να χρησιμοποιηθούν αριθμητικές μέθοδοι.

#### Δείκτης διάθλασης του υποστρώματος

Το Σχ.3.20 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ανάκλασης και της φωτοπερατότητας για το υπόστρωμα χαλαζία. Όπως φαίνεται και από το σχήμα, το υπόστρωμα χαλαζία είναι διαυγές και παρουσιάζει υψηλή φωτοπερατότητα (> 85%) και χαμηλή ανακλαστικότητα (< 10%).

Με βάση τα πειραματικά σημεία του Σχ.3.21 είναι δυνατόν να γίνει υπολογισμός του δείκτη διάθλασης του χαλαζία. Το ανάστροφο πρόβλημα της εύρεσης  $\{n, k\}$  από τα  $\{R, T, d\}$  μπορεί να λυθεί αναλυτικά. Το άρθρο του Nichelatti [136] περιέχει ένα απλό αλγόριθμο για την αναλυτική επίλυση του προβλήματος. Αρχικά, υπολογίζεται η ανάκλαση η οποία οφείλεται στη διεπιφάνεια:

$$R_F = \frac{2 + T^2 - (1 - R)^2 - \sqrt{\left(2 + T^2 - (1 - R)^2\right)^2 - 4R\left(2 - R\right)}}{2\left(2 - R\right)}.$$
(3.57)

Το μιγαδικό μέρος του συντελεστή διάθλασης μπορεί να υπολογιστεί από την έκφραση:

$$k(R,T) = \frac{\lambda}{4\pi h} \ln\left[\frac{R_F(R,T)T}{R - R_F(R,T)}\right],$$
(3.58)

όπου h το πάχος του πλακιδίου. Το πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης δίνεται από την έκφραση:

$$n_{\pm} = \frac{1 + R_F(R,T)}{1 - R_F(R,T)} \pm \sqrt{\frac{4R_F(R,T)}{\left[1 - R_F(R,T)\right]^2} - \left(\frac{\lambda}{4\pi h}\right)^2 \ln\left[\frac{R_F(R,T)T}{R - R_F(R,T)}\right]}.$$
 (3.59)



Σχήμα 3.21: Παρουσίαση των *n* και *k* τα οποία προέκυψαν από την επίλυση του ανάστροφου προβλήματος με τη χρήση του αλγορίθμου Nichelatti, για το υπόστρωμα χαλαζία.

Από τις δύο λύσεις,  $n_+$  και  $n_-$ , επιλέγεται αυτή η οποία έχει φυσική σημασία.

Με τη χρήση του αλγορίθμου αυτού υπολογίστηκαν τα n και k του Σχ.3.21 για το υπόστρωμα χαλαζία.

Για να επαληθευθεί η ορθότητα των υπολογισμών χρησιμοποιήθηκαν τα n και k του χαλαζία για τον υπολογισμό της ανάκλασης και της φωτοπερατότητας, δηλαδή:

$$\{R,T\}_{ex} \rightarrow \{n_j,k_j\}_{cal} \rightarrow \{R,T\}_{cal}$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ.3.20 με συνεχή γραμμή. Η ταύτιση των πειραματικών σημείων με τις υπολογιζόμενες καμπύλες αποτελεί ένδειξη της ορθότητας των τελευταίων και κατά συνέπεια των δεικτών διάθλασης.

Επιπλέον, η χαμηλή τιμή του n συμπίπτει με την αναμενόμενη, δηλαδή ότι ο χαλαζίας δεν παρουσιάζει μεγάλη διαφορά στο δείκτη διάθλασης από τον αέρα, επειδή έχει χαμηλή ανακλαστικότητα. Παρομοίως, η χαμηλή τιμή του k συμφωνεί με την υψηλή φωτοπερατότητα του χαλαζία.

#### Δείκτης διάθλασης νανοκρυσταλλικού πυριτίου

Στην περίπτωση πολυστρωματικών δομών το ανάστροφο πρόβλημα  $\{R, T\} \rightarrow \{n_j, k_j, d_j\}$ δεν μπορεί να λυθεί αναλυτικά και πρέπει να χρησιμοποιηθούν αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης. Ο Denton και οι συνεργάτες του [137] έχουν αναπτύξει μια προσέγγιση επίλυσης του ανάστροφου προβλήματος. Βασική προϋπόθεση είναι η γνώση του δείκτη διάθλασης του υποστρώματος και των πειραματικών τιμών για την ανάκλαση και τη φωτοπερατότητα. Στην επίλυση γίνεται ελαχιστοποίηση της ποσότητας  $(1 \pm R) / T$ , αντί της ελαχιστοποίησης των R και T ξεχωριστά, καθώς έχει δειχθεί ότι η ποσότητα αυτή έχει περισσότερο ομαλή συμπεριφορά [138]. Επιπλέον, στην προσέγγιση του Denton η λύση του ανάστροφου προβλήματος επιτρέπει την εύρεση του πάχους των υμενίων.

Στα Σχ.3.22 και 3.23 παρουσιάζονται τα πειραματικά σημεία της ανάκλασης και φωτοπερατότητας, καθώς και τα n και k τα οποία προκύπτουν από την ανάλυση. Περαιτέρω βρέθηκε ότι τα πάχη των υμενίων ήταν 24,0 nm για την ονομαστική τιμή των 25,0 nm και 15,5 nm για την ονομαστική τιμή των 15,0 nm.

Από τα Σχ.3.22 και 3.23 φαίνεται ότι η ανάλυση είναι αρκετά ακριβής. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση των υμενίων ονομαστικού πάχους 20,0 nm δεν οδήγησε σε σύγκλιση των



Σχήμα 3.22: α. Διάγραμμα το οποίο παρουσιάζει τα πειραματικά αποτελέσματα για τη μέτρηση της ανάκλασης και της φωτοπερατότητας για δείγμα ονομαστικού πάχους 25 nm. β. Διάγραμμα για τα *n* και *k* τα οποία προκύπτουν από την αριθμητική ανάλυση των σημείων του αριστερού διαγράμματος.

καμπυλών.



Σχήμα 3.23: α. Διάγραμμα το οποίο παρουσιάζει τα πειραματικά αποτελέσματα για τη μέτρηση της ανάκλασης και της φωτοπερατότητας για δείγμα ονομαστικού πάχους 15 nm. β. Διάγραμμα για τα *n* και *k* τα οποία προκύπτουν από την αριθμητική ανάλυση των σημείων του αριστερού διαγράμματος.

## 3.10 Αποτελέσματα φωτοφωταύγειας

Από όλα τα δείγματα τα οποία μετρήθηκαν μόνο το δείγμα 1x10ox έδωσε φωτοφωταύγεια. Το δείγμα αυτό αποτελούνταν από νανοκρυσταλλίτες πυριτίου, οι οποίοι όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι απομονωμένοι μεταξύ τους μέσα σε μήτρα διοξειδίου του πυριτίου ενώ τα άλλα δείγματα αποτελούνταν από υμένια νανοκρυσταλλιτών ανάμεσα σε  $SiO_2$ . Το δείγμα 1x10ox αποτελείται από νανοκρυσταλλίτες πυριτίου με μέγεθος περίπου 2 nm στον κατακόρυφο άξονα, ενώ είναι της τάξης των 5 nm και μικρότερα στο επίπεδο (x, y). Ο λόγος εκπομπής φωτός στο συγκεκριμένο δείγμα ήταν ο ισχυρός εντοπισμός των εξιτονίων μέσα στους νανοκρυσταλλίτες (localization),οι οποίοι είναι απομονωμένοι και περιστοιχίζονται από διοξείδιο του πυριτίου.

Ο χωρικός εντοπισμός των εξιτονίων μέσα στους νανοκρυσταλλίτες είχε σαν συνέπεια τη γαλάρωση του κυματανύσματος k και επομένως την αύξηση της πιθανότητας επανασύνδεσης των εξιτονίων με την εκπομπή φωτός. Το φάσμα έχει τα χαρακτηριστικά της φωτοφωταύγειας τα οποία αναμένονταν από νανοκρυσταλλίτες αυτού του μεγέθους, οι οποίοι είναι εμβαπτισμένοι σε διοξείδιο του πυριτίου. Στο Σχ.3.24 φαίνονται τα φάσματα της φωτοφωταύγειας και της απορρόφησης για το συγκεκριμένο δείγμα. Η διακεκομμένη γραμμή η οποία τέμνει τον άξονα των ενεργειών για μηδενική απορρόφηση, αντιστοιχεί στην ενέργεια στην οποία αρχίζει το υλικό να απορροφά, και είναι μια ένδειξη του μεγέθους του ενεργειακού χάσματος των νανοκρυσταλλιτών. Παρατηρείται σημαντική μετατόπιση στην τιμή της ενέργειας, η οποία αντιστοιχεί στο μέγιστο της φωτοφωταύγειας προς μικρότερες τιμές (redshift) σε σχέση με την τιμή του ενεργειακού χάσματος. Η διαφορά είναι περίπου 0,7 eV. Αυτό οφείλεται στο ότι η διεπιφάνεια των νανοκρυσταλλιτών με το διοξείδιο του πυριτίου ή η παραμόρφωση των νανοκρυσταλλιτών λόγω της ύπαρξης του διοξειδίου του συριτίου στην επιφάνειά τους, εισάγει ενεργειακές καταστάσεις εντός του ενεργειακού τους χάσματος. Η πιο πάνω μελέτη είναι δημοσιευμένη και αποτελεί την αναφορά [139].

Ένα τέτοιο σύστημα νανοκρυσταλλιτών μέσα σε μήτρα διοξειδίου του πυριτίου θα μπορούσε να είναι κατάλληλο ως υλικό για down-conversion σε φωτοβολταϊκές διατάξεις κρυσταλλικού πυριτίου. Καθώς, όταν μικραίνει η διάσταση των νανοκρυσταλλιτών, αυτά μπορούν να απορροφήσουν πιο αποτελεσματικά φωτόνια μεγαλύτερης ενέργειας και να επανεκπέμψουν στην κόκκινη περιοχή του φάσματος.



Σχήμα 3.24: Σύγκριση φασμάτων φωτοφωταύγειας και απορρόφησης (139).

### 3.11 Συμπεράσματα

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου ήταν η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου, τα οποία αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της διατριβής. Παρατηρήθηκε τροποποίηση του φάσματος απορρόφησης καθώς και μετατόπισή του σε υψηλότερες ενέργειες καθώς οι διαστάσεις των νανοκρυσταλλιτών μειώθηκαν. Επιπλέον, θεωρήθηκε αναγκαίο να πραγματοποιηθούν πειράματα ώστε να καθοριστούν οι οπτικές παράμετροι του νανοκρυσταλλικού πυριτίου προκειμένου να κατανοηθούν τα οπτοηλεκτρονικά φαινόμενα τα οποία περιγράφονται σε επόμενο κεφάλαιο.

Το σημαντικότερο αποτέλεσμα ήταν η παρατήρηση του φαινομένου του κβαντικού εντοπισμού στις δομές οι οποίες αναπτύχθηκαν και της μεταβολής του ενεργειακού χάσματος των νανοκρυσταλλιτών συναρτήσει του μεγέθους τους. Επιπλέον, βρέθηκε ότι το νανοκρυσταλλικό πυρίτιο παρουσιάζει αυξημένο συντελεστή απορρόφησης σε σχέση με αυτό του κρυσταλλικού πυριτίου.

Αναλύοντας τα αποτελέσματα της φωτοφασματομετρίας υπολογίστηκαν οι συντελεστές

διάθλασης των δειγμάτων. Οι αριθμητικές μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών αυτών έδειξαν καλή σύγκλιση με τα πειραματικά σημεία.

Τέλος, στο τελευταίο υποκεφάλαιο έγινε η παρουσίαση της φωτοφωταύγειας την οποία παρουσιάζουν δείγματα αποτελούμενα από νανοκρυσταλλίτες πυριτίου μικρών διαστάσεων οι οποίοι ήταν απομονωμένοι μέσα σε μήτρα διοξειδίου του πυριτίου.

## Κεφάλαιο 4

# ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Ένας από τους βασικούς στόχους της διατριβής ήταν η κατανόηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου. Το θέμα της αγωγιμότητας των νανοκρυσταλλιτών είναι ένα ανοιχτό επιστημονικό πρόβλημα το οποίο μελετάται από πολλές ομάδες τα τελευταία δέκα περίπου χρόνια. Μέχρι σήμερα δεν έχει γίνει αποδεκτή κάποια συγκεκριμένη ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων και οι έρευνες συνεχίζονται. Το πρόβλημα περιπλέκεται από το γεγονός ότι το νανοκρυσταλλικό πυρίτιο παρουσιάζει ποικιλομορφία δομικών καταστάσεων, οι οποίες οδηγούν σε αρκετά διαφορετικά πειραματικά αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων.

Στο κεφάβαιο αυτό γίνεται μια εκτενής παρουσίαση της βιββιογραφίας σχετικής με το θέμα της αγωγιμότητας. Στην αρχή, γίνεται η παρουσίαση της κβασσικής θεωρίας αγωγιμότητας των ημιαγωγών και ορίζονται διάφορες ποσότητες. Στη συνέχεια γίνεται παρουσίαση του ρόβου που παίζουν οι ηβεκτρικές επαφές στην αγωγιμότητα. Ακοβουθεί συζήτηση για τα φαινόμενα της αγωγιμότητας υπό υψηβό πεδίο. 'Επειτα, παρουσιάζεται η θεωρία της αγωγιμότητας σε ποβυκρυσταββικό πυρίτιο. Και το θεωρητικό κομμάτι του κεφαβαίου κβείνει με την παρουσίαση της θεωρίας αγωγιμότητας ατάκτων υβικών και το φαινόμενου της φραγής Coulomb.

Στο πεφαματικό μέρος του κεφαβαίου παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτεβέσματα των πεφαμάτων τα οποία έγιναν στο πβαίσιο της διδακτορικής διατριβής. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η πεφαματική διάταξη, τα πεφαματικά αποτεβέσματα και η ανάβυση - συζήτηση των αποτεβεσμάτων.

## 4.1 Θεωρία αγωγιμότητας ημιαγωγικών υλικών

Η βάση της μικροηλεκτρονικής και των εφαρμογών της είναι η ηλεκτρική συμπεριφορά των ημιαγωγών. Οι ημιαγωγοί, όπως δείχνει και η ονομασία τους, έχουν ενδιάμεση αγωγιμότητα μεταξύ των αγωγών και των μονωτών. Αλλά αυτό το οποίο κάνει τους ημιαγωγούς ενδιαφέρον υλικό και ο λόγος επικράτησής τους στην ηλεκτρονική είναι η ιδιότητά τους να μεταβάλλεται ελεγχόμενα η αγωγιμότητά τους πολλές τάξεις μεγέθους, ανάλογα με τη συγκέντρωση των προσμίξεων.

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συνοπτικά τα στοιχεία της θεωρίας της γραμμικής αγωγιμότητας των ημιαγωγών, δηλαδή όταν το ρεύμα είναι ανάλογο του ηλεκτρικού πεδίου. Αρχικά, δίνονται διάφοροι ορισμοί οι οποίοι σχετίζονται με την αγωγιμότητα γενικότερα και στη συνέχεια παρουσιάζεται η θεωρία της συγκέντρωσης των φορέων και της απόκρισής τους στο ηλεκτρικό πεδίο.

#### Μοντέλο αγωγιμότητας Drude - Lorentz

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική προσέγγιση, η εξίσωση κίνησης ενός ηλεκτρονίου το οποίο βρίσκεται σε ημιαγωγό είναι [140]:

$$\frac{d\hbar\mathbf{k}}{dt} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = q\mathbf{F},\tag{4.1}$$

όπου **F** συνεχές εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, q το φορτίο του ηλεκτρονίου, **k** το κυματάνυσμα του ηλεκτρονίου και  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  η ορμή του ηλεκτρονίου. Από την εξίσωση (4.1) συνεπάγεται ότι για συνεχές ηλεκτρικό πεδίο η ορμή του ηλεκτρονίου αυξάνεται απεριόριστα. Όμως, αυτό δεν είναι δυνατόν στους πραγματικούς ημιαγωγούς όπου εμφανίζεται και ένας όρος 'τριβής'. Η εμφάνιση της τριβής οφείλεται στις αποκλίσεις από την περιοδικότητα του πλέγματος, ατέλειες, προσμίξεις ή/και φωνόνια. Στην περίπτωση αυτή, η εξίσωση κίνησης γράφεται:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = q\mathbf{F} + \mathbf{f}_{fric}.\tag{4.2}$$

Η θεωρία η οποία χρησιμοποιεί την εξίσωση (4.2) για την περιγραφή της κίνησης ηλεκτρονίων σε στερεό σώμα ονομάζεται μοντέλο Drude - Lorentz [141]. Στο πλαίσιο αυτού του μοντέλου η δύναμη τριβής είναι ίση με  $\mathbf{f}_{fric} = -\mathbf{p}/\tau$ , όπου  $\tau$  ο λεγόμενος χρόνος εφησυχασμού.

Στη στατική περίπτωση, δηλαδή όταν η ορμή δεν μεταβάλλεται:

$$q\mathbf{F} = \frac{\mathbf{p}}{\tau}.\tag{4.3}$$

Για μικρές τιμές της ορμής του ηλεκτρονίου, η ενέργεία του περιγράφεται από τη σχέση  $E = \mathbf{p}^2/2m^*$  [141]. Στην προσέγγιση αυτή, η ορμή του ηλεκτρονίου μπορεί να εκφραστεί μέσω της ταχύτητάς του,  $\mathbf{p} = m^* \mathbf{v}$ , όπου  $m^*$  η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου. Οπότε η ταχύτητα είναι ίση με:

$$\mathbf{v} = \frac{q\mathbf{F}}{m^*}\tau.$$
(4.4)

Η ταχύτητα αυτή ονομάζεται ταχύτητα ολίσθησης και είναι η ταχύτητα την οποία αποκτά το ηλεκτρόνιο σε ομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο [141, 26]. Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι η ταχύτητα του ηλεκτρονίου είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Η σταθερά αναλογίας ονομάζεται ευκινησία (mobility) των ηλεκτρονίων και σύμφωνα με την (4.4) είναι ίση με:

$$\mu \equiv \frac{\mathbf{v}}{\mathbf{F}} = \frac{q\tau}{m^*}.\tag{4.5}$$

Από την ταχύτητα ολίσθησης μπορεί να γίνει υπολογισμός και της πυκνότητα ρεύματος **j**, η οποία ρέει μέσα στον ημιαγωγό. Αν η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων είναι *n*, τότε η ποσότητα φορτίου η οποία διέρχεται από μια μοναδιαία επιφάνεια, δηλαδή η πυκνότητα ρεύματος, είναι ίση με:

$$\mathbf{j} = qn\mathbf{v} = qn\mu\mathbf{F} = \sigma\mathbf{F}.$$
(4.6)

Η εξίσωση αυτή είναι ο νόμος του Ohm και η ποσότητα  $\sigma$  είναι η αγωγιμότητα του ημια-γωγού:

$$\sigma = qn\mu = \frac{q^2n}{m^*}\tau.$$
(4.7)

Η συγκέντρωση n και η ευκινησία  $\mu$  του ηλεκτρονίου είναι σταθερές ποσότητες για ασθενή πεδία και εξαρτώνται από τη φύση του ημιαγωγού και τη θερμοκρασία T [142]. Για ισχυρά ηλεκτρικά πεδία εμφανίζεται εξάρτηση των τιμών του από τη τιμή του πεδίου [26]:

$$\sigma(\mathbf{F}, T) = qn(\mathbf{F}, T) \,\mu(\mathbf{F}, T) \,, \tag{4.8}$$

συμπεριφορά η οποία αναλύεται σ' ένα από τα ακόλουθα υποκεφάλαια.

Από την έκφραση (4.7), και τη γενικευμένη μορφή της (4.8), προκύπτει ότι για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας είναι απαραίτητη η γνώση της συγκέντρωσης και της ευκινησίας των ηλεκτρονίων. Το υπόλοιπο μέρος του υποκεφαλαίου περιγράφει τις ιδιότητες των δύο αυτών μεγεθών και τις εξαρτήσεις τους από διάφορους παράγοντες.

#### Συγκέντρωση ελεύθερων φορέων

Τα ηλεκτρόνια, ως σωματίδια με ημιακέραιο σπιν, ακολουθούν την απαγορευτική αρχή του Pauli και περιγράφονται με ένα είδος στατιστικής γνωστής ως στατιστική Fermi-Dirac [143]. Η κατανομή Fermi-Dirac δίνει την πιθανότητα ένα τροχιακό με ενέργεια E να είναι κατειλημμένο, σ΄ ένα ιδανικό ηλεκτρονικό αέριο, το οποίο βρίσκεται σε θερμική ισορροπία:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \simeq \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right),\tag{4.9}$$

όπου  $E_F$  είναι η ενέργεια Fermi,  $k_B$  η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Η προσεγγιστική μορφή της έκφρασης (4.9) ισχύει για την περίπτωση μη εκφυλισμένου ημιαγωγού ( $E - E_F > 3kT$ ), όπου η Fermi-Dirac κατανομή απλοποιείται στην κατανομή Maxwell - Boltzmann.

Σύμφωνα με τη θεωρία ζωνών [143], η συγκέντρωση n(E) των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας προκύπτει από το γινόμενο της πυκνότητας καταστάσεων  $g_C(E)$  στη ζώνη αγωγιμότητας επί την πιθανότητα f(E) μία κατάσταση να είναι κατειλημμένη. Για τη συγκέντρωση των οπών p(E), αντίστοιχα, το γινόμενο της πυκνότητας καταστάσεων  $g_V(E)$ επί την πιθανότητα μία κατάσταση να μην είναι κατειλημμένη:

$$n = \int_{E_C}^{\infty} f(E) g_C(E) d\varepsilon = \frac{2N_C}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\eta_C) \simeq N_C e^{\frac{E_F - E_C}{kT}},$$
(4.10)

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} [1 - f(E)] g_V(E) dE = \frac{2N_V}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\eta_V) \simeq N_V e^{\frac{E_V - E_F}{kT}}, \quad (4.11)$$

όπου  $N_{C,V}$ η πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα, και

$$F_{1/2}\left(\eta_{C}\right) \equiv \int_{0}^{\infty} \frac{\eta^{1/2} d\eta}{1 + e^{\eta - \eta_{c}}}$$

το ολοκλήρωμα Fermi τάξης 1/2 με  $\eta = (E - E_C)/kT$  και  $\eta_C = (E_F - E_C)/kT$ . Η πυκνότητα καταστάσεων στην προσέγγιση των μη εκφυλισμένων ημιαγωγών  $(E = \hbar^2 \mathbf{k}^2/2m^*)$ , δίνεται από την έκφραση

$$N_{C,V} = 2 \left( m_{e,h}^d k T / 2\pi \hbar^2 \right)^{3/2}, \qquad (4.12)$$

με τις ενεργές μάζες για τον αριθμό των καταστάσεων να είναι  $m_e^d = d_v^{2/3} (m_t^2 m_l)^{1/3}$  και  $m_h^d = \left(m_{hh}^{3/2} + m_{lh}^{3/2}\right)^{2/3}$  όπου  $d_v$  ο αριθμός εκφυλισμού του ελαχίστου της ζώνης αγωγιμότητας (6 για πυρίτιο),  $m_t$  η εγκάρσια και  $m_l$  η διαμήκης ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου,  $m_{hh}$  και  $m_{lh}$  η βαριά και η ελαφριά μάζα οπής.

Για ενδογενή ημιαγωγό η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων (4.10) είναι ίση με αυτήν των οπών (4.11) και μπορεί να γραφεί:

$$n = p = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right),\tag{4.13}$$



Σχήμα 4.1: Σύγκριση μεταξύ πειραματικών μετρήσεων για τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων και οπών και των θεωρητικά προβλεπόμενων. Οι μετρήσεις έγιναν για πυρίπιο με προσμίξεις ατόμων φωσφόρου (145).

όπου  $E_G$  είναι το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.

Στην περίπτωση ημιαγωγού με  $N_D$  προσμίξεις-δότες με ενέργεια ιονισμού  $E_D$ , το επίπεδο Fermi δίνεται από την έκφραση [144]:

$$E_F = E_C - E_D + kT \ln\left(\frac{\beta/\gamma + \gamma/N_C^2 - 1}{3\hat{d}}\right), \qquad (4.14)$$

όπου  $\hat{d}$  ο αριθμός εκφυλισμού του δότη και

$$\gamma = \left(\frac{-N_C^4 \alpha \sqrt{N_C^8 \alpha^2 - 4N_C^6 \beta^3}}{2}\right),\tag{4.15}$$

$$\beta = N_C^2 + 3\hat{d}N_C N_D \exp\left(\frac{E_D}{kT}\right) + 3\hat{d}^2 N_C N_V \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right) \exp\left(\frac{2E_D}{kT}\right), \quad (4.16)$$

$$\alpha = 2N_C^2 + 9\hat{d}N_C N_D \exp\left(\frac{E_D}{kT}\right) - 18\hat{d}^2 N_C N_V \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right) \exp\left(\frac{2E_D}{kT}\right).$$
(4.17)

Ενώ η συγκέντρωση δίνεται από την έκφραση:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \frac{\beta/\gamma + \gamma/N_C^2 - 1}{3\hat{d}}.$$
(4.18)

Στο Σχ.4.1 φαίνονται τα πειραματικά σημεία για τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων και οπών σε πυρίτιο με προσμίξεις φωσφόρου, συγκέντρωσης  $N_D = 4,7 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>.

Μηχανισμός σκέδασης	Εξάρτηση από Τ	Αναφορές
Από ιονισμένες προσμίξεις	$T^{3/2}$	[148, 149]
Από ακουστικά φωνόνια	$T^{-3/2}$	[143, 150]
Από οπτικά φωνόνια	$\exp\left(1/T\right)$	[144, 147]
Από πιεζοηλεκτρικό δυναμικό	$T^{-1/2}$	[144, 147]
Από όρια κρυσταλλιτών	$T^{-1/2}$	[151, 152]

Πίνακας 4.1: Θερμική εξάρτηση της ευκινησίας των ελεύθερων φορέων από τη θερμοκρασία για διάφορους μηχανισμούς σκέδασης. Οι ακριβείς εκφράσεις μπορούν να βρεθούν στις παρατιθέμενες αναφορές.

#### Ευκινησία ελεύθερων φορέων

Η ευκινησία μ είναι σημαντικό χαρακτηριστικό των ημιαγωγών η οποία εκφράζει το πόσο ισχυρά επηρεάζεται η κίνηση ενός φορέα υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Λεπτομέρειες για τους μηχανισμούς σκέδασης μπορούν να βρεθούν στα βιβλία του Anselm [143], του Singh [146] και στο άρθρο του Ruda [147].

Η ευκινησία επηρεάζεται σημαντικά από τη σκέδαση των φορέων στο υλικό με διάφορους μηχανισμούς κατά τη διάρκεια της μέσης ελεύθερης διαδρομής των φορέων στο υλικό. Οι κύριοι μηχανισμοί σκέδασης είναι οι σκεδάσεις από: το πλέγμα (lattice scattering), τις ιονισμένες προσμίξεις (impurity scattering), τις ηλεκτρικά ουδέτερες προσμίξεις και ατέλειες δομής του πλέγματος καθώς και η σκέδαση φορέα-φορέα. Μεταξύ αυτών, οι πλέον σημαντικοί μηχανισμοί σκέδασης είναι από το πλέγμα και από ιονισμένες προσμίξεις. Στη συνέχεια, γίνεται σύντομη και ποιοτική περιγραφή των διαφόρων μηχανισμών σκέδασης.

Οι διάφοροι μηχανισμοί σκέδασης επιδρούν αθροιστικά στη μείωση της ευκινησίας. Η ευκινησία συνδέεται με τις επιμέρους ευκινησίες, δηλαδή με τις ευκινησίες αν αγνοηθούν οι υπόλοιποι μηχανισμοί σκέδασης, μέσω του κανόνα του Matthiesen:

$$\frac{1}{\mu} = \sum_{i} \frac{1}{\mu_{i}},$$
 (4.19)

όπου γίνεται η υπόθεση ότι ο κάθε μηχανισμός σκέδασης δεν επηρεάζεται από τους άλλους.

Γενικά, ο κάθε μηχανισμός σκέδασης έχει διαφορετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία και η ευκινησία φορέων στο υλικό έχει μια πολύπλοκη εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Ο Πίνακας.4.1 συνοψίζει τους διάφορους μηχανισμούς σκέδασης.

Η σκέδαση από το πλέγμα οφείλεται στις θερμικές δονήσεις των ατόμων οι οποίες για T>0 K διαταράσσουν το περιοδικό δυναμικό του πλέγματος και επιτρέπουν τη μεταφορά ενέργειας μεταξύ του πλέγματος (φωνονίων) και των φορέων. Ο μηχανισμός αυτός είναι ο πλέον ισχυρός σε υψηλές θερμοκρασίες [143, 150].

Η σκέδαση από τις προσμίξεις οφείλεται στην αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ του φορέα και των ιονισμένων προσμίξεων (θετικά και αρνητικά φορτισμένων δοτών ή αποδεκτών, αντίστοιχα). Η σκέδαση από τις προσμίξεις δεν είναι σημαντική σε υψηλές θερμοκρασίες επειδή οι φορείς κινούνται με υψηλότερες ταχύτητες και επομένως υφίστανται την επίδραση του δυναμικού της ιονισμένης πρόσμιξης για συντομότερο χρονικό διάστημα [148, 149].

Η σκέδαση από ουδέτερες προσμίξεις (μη-ιονισμένες) γίνεται σημαντική σε χαμηλές θερμοκρασίες, όταν δηλαδή ένα σημαντικό ποσοστό προσμίξεων δεν είναι ιονισμένο. Η σκέδαση από ατέλειες δομής είναι σημαντική σε πολυκρυσταλλικά υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλες συγκεντρώσεις ατελειών δομής. Η σκέδαση ηλεκτρονίου-οπής δεν επηρεάζει σημαντικά την ευκινησία, αφού σ΄ ένα ημιαγωγό σπάνια συνυπάρχουν μεγάλες συγκεντρώσεις αμφοτέρων τύπων φορέων. Τέλος, η σκέδαση μεταξύ φορέων αυτού του τύπου δεν μεταβάλλει σημαντικά την ευκινησία επειδή δεν συνοδεύεται από ικανή μεταφορά ορμής. Αντίθετα, συντελεί στην τυχαία ανακατανομή της συνολικής ορμής και επομένως έχει μόνο έμμεσο αποτέλεσμα στην ευκινησία [148, 149].

## 4.2 Μηχανισμοί έγχυσης φορέων από ηλεκτρικές επαφές

Η ηλεκτρική συμπεριφορά ενός δείγματος δεν καθορίζεται μόνο από τις ιδιότητες του υλικού αλλά σε πολλές περιπτώσεις και από τις ηλεκτρικές επαφές. Η ηλεκτρική επαφή αναφέρεται στη διεπαφή μεταλλικού και μη μεταλλικού υλικού, το οποίο μπορεί να είναι μονωτής ή ημιαγωγός. Ο σκοπός των ηλεκτροδίων, όπως αλλιώς ονομάζονται, είναι να παρέχει διαφορά δυναμικού και να εμφανίζεται η ολίσθηση των φορέων. Οι ηλεκτρικές επαφές πάνω σ΄ ένα διηλεκτρικό (ημιαγωγό ή μονωτή) μπορούν να αλλάξουν δραστικά την ηλεκτρική του συμπεριφορά. Ο Simmons [153] έχει κατηγοριοποιήσει την αγωγιμότητα στα διηλεκτρικά σε δυο κατηγορίες: σε αυτά, στα οποία το υλικό είναι ο καθοριστικός παράγοντας για την αγωγιμότητα (bulk-limited) και σ΄ αυτά όπου τα ηλεκτρόδια είναι εκεί-να τα οποία δεν επηρεάζουν την αγωγιμότητα (electrode-limited). Στην πρώτη περίπτωση, τα ηλεκτριδία δεν επηρεάζουν την αγωγιμότητα και οι φορείς δημιουργούνται στο εσωτερικό του υλικού από θερμική διέγερση ή ακτινοβολία. Στη δεύτερη περίπτωση, η αγωγιμότητα καθορίζεται από τος φορείς οι οποίοι εγχέονται στο διηλεκτρικό από τις ηλεκτρικές επαφές.

Οπότε είναι ευνόητο ότι κατά τη μελέτη της ηλεκτρικής συμπεριφοράς πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη σημασία στις ηλεκτρικές επαφές. Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και αναλύονται οι διάφορες λεπτομέρειες και περιπτώσεις των ηλεκτρικών επαφών καθώς και οι μηχανισμοί έγχυσης των φορέων.

#### Ηλεκτρικές επαφές και φράγματα δυναμικού

Όταν δύο υλικά με διαφορετικά επίπεδα Fermi έρθουν σε επαφή θα εμφανιστεί ανακατανομή των ελεύθερων φορέων μέχρι να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια του συστήματος, δηλαδή όταν εξισορροπηθούν οι ενέργειες Fermi. Το αποτέλεσμα θα είναι να σχηματιστεί ένα στρώμα θετικών φορτίων από τη μια πλευρά και ένα στρώμα αρνητικών φορτίων από την άλλη πλευρά της διεπαφής. Το διπλό αυτό στρώμα είναι γνωστό ως φράγμα δυναμικού διεπαφής και εμποδίζει την περαιτέρω μεταφορά φορτίου [154, 155, 156]. Στο σημείο αυτό αναλύονται τα διάφορα χαρακτηριστικά των φραγμών δυναμικού οι οποίοι σχηματίζονται για ιδανικές επαφές<sup>1</sup>.

#### Ηλεκτρικές επαφές, έργο εξαγωγής και δυναμικά επαφών

Η απλούστερη περίπτωση διεπαφής είναι αυτή του μετάλλου με το κενό. Στην περίπτωση αυτή οι φορείς περιορίζονται από το δυναμικό των ατόμων του μετάλλου και τα επιφανειακά φορτία. Για να υπερνικήσουν τις δυνάμεις αυτές τα φορτία πρέπει να έχουν πλεονάζουσα ενέργεια η οποία ορίζεται ως έργο εξαγωγής  $\phi_m$ .

Το δυναμικό επαφής (contact potential) ορίζεται ως η διαφορά στο δυναμικό μεταξύ δυο υλικών τα οποία έχουν έρθει σε επαφή και είναι ανάλογα της διαφοράς των έργων εξαγωγής. Στην περίπτωση επαφής μετάλλου - διηλεκτρικού:

$$F_d = \frac{1}{q} \left( \phi_m - \phi \right), \tag{4.20}$$

όπου q το φορτίο ηλεκτρονίου και  $\phi$  το έργο εξόδου του διηλεκτρικού.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Ως ιδανική επαφή ορίζεται εκείνη στην οποία απουσιάζουν οι επιφανειακές ενεργειακές καταστάσεις στη διεπαφή.

#### Περιπτώσεις επαφών

Ανάλογα με την τιμή του δυναμικού επαφής για μια ιδανική διεπαφή μπορούν να σχηματισθούν ουδέτερες (neutral), ωμικές (Ohmic) και επαφές φραγής (blocking), όπως φαίνεται στο Σχ.4.2.



Σχήμα 4.2: Ενεργειακό διάγραμμα το οποίο δείχνει τους τρεις τύπους επαφής οι οποίοι μπορούν να σχηματιστούν μεταξύ μετάλλου και διηλεκτρικού ή ημιαγωγού. Στις αριστερές εικόνες αναπαρίστανται οι σχετικές διαφορές στα έργα εξαγωγής των δύο υλικών, ενώ στις δεξιές τα ενεργειακά διαγράμματα όταν σχηματιστεί η διεπαφή. α. Ωμική επαφή, β. ουδέτερη επαφή και γ. επαφή φραγής.

Στις ωμικές επαφές (Σχ.4.2.α) η αντίσταση της διεπαφής είναι πολύ μικρότερη από αυτήν του διηλεκτρικού ή ημιαγωγού [157]. Η προϋπόθεση για το σχηματισμό ωμικής επαφής είναι  $\phi_m < \phi$ . Στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην περιοχή της διεπαφής είναι μεγαλύτερη από αυτήν του εσωτερικού του διηλεκτρικού ή ημιαγωγού. Ένας άλλος τρόπος επίτευξης ωμικής επαφής ο οποίος εφαρμόζεται στην περίπτωση των ημιαγωγών είναι η αύξηση των προσμίξεων της περιοχής του ημιαγωγού κοντά στην επαφή με το μέταλλο.

Οι ουδέτερες επαφές (Σχ.4.2.6) σχηματίζονται στην περίπτωση κατά την οποία η διεπαφή δεν έχει αποτέλεσμα εμφάνισης σημαντικών φορτίων χώρου ώστε να εμφανιστεί



Σχήμα 4.3: Ενεργειακό διάγραμμα το οποίο δείχνει την κατανομή των ηλεκτρονίων με την ενέργεια και την τροποποίηση του φραγμού δυναμικού διεπαφής μετάλλου - διηλεκτρικού λόγω φαινομένου Schottky. Το  $\psi(x)$  περιγράφει το φράγμα δυναμικού και το  $x_m$  αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή του.

κύρτωση των ενεργειακών ζωνών στο διηλεκτρικό ή τον ημιαγωγό [158, 159]. Η περίπτωση αυτή εμφανίζεται όταν το δυναμικό επαφής είναι μηδέν, σε χαμηλές θερμοκρασίες ώστε να μην υπάρχει διάχυση των φορέων και με παρουσία βαθέων παγίδων (deep traps).

Οι επαφές φραγής (Σχ.4.2.γ) σχηματίζονται όταν  $\phi_m > \phi$ , Στη περίπτωση αυτή τα ηλεκτρόνια του διηλεκτρικού διαχέονται στο μέταλλο με αποτέλεσμα να σχηματίζεται θετικό φορτίο χώρου στη θέση τους. Το αποτέλεσμα είναι να σχηματίζεται ένα φράγμα δυναμικού για τα ηλεκτρόνια του διηλεκτρικού ή του ημιαγωγού. Οι επαφές αυτού του τύπου στην περίπτωση των ημιαγωγών ονομάζονται και Schottky και μπορούν να λειτουργήσουν ως ανορθωτές καθώς η διέλευση των φορέων είναι πιο εύκολη προς μια κατεύθυνση σε σχέση με την άλλη.

Η προηγούμενη συζήτηση αφορούσε τις ιδανικές επαφές, στη φύση όμως δεν υπάρχουν ιδανικοί κρύσταλλοι, οι ατέλειες και οι προσμίξεις είναι πάντα παρούσες. Σε πολλές περιπτώσεις, οι επιφανειακές ενεργειακές καταστάσεις οι οποίες εμφανίζονται στη διεπαφή λόγω των ατελειών και προσμίξεων είναι αυτές οι οποίες καθορίζουν και την ηλεκτρική συμπεριφορά της επαφής [160, 161, 162, 163]. Ανάλογα με την ενεργειακή κατανομή των προσμίξεων ως προς την ενέργεια Fermi οι επιφανειακές καταστάσεις μπορούν να οδηγήσουν σε οποιοδήποτε τύπο επαφής.

#### Μηχανισμοί έγχυσης φορέων

Στο σημείο αυτό παρουσιάζονται οι τρεις κυριότεροι μηχανισμοί έγχυσης φορέων από το μέταλλο στο διηλεκτρικό ή τον ημιαγωγό.

#### Θερμιονική εκπομπή

Η ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων υπακούει στη κατανομή Fermi-Dirac [164]. Σε οποιαδήποτε θερμοκρασία, διάφορη των 0 K, η κατανομή αυτή εμφανίζει τη λεγόμενη 'ουρά' Boltzmann, δηλαδή υπάρχει πιθανότητα εμφάνισης ηλεκτρονίου με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτήν της στάθμης Fermi (Σχ.4.3). Το αποτέλεσμα είναι σε μια διεπαφή μετάλλου - διηλεκτρικού να εμφανίζεται η μεταφορά των ηλεκτρονίων τα οποία έχουν ενέργειες μεγαλύτερες από αυτήν του φράγματος δυναμικού της διεπαφής. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται θερμιονική εκπομπή (thermionic emission) [142].

Η θεωρία της θερμιονικής εκπομπής αναπτύχθηκε από τον Bethe [165] ο οποίος έκανε τις εξής υποθέσεις: 1. το φράγμα δυναμικού  $q\phi_B$  το οποίο πρέπει να ξεπεράσει το ηλε-

κτρόνιο είναι πολύ μεγαλύτερο από το kT, 2. υπάρχει θερμική ισορροπία στη διεπαφή, 3. η εκπομπή δεν διαταράσσει την ισορροπία. Σύμφωνα με τα προηγούμενα, το ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο εμφανίζεται λόγω μονόπλευρης θερμιονικής εκπομπής είναι ίσο με:

$$J = \int_{E_F + q\phi_B}^{\infty} qv_x dn = q \int_{E_F + q\phi_B}^{\infty} v_x N(E) f(E) dE, \qquad (4.21)$$

όπου  $v_x$  είναι η ταχύτητα του φορέα προς την κατεύθυνση εκπομπής, dn η πυκνότητα των φορέων με ενέργεια μεταξύ E και E + dE, N(E) η πυκνότητα καταστάσεων και f(E) η κατανομή Fermi-Dirac. Η τελική έκφραση για την πυκνότητα ρεύματος είναι [76]:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{qF}{kT}\right),$$
(4.22)

όπου  $A^* \equiv 4\pi q m^* k^2 / h^3$  η λεγόμενη σταθερά Richardson και F η διαφορά δυναμικού.

Στην περίπτωση διεπαφής μετάλλου - διηλεκτρικού η θερμιονική εκπομπή αφορά και τα δυο υλικά και η συνολική πυκνότητα ρεύματος θα είναι ίση με:

$$J_n = J_{TE} \left[ \exp\left(\frac{qF}{kT}\right) - 1 \right], \tag{4.23}$$

όπου  $J_{TE} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right)$ . Για τον υπολογισμό του φράγματος δυναμικού θα πρέπει να συνυπολογισθεί και η δύναμη κατόπτρου<sup>2</sup>, το λεγόμενο φαινόμενο Schottky [166, 167, 168]. Στο Σχ.4.3 φαίνεται η μεταβολή του φράγματος δυναμικού αν συνυπολογιστεί η δύναμη κατόπτρου και το ηλεκτρικό πεδίο F. Λόγω της δύναμης κατόπτρου το ύψος του φράγματος δυναμικού μειώνεται κατά [153]:

$$\Delta\phi_n = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon}F},\tag{4.24}$$

για την περίπτωση των ουδέτερων επαφών και κατά [169]

$$\Delta\phi_b = \left[\frac{q^6 \left(\phi_m - \phi + qV\right) N_d}{2 \left(8\pi\right)^2 \epsilon^3}\right]^{1/4},$$
(4.25)

για την περίπτωση των επαφών φραγής, όπου N<sub>d</sub> είναι η πυκνότητα των προσμίξεων. Οι αντίστοιχες εκφράσεις για την πυκνότητα ρεύματος γίνονται:

$$J_n = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{1}{kT}\sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon}F}\right),\tag{4.26}$$

$$J_{b} = A^{*}T^{2} \exp\left(-\frac{\phi_{B}}{kT}\right) \exp\left(\frac{1}{kT} \left[\frac{q^{6} (\phi_{m} - \phi + qF) N_{d}}{2 (8\pi)^{2} \epsilon^{3}}\right]^{1/4}\right).$$
 (4.27)

#### Εκπομπή πεδίου

Η εκπομπή πεδίου (field emission) είναι η αγωγιμότητα η οποία εμφανίζεται λόγω του κβαντομηχανικού φαινομένου σήραγγος των ηλεκτρονίων μέσα από ένα φράγμα δυναμικού από μέταλλο σε ημιαγωγό ή μονωτή υπό υψηλές τάσεις. Το φαινόμενο αυτό έχει σημαντική επίπτωση στην αγωγιμότητα των νανοδομών (βλ. [170] και οι αναφορές οι οποίες εμπεριέχονται).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Δηλαδή τα επαγόμενα φορτία πάνω στο μέταλλο (image force) [115].



Σχήμα 4.4: Ενεργειακό διάγραμμα το οποίο δείχνει ποιοτικά τους τρεις τρόπους έγχυσης φορέων (TE -Thermionic Emission, FE - Field Emission, TFE - Thermionic Field Emission) για διεπαφή τύπου Schottky (η τύπου ημιαγωγό) υπό α. ευθύ και β. ανάστροφη πόλωση.

Λόγω του μικρού πάχους των νανοδομών, η εφαρμογή διαφοράς δυναμικού έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών ηλεκτρικών πεδίων. Το αποτέλεσμα είναι το πάχος του φράγματος δυναμικού να είναι αρκετά λεπτό ώστε η πιθανότητα εμφάνισης του φαινομένου σήραγγος να γίνεται σημαντική (βλ. 4.4). Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων 'διαπερνούν' το φράγμα δυναμικού και η πιθανότητα εμφάνισης του ηλεκτρονίου στο χώρο πέρα από αυτό δεν είναι μηδαμινή. Οπότε υπάρχει μη μηδενική πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να διαπεράσει το φράγμα δυναμικού χωρίς να έχει την απαιτούμενη ενέργεια για να το ξεπεράσει. Η πιθανότητα, με βάση την προσέγγιση WKB, είναι ίση με [171]:

$$P_T = \exp\left\{-\frac{4\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m\left(\phi_T - E_{x_1}\right)} dx\right\},$$
(4.28)

όπου h η σταθερά του Plank, m η μάζα του ελεύθερου ηλεκτρονίου,  $\phi_T$  το ύψος του δυναμικού και  $E_{x1}$  η ενέργεια του ηλεκτρονίου. Η γενική μορφή της σχέσης η οποία δίνει την έκφραση για την πυκνότητα ρεύματος είναι [142]

$$J = q \int P_t v_x n\left(E\right) dE, \qquad (4.29)$$

όπου q είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $v_x$  η ταχύτητά του προς την κατεύθυνση του x, n(E) η πυκνότητα ηλεκτρονίων με ενέργειες μεταξύ E και E + dE.

#### Θερμιονική εκπομπή πεδίου

Από την προηγούμενη ανάλυση γίνεται αντιληπτό ότι η θερμιονική εκπομπή μπορεί να είναι κυρίαρχος μηχανισμός έγχυσης φορέων κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες όπου η 'ουρά' Boltzmann εξαπλώνεται πέραν του φράγματος δυναμικού. Για χαμηλές θερμοκρασίες η συνεισφορά της θερμιονικής εκπομπής θα είναι μηδαμινή και θα επικρατεί η εκπομπή πεδίου. Στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες ο πιο πιθανός μηχανισμός έγχυσης φορέων είναι ο συνδυασμός της θερμιονικής και εκπομπής πεδίου (Σχ.4.4). Στην περίπτωση αυτή τα ηλεκτρόνια διεγείρονται λόγω θερμικής ενέργειας σε ενέργειες όπου το φράγμα δυναμικού είναι αρκετά 'λεπτό' ώστε να εμφανιστεί το φαινόμενο σήραγγος. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται θερμιονική εκπομπή πεδίου (thermionic-field emission) και η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την έκφραση [172, 173]:

$$J = J_s \exp\left(\frac{qV}{E'}\right),\tag{4.30}$$



Σχήμα 4.5: Όρια μεταξύ επικράτησης της εκπομπής πεδίου, της θερμιονικής εκπομπής και τη θερμικής εκπομπής πεδίου για διάφορες παραμέτρους του φραγμού δυναμικού  $\phi_B$ , της θερμοκρασίας T και του  $E_{\infty}$  (157).

όπου

$$J_s = A^* T^2 \left(\frac{\pi E_\infty}{k^2 T^2}\right)^{1/2} \left[ qV + \frac{\phi_B}{\cosh^2\left(E_\infty/kT\right)} \right] \exp\left(-\frac{\phi_B}{E_o}\right),\tag{4.31}$$

$$E' = E_{\infty} \left[ \frac{E_{\infty}}{kT} - \tanh\left(\frac{E_{\infty}}{kT}\right) \right]^{-1}, \qquad (4.32)$$

$$E_o = E_\infty \coth\left(\frac{E_\infty}{kT}\right) \tag{4.33}$$

και

$$E_{\infty} = \frac{q\hbar}{2} \sqrt{\frac{N}{\epsilon m^*}},\tag{4.34}$$

όπου Nη συγκέντρωση των προσμίξεων.

j

Η ενέργεια  $E_{\infty}$  αποτελεί και ένα κριτήριο για το τι είδους έγχυση φορέων θα επικρατεί. Στην περίπτωση στην οποία  $kT \gg E_{\infty}$  θα επικρατεί η θερμιονική εκπομπή, για  $kT \ll E_{\infty}$ η εκπομπή πεδίου και για  $kT \approx E_{\infty}$ η θερμιονική εκπομπή πεδίου (Σχ.4.5).

#### Εκπομπή πεδίου Fowler-Nordheim

Αν εφαρμοστεί υψηλό ηλεκτρικό πεδίο σε ένα διηλεκτρικό το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δυο μεταλλικές επαφές, οι ζώνες του διηλεκτρικού μπορούν να καμφθούν έτσι ώστε η ζώνη αγωγιμότητας να βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα από το επίπεδο Fermi της καθόδου. Στην περίπτωση αυτή το φράγμα δυναμικού λεπταίνει και αποκτά τριγωνική μορφή και οι φορείς μπορούν να περάσουν μέσα από αυτό λόγω του φαινομένου σήραγγος. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται εκπομπή πεδίου Fowler-Nordheim (ένθετο Σχ.4.6) [174]. Η συνθήκη είναι η διαφορά δυναμικού V μεταξύ των δύο επαφών να είναι μεγαλύτερη από  $φ_B/q$ , όπου  $φ_B$  είναι το ύψος του φράγματος δυναμικού. Στην περίπτωση τριγωνικού



Σχήμα 4.6: Διάγραμμα Fowler-Nordheim της πυκνότητας ρεύματος σαν συνάρτηση του ηλεκτρικού πεδίου για εκπομπή πεδίου από ηλεκτρόνια διαφόρων μετάλλων τα οποία διαχωρίζονται από  $SiO_2$  (175).

δυναμικού η έκφραση για την πυκνότητα ρεύματος αποκτά τη μορφή [142]

$$J = \frac{A^* T^2 \pi \exp\left(-2a\phi_B^{3/2}/3qF\right)}{\left(a\phi_B^{1/2} k_B T/qF\right) \sin\left(\pi a\phi_B^{1/2} k_B T/qF\right)},$$
(4.35)

όπου  $A^* = 4\pi q k^2 m^* / h^3$ η σταθερά Richardson, T η θερμοκρασία,  $a \equiv 4\pi (2m)^{1/2} / h$ , F το ηλεκτρικό πεδίο και  $k_B$ η σταθερά Boltzmann.

Συνήθως, η εκπομπή πεδίου εμφανίζεται μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες και η προηγούμενη σχέση μπορεί να απλοποιηθεί στην [142]

$$J = \frac{A^*T^2}{\phi_B} \left(\frac{qF}{ak_BT}\right)^2 \exp\left[-\frac{2a\phi_B^{3/2}}{3qF}\right].$$
(4.36)

Το χαρακτηριστικό αυτής της έκφρασης είναι ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση της ποσότητας  $\ln (J/F^2)$  από το 1/F, όπως φαίνεται στο παράδειγμα πειραματικών αποτελεσμάτων του Σχ.4.6. Επιπλέον, παρά την παρουσία του τετραγώνου της θερμοκρασίας στην παραπάνω έκφραση δεν υπάρχει μεγάλη μεταβολή με τη θερμοκρασία [153].

Οι προηγούμενες σχέσεις ισχύουν μόνο για ιδανικό διηλεκτρικό. Στην περίπτωση στην οποία το υλικό ανάμεσα στις επαφές δεν είναι ιδανικό αλλά εμπεριέχει παγίδες φορέων, η εξάρτηση του ρεύματος τροποποιείται σημαντικά. Στο Σχ.4.7 φαίνεται πώς αλλάζει η εξάρτηση του ρεύματος από την τάση ανάλογα με τους ρυθμούς αύξησης του εξωτερικού πεδίου και του πεδίου λόγω παγιδευμένων φορέων. Επίσης στο ένθετο φαίνεται η τροποποίηση του ενεργειακού διαγράμματος λόγω παρουσίας παγίδων. Περαιτέρω λεπτομέρειες μπορούν να βρεθούν στην πηγή [142].



Σχήμα 4.7: α. Εξάρτηση ρεύματος-τάσης εκπομπής πεδίου Fowler-Nordheim με απουσία παγίδων φορέων και για τρεις δυνατούς συνδυασμούς ρυθμού αύξησης του εξωτερικού  $r_g$  και εσωτερικού (λόγω παγιδευμένων φορέων) πεδίου  $r_i$ . β. Ενεργειακό διάγραμμα τροποποίησης των ενεργειακών ζωνών λόγω παγιδευμένων φορέων.

## 4.3 Αγωγιμότητα υψηλού πεδίου

Όπως τονίστηκε στο πρώτο υποκεφάλαιο, η αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη του ηλεκτρικού πεδίου μόνο για μικρές τιμές του τελευταίου. Στη πράξη υπάρχουν πολλές διατάξεις στις οποίες επικρατεί υψηλό ηλεκτρικό πεδίο και εμφανίζουν μη γραμμική συμπεριφορά των χαρακτηριστικών ρεύματος - τάσης. Για παράδειγμα, η εφαρμογή διαφοράς δυναμικού 1 V σε ένα υμένιο πάχους 100 nm έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση πεδίου  $10^5$  V/cm. Οπότε είναι αναμενόμενο ότι τα ηλεκτρικά φαινόμενα σε πολλές νανοδιατάξεις να διέπονται από την αγωγιμότητα υψηλού ηλεκτρικού πεδίου (hight-field conduction) [176]. Ένα άλλο σύστημα όπου εμφανίζονται οι μηχανισμοί αυτοί είναι αυτό του μετάλλου-διηλεκτρικού-μετάλλου, στο οποίο αναφέρονται οι ανασκοπήσεις [153, 76].

Στο υποκεφάλαιο αυτό περιγράφονται δύο διαδεδομένα φαινόμενα τα οποία εμφανίζονται σε υψηλά ηλεκτρικά πεδία. Αυτό του περιορισμού ρεύματος λόγω φορτίων χώρου και του φαινομένου Poole-Frenkel.

#### Περιορισμός ρεύματος λόγω φορτίων χώρου

Το φορτίο χώρου αναφέρεται σε μια περιοχή με θετικό ή αρνητικό φορτίο και εμφανίζεται σε μεγάλη ποικιλία καταστάσεων οι οποίες σχετίζονται με τους ημιαγωγούς και τα διηλεκτρικά. Λόγω της παρουσίας του φορτίου χώρου, η ροή των φορέων περιορίζεται και το φαινόμενο ονομάζεται περιορισμός ρεύματος λόγω φορτίου χώρου (Space Charge Limited Current - SCLC). Λεπτομερή περιγραφή του θέματος μπορεί να βρεθεί στις πηγές [142, 120].

Η εξήγηση του φαινομένου βασίζεται στο Σχ.4.8, όπου αναπαριστάται δομή μετάλλου - ημιαγωγού - μετάλλου και οι αντίστοιχες ενεργειακές ζώνες. Στην περίπτωση ωμικών επαφών, η οποία είναι μια από τις προϋποθέσεις για την εμφάνιση του φαινομένου, είναι δυνατόν να εγχέονται φορείς στον ημιαγωγό χωρίς την εφαρμογή πεδίου. Αν ο ρυθμός έγχυσης των φορέων είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό διάχυσης αυτών στο εσωτερικό του ημιαγωγού, στην εγγύς περιοχή των επαφών εμφανίζεται αυξημένη πυκνότητα φορέων η οποία ονομάζεται περιοχή φορτίων χώρου. Στο Σχ.4.8 απεικονίζεται η κατάσταση όπου το πάχος του φορτίου χώρου L είναι μικρότερο από το πάχος του ημιαγωγού d. Στην πε-



Σχήμα 4.8: α. Σχηματική περιγραφή του ρεύματος περιορισμένου από το φορτίο χώρου (SCLC) σε σύστημα μετάλλου - ημιαγωγού - μετάλλου. β. Ενεργειακό διάγραμμα συστήματος μετάλλου - ημιαγωγού - μετάλλου, σε ισορροπία.

ρίπτωση στην οποία δεν υπάρχει διαφορά δυναμικού μεταξύ των επαφών αποκαθίσταται ισορροπία η οποία φαίνεται στο Σχ.4.8.6. Όταν εφαρμοστεί διαφορά δυναμικού μεταξύ των επαφών, η κίνηση των εγχεόμενων φορέων μπορεί να συνεισφέρει περισσότερο στο ηλεκτρικό ρεύμα από ότι οι 'ενδογενείς' φορείς του ημιαγωγού, δηλαδή οι θερμικά διεγερμένοι φορείς στο εσωτερικό του ημιαγωγού.

Στο σημείο αυτό θα εξεταστεί το θέμα ποσοτικά. Για μικρές τιμές του δυναμικού οι θερμικά διεγερμένοι 'ενδογενείς' φορείς έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση από αυτή των εγχεόμενων φορέων και η πυκνότητα ρεύματος J είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης τάσης V, ακολουθώντας το νόμο του Ohm

$$J = n_o q \mu \frac{V}{d},\tag{4.37}$$

όπου  $n_o$  είναι η συγκέντρωση των θερμικά διεγερμένων φορέων, q είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $\mu$  η ευκινησία και d η απόσταση μεταξύ των επαφών. Όταν οι εγχεόμενοι φορείς ξεπεράσουν τους θερμικά διεγερμένους, η κυρίαρχη συνεισφορά στο ρεύμα είναι αυτή του SCLC. Η σχέση μεταξύ πυκνότητας ρεύματος και τάσης προκύπτει συνυπολογί-ζοντας τα ρεύματα διάχυσης και ολίσθησης και λύνοντας την εξίσωση Poisson. Στη φύση δεν υπάρχουν ιδανικά υλικά και πάντα υπάρχει παρουσία ατελειών οι οποίες παγιδεύουν τους περισσότερους από τους εγχεόμενους φορείς. Στην περίπτωση στην οποία υπάρχουν μόνο ρηχές παγίδες στην ενεργειακή στάθμη  $E_t$ , η πυκνότητα του ρεύματος δίνεται από την έκφραση [153]

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_o \theta \mu \frac{V^2}{d^3},\tag{4.38}$$

όπου  $\epsilon_r$  είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά,  $\epsilon_o$  η απόλυτη διηλεκτρική σταθερά του κενού και  $\theta$  ο λόγος των ελεύθερων φορέων προς τους παγιδευμένους. Για την ιδανική περίπτωση

στην οποία το υλικό δεν εμπεριέχει παγίδες, ο παράγοντας θ αντικαθίσταται με μονάδα [177]. Ο λόγος αυτός δίνεται από την έκφραση [178]

$$\theta = \frac{N_C}{N_{t(s)}} \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right),\tag{4.39}$$

όπου  $N_C$  είναι η ενεργός πυκνότητα καταστάσεων στο όριο της ζώνης αγωγιμότητας,  $N_{t(s)}$  είναι η συγκέντρωση των ρηχών παγίδων,  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία. Η μετάβαση από την ωμική συμπεριφορά στην SCLC εμφανίζεται όταν οι εγχεόμενοι φορείς ξεπεράσουν τους θερμικά διεγερμένους. Η τάση μετάβασης  $V_t$  προκύπτει εξισώνοντας τις σχέσεις (4.37) και (4.38), απ' όπου

$$V_t = \frac{8qn_o d^2}{9\theta\epsilon_r\epsilon_o}.$$
(4.40)

Υπάρχουν πολλά πειραματικά αποτελέσματα τα οποία παρουσιάζουν τέτοια συμπεριφορά, όπου το ρεύμα αυξάνεται ανάλογα του τετραγώνου της τάσης και μειώνεται αντιστρόφως ανάλογα του κύβου της απόστασης. Παράδειγμα αποτελούν τα διηλεκτρικά υμένια SbS<sub>3</sub> [179], CdS [180, 181, 182] και CdTe [183] καθώς και πολλά οργανικά υμένια [120].

Για άμορφα και πολυκρυσταλλικά υλικά - όπου είναι απίθανη η παρουσία παγίδας διακριτής ενέργειας - οι παγίδες παρουσιάζουν εκθετική κατανομή στις ενέργειες [178], η οποία δίνεται από την έκφραση

$$N(E) = \frac{N_t}{k_B T_t} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_t}\right),\tag{4.41}$$

όπου N(E) είναι η κατανομή της συγκέντρωσης των παγίδων ανά μονάδα ενέργειας στην ενέργεια E,  $N_t$  είναι η συνολική συγκέντρωση των παγίδων [184] και  $T_t > T$  είναι μια χαρακτηριστική θερμοκρασία της κατανομής. Στην περίπτωση αυτή, η έκφραση για την πυκνότητα ρεύματος, με κατανομή των παγίδων της έκφρασης (4.41), είναι η [185]

$$J = q^{1-l} \mu N_C \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1} \frac{\epsilon_s \epsilon_o}{N_t}\right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}}.$$
 (4.42)

Η έκφραση αυτή προβλέπει εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος εκθετικά από την τάση, με εκθέτη ίσο με n = l + 1, όπου το l αντιστοιχεί στο  $l \equiv T_t/T$ . Ενώ η εξάρτηση από την απόσταση έχει τη μορφή  $d^{-(2l+1)}$ . Σε αντιστοιχία με την περίπτωση των ρηχών παγίδων, υπάρχει και εδώ μια μεταβατική τάση από ωμική συμπεριφορά σε SCLC. Η τάση αυτή δίνεται από την έκφραση [186]

$$V_{t} = \frac{qd^{2}}{\epsilon_{r}\epsilon_{o}} \left[ \frac{9}{8} \frac{N_{t}^{l}}{N_{C}} \left( \frac{l+1}{l} \right)^{l} \left( \frac{l+1}{2l+1} \right)^{l+1} \right]^{\frac{l}{l-1}}.$$
(4.43)

Επιπλέον, η σχέση (4.42) μπορεί να γραφεί υπό μορφή Arrhenius [187]

$$J = \left(\frac{\mu N_c eV}{2d}\right) \exp\left[-\ln\left(\frac{qN_t d^2}{2\epsilon_r \epsilon_o V}\right) \frac{E_t}{kT}\right].$$
(4.44)

Η συμπεριφορά της μορφής  $J \propto V^{l+1}/d^{2l+1}$  έχει παρατηρηθεί σε πληθώρα υλικών. Ενδεικτικά αναφέρονται τα υμένια CdS [181], CdTe [188], τα οργανικοί κρύσταλλα [185] και οι νανοκρυσταλλίτες πυριτίου [189].

#### Φαινόμενο Poole-Frenkel

Το 1938 ο Frenkel πρότεινε ένα νέο μηχανισμό αγωγιμότητας ο οποίος βασίζεται στην αποπαγίδευση των φορέων λόγω ηλεκτρικού πεδίου [190, 191]. Ο συλλογισμός είναι ότι με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, η μορφή του δυναμικού Coulomb το οποίο συγκρατεί το φορέα θα παραμορφώνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα απελευθέρωσης του φορέα μέσω μηχανισμού ανάλογου της θερμιονικής εκπομπής. Το δυναμικό απελευθέρωσης ελαττώνεται κατά:

$$\Delta E_{PF} = \left(\frac{q^3 F}{\pi \epsilon}\right)^{1/2} = \beta_{PF} F^{1/2}, \qquad (4.45)$$

όπου  $\beta_{PF} \equiv \sqrt{q^3/\pi\epsilon}$ η λεγόμενη σταθερά Poole-Frenkel.

Η πυκνότητα ρεύματος εξαρτάται από το εκθετικό της δυναμικής ενέργειας, οπότε λόγω της ελάττωσης του δυναμικού το ρεύμα αυξάνεται και είναι ίσο με [153]

$$J = J_o \exp\left(\frac{\beta_{PF} F^{1/2}}{kT}\right),\tag{4.46}$$

όπου  $J_o = \sigma_o F$ η πυκνότητα ρεύματος υπό χαμηλό πεδίο.

Το χαρακτηριστικό της εξάρτησης αυτής είναι ότι ο λογάριθμος του ρεύματος έχει γραμμική εξάρτηση από την τετραγωνική ρίζα της τάσης. Αυτό έχει παρατηρηθεί και πειραματικά.

## 4.4 Αγωγιμότητα πολυκρυσταλλικών υμενίων

Τα προηγούμενα υποκεφάλαια πραγματεύονταν το θέμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αγνοώντας τα φαινόμενα τα οποία σχετίζονται με την πεπερασμένη διάσταση και τη μικροδομή των υλικών. Όμως, στην περίπτωση κατά την οποία το πάχος του υλικού ή/και οι διαστάσεις των κρυσταλλιτών από τους οποίους αποτελείται, είναι συγκρίσιμα ή μικρότερα από το μήκος ελεύθερης διαδρομής των φορέων, πρέπει να συμπεριληφθούν τα φαινόμενα σκέδασης τα οποία λαμβάνουν χώρα. Επιπλέον, τα όρια των κρυσταλλιτών μπορούν να λειτουργήσουν ως παγίδες φορέων με αποτέλεσμα να παραμορφώνεται το ενεργειακό διάγραμμα του υλικού. Στο υποκεφάλαιο αυτό εξετάζονται συνοπτικά τα τρία αυτά φαινόμενα και παρουσιάζονται τα κύρια αποτελέσματα των θεωριών οι οποίες έχουν αναπτυχθεί για αυτά.

#### Περιορισμός αγωγιμότητας λόγω σκέδασης στα όρια των υμενίων

Στο σημείο αυτό θα εξεταστεί η αλλαγή της αγωγιμότητας η οποία εμφανίζεται σε ένα μονοκρυσταλλικό υμένιο ημιαγωγού λόγω σκέδασης των φορέων πάνω στην επιφάνεια του υμενίου [192]. Βασική προϋπόθεση για την τροποποίηση της αγωγιμότητας είναι το πάχος του υμενίου D να είναι συγκρίσιμο με το μήκος ελεύθερης διαδρομής  $\lambda$  των φορέων μέσα στο υλικό. Γίνεται η υπόθεση ότι οι ενεργειακές ζώνες δεν καμπυλώνονται, ενώ η πυκνότητα των ηλεκτρονίων n είναι ομοιογενής για όλο το υμένιο και ίση με την πυκνότητα π<sub>B</sub> μακροσκοπικού ημιαγωγού. Για το συνυπολογισμό των σκεδάσεων στην επιφάνεια εισάγεται ένας χαρακτηριστικός χρόνος  $\tau_S$  σε αναλογία με το χρόνο εφησυχασμού  $\tau_B$ (συνήθως της τάξης των  $10^{-12}$  sec), ο οποίος χαρακτηρίζει τις σκεδάσεις στο μακροσκοπικό ημιαγωγό. Αν θεωρηθεί ότι οι διαδικασίες της σκέδασης στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του ημιαγωγού είναι ανεξάρτητες, τότε ο μέσος χρόνος εφησυχασμού  $\tau_F$  για τα ηλεκτρόνια στο λεπτό υμένιο δίνεται από τον κανόνα Matthiesen:

$$\frac{1}{\tau_F} = \frac{1}{\tau_S} + \frac{1}{\tau_B}.$$
(4.47)

Το μέγεθος  $\tau_S$  μπορεί να καθορισθεί από τη σχέση της μέσης απόστασης από την επιφάνεια D προς τη μέση ταχύτητα  $v_z$  κατά τη διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια, μέσω της σχέσης

$$\tau_S = \frac{D}{v_z} = \frac{D}{\lambda} \tau_B = \gamma \tau_B, \tag{4.48}$$

όπου  $\lambda$  (=  $\tau_B v_z$ ) η μέση τιμή του μήκους ελεύθερης διαδρομής και  $\gamma \equiv D/\lambda$ . Η μέση ελεύθερη διαδρομή δίνεται από την έκφραση [143]:

$$\lambda = \mu_B \frac{h}{q} \left(\frac{3}{8\pi} n_B\right)^{1/3},\tag{4.49}$$

όπου  $\mu_B$  η ευκινησία όγκου. Για τις τυπικές τιμές  $\mu_B = 1400 \ cm^2/V \cdot sec$  και  $n_B = 10^{16} \ cm^{-3}$  το μήκος  $\lambda$  είναι ίσο με 6 nm.

Η μέση ευκινησία στο υμένιο  $\mu_F$  σε αναλογία με την έκφραση για την ευκινησία όγκου ορίζεται από την έκφραση  $\mu_F = q\tau_F/m^*$ . Εισάγοντας την έκφραση αυτή στις σχέσεις (4.47) και (4.48) προκύπτει

$$\mu_F = \frac{\mu_B}{1 + 1/\gamma}.$$
(4.50)

Όπως και αναμενόταν, η μέση ευκινησία μειώνεται με τη μείωση του πάχους. Η σχέση αυτή ισχύει για τις περιπτώσεις υμενίων των οποίων το πάχος είναι μικρότερο από το μήκος Debay [143]:

$$L_D \equiv \sqrt{\frac{4\pi\epsilon kT}{q^2 \left(n_B + p_B\right)}},\tag{4.51}$$

όπου  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά,  $n_B$  και  $p_B$  η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των οπών στο υλικό. Για τις τιμές  $n_B = 10^{16} \text{ cm}^3$ ,  $p_B = 0$  και  $\epsilon = 10$  το μήκος Debay είναι 35 nm.

Στην περίπτωση λεπτών υμενίων ( $\gamma \ll 1$ ), όπου η σκέδαση θεωρείται ότι είναι διαχυτική μόνο όταν οι φορείς προσπίπτουν υπό γωνία μικρότερη της  $\theta_o$  σε σχέση με την κατακόρυφη προς την επιφάνεια, η έκφραση για την αγωγιμότητα είναι [193]:

$$\sigma_F = q n_B \mu_B \left[ \frac{3}{2} \cos \theta_o \left( 1 - \frac{\cos^2 \theta_o}{3} \right) \right].$$
(4.52)

Για περίπτωση στην οποία  $\gamma > 1$ , δηλαδή το πάχος του υμενίου D είναι μεγαλύτερο από το μήκος ελεύθερης διαδρομής  $\lambda$  των φορέων στο υλικό, ισχύει η εξίσωση των Fuchs και Sondheimer [194, 195]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{bulk}} = 1 - \frac{3\lambda}{8D} \left(1 - p\right), \quad \left(\lambda/D > 1\right), \tag{4.53}$$

όπου p είναι ο σχετικός αριθμός των ελαστικών συγκρούσεων.

#### Περιορισμός αγωγιμότητας λόγω σκέδασης στις ατέλειες

Σε πολυκρυσταλλικά υλικά για μεγάλα πάχη η αντίσταση δεν ακολουθεί πια την έκφραση (4.53). Στο όριο αυτό η αντίσταση καθορίζεται από τις σκεδάσεις στα όρια των κρυσταλλιτών. Οπότε, στα πολυκρυσταλλικά υλικά πρέπει να συνυπολογίζεται και ο μηχανισμός σκέδασης από τα όρια των κρυσταλλιτών. Η διαδικασία της σκέδασης αναπαριστάται σχηματικά στο Σχ.4.9. Η επίδραση των σκεδάσεων αυτών στη συνολική αγωγιμότητα γίνεται σημαντική όταν το μέγεθός τους είναι συγκρίσιμο με το μήκος ελεύθερης διαδρομής των φορέων στο υλικό [120, 196]. Επιπλέον, σκεδάσεις γίνονται και από τις ατέλειες, όπως η σημειακή ατέλεια και τα σφάλματα επιστοίβασης [197, 198].



Σχήμα 4.9: α. Τα όρια των κρυσταλλιτών μπορούν να προκαλέσουν τη σκέδαση των ελεύθερων φορέων και η συνολική αντίσταση καθορίζεται από τον κανόνα του Matthiessen. β. Για υλικό με πολύ μικρούς κόκκους τα μόνα φαινόμενα σκέδασης είναι αυτά τα οποία συμβαίνουν στα όρια των κρυσταλλιτών και το μήκος ελεύθερης διαδρομής εξισώνεται με το μέγεθος των κρυσταλλιτών.

Η μοντελοποίηση του προβλήματος μπορεί να γίνει με παρόμοιο τρόπο όπως και στην προηγούμενη παράγραφο, δηλαδή ότι οι φορείς είναι ελεύθεροι στο εσωτερικό των κρυσταλλιτών και σκεδάζονται όταν φτάνουν στα οριά τους. Οπότε, το μήκος ελεύθερης διαδρομής στο εσωτερικό του κρυσταλλίτη  $\ell_{grains}$  προκύπτει να είναι ίσο με το μέγεθος των κρυσταλλιτών d. Αν  $\lambda = \ell_{crystal}$  είναι η μέση τιμή του μήκους ελεύθερης διαδρομής στο μονοκρύσταλλο, τότε σύμφωνα με τον κανόνα του Matthiessen

$$\frac{1}{\ell} = \frac{1}{\ell_{crystal}} + \frac{1}{\ell_{grains}} = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{d}.$$
(4.54)

Η ειδική αντίσταση του υλικού είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους ελεύθερης διαδρομής των φορέων σ΄ αυτό, δηλαδή για μονοκρυσταλλικό υλικό  $\rho_{crystal} \propto 1/\lambda$  και η αντίσταση των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων είναι  $\rho \propto 1/\ell$ . Οπότε:

$$\frac{\rho}{\rho_{crystal}} = 1 + \frac{\lambda}{d}.$$
(4.55)

Τα πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν με τους απλούς συλλογισμούς οι οποίοι παρατέθηκαν [199], παρόλο που σε μια πιο πλήρη θεωρία πρέπει να συνυπολογισθεί και ο αριθμός των ατελειών. Ενδεχομένως να απαιτείται πέραν της μιας σκέδασης στα όρια των κρυσταλλιτών για να γίνει χαοτική η κίνηση των φορέων. Οπότε χρειάζεται ο υπολογισμός των απαιτούμενων σκεδάσεων για να χαθεί η πληροφορία της αρχικής κίνησης των φορέων. Έστω ότι η πιθανότητα ανάκλασης των φορέων είναι R και η αγωγιμότητα του πολυκρυσταλλικού υλικού είναι  $\sigma$ , ενώ του κρυσταλλικού  $\sigma_{crystal}$ . Αν d είναι η μέση τιμή της διάστασης των κρυσταλλιτών, τότε σύμφωνα με τους Mayadas και Sharzkes οι δύο αγωγιμότητες συνδέονται με τη σχέση [200]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{crystal}} = 1 - \frac{3}{2}\beta + 3\beta^2 - 3\beta^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\beta}\right),\tag{4.56}$$

όπου  $\beta = \frac{\lambda}{d} \frac{R}{1-R}$ . Αν για την παράμετρο  $\beta$  ισχύει 0,  $1 < \beta < 10$ , τότε ισχύει η προσέγγιση:

$$\frac{\rho}{\rho_{crystal}} \approx 1 + 1.34\beta. \tag{4.57}$$

Μια αναλυτική συζήτηση της αντίστασης λόγω των σκεδάσεων στα όρια των κρυσταλλιτών μπορεί να βρεθεί στο άρθρο [201].



Σχήμα 4.10: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών ζωνών πολυκρυσταλλικού υλικού. Όλοι οι κρυσταλλίτες έχουν μήκος L και συγκέντρωση προσμίξεων N. Στα όρια των κρυσταλλιτών σχηματίζεται φράγμα δυναμικού ύψους  $\phi_B$  λόγω της παγίδευσης φορέων στις ενεργειακές καταστάσεις πυκνότητας  $N_t$ . Στο σχήμα υποδεικνύονται δύο μηχανισμοί αγωγιμότητας: ΤΕ η θερμιονική εκπομπή και Τ η αγωγιμότητα λόγω φαινομένου σήραγγος.

## Περιορισμός αγωγιμότητας λόγω συγκέντρωσης φορτίου στα όρια των κρυσταλλιτών

Τα πολυκρυσταλλικά υμένια εμπεριέχουν μεγάλο αριθμό κρυσταλλιτών των οποίων τα όρια αποτελούν κρυσταλλογραφικά διαταραγμένες περιοχές. Οι περιοχές αυτές μπορούν να αποτελέσουν παγίδες φορέων και να μεταβάλουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων. Οι παγίδες αυτές φορτίζονται με τους φορείς του εσωτερικού των κρυσταλλιτών. Ανάλογα με τον τύπο των φορέων (ηλεκτρόνια ή οπές) και τον τύπο των παγίδων (παγίδα ηλεκτρονίου ή οπής) γίνεται ανακατάταξη του ηλεκτρικού φορτίου και δημιουργούνται περιοχές απογύμνωσης ή συσσώρευσης γύρω από τα όρια των κρυσταλλιτών.

Η πρώτη ερμηνεία για το μηχανισμό μεταφοράς φορέων στο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο δόθηκε από το Seto [151]. Ο Seto έκανε την υπόθεση ότι η πυκνότητα καταστάσεων των παγίδων είναι μια συνάρτηση  $\delta$  η οποία είναι πλήρως κατειλημμένη. Η λεπτομερής φύση των παγίδων αυτών δεν είναι ακόμα ξεκάθαρη. Μια υπόθεση είναι ότι στα όρια των κρυσταλλιτών υπάρχει αυξημένη διαλυτότητα προσμίξεων, άρα και αυξημένη συγκέντρωσή τους [202, 203]. Το τροποποιημένο διάγραμμα ζωνών σύμφωνα με το μοντέλο Seto φαίνεται στο Σχ.4.10.

Ένα βελτιωμένο μοντέλο προτάθηκε από τον Baccarani και τους συνεργάτες του [204], οι οποίοι μελέτησαν την υπόθεση η κατανομή των παγίδων να είναι συνεχής σε σχέση με την ενέργεια. Επίσης, μελέτησαν τη δυνατότητα οι παγίδες να είναι μόνο εν μέρει κατειλημμένες από φορείς. Τα ποιοτικά συμπεράσματα και των δύο μοντέλων είναι τα ίδια. Στη συνέχεια, η συζήτηση περιορίζεται μόνο στο μοντέλου του Seto, ενώ γίνεται η υπόθεση ότι η μεταφορά των φορέων γίνεται μέσω θερμιονικής εκπομπής.

Για μεγάλη συγκέντρωση φορέων στους κρυσταλλίτες, το πλάτος της ζώνης απογύμνωσης είναι πολύ λεπτό και η πιθανότητα μετάβασης φορέων μέσω φαινομένου σήραγγος αυξάνεται. Ένας ενδιαφέρον τρόπος επαλήθευσης και μέτρησης των μεταβολών είναι με τη χρήση μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (AFM - Atomic Force Microscope) [205].

Τα μοντέλα των Seto και Baccarani δίνουν την εξής ενεργή τιμή για την ευκινησία των φορέων:

$$\mu_{eff} = \mu_o \exp\left(-\frac{\phi_B}{kT}\right),\tag{4.58}$$

όπου γίνεται η υπόθεση ότι οι φορείς μεταβαίνουν μεταξύ των κρυσταλλιτών μέσω θερμιονικής εκπομπής. Ο προεκθετικός παράγοντας  $\mu_o$  μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ίσος με την ευκινησία των φορέων στο εσωτερικό των κρυσταλλιτών [151, 152]:

$$\mu_o = \frac{qL}{\sqrt{2\pi m^* kT}}.\tag{4.59}$$



Σχήμα 4.11: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών στους κρυσταλλίτες για τρεις διαφορετικές περιπτώσεις συγκέντρωσης των προσμίξεων: a.  $LN < N_t$ , β.  $LN = N_t$  και γ.  $NL > N_t$  (70).

Αναλόγως της συγκέντρωσης N των προσμίξεων στους κρυσταλλίτες, το ύψος του δυναμικού δίνεται από τις εκφράσεις:

$$\phi_b = \frac{q^2 N_t^2}{8\epsilon_r \epsilon_o N}, \quad \text{yia } LN > N_t, \tag{4.60}$$

$$\phi_b = \frac{q^2 L^2 N}{8\epsilon_r \epsilon_o}, \quad \text{yia } LN < N_t, \tag{4.61}$$

όπου  $\epsilon_r$ είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού. Για περίπτωση στην οποία  $LN < N_t$ , οι παγίδες είναι εν μέρει κατειλημμένες και οι κρυσταλλίτες είναι πλήρως απογυμνωμένοι. Ενώ, στην περίπτωση στην οποία  $LN > N_t$ , μόνο ένα μέρος των κρυσταλλιτών είναι απογυμνωμένο και οι παγίδες είναι πλήρως κατειλημμένες. Το μέγιστο ύψος δυναμικού εμφανίζεται όταν η συγκέντρωση των φορέων είναι ίση με  $N\phi_{b,max} = N_t/L$  και η ευκινησία παρουσιάζει ελάχιστο (Σχ.4.11).

## 4.5 Αγωγιμότητα αλμάτων

Υπάρχει μεγάλη κατηγορία υλικών στα οποία το ενεργειακό τους χάσμα παρουσιάζει διακριτές ενεργειακές καταστάσεις οι οποίες είναι τυχαία κατανεμημένες στο χώρο και στις ενέργειες. Τα υλικά αυτά ονομάζονται άτακτα (disordered) και συνήθως είναι υλικά με πολλές ατέλειες ή προσμίξεις. Υπό χαμηλές θερμοκρασίες, είναι δυνατόν να γίνει κυρίαρχη η αγωγιμότητα η οποία οφείλεται στο φαινόμενο σήραγγος μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων με τη συμμετοχή φωνονίων. Οι μεταβάσεις μεταξύ μιας κατάστασης σε μια άλλη ονομάζονται άλμα (hop) και η αγωγιμότητα ονομάζεται αγωγιμότητα αλμάτων (hopping conductivity). Ο κλάδος αυτός έχει αναπτυχθεί σημαντικά από τη δεκαετία του '80 και μετά. Βασική βιβλιογραφία μπορούν να αποτελέσουν τα βιβλία [206, 207].

Σε αντίθεση με τους μη - άτακτους, κρυσταλλικούς ημιαγωγούς, όπου υπάρχουν σαφώς διαχωρισμένες ενεργειακές ζώνες και ενεργειακά χάσματα, στα άτακτα υλικά οι ενεργειακές καταστάσεις παρουσιάζουν μια συνεχή κατανομή, σαν αυτήν του Σχ.4.12. Αντί ζωνών και ενεργειακού χάσματος, οι καταστάσεις διαχωρίζονται σε εντοπισμένες (localized states) και εκτεταμένες καταστάσεις (extended states). Στις εκτεταμένες καταστάσεις, οι κυματοσυναρτήσεις των φορέων απλώνονται σε όλο το χώρο του δείγματος, σε αντίθεση με τις εντοπισμένες όπου μειώνονται εκθετικά με την απόσταση. Η ενέργεια η οποία διαχωρίζει τις εντοπισμένες από τις εκτεταμένες καταστάσεις ονομάζεται κατώφλι ευκινησίας (mobility egde). Έτσι, οι καταστάσεις οι οποίες αντιστοιχούν σε ενέργειες μεγαλύτερες από το κατώφλι ευκινησίας είναι εκτεταμένες, ενώ αυτές οι οποίες αντιστοιχούν σε μικρότερες είναι εντοπισμένες.

Σε υψηλές θερμοκρασίες, όταν η θερμική ενέργεια  $k_BT$  είναι αρκετή για τη διέγερση των φορέων σε εκτεταμένες καταστάσεις, η αγωγιμότητα είναι παρόμοιας φύσης με αυτή



Σχήμα 4.12: Σχηματική αναπαράσταση πυκνότητας καταστάσεων για μη κρυσταλλικό πυρίτιο, Τα  $E_v$  και  $E_c$  αντιστοιχούν στα όρια των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα (207).

των μη-άτακτων υλικών. Στην περίπτωση στην οποία η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη, η συνεισφορά στην αγωγιμότητα από τη μεταφορά των φορέων μεταξύ των εντοπισμένων καταστάσεων μπορεί να γίνει σημαντική.

Η αγωγιμότητα αλμάτων παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία παραλλαγών, οι οποίες εξαρτώνται από την κατανομή της πυκνότητας καταστάσεων και από τη θερμοκρασία. Ένας γενικός τύπος ο οποίος περιγράφει την εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία είναι [207]

$$\sigma = \sigma_o \exp\left[-\left(\frac{\Delta\left(T\right)}{k_B T}\right)^b\right],\tag{4.62}$$

όπου  $\sigma_o$ είναι ένας προεκθετικός παράγοντας ο οποίος εξαρτάται από το υλικό, b ένας αριθμητικός παράγοντας ο οποίος εξαρτάται από το υλικό αλλά και από τη θερμοκρασία και  $\Delta(T)$ είναι η ενέργεια ενεργοποίησης. Μια ενδεικτική μορφή εξάρτησης της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία δίνεται στο Σχ.4.13.

#### Μεταφορά φορέων μέσω αλμάτων σε άτακτα υλικά

Όπως σημειώθηκε προηγουμένως, η μεταφορά φορέων μέσω εκτεταμένων καταστάσεων, πάνω από το κατώφλι ευκινησίας, είναι κυρίαρχος μηχανισμός αγωγιμότητας μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, όταν υπάρχει σημαντικός αριθμός φορέων οι οποίοι διεγείρονται στις καταστάσεις αυτές. Με τη μείωση της θερμοκρασίας η συγκέντρωση τέτοιων φορέων μειώνεται εκθετικά και η μεταφορά φορέων μέσω φαινομένου σήραγγος, μεταξύ εντοπισμένων καταστάσεων, μπορεί να γίνει κυρίαρχη για τα άτακτα υλικά. Ακριβώς, αυτή η συμπεριφορά ονομάζεται αγωγιμότητα αλμάτων, αφού λαμβάνει χώραν μια σειρά από διαδοχικές μεταβάσεις από μια εντοπισμένη κατάσταση σε άλλη σαν να γίνονται διαδοχικά άλματα. Κάθε εντοπισμένη κατάσταση αντιστοιχεί σε εντοπισμένη κατάσταση για το ηλεκτρόνιο με ενέργεια E. Γίνεται η υπόθεση ότι οι εντοπισμένες καταστάσεις για τα ηλεκτρόνια (συγκέντρωσης  $N_o$ ) είναι τυχαίως κατανεμημένες στο χώρο με την πυκνότητα καταστάσεων, στις ενέργειες, να περιγράφεται από συνάρτηση της μορφής [207]

$$g(E) = \frac{N_o}{E_o} G\left(\frac{E}{E_o}\right),\tag{4.63}$$

όπου  $E_o$  είναι μια παράμετρος κλίμακας ενέργειας της κατανομής για την πυκνότητα καταστάσεων.



Σχήμα 4.13: Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία για υμένια άμορφου πυριτίου πάχους 1,3 μm. Το ένθετο απεικονίζει τα αποτελέσματα με μεγαλύτερη λεπτομέρεια γύρω από τη θερμοκρασία  $T_c$  (208). Η περιοχή (1) αντιστοιχεί σε αγωγιμότητα στις εκτεταμένες καταστάσεις, η περιοχή (2) σε αγωγιμότητα αλμάτων στους πλησιέστερους γείτονες και η περιοχή (3) σε αγωγιμότητα αλμάτων μεταβλητού μήκους.

Οι κυματοσυναρτήσεις των καταστάσεων αυτών φθίνουν ασυμπτωτικά με εκθετικό τρόπο [206] και η πιθανότητα μετάβασης από την εντοπισμένη κατάσταση *i* στην εντοπισμένη κατάσταση *j*, η οποία είναι ενεργειακά χαμηλότερη, εξαρτάται από τη μεταξύ τους απόσταση *r<sub>ij</sub>* και είναι ίση με

$$\nu_{ij}\left(r\right) = \nu_o \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\alpha}\right),\tag{4.64}$$

όπου  $\alpha$  είναι η ακτίνα εντοπισμού (localization radius), για την οποία γίνεται η υπόθεση ότι είναι ίδια και για τις δύο καταστάσεις *i* και *j*. Η ακτίνα αυτή καθορίζει την εκθετική μείωση των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων ( $\psi \rightarrow f(r) e^{-r/\alpha}$ ) στις εντοπισμένες καταστάσεις, όπως φαίνεται στο Σχ.4.14. Ο προεκθετικός παράγοντας  $\nu_o$  της (4.64) εξαρτάται από το μηχανισμό αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων ο οποίος προκάλεσε τη μετάβαση. Συνήθως, γίνεται η υπόθεση ότι οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων σε άτακτα υλικά προκαλούνται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα φωνόνια. Συχνά, γίνεται η απλοϊκή υπόθεση ότι ο παράγοντας  $\nu_o$  είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τη συχνότητα των φωνονίων ( $\approx 10^{13} s$ ) [209], αν και θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η συγκεκριμένη δομή των εντοπισμένων καταστάσεων [210, 211].

Όταν λαμβάνει μέρος η μετάβαση μεταξύ της εντοπισμένης κατάστασης *i* σε ενεργειακά υψηλότερη εντοπισμένη κατάσταση *j*, η πιθανότητα εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά των καταστάσεων. Η διαφορά αυτή επικαλύπτεται από το απορροφούμενο φωνόνιο της αντίστοιχης ενέργειας και η πιθανότητα γράφεται:

$$\nu_{ij}\left(r, E_i, E_j\right) = \nu_o \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{E_j - E_i + |E_j - E_i|}{2k_B T}\right).$$
(4.65)

Οι εξισώσεις (4.64) και (4.65) αντιστοιχούν στην περίπτωση όπου το ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει την κατάσταση *i* και μεταβαίνει στην ελεύθερη κατάσταση *j*. Στην περίπτωση της θερμικής ισορροπίας η πιθανότητα κατάληψης καθορίζεται από την κατανομή Fermi -



Σχήμα 4.14: Μετάβαση άλματος μεταξύ δύο εντοπισμένων καταστάσεων i και j, με ενέργειες  $E_i$  και  $E_j$ , αντίστοιχα. Η συνεχής και η διακεκομμένη γραμμή απεικονίζουν τις κυματοσυναρτησεις του φορέα στα σημεία i και j αντίστοιχα.  $\alpha$  είναι η ακτίνα εντοπισμού.

Dirac. Το γεγονός αυτό μπορεί να ληφθεί υπόψη τροποποιώντας την (4.65) και γράφοντάς την στη μορφή [212]:

$$\nu_{ij} = \nu_o \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{|E_i - E_F| + |E_j - E_F| + |E_j - E_i|}{2k_B T}\right).$$
 (4.66)

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις αυτές, μπορεί να γίνει εύκολα η θεωρητική περιγραφή της αγωγιμότητας αλμάτων.

#### Άλματα στους πλησιέστερους γείτονες

Στην περίπτωση στην οποία η θερμική ενέργεια είναι αρκετή ( $k_BT > E_o$ ), η μετάβαση μπορεί να γίνεται στον πλησιέστερο γείτονα καθώς δεν υπάρχει σημαντική συνεισφορά από τους όρους οι οποίοι εμπεριέχουν ενέργειες στις σχέσεις (4.65) και (4.66). Έτσι, η αγωγιμότητα καθορίζεται μόνο από το χωρικό μέρος και οι μεταβάσεις γίνονται, κατά κύριο λόγο, μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων (nearest neighbor hopping - NNH).

Για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας στην περίπτωση αυτή, όταν  $N_o \alpha^3 \ll 1$  (όπου  $N_o$  η συγκέντρωση των καταστάσεων) πρέπει να χρησιμοποιηθεί η θεωρία διήθησης (percolation theory) [206]. Η μέγιστη απόσταση μεταξύ των καταστάσεων ( $R_c$ ), για να υπάρχει διαδρομή διήθησης, είναι ίση με [206]:

$$\frac{4\pi}{3}N_o R_c^3 = B_c, (4.67)$$

όπου  $B_c=2,7(1)$ είναι ο μέσος αριθμός γειτονικών καταστάσεων σε απόσταση μικρότερη του  $R_c.$ 

Για τον καθορισμό της αγωγιμότητας γίνεται η υπόθεση ότι η αγωγιμότητα, μεταξύ δύο καταστάσεων *i* και *j* είναι ανάλογη της εξίσωσης (4.65), δηλαδή

$$\sigma_{ij} = \sigma_o \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\alpha}\right). \tag{4.68}$$

Ο υπολογισμός της συνολικής αγωγιμότητας μπορεί να φαντάζει ένα πολύπλοκο πρόβλημα. Παρόλα αυτά, από την παραπάνω εξίσωση (4.68) φαίνεται ότι υπάρχει εκθετική διακύμανση της αγωγιμότητας. Έτσι, η συνολική αγωγιμότητα καθορίζεται από την ελάχιστη τιμή των αγωγιμοτήτων η οποία συναντάται στη διαδρομή διαφυγής (Σχ.4.15), καθώς αυτή θα έχει μέγιστη συνεισφορά:

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(-\frac{R_c}{\alpha}\right) = \sigma_o \exp\left(-\frac{\gamma}{\alpha N_o^{1/3}}\right),\tag{4.69}$$



Σχήμα 4.15: Τυπικό παράδειγμα διαδρομής ελάχιστης αγωγιμότητας. Οι καταστάσεις απεικονίζονται με κύκλους. Το βέλος υποδεικνύει τη μετάβαση με τη μέγιστη αντίσταση.

όπου  $\sigma_o$ είναι ένας προεκθετικός παράγοντας ο οποίος δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση και  $\gamma = 1,73(3)$ .

Η σχέση (4.69) καθορίζει την εξάρτιση της αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση των εντοπισμένων καταστάσεων. Η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία έχει συνήθως τη μορφή Arrhenius [120]

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(-\frac{|E_F - E_D|}{k_B T}\right),\tag{4.70}$$

όπου  $E_F$  είναι η ενέργεια Fermi και  $E_D$  είναι η ενέργεια για την οποία η πυκνότητα καταστάσεων παρουσιάζει μέγιστο.

Ένα κλασσικό παράδειγμα αγωγιμότητας αλμάτων σε πλησιέστερους γείτονες αποτελούν τα αποτελέσματα των R. Ray και H. Fan [213]. Στα πειράματά τους μελέτησαν την αντίσταση του γερμανίου για διάφορα επίπεδα προσμίξεων και πώς εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Η προσθήκη των προσμίζεων έγινε με την έκθεση ενδογενούς γερμανίου σε αντιδραστήρα νετρονίων. Η έκθεση είχε ως αποτέλεσμα τη μεταστοιχείωση των ατόμων Ge σε Ga ή As, με διαφορετικό ρυθμό όμως. Οπότε ο αριθμός των δοτών καθορίζονταν από το χρόνο έκθεσης.

Η εξήγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με την υπόθεση ότι υπάρχουν δύο παράλληλοι μηχανισμοί αγωγιμότητας, με εκθετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία:

$$\sigma = \sigma_b + \sigma_h = \sigma_{bo} \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) + \sigma_{ho} \exp\left(-\frac{E_h}{k_B T}\right).$$
(4.71)

Ο μηχανισμός σ<sub>b</sub> είναι η συνήθης αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς, ο οποίος εμφανίζεται λόγω θερμικής διέγερσης φορέων από τις ρηχές καταστάσεις των προσμίξεων στη ζώνη αγωγιμότητας και ο μηχανισμός αυτός κυριαρχεί στις υψηλές θερμοκρασίες.

Ο δεύτερος μηχανισμός, σ<sub>h</sub>, οφείλεται στην αγωγιμότητα αλμάτων σε πλησιέστερους



Σχήμα 4.16: Δύο εναλλακτικές μεταβάσεις μεταξύ κατειλημμένων και μη καταστάσεων. Η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει την ενέργεια Fermi. Οι μεταβάσεις (1) και (2) αντιστοιχούν σε άλμα σε πλησιέστερο γείτονα και σε άλμα μεταβλητού μήκους, αντίστοιχα.

γείτονες και περιγράφεται από την εξίσωση

$$\sigma_h(N,T) = \sigma_{ho} \exp\left(-\frac{1,73}{N^{1/3}\alpha}\right) \exp\left(-\frac{|E_F - E_D|}{k_B T}\right).$$
(4.72)

Από τη σχέση αυτή συνεπάγεται ότι  $\ln \rho \propto N^{-1/3}$ . Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε στο πείραμα αυτό καθώς και από τους Ray και Fan [214], όπως φαίνεται στο Σχ.;;.β και γ.

#### Άλματα μεταβλητού μήκους

Απαραίτητη προϋπόθεση για τα άλματα σε πλησιέστερους γείτονες αποτελεί η ύπαρξη πολλών ελεύθερων γειτονικών καταστάσεων. Στην περίπτωση στην οποία η θερμοκρασία μειωθεί περαιτέρω, ώστε

$$T \ll E_F - E_D, \tag{4.73}$$

οι όροι οι οποίοι εμπεριέχουν ενέργειες, στις σχέσεις (4.65) και (4.66) δεν μπορούν πια να αγνοηθούν. Η φυσική ερμηνεία είναι ότι ο αριθμός των γειτόνων, οι περισσότεροι των οποίων θα αντιστοιχούν στην ενέργεια  $E_D$ , οι οποίοι θα είναι ελεύθεροι, θα είναι πολύ μικρός και οι μεταβάσεις στους πλησιέστερους γείτονες θα σταματήσουν. Στην περίπτωση αυτή οι μεταβάσεις δε γίνονται αναγκαστικά μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων καθώς εισέρχεται και ο παράγοντας της διακύμανσης της ενέργειας, όπως φαίνεται στο Σχ.4.16. Για το λόγο αυτό, ο μηχανισμός αυτός ονομάστηκε αγωγιμότητα αλμάτων μεταβλητού μήκους (variable range hopping - VRH) από τους Mott και Davis [215]. Συγκεκριμένα, υπό αυτές τις συνθήκες θα αρχίσουν να εμφανίζονται μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων με ενέργειες στο εύρος  $E_F \pm \Delta E$ , δηλαδή γύρω από την ενέργεια Fermi, όπου υπάρχουν ελεύθερες καταστάσεις.

Στο σημείο αυτό εξετάζεται η περιοχή γύρω από  $E_F \pm \Delta E$  και γίνεται η υπόθεση ότι η πυκνότητα καταστάσεων στην περιοχή αυτή είναι σταθερή:  $g(E) = g_{\mu}$  (Σχ.4.17). Τότε, ο αριθμός προσβάσιμων καταστάσεων στην περιοχή αυτή είναι ίσος με  $N(E) = g_{\mu}\Delta E$ , και η μέση απόσταση μεταξύ τους ίση με  $\bar{r}_{ij} \approx [N(E)]^{-1/3}$ , ενώ θα διαφέρουν ενεργειακά κατά  $\sim \Delta \epsilon$ . Στην περίπτωση αυτή, ο σημαντικότερος όρος στην (4.66) είναι η ύπαρξη φωνονίου ώστε να είναι δυνατή η μετάβαση. Καθώς η ενέργεια αυτή είναι ίση με  $\epsilon$ , έχουμε:

$$\nu \approx \nu_o \exp\left(-\frac{2\overline{r}_{ij}}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \nu_o \exp\left\{-\frac{2}{\alpha \left[N\left(E\right)^{1/3}\right]} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right\}.$$
 (4.74)



Σχήμα 4.17: Γενική περίπτωση της ενεργούς περιοχής, γύρω από την ενέργεια Fermi όπου περιορίζονται οι μεταβάσεις για χαμηλές θερμοκρασίες.

Η τιμή του  $\epsilon$  βρίσκεται από την απαίτηση ο εκθετικός παράγοντας να ελαχιστοποιείται:

$$\frac{d}{dE}\left\{-\frac{2}{\alpha\left[N\left(E\right)^{1/3}\right]}-\frac{\Delta E}{kT}\right\}=0 \rightarrow \Delta E=\Delta E_{min}=\left(\frac{2k_BT}{3g_{\mu}^{1/3}\alpha}\right)^{3/4}.$$
(4.75)

Με την αντικατάσταση της τιμής αυτής η προηγούμενη σχέση ανάγεται στη γνωστή σχέση του Mott

$$\sigma = \sigma_o \exp\left[-\left(\frac{T_o}{T}\right)^{1/4}\right],\tag{4.76}$$

όπου Το είναι μια χαρακτηριστική θερμοκρασία, ίση με:

$$T_o = \frac{\beta}{k_B g_\mu \alpha^3}.\tag{4.77}$$

Το β είναι ένας αριθμητικός παράγοντας ο οποίος μεταβάλλεται μεταξύ 10,0 και 37,8.

Η δύναμη 1/4 ισχύει μόνο στην τρισδιάστατη περίπτωση. Στην περίπτωση ενός συστήματος διάστασης d είναι ίση με 1/(d+1).

#### Αγωγιμότητα αλμάτων διήθησης

Το 1981 ο Šimánek πρότεινε το μηχανισμό αγωγιμότητας αλμάτων διήθησης (percolation hopping) για να εξηγήσει την αγωγιμότητα κοκκωδών μετάλλων (granular metals) [216]. Το μοντέλο του προέβλεπε την αγωγιμότητα  $\sigma = \sigma_o \exp \left[-(T_o/T)^{1/2}\right]$  για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών για κοκκώδη μέταλλα στα οποία οι διαστάσεις των κόκκων παρουσιάζουν κατανομή.

Ο Šimánek μοντελοποίησε την αγωγιμότητα λαμβάνοντας υπόψη του ότι η διακύμανση του μεγέθους των μεταλλικών κόκκων οδηγεί στην ισχυρή διακύμανση της ηλεκτροστατικής ενέργειας, δηλαδή της ενέργειας φόρτισης των κόκκων (βλ. φραγή Coulomb, στο επόμενο υποκεφάλαιο). Επιπλέον, θεώρησε ότι η μετάβαση από τον ένα κόκκο στον άλλο γίνεται μέσω αλληλεπιδράσεων με τα φωνόνια του πλέγματος (θερμικό φαινόμενο σήραγγος - themally activated electron tunneling). Με βάση αυτές τις θεωρήσεις, μπορεί να θεωρηθεί ότι γειτονικοί κόκκοι συνδέονται μέσω πεπερασμένων αντιστάσεων και το κοκκώδες μέταλλο σχηματίζει ένα δίκτυο αντιστάσεων [216]:

$$R_{ij} = R_o \exp\left(2s_{ij}\right) \exp\left(E_{ij}/k_B T\right),\tag{4.78}$$

όπου το  $R_{ij}$  αντιπροσωπεύει την αντίσταση μεταξύ των κόκκων i και j, το  $s_{ij}$  την απόσταση μεταξύ τους και το  $E_{ij}$  την ενέργεια ενεργοποίησης της μεταφοράς του ηλεκτρονίου. Η συνολική αντίσταση του δικτύου μπορεί να βρεθεί υπολογίζοντας τη διαδρομή της ελάχιστης αντίστασης. Η εύρεση της διαδρομής γίνεται με τον ακόλουθο τρόπο:

Гіvεтаι επιλογή μιας τιμής κατωφλίου R για την αντίσταση, και γίvεται η θεώρηση ότι δύο κόκκοι είναι ενωμένοι αν  $R_{ij} \leq R$ . Στην αντίθετη περίπτωση, θεωρείται ότι οι κόκκοι δεν είναι συνδεδεμένοι,  $R_{ij} \to \infty$ . Το ποσοστό των ενωμένων κόκκων αντιπροσωπεύεται από τον αριθμό p. Έτσι, με την αύξηση του R οι συνδεδεμένοι κόκκοι αυξάνονται,  $p \to 1$ , ενώ με τη μείωση του R,  $p \to 0$ . Υπάρχει μια κρίσιμη τιμή  $R_c$  πάνω από την οποία σχηματίζεται συνεχής διαδρομή και αποτελεί την κρίσιμη τιμή της διήθησης. Η αντίσταση της διαδρομής μπορεί να προσεγγιστεί από τη μέγιστη τιμή των διασυνδέσεων  $R_{ij}$ . Η κρίσιμη τιμή  $R_c$  συνδέεται με την κρίσιμη τιμή της παραμέτρου p η οποία εξαρτάται μόνο από την τοπολογία του δικτύου [206, 207] και μπορεί να υπολογιστεί η αγωγιμότητα του δικτύου, η οποία προκύπτει ότι δίνεται από την έκφραση:

$$\sigma = \sigma_o \exp\left[-\left(\frac{T_o}{T}\right)^{1/2}\right],\tag{4.79}$$

όπου

$$T_o = \frac{2p_c s_{max} E_{a,max}}{k_B a},\tag{4.80}$$

με  $p_c$  συμβολίζεται η κρίσιμη τιμή διήθησης για το δίκτυο, με  $s_{max}$  η μέγιστη απόσταση των κόκκων, με  $E_{a,max}$  η μέγιστη ενέργεια ενεργοποίησης και με a η ακτίνα εντοπισμού. Η ανάλυση του υπολογισμού της εξάρτησης της αγωγιμότητας μπορεί να βρεθεί στην ανασκόπηση του Zabet [217], καθώς και στις αναφορές οι οποίες εμπεριέχονται σε αυτήν. Η θεωρία αυτή έχει επιτυχώς εφαρμοστεί εκτός των κοκκωδών μετάλλων [216] και σε νανοκρυσταλλίτες πυριτίου [218, 219] και γερμανίου [220].

#### Μεταβάσεις τύπου Efros - Schklovskii

Ο Mott έκανε την υπόθεση ότι η πυκνότητα καταστάσεων δεν εξαρτάται από την ενέργεια, γύρω από το επίπεδο Fermi. Στην πραγματικότητα, λόγω των αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίου - ηλεκτρονίου, εμφανίζεται ένα χάσμα στις καταστάσεις, το λεγόμενο χάσμα Coulomb (Coulomb gap). Όπως υπέδειξαν οι Efros και Shklovskii [221], στην περίπτωση αυτή η πυκνότητα καταστάσεων είναι μια σχέση της μορφής (Σχ.4.18)

$$g(E) \propto \left(\frac{\epsilon_r}{q^2}\right)^d \left|E - E_F\right|^{d-1},$$
(4.81)

όπου κ είναι η διηλεκτρική σταθερά, e το φορτίο του ηλεκτρονίου και d η διάσταση του υλικού. Η υπόθεση αυτή επιδεδαιώθηκε αργότερα από αριθμητικές προσομοιώσεις (για παράδειγμα [222]). Σε χαμηλές θερμοκρασίες η πυκνότητα καταστάσεων έχει παραδολική μορφή και μηδενίζεται ακριδώς στην ενέργεια Fermi. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, το χάσμα εξαφανίζεται. Ο αριθμός των καταστάσεων στην περιοχή γύρω από την ενέργεια Fermi ( $E_F \pm \Delta E$ ) είναι ίσος με

$$N(E) \propto \left(\frac{\epsilon_r \Delta E}{q^2}\right)^d$$
. (4.82)


Σχήμα 4.18: Σχηματική αναπαράσταση του χάσματος Coulomb. Το παράθεμα δείχνει το παραβολικό σχήμα της πυκνότητας καταστάσεων κοντά στην ενέργεια Fermi.

Στη περίπτωση αυτή, η μέση απόσταση  $\overline{r}_{ij}$ , η οποία βρίσκεται ενεργειακά στην περιοχή αυτή, δεν εξαρτάται από τη διάσταση:

$$\overline{r}_{ij} = [N(E)]^{-1/d} \approx \frac{q^2}{\epsilon_r \Delta E}.$$
(4.83)

Αν επαναληφθούν οι προηγούμενοι συλλογισμοί, από την (4.74):

$$\nu \approx \nu_o \exp\left\{-\frac{2}{\alpha \left[N\left(E\right)^{1/3}\right]} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right\} = \nu_o \exp\left\{-\frac{2q^2}{\epsilon_r \alpha \Delta E} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right\},\tag{4.84}$$

το οποίο έχει ελάχιστο στην ενέργεια

$$\Delta \epsilon_{min} = (TT_{ES})^{1/2}, \quad T_{ES} \approx \frac{k_B q^2}{\epsilon_r \alpha}, \tag{4.85}$$

και, ανεξαρτήτως της διάστασης, η μέση ακτίνα του άλματος είναι

$$\overline{r} \approx \left(\frac{k_B q^2 \alpha}{\epsilon_r T}\right) \approx \alpha \left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2},$$
(4.86)

ενώ η αντίσταση μεταβάλλεται σύμφωνα με το νόμο:

$$\rho = \rho_o \exp\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2}.$$
(4.87)

Ένα παράδειγμα, στο οποίο τα αποτελέσματα ερμηνεύονται με βάση τις θεωρίες των αλμάτων μεταβλητού μήκους και τύπου Efros - Schklovskii, είναι η γραφική του Σχ.4.19. Στη γραφική αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων για ημιαγωγό με προσμίξεις τύπου p (Si:B). Στο γράφημα παρουσιάζονται οι μετρήσεις αντίστασης για θερμοκρασίες μεταξύ 4 και 0,1 K. Τα σημεία, τα οποία αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες μικρότερες των 4 K, ακολουθούν τη σχέση (4.87), δηλαδή εμφανίζονται άλματα τύπου Efros - Schklovskii. Η απόκλιση των σημείων, στο κάτω αριστερό μέρος, σημαίνει ότι για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 4 K η σχέση (4.87) δεν περιγράφει καλά το μηχανισμό αγωγιμότητας. Στο ένθετο του σχήματος φαίνεται ότι για μεγαλύτερες θερμοκρασίες τα άλματα είναι μεταβλητού μήκους, δηλαδή της μορφής της σχέσης (4.76).



Σχήμα 4.19: Εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από τη θερμοκρασία για δείγμα Si:B (223).

#### Μη γραμμικά φαινόμενα στην αγωγιμότητα αλμάτων

Έχει παρατηρηθεί ότι τα μη κρυσταλλικά υλικά, όπως οι άμορφοι ημιαγωγοί, παρουσιάζουν έντονα μη γραμμικά φαινόμενα μεταφοράς υπό την επίδραση του πεδίου. Έτσι, η αγωγιμότητα [224, 225, 226], η φωτοαγωγιμότητα [227] (Σχ.4.20) και η ολίσθηση των φορέων [228, 229, 230] παρουσιάζουν μη γραμμική συμπεριφορά για υψηλά ηλεκτρικά πεδία.

Η μη γραμμικότητα στα φαινόμενα μεταφοράς της αγωγιμότητας αλμάτων ήταν πάντα δύσκολο να ερμηνευτεί θεωρητικά. Παρ'ολα αυτά αυτά, η ερμηνεία της αγωγιμότητας για μικρές τιμές του πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας έχει επιτυχώς ερμηνευτεί (αγωγιμότητα [231], φωτοαγωγιμότητα [232], ολίσθηση φορέων [233]).

Πρώτος ο Shklovskii [234] αναγνώρισε ότι τα υψηλά ηλεκτρικά πεδία έχουν παρόμοια επίδραση στην αγωγιμότητα αλμάτων με τη θερμοκρασία. Για να καταλήξει στην εξάρτηση της αγωγιμότητας από το πεδίο, αντικατέστησε στη διαδεδομένη σχέση  $\sigma(T)$  τη θερμοκρασία από μια ενεργό θερμοκρασία της μορφής

$$T_{eff} = \frac{qF\alpha}{2k_B},\tag{4.88}$$

όπου q είναι το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου,  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann και  $\alpha$  η ακτίνα εντοπισμού των ηλεκτρονίων στις εντοπισμένες καταστάσεις. Αργότερα οι Grunewald και Monaghar [235] βρήκαν παρόμοιο αποτέλεσμα στη μελέτη τους για τις μεταβάσεις ηλεκτρονίων σε εντοπισμένες καταστάσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλά ηλεκτρικά πεδία. Η ίδια ιδέα χρησιμοποιήθηκε από τον Shklovskii και τους συνεργάτες του [233], οι οποίοι πρότειναν ότι στη θερμοκρασία T = 0, η εξάρτηση από το πεδίο μπορεί να βρεθεί αν γίνει αντικατάσταση της πειραματικής θερμοκρασία T στη θεωρητική σχέση για την εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία από την  $T_{eff}$  της (4.88).

Είναι εύκολο να κατανοηθεί γιατί το ηλεκτρικό πεδίο έχει την ίδια επίδραση στην αγωγιμότητα με τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, εφαρμόζοντας ηλεκτρικό πεδίο σε θερμοκρασία T = 0, ο αριθμός των εντοπισμένων καταστάσεων οι οποίες είναι προσβάσιμες για ένα ηλεκτρόνιο αυξάνεται σημαντικά όπως φαίνεται στο Σχ.4.21, όπως ακριβώς συμβαίνει και με τη θερμοκρασία. Αν το ηλεκτρόνιο κάνει μετάβαση απόστασης x, η ενέργειά του αυξάνεται κατά  $\epsilon = eFx$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνονται οι πιθανές καταστάσεις



Σχήμα 4.20: Εξάρτηση της φωτοαγωγιμότητας σε α-Si:Η από το ηλεκτρικό πεδίο, για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας (227).

μετάβασης, αφού το εύρος αλλαγής της ενέργειας είναι πια eFx. Αυτό είναι ανάλογο της θερμικής ενεργοποίησης της αγωγιμότητας αλμάτων, κάτι το οποίο γίνεται πιο προφανές αν γραφούν οι σχέσεις για το ρυθμό των μεταβάσεων ως εξής:

$$\nu = \nu_o \exp\left(-\frac{2x}{\alpha}\right) = \nu_o \exp\left(-\frac{2E}{qF\alpha}\right) = \nu_o \exp\left(-\frac{E}{k_B T_{eff}(F)}\right).$$
(4.89)

Με βάση τη θεωρία αυτή είναι δυνατόν να ερμηνευτούν τα αποτελέσματα του Σχ.4.20. Αν συγκριθούν τα σημεία για τη χαμηλότερη θερμοκρασία, των 20 K, με τις μετρήσεις του Hoheisel και συνεργατών [236], καθώς και των Stradins και Fritzsche [237] για  $T = T_{eff} = \frac{qE\alpha}{2k_B}$ , θα υπάρχει συμφωνία αν  $\alpha = 1.05 nm$  [233], το οποίο είναι πολύ κοντά στην εκτίμηση της ακτίνας εντοπισμού ( $\alpha \approx 1.0 nm$ ) με άλλες μεθόδους [224].

Βέβαια, τα πειράματα συνήθως διεξάγονται σε μη μηδενική θερμοκρασία, οπότε η θεωρία αυτή χρήζει επέκτασης για να περιγράψει φαινόμενα μεταφοράς σε πεπερασμένο *T* και υψηλό *F*. Η επέκταση αυτή έγινε μέσω υπολογιστικών προσομοιώσεων [238, 239, 240]. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι όλα τα φαινόμενα μεταφοράς αλμάτων μπορούν να περιγραφούν από την ενεργό θερμοκρασία η οποία δίνεται από σχέση της μορφής

$$T_{eff}(F,T) = \left[T^{\beta} + \left(\gamma \frac{q\alpha F}{k_B}\right)^{\beta}\right]^{1/\beta},$$
(4.90)

όπου  $\beta \approx 2$  και  $\gamma$  είναι μεταξύ 0,5 και 0,9 ανάλογα με το μηχανισμό μεταφοράς [240].

# 4.6 Φραγή Coulomb

Φραγμή Coulomb ονομάζεται το φαινόμενο όπου η τιμή του ρεύματος είναι μηδέν σε μία επαφή σήραγγος υπό διαφορά τάσης λόγω της δύναμης Coulomb [126]. Η θεωρία μονοηλεκτρονιακού φαινομένου σήραγγος προτάθηκε για πρώτη φορά από το Likharev [241]. Επιπλέον βιβλιογραφία μπορούν να αποτελέσουν οι αναφορές [242, 243, 244, 245].

Έστω ότι στο σύστημα μέταλλο - διηλεκτρικό - μέταλλο, το διηλεκτρικό είναι αρκετά λεπτό και αποτελεί δίοδο σήραγγος (Σχ.4.22.α). Αρχικά το σύστημα δεν είναι φορτισμένο



Σχήμα 4.21: Μεταβάσεις φορτίου μέσω φαινομένου σήραγγος μέσω εντοπισμένων καταστάσεων υπό υψηλό ηλεκτρικό πεδίο. Κατά τη μετάβαση σε απόσταση x, η ενέργεια των φορέων αυξάνεται κατά eFx, όπου F είναι ή ένταση του ηλεκτρικού πεδίου (234).



Σχήμα 4.22: Σχηματικό διάγραμμα το οποίο επεξηγεί το φαινόμενο της φραγής Coulomb κατά το φαινόμενο σήραγγος του ηλεκτρονίου.

και μπορεί να προσομοιαστεί με έναν πυκνωτή χωρητικότητας C. Αν γίνει μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη μια μεταλλική επαφή στην άλλη, ο πυκνωτής φορτίζεται. Η μεταφορά του φορτίου χρειάζεται ενέργεια  $\Delta E$ , καθώς αναπτύσσονται δυνάμεις Coulomb από τα επαγόμενα θετικά φορτία κατοπτρισμού. Η ενέργεια αυτή είναι ίση με την ενέργεια φόρτισης του πυκνωτή:

$$\Delta E = \frac{q^2}{2C}.\tag{4.91}$$

Η ενέργεια αυτή ονομάζεται ενέργεια μονοηλεκτρονιακής φόρτισης.

Αν στα άκρα του πυκνωτή εφαρμοστεί διαφορά δυναμικού V η οποία σταδιακά αυξάνεται, στους οπλισμούς συσσωρεύονται φορτία. Μέχρι η τιμή τάσης να ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή  $V_c$  η τιμή του ρεύματος είναι μηδέν, καθώς δεν γίνεται μεταφορά φορτίου λόγω της άπωσης Coulomb. Με άλλα λόγια, γίνεται φραγή του ρεύματος λόγω δυνάμεων Coulomb.

Η φραγή αίρεται όταν η τιμή της τάσης ξεπεράσει την κρίσιμη τιμή, η οποία δίνεται από την έκφραση:

$$qV_c = \frac{q^2}{2C} \to V_c = \frac{q}{2C}.$$
(4.92)

Η τάση  $V_c$ ονομάζεται τάση φραγμού Coulomb. Μετά την αίρεση του φραγμού, ένα ηλεκτρόνιο περνάει στον απέναντι οπλισμό λόγω φαινομένου σήραγγος και ξαναρχίζει η

φόρτιση των οπλισμών μέχρι και πάλι η τάση στα άκρα των οπλισμών να γίνει ίση με την τάση φραγμού Coulomb κ.ο.κ. (Σχ.4.22.6).

Απαραίτητη προϋπόθεση για την παρατήρηση του φαινομένου είναι η θερμική κίνηση των ηλεκτρονίων να μη ξεπερνά την ενέργειά της φραγής Coulomb, δηλαδή  $\Delta E \gg kT$ ή:

$$C \ll \frac{q^2}{kT}.$$
(4.93)

Με την αντικατάσταση των σταθερών q και k προκύπτει ότι για την παρατήρηση της φραγής Coulomb πρέπει  $C \ll 9 \cdot 10^{-16} F$  για 1 K και  $C \ll 3 \cdot 10^{-18} F$  για 300 K. Στην περίπτωση της σφαίρας η πυκνότητα συνδέεται με την ακτίνα της, μέσω της σχέσης  $C_{sph} = 4\pi\epsilon_r\epsilon_o r$ . Για  $\epsilon_r = 10$  προκύπτει ότι για την παρατήρηση του φαινομένου, πρέπει  $r_{1K} < 800 nm$  και  $r_{300K} < 2,7nm$ . Για το λόγο αυτό, το φαινόμενο φραγής Coulomb μπορεί να εμφανίζεται ή σε περιοχές θερμοκρασίας υγρού ηλίου ή για πολύ μικρές χωρητικότητες. Στην περίπτωση της διάταξης του Σχ.4.22, οι διαστάσεις των οπλισμών δεν πρέπει να ξεπερνούν τα μερικά nm, αν το πάχος του διηλεκτρικού είναι 10 nm.

Η δεύτερη προϋπόθεση για την εμφάνιση του φαινομένου, είναι η απαίτηση η διαφορά δύο διαδοχικών ενεργειακών σταθμών  $\Delta E$  να είναι μεγαλύτερη από τις κβαντικές διαταραχές της ενέργειας:

$$\Delta E \gg \frac{\hbar}{\tau},\tag{4.94}$$

όπου  $\tau = R_t C$  ο χρόνος φόρτισης του πυκνωτή και  $R_t$  η αντίσταση της επαφής σήραγγος. Η σχέση αυτή μπορεί ισοδύναμα να γραφεί:

$$R_t \gg 4R_c,\tag{4.95}$$

όπου  $R_c$  η λεγόμενη κβαντική αντίσταση:  $R_c = h/4q^2 \approx 6,45 \ k\Omega$  [246].

#### Φραγή Coulomb σε δομή με διπλή επαφή σήραγγος

Οι προϋποθέσεις για την παρατήρηση του φαινομένου φραγής Coulomb μπορούν να ικανοποιηθούν σε δομές με διπλή επαφή σήραγγος, καθώς οι κβαντικές διακυμάνσεις μειώνονται σημαντικά [247].

Στο Σχ.4.23.α απεικονίζεται πυκνωτής με δύο επαφές σήραγγος. Η νησίδα περιβάλλεται από διηλεκτρικό το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο οπλισμούς. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, για τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου απαιτείται ενέργεια:

$$\Delta E = \frac{q^2}{2C}.\tag{4.96}$$

Στο Σχ.4.23.6 αναπαριστάται το ηλεκτρικό κύκλωμα για την παρατήρηση της φραγής Coulomb.

Στα Σχ.4.24.α, β και γ αναπαρίστανται τα ενεργειακά διαγράμματα τα οποία εξηγούν την εμφάνιση της φραγής Coulomb. Στην ισορροπία, V = 0, το επίπεδο Fermi της ανόδου, της νησίδας και της καθόδου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και δεν ρέει ρεύμα. Με τα σύμβολα  $E_{F_{i-}}$  και  $E_{F_{i+}}$  συμβολίζονται το επίπεδο Fermi στην περίπτωση της εξαγωγής και της εισαγωγής ενός ηλεκτρονίου, αντίστοιχα:

$$E_{F_{i-}} - E_{F_{i+}} = 2\Delta E = \frac{q^2}{C}.$$
(4.97)

Το Σχ.4.24.6 αναπαριστά την κατάσταση όπου μεταξύ της ανόδου και καθόδου υπάρχει διαφορά δυναμικού V, το οποίο δεν μπορεί να προκαλέσει το φαινόμενο σήραγγος και δεν ρέει ρεύμα. Το φαινόμενο της σήραγγος εμφανίζεται όταν το δυναμικό ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή V<sub>c</sub> και εμφανίζεται ρεύμα J.



Σχήμα 4.23: Δομή η οποία εμπεριέχει δυο ηλεκτρόδια μεταξύ των οποίων περιβάλλεται οξείδιο το οποίο έχει νανονησίδα στο κέντρο, ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. α. Χωρίς να επικρατεί διαφορά δυναμικού. β. Με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού.



Σχήμα 4.24: Ενεργειακά διαγράμματα, τα οποία εξηγούν την αρχή λειτουργίας στοιχείου το οποίο βασίζεται στη φραγή Coulomb.

# 4.7 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Στο υποκεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι λεπτομέρειες της πειραματικής διάταξης η οποία χρησιμοποιήθηκε για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων νανοκρυσταλλικού πυριτίου. Αρχικά περιγράφονται οι λεπτομέρειες της κατασκευής των ηλεκτρικών επαφών οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό. Στη συνέχεια, περιγράφονται τα όργανα μέτρησης. Τέλος, γίνεται αναφορά στη διαδικασία μέτρησης η οποία ακολουθήθηκε.

#### Ηλεκτρικές επαφές

Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων εναποτέθηκαν ηλεκτρικές μεταλλικές επαφές. Στο Σχ.4.25.α φαίνεται εικόνα από οπτικό μικροσκόπιο των επαφών αυτών. Όπως παρουσιάζεται αναλυτικότερα στη συνέχεια, οι επαφές αυτές ήταν φτιαγμένες από πλατίνα και είχαν ωμική συμπεριφορά.

Η διαδικασία της κατασκευής των επαφών εμπεριείχε αρκετά στάδια. Αρχικά, με τη χρήση της κατάλληλης μάσκας και λιθογραφίας ορίστηκαν στη ρητίνη οι περιοχές εναπόθεσης των επαφών. Κατόπιν απομακρύνθηκε η ρητίνη από την περιοχή των επαφών, ενώ παρέμεινε στην υπόλοιπη επιφάνεια των δειγμάτων. Στη συνέχεια έγινε εγχάραξη των στρωμάτων του δείγματος, στην περιοχή των επαφών, με πλάσμα μέχρι το υπόστρωμα χαλαζία. Η ρητίνη λειτούργησε ως μάσκα έτσι ώστε να γίνει η εγχάραξη επιλεκτικά στην περιοχή των επαφών. Ακολούθησε η εναπόθεση λεπτού στρώματος τιτανίου με την τεχνική της ιοντοβολής (sputtering). Έπειτα, έγινε η εναπόθεση της πλατίνας με ιοντοβολή. Η αρχική εναπόθεση του τιτανίου πραγματοποιήθηκε με σκοπό την καλύτερη πρόσφυση της



Σχήμα 4.25: α. Εικόνα από οπτικό μικροσκόπιο των επαφών οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τις ηλεκτρικές μετρήσεις (ηλεκτρόδιο τύπου L). β. Λεπτομέρεια της δομής των ηλεκτροδίων (τύπου M) και ο ορισμός των διαφόρων μεγεθών του Πίνακα 4.2.





πλατίνας. Τέλος, έγινε η αφαίρεση του τιτανίου και της πλατίνας από όλες τις περιοχές πλην αυτών οι οποίες ορίστηκαν από τη λιθογραφία με την τεχνική του lift-off. Το τελικό αποτέλεσμα αναπαριστάται στο Σχ.4.26.

Σε όλα τα δείγματα φτιάχτηκαν τέσσερα ζευγάρια επαφών. Το κάθε ζευγάρι είχε διαφορετικό μήκος και απόσταση μεταξύ των επαφών σε σχέση με τα υπόλοιπα. Το ζευγάρι με τη μικρότερη απόσταση συμπεριφέρονταν ως βραχυκύκλωμα και η ύπαρξή του αγνοείται στη συνέχεια.

Με τη χρήση του οπτικού μικροσκοπίου ήταν δυνατόν να προσδιοριστούν οι διαστάσεις των επαφών. Ο Πίνακας 4.2 συνοψίζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών, ενώ οι ορισμοί για τις διάφορες διαστάσεις φαίνονται στο Σχ.4.25.6. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι για τις επαφές με τη μεγαλύτερη απόσταση των ηλεκτροδίων χρησιμοποιείται ο συμβολισμός L, για τη μεσαία ο M για τη μικρότερη ο S.

Από τις μετρήσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν βρέθηκε ότι οι επαφές τύπου Μ παρουσιάζουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τα άλλα (μεγάλο και ευσταθές ρεύμα). Για το λόγο αυτό, οι μετρήσεις έγινε αποκλειστικά με τη χρήση των επαφών Μ.

Από την εικόνα του Σχ.4.25.6 είναι λογικό να οριστεί ως μήκος των επαφών το γινόμενο

Ονομασία επαφής	L	М	S
Αριθμός επαφών	31	45	77
$l_1$	<b>30,37(4)</b> μm	30,13(5) µm	30,28(3) µm
$w_1$	9,65(4) μm	<b>4,82(3)</b> μm	1,87(2) μm
$l_2$	<b>5,37(3)</b> μm	5,58(10) μm	5,35(3) µm
$w_2$	9,38(11) μm	9,64(7) μm	9,61(5) μm

Πίνακας 4.2: Ο αριθμός επαφών αναφέρεται στον αριθμό των ζευγαριών τα οποία σχηματίζονταν από τις προεξοχές του σχεδίου της επαφές (βλ. Σχ.4.25.β). Τα μεγέθη  $l_1$ ,  $w_1$ ,  $l_2$  και  $w_2$  ορίζονται στο Σχ.4.25.β.



Σχήμα 4.27: Σχηματική αναπαράσταση του HP4140B Pa Meter/DC voltage source.

 $l_2$  επί τον αριθμό των ζευγαριών, τα οποία σχηματίζουν οι προεξοχές του σχεδίου των επαφών (βλ. Σχ.4.25.6). Οπότε, για τις επαφές τύπου M το συνολικό μήκος είναι  $l = 1355, 9(23) \ \mu m$  και η απόσταση είναι ίση με  $d = 4, 82(3) \ \mu m$ .

#### Όργανα μέτρησης

Το κύριο όργανο μέτρησης των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης, με χρήση δύο επαφών, ήταν το HP4140B Pa Meter/DC voltage source [248]. Σχηματική αναπαράσταση του οργάνου φαίνεται στο Σχ.4.27. Το όργανο αυτό έχει τη δυνατότητα της καταγραφής των ρευμάτων (ακρίβεια  $10^{-14}$  A) για διάφορες τιμές εφαρμοζόμενης τάσης (μικρότερο βήμα 0,02 V) με διάφορους τρόπους.

Επιπλέον, το δείγμα τοποθετήθηκε σε θάλαμο κρυοστάτη Janis probe station ο οποίος ήταν εξοπλισμένος με ρυθμιστή θερμοκρασίας [249]. Στο Σχ.4.28 φαίνεται η εικόνα του κρυοστάτη. Στον κρυοστάτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν δείγματα με επαφές απευθείας μέσω ακίδων και η θερμοκρασία μπορεί να μεταβληθεί από αυτή του υγρού He έως 450 Κ. Στα πειράματα τα οποία περιγράφονται στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε υγρό άζωτο και η θερμοκρασία μεταβαλλόταν μεταξύ 78 K και 340 K.

#### Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα τοποθετούνταν στο θάλαμο του κρυοστάτη όπου επικρατούσαν συνθήκες κενού της τάξεως των  $10^{-3}Torr$ . Η ύπαρξη του κενού βοηθάει στην εξάλειψη της υγρασίας και των επιφανειακών φαινομένων τα οποία συνδέονται με αυτήν. Στη συνέχεια, από το δοχείο Dewar γινόταν διοχέτευση ατμών υγρού αζώτου και η θερμοκρασία στο θάλαμο του κρυοστάτη μεωνόταν σταδιακά μέχρι τους 78 Κ. Ακολουθούσαν οι διαδοχικές παροχές



Σχήμα 4.28: Φωτογραφία του κρυοστάτη Janis probe station.

ρεύματος στα πηνία του θερμαντικού στοιχείου ώστε να επιτευχθούν οι διαδοχικές θερμικές ισορροπίες για διάφορες θερμοκρασίες οι οποίες επιτυγχάνονταν με τη βοήθεια του ρυθμιστή θερμοκρασίας. Σε κάθε θερμοκρασία πραγματοποιούνταν ηλεκτρικές μετρήσεις για να παρθούν οι χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος. Οι μετρήσεις αυτές γίνονται υπό σκότος αλλά και υπό το φωτισμό της λάμπας ACE light source η οποία εμπεριείχε λάμπα αλογόνου με υπέρυθρο φίλτρο (400-750 nm) για την αποφυγή της θέρμανσης μέσω ακτινοβολίας [250].

# 4.8 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

#### Γενική συμπεριφορά χαρακτηριστικής ρεύματος-τάσης

Παράδειγμα των αποτελεσμάτων μέτρησης ρεύματος-τάσης φαίνεται στο Σχ.4.29. Στο σχήμα αυτό, παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης για το πολυστρωματικό δείγμα 5x30ox στη θερμοκρασία 299,6 K. Η γενική παρατήρηση είναι ότι η χαρακτηριστική είναι μη γραμμική, δηλαδή δεν ακολουθεί το νόμο του Ohm, αλλά είναι συμμετρική γύρω από την αρχή των αξόνων. Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι οι διεπαφές των ηλεκτροδίων με το δείγμα ήταν ωμικού τύπου. Μια επιπλέον επιβεβαίωση της ωμικότητας των επαφών ήταν η σύγκριση των χαρακτηριστικών για δείγματα με διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Για την καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε η πυκνότητα ρεύματος με βάση τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διεπαφής ηλεκτρόδιο-δείγμα. Επίσης, οι τιμές της τάσης μετατράπηκαν σε τιμές ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι στον αριστερό και κάτω άξονα του Σχ.4.29 σημειώνονται οι τιμές του ρεύματος και τάσης αντίστοιχα, ενώ στον δεξί και στον πάνω άξονα φαίνονται οι αντίστοιχες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου και της πυκνότητας ρεύματος.



Σχήμα 4.29: Πειραματικά σημεία μέτρησης ρεύματος συναρτήσει τάσης για το δείγμα 5x30ox σε θερμοκρασία 299,6 Κ.

#### Εξάρτηση του ρεύματος από τη θερμοκρασία

Όπως σημειώθηκε προηγουμένως, στο πλαίσιο των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν πολλαπλές μετρήσεις ρεύματος-τάσης για διάφορες θερμοκρασίες. Στο Σχ.4.30.6 παρουσιάζεται συνοπτικά η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος για 50 V συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας σε μορφή Arrhenius για το δείγματα 5x30ox. Στη γραφική αυτή μπορούν να διακριθούν δύο μηχανισμοί αγωγιμότητας: ο μηχανισμός ο οποίος επικρατεί στις υψηλές θερμοκρασίες (T>200 K) και ο μηχανισμός ο οποίος επικρατεί στις χαμηλές θερμοκρασίες (T<200 K). Οι μηχανισμοί αυτοί θα αναλυθούν παρακάτω.

# 4.9 Ανάλυση αποτελεσμάτων θερμοκρασιών από 200 έως 350 Κ

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων αγωγιμότητας για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 Κ. Αρχικά, γίνεται ανάλυση και ερμηνεία των ρευμάτων για χαμηλά ηλεκτρικά πεδία ( $F < 10^4 V/cm$ ) και στη συνέχεια για υψηλά ηλεκτρικά πεδία ( $F > 10^4 V/cm$ ).

#### Ωμική περιοχή

Στο Σχ.4.31 φαίνονται τα πειραματικά σημεία για την περιοχή μικρών τάσεων (V < 5 Volt). Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, τα πειραματικά σημεία παρουσιάζουν ωμική συμπεριφορά. Στην ωμική περιοχή η έκφραση για το ρεύμα, σύμφωνα με την (4.6), έχει τη μορφή:

$$J_{Ohmic} = qn\mu F = qn\mu \frac{V}{d},$$

όπου με n συμβολίζεται η συγκέντρωση των φορέων σε θερμική ισορροπία. Υπενθυμίζεται ότι στην περιοχή αυτή ο αριθμός των φορέων οι οποίοι εγχέονται από τις επαφές είναι πολύ μικρότερος από αυτούς οι οποίοι βρίσκονται σε θερμική ισορροπία. Όπως προέκυψε από



Σχήμα 4.30: Διάγραμμα Arrhenius πειραματικών σημείων πυκνότητας ρεύματος για τάση 50 V συναρτήσει του ανάστροφου της θερμοκρασίας για διάφορα δέιγματα.

την ανάλυση, η οποία παρουσιάζεται στη συνέχεια, η αγωγιμότητα μεταβάλλεται πολλές τάξεις μεγέθους συναρτήσει της θερμοκρασίας και του πεδίου και κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-11}$  και  $10^{-4}$   $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ .

Με την προϋπόθεση ότι η ευκινησία των φορέων έχει πιο ασθενή εξάρτηση από τη θερμοκρασία απ' ότι η συγκέντρωση φορέων (βλ. (4.10) και Πίνακα.4.1), η αγωγιμότητα μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$\sigma = q\mu n = q\mu N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) = \sigma_o \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),\tag{4.98}$$

όπου  $\sigma_o \equiv q\mu N_c$  και  $E_a \equiv E_c - E_F$ . Σύμφωνα με την έκφραση αυτή, η αγωγιμότητα θα ακολουθεί μια σχέση Arrehnius. Στο Σχ.4.32 παρουσιάζεται η αγωγιμότητα των δειγμάτων η οποία προκύπτει από τις μετρήσεις μεταξύ των -5 V και 5 V σε διάγραμμα Arrehnius. Από την ανάλυση των διαγραμμάτων αυτών προκύπτουν οι τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης ( $E_a$ ) και οι προεκθετικοί παράγοντας ( $\sigma_o$ ).

Κάνοντας την υπόθεση ότι η πυκνότητα καταστάσεων  $N_c$  στους νανοκρυσταλλίτες ταυτίζεται με αυτήν του κρυσταλλικού πυριτίου, από τις ενέργειες ενεργοποίησης μπορεί να υπολογισθεί η συγκέντρωση των φορέων. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι ενέργειες ενεργοποίησης για τέσσερα δείγματα και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων ( $n_o$ ) για τη θερμοκρασία των 300 K. Τέλος, από τον προεκθετικό παράγοντα  $\sigma_o$  είναι δυνατόν να υπολογισθεί η ευκινησία των φορέων:

$$\mu = \frac{\sigma_o}{qN_c}.\tag{4.99}$$

Από τις ενέργειες ενεργοποίησης παρατηρούμε ότι η ενέργεια Fermi στα δείγματα δεν απέχει πολύ από αυτήν του ενδογενούς πυριτίου. Συγκεκριμένα, η διαφορά της ενέργειας Fermi από τη ζώνη αγωγιμότητας κυμαίνεται μεταξύ 0,47 και 0,53 eV, ενώ για ενδογενές κρυσταλλικό πυρίτιο είναι 0,56 eV. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς το πυρίτιο των υμενίων τα οποία αναπτύχθηκαν ήταν χωρίς προσμίξεις. Η μικρή απόκλιση από την



Σχήμα 4.31: α. Πιο αναλυτική παρουσίαση των πειραματικών σημείων του Σχ.4.29.α. για περιοχή χαμηλών τάσεων. Η ευθεία αντιστοιχεί στην ευθεία ελαχίστων τετραγώνων και η κλίση της είναι η αγωγιμότητα του δείγματος 5χ30οχ σε θερμοκρασία 299,6 Κ.



Σχήμα 4.32: Διάγραμμα Arrehnius για την αγωγιμότητα του δείγματος 5x30ox. Οι τιμές της αγωγιμότητας προκύπτουν από τις ευθείες ελαχίστων τετραγώνων για τα πειραματικά σημεία μεταξύ των -5 V και 5 V.

Δείγμα	1x15ox	1x30ox	5x15ox	5x30ox
$E_a \ (eV)$	0,536(54)	0,5336(52)	0,5176(89)	0,4663(74)
$n_o (10^{11}/cm^3)$	0,28(58)	0,301(60)	0,56(19)	4,1(11)
$\mu \left( cm^2/V \cdot sec \right)$	57,2(19)	224,17(27)	268,35(32)	113,99(31)
$T_{t}\left(K\right)$	1764(159)	1048(31)	587(60)	410(46)
$N_t (10^{20}/cm^3)$	2,381(25)	8,28(76)	23,93(34)	0,944(74)

Πίνακας 4.3: Συγκεντρωτική παρουσίαση των ενεργειών ενεργοποίησης ( $E_a$ ) από τα διαγράμματα Arrehnius και των παραμέτρων της συγκέντρωσης ( $n_o$ ) και ευκινησίας ( $\mu$ ) για την ωμική περιοχή στους 300 K. Επίσης, παρουσιάζονται οι παράμετροι  $T_t$  και  $N_t$  της (4.41).

τιμή του ενδογενούς κρυσταλλικού πυριτίου αποδίδεται στις τυχαίες προσμίξεις ή/και στην πολυκρυσταλλική φύση των υμενίων.

Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης είναι αυτή η οποία καθορίζει και τη συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στα υμένια. Έτσι, παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση κατά 3 με 30 φορές σε σχέση με ενδογενές πυρίτιο. Πιθανές εξήγησεις για το γεγονός αυτό μπορεί να είναι η παρουσία προσμίξεων οξυγόνου οι οποίες εμφανίζονται κατά την εναπόθεση του νανοκρυσταλλικού πυριτίου και οι τροποποίηση της πυκνότητας καταστάσεων λόγω της μη κρυσταλλικής φύσης του υλικού.

Τέλος, η ευκινησία των ηλεκτρονίων κυμαίνεται μεταξύ 60 και 270  $cm^2/V \cdot sec$ , η οποία είναι πολύ μικρότερη από την τιμή των 1400  $cm^2/V \cdot sec$  του καθαρού κρυσταλλικού πυριτίου. Η σχετική μικρή τιμή της ευκινησίας ήταν αναμενόμενη λόγω του ότι το υλικό είναι πολυκροταλλικό με μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών καθώς και των σκεδάσεων στα όριά τους.

#### Αγωγιμότητα υψηλού πεδίου

Όπως φαίνεται από το γράφημα του Σχ.4.33, οι πειραματικές τιμές αρχίζουν να αποκλίνουν από το νόμο του Ohm για πεδία μεγαλύτερα των 15 kV/cm. Είναι γνωστό ότι για τιμές ηλεκτρικού πεδίου μεγαλύτερες των 10 kV/cm αρχίζουν να εμφανίζονται μη ωμικά φαινόμενα αγωγιμότητας (υποκεφάλαιο 4.1), δηλαδή η ευκινησία και η συγκέντρωση των φορέων έχουν εξάρτηση από το ηλεκτρικό πεδίο:

$$\sigma\left(F\right) = q\mu\left(F\right)n\left(F\right). \tag{4.100}$$

Η ευκινησία των φορέων συνήθως μειώνεται με την αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου [26], οπότε ο μηχανισμός αγωγιμότητας υψηλού πεδίου πρέπει να αυξάνει τη συγκέντρωση των φορέων. Ένας υποψήφιος μηχανισμός είναι το SCLC (Space charge limited current). Παίρνοντας υπόψη ότι στα δείγματα αναμένονται μεγάλες συγκεντρώσεις παγίδων στα όρια των κόκκων, ο υποψήφιος μηχανισμός είναι SCLC με παρουσία παγίδων. Παράδειγμα ερμηνείας αγωγιμότητας νανοκρυσταλλικού πυριτίου με βάση το SCLC μπορούν να αποτελέσουν οι αναφορές [189, 134, 251].

Όπως παρουσιάστηκε προηγουμένως, το ρεύμα στην περίπτωση αυτή περιγράφεται από την έκφραση (4.42):

$$J_{SCLC} = q^{1-l} \mu N_c \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1} \frac{\epsilon_s \epsilon_o}{N_t}\right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}},$$

 $\mu\epsilon l \equiv T_t/T.$ 

Η συνεχής γραμμή του Σχ.4.33 αποτελεί ένδειξη της επιτυχούς ερμηνείας των πειραματικών σημείων με τη βοήθεια της θεωρίας του SCLC. Συγκεκριμένα, στο σχήμα αυτό φαίνεται, η ταύτιση των πειραματικών σημείων με το άθροισμα των ρευμάτων τα οποία



Σχήμα 4.33: Παρουσίαση πειραματικών σημείων της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου για το δείγμα 1x30ox σε θερμοκρασία 300 Κ. Η ευθεία γραμμή έχει κλίση 1 και δείχνει την περιοχή ισχύος γραμμικής εξάρτησης του ρεύματος από το ηλεκτρικό πεδίο. Η καμπύλη γραμμή αντιστοιχεί στο άθροισμα των  $J_{Ohmic}$  και  $J_{SCLC}$  οι οποίες προέκυψαν με προσαρμογή των παραμέτρων.

προκύπτουν από την προσαρμογή των παραμέτρων στις εκφράσεις (4.6) και (4.42). Παράδειγμα της εξήγησης των πειραματικών αποτελεσμάτων με βάση τη θεωρία του SCLC αποτελεί και το Σχ.4.34, η ανάλυση του οποίου παρουσιάζεται στη συνέχεια.

Όπως περιγράφηκε στη θεωρία, στην έκφραση (4.42) έγινε η υπόθεση ότι οι παγίδες ακολουθούν εκθετική κατανομή (4.41):

$$N\left(E\right) = \frac{N_t}{k_B T_t} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_t}\right)$$

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι μέθοδοι ανάλυσης των δεδομένων προκειμένου να βρεθούν οι παράμετροι  $T_t$  και  $N_t$  οι οποίες περιγράφουν την κατανομή και να δοθεί φυσική ερμηνεία στις αριθμητικές τους τιμές. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα.4.3 που εμφανίσθηκε πρίν.

Η σχέση (4.42) προβλέπει ότι για τα πειραματικά σημεία ρεύματος J(E,T)ισχύει:

$$\ln J_{SCLC} = \ln \left( J - J_{Ohm} \right) \propto (l+1) \ln F, \tag{4.101}$$

δηλαδή η κλίση σε γράφημα  $\ln J_{SCLC} = f (\ln F)$  είναι ίση με l + 1. Στο Σχ.4.34 φαίνεται η εξάρτηση της κλίσης από τη θερμοκρασία η οποία σύμφωνα με την προηγούμενη σχέση πρέπει να είναι  $T_t/T$ . Με την αναπαράσταση των κλίσεων l + 1 συναρτήσει της ποσότητας 1/T είναι δυνατόν να προσδιορισθεί η χαρακτηριστική θερμοκρασία  $T_t$ . Στο Σχ.4.34 αναπαριστώνται οι ευθείες ελαχίστων τετραγώνων, η κλίση των οποίων αντιστοιχεί στη  $T_t$ . Οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες οι οποίες προκύπτουν από την προηγούμενη ανάλυση παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Τέλος, η συνολική συγκέντρωση των παγίδων,  $N_t$ , μπορεί να βρεθεί από την εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης από το ηλεκτρικό πεδίο. Όπως επισημάνθηκε στο θεωρητικό κομμάτι, η σχέση (4.42) μπορεί να γραφεί υπό μορφή Arrhenius (4.44)

$$J_{SCLC} = \left(\frac{\mu N_c eV}{2d}\right) \exp\left[-\ln\left(\frac{eN_t d^2}{2\epsilon_r \epsilon_o V}\right) \frac{E_t}{kT}\right].$$



Σχήμα 4.34: Τιμές των κλίσεων των ευθειών  $\ln J_{SCLC}$  - $\ln E$  για τα τέσσερα δείγματα.

Με βάση τη σχέση αυτή είναι δυνατόν να προσδιορισθεί η συνολική συγκέντρωση των παγίδων του υλικού [251]. Σε διάγραμμα Arrehnius του  $J_{SCLC}$ , η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ίση με:

$$E_{a,SCLC} = \ln\left(\frac{eN_t d^2}{2\epsilon_r \epsilon_o V}\right) E_t.$$
(4.102)

Η σχέση αυτή μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$\exp\left(\frac{E_{a,SCLC}}{E_t}\right) = \frac{eN_t d}{2\epsilon_r \epsilon_o E}.$$
(4.103)

Οπότε η συνολική συγκέντρωση των παγίδων μπορεί να βρεθεί από την κλίση της ευθείας  $\exp(E_{a,SCLC}/E_t)$  - 1/E και θα είναι ίση με  $\frac{eN_td}{2\epsilon_r\epsilon_o}$ . Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής για τη συνολική συγκέντρωση παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 4.3 που εμφανίσθηκε πριν.

# 4.10 Ανάλυση αποτελεσμάτων θερμοκρασιών χαμηλότερων των 200 K

Στο σημείο αυτό γίνεται ανάλυση και σχολιασμός της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των δειγμάτων για θερμοκρασίες μικρότερες των 200 Κ. Όπως φαίνεται από το Σχ.4.30, στις θερμοκρασίες αυτές ο μηχανισμός αγωγιμότητας αλλάζει και οι ερμηνείες του προηγούμενου υποκεφαλαίου παύουν να ισχύουν. Στις θερμοκρασίες αυτές η θερμική ενέργεια δεν διεγείρει αρκετούς φορείς από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Στην περίπτωση των δειγμάτων μας, για τη θερμοκρασία των 200 K οι αναμενόμενες συγκεντρώσεις των θερμικά διεγερμένων φορέων είναι μικρότερες από  $10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Οπότε, πρέπει να αναζητηθεί διαφορετικός μηχανισμός αγωγιμότητας ο οποίος κυριαρχεί σε αυτές τις θερμοκρασίες και εξηγεί την αλλαγή στην ενέργεια ενεργοποίησης του Σχ.4.30.

Από τις κλίσεις του Σχ.4.30 φαίνεται ότι ο μηχανισμός αυτός έχει ενέργεια ενεργοποίησης της τάξεως των 70-100 meV. Οπότε, οι υποψήφιοι μηχανισμοί αγωγιμότητας πρέπει να σχετίζονται με κάποιου είδους θερμική εκπομπή πεδίου και οι μεταβάσεις να γίνονται



Σχήμα 4.35: α. Κανονικοποιημένη χαρακτηριστική καμπύλη γραμμή ρεύματος-τάσης του δείγματος 1x5οχ για θερμοκρασίες 160 και 340 Κ. β. Σύγκριση κανονικοποιημένων χαρακτηριστικών καμπυλών ραύματοςτάσης για τα δείγματα 1x5οχ. και 1x15οχ (261).

από τη μια δέσμια κατάσταση σε άλλη, δηλαδή κάποιου είδους αγωγιμότητα αλμάτων. Η προσέγγιση ενισχύεται και από το γεγονός ότι είναι αρκετά διαδεδομένη στη βιβλιογραφία για την ερμηνεία της αγωγιμότητας στους νανοκρυσταλλίτες [218, 189, 219, 252, 253].

Στο υποκεφάλαιο αυτό γίνεται η εξήγηση της αγωγιμότητας στην περιοχή θερμοκρασιέων 80 - 200 K με βάση τη θεωρία αλμάτων διήθησης. Απαραίτητη προϋπόθεση για την ισχύ της θεωρίας των αλμάτων διήθησης είναι η εμφάνιση της φραγής Coulomb. Για το λόγο αυτό, αρχικά γίνεται η παρουσίαση των δεδομένων τα οποία συνηγορούν στην εκδήλωση της φραγής Coulomb και στη συνέχεια η συζήτηση επικεντρώνεται γύρω από επιχειρηματολογία της ερμηνείας της αγωγιμότητας ως αλμάτων διήθησης.

#### Φραγή Coulomb

Όπως επισημάνθηκε στο δεύτερο κεφάλαιο, οι πειραματικές έρευνες έδειξαν ότι οι διαστάσεις των νανοκρυσταλλιτών μπορούν να είναι μικρότερες από  $10 \times 10 \times 10$   $nm^3$ . Λόγω των μικρών τους διαστάσεων, οι νανοκρυσταλλίτες των δειγμάτων παρουσιάζουν μειωμένη χωρητικότητα και για χαμηλές θερμοκρασίες πληρείται η συνθήκη  $C \ll q^2/kT$ , οπότε είναι αναμενόμενη η εμφάνιση του φαινομένου φραγής Coulomb [254, 255, 218, 256, 257, 258]. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι ένα δίκτυο απομονωμένων νησίδων παρουσιάζει αυξημένη τάση κατωφλίου Coulomb [259, 260].

Στο Σχ.4.35.α φαίνεται η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης για το δείγμα 1x5ox για θερμοκρασίες 160 K (μαύρες κουκκίδες) και 340 K (άδειες κοθκκίδες). Στο δείγμα αυτό το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών ήταν περίπου 3 nm. Στη χαρακτηριστική για 160 K φαίνεται η έλλειψη αγωγιμότητας, η οποία εμφανίζεται σταδιακά όταν η τιμή της τάσης ξεπεράσει συγκεκριμένη τιμή. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι το δείγμα παρουσιάζει τη χαρακτηριστική καμπύλη του φαινομένου φραγής Coulomb για σύστημα μεταβλητού μεγέθους νανοκρυσταλλιτών, δηλαδή του μηδενικού ρεύματος για  $V < V_c$  και καμπυλοειδή μορφή. Σε αντίθεση στο δείγμα 1x30ox, το οποίο αποτελείται από μεγαλύτερους νανοκρυσταλλίτες δεν παρατηρείται ο μηδενισμός ρεύματος για μικρές τάσεις. Η έλλειψη της φραγής Coulomb για το δείγμα αυτό σχετίζεται με τις μεγαλύτερες διαστάσεις των κρυσταλλιτών και συνεπώς της αυξημένης χωρητικότητας. Από το διάγραμμα Arrhenius του Σχ.4.29.6 προκύπτει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι της τάξης των 70 - 90 meV [262, 261].

Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης αποτελεί ένα άλλο επιχείρημα υπέρ της εμφάνισης της φραγής Coulomb στο δείγμα. Το σχήμα των νανοκρυσταλλιτών, οι οποίοι αποτελούν τα δείγματα, μπορεί να προσεγγιστούν με ελλειψοειδές εκ περιστροφής. Η αυτο-χωρητικότητα ενός ελλειψοειδούς εκ περιστροφής, με μεγάλο ημιάξονα *a* και μικρό *b* δίνεται από την έκφραση [263]:

$$C_o = q\pi\epsilon_r\epsilon_o a \frac{\sqrt{1 - (b/a)^2}}{\sin^{-1}\left(\sqrt{1 - (b/a)^2}\right)}.$$
(4.104)

Στην περίπτωση των νανοκρυσταλλιτών των δειγμάτων:  $\epsilon_{SiO_2} \approx 3, 9, 2a \approx 10 nm$  και  $2b \approx 3 nm$ , οπότε η αυτο-χωρητικότητα είναι περίπου  $C_o = 1, 6 aF$ . Στην ακραία περίπτωση στην οποία το σχήμα των νανοκρυσταλλιτών προσεγγίεται με σφαίρα, η αυτο-χωριτικότητα νανοκρυσταλλίτη διαμέτρου 3 nm είναι ίση με  $C_o = 2\pi\epsilon_r\epsilon_o d = 0, 65 aF$ .

Επιπλέον, το δείγμα αποτελούνταν από διακριτούς νανοκρυσταλλίτες διαχωρισμένους μεταξύ τους με διοξείδιο του πυριτίου ανάμεσά τους. Κατά μέσο όρο ο κάθε νανοκρυσταλλίτης περιβάλλονταν από 6 γειτονικούς. Οπότε η χωρητικότητα ενός νανοκρυσταλλίτη είναι ίση με:

$$C = C_o + 6C_{inter},\tag{4.105}$$

όπου  $C_o$  είναι η αυτο-χωρητικότητα του νανοκρυσταλλίτη και  $C_{inter}$  η χωρητικότητα μεταξύ του νανοκρυσταλλίτη και των γειτονικών του. Ο Elteto και συνεργάτες [264] έχουν μοντελοποιήσει τη συνολική χωρητικότητα, C, ενός δισδιάστατου συστήματος σφαιρών σε πυκνή δομή (τριγωνική). Η μελέτη τους έδειξε ότι η ποσότητα  $C_o/C$  συσχετίζεται με την ποσότητα L/r, όπου L είναι η απόσταση μεταξύ των σφαιρών και r η ακτίνα των σφαιρών. Για την προσεγγιστική τιμή της παραμέτρου  $L/r \sim 2,5$ , των νανοκρυσταλλιτών στα δείγματα, προκύπτει ότι  $C_o/C \sim 0,85$ . Οπότε, η αναμενόμενη τιμή της χωρητικότητας ενός νανοκρυσταλλίτη είναι 0,8 με 1,9 aF, ενώ η τιμή της επιπλέον ενέργειας λόγω άπωσης Coulomb  $\Delta E$  είναι 42 meV (προσέγγιση ελλειψοειδούς) με 105 meV (προσέγγιση σφαίρας). Δηλαδή, η πειραματική τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης είναι στην αναμενόμενη περιοχή για το φαινόμενο της φραγης Coulomb.

#### Αγωγιμότητα αλμάτων διήθησης

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος ταυτοποίησης της αγωγιμότητας αλμάτων είναι η σύγκριση εξάρτησης της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία [206]. Συνήθως, γίνεται σύγκριση της εξάρτησης του λογαρίθμου της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία σε μια δύναμη. Όμως, όπως έχει πρόσφατα δείξει ο Balberg, αυτός ο τρόπος ταυτοποίησης του μηχανισμού μπορεί συχνά να οδηγήσει σε λανθασμένα αποτελέσματα [252]. Επιπλέον, όπως και στα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, τα σφάλματα στη μέτρηση συχνά δεν επιτρέπουν μια σαφή ταυτοποίηση.

Η προσέγγιση η οποία ακολουθήθηκε στην παρούσα διατριβή ήταν διαφορετική. Η γενική έκφραση για την αγωγιμότητα αλμάτων είναι η (βλ. (4.62))

$$\sigma = \sigma_o \exp\left[-\left(\frac{\Delta\left(T\right)}{k_B T_{eff}}\right)^b\right],\,$$

όπου (βλ. (4.90))

$$T_{eff}\left(F,T\right) = \left[T^{\beta} + \left(\gamma \frac{qF\alpha}{k}\right)^{\beta}\right]^{1/\beta}.$$

Χρησιμοποιώντας αυτές τις γενικές εκφράσεις έγινε η προσαρμογή των καμπυλών οι οποίες προβλέπουν τα πειραματικά αποτελέσματα. Δηλαδή, η προσαρμογή έγινε σε τρισδιάστατη επιφάνεια, η οποία αντιπροσωπεύει τα πειραματικά σημεία σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και του πεδίου. Το τυπικό αποτέλεσμα φαίνεται στο Σχ.4.36. Στον



Σχήμα 4.36: Διάγραμμα των пеιραματικών σημείων της αγωγιμότητας συναρτήσει του πεδίου για διάφορες θερμοκρασίες του δείγματος 5x30ox. Στο σχήμα επίσης φαίνονται οι θεωρητικές καμπύλες οι οποίες προκύπτουν από τις εξισώσεις (4.62) και (4.90). Τα πειραματικά σημεία της αγωγιμότητας υπολογίστηκαν από τη μέση τιμή της κλίσης γύρω από κάθε σημείο:  $\sigma_i = 0, 5 \left(\frac{J_i - J_{i-1}}{E_i - E_{i-1}} + \frac{J_{i+1} - J_i}{E_{i+1} - E_i}\right)$ .

Δείγμα	1x15ox	1x30ox	5x15ox	5x30ox
$\Delta (meV)$	541(32)	470(23)	464(34)	504(45)
b	0,495(34)	0,502(56)	0,460(53)	0,532(32)
$\beta$	1,150(43)	0,957(34)	1,080(34)	0,987(23)
$\gamma \alpha ~(nm)$	0,457(34)	0,532(67)	0,512(40)	0,475(26)

Πίνακας 4.4: Παράμετροι των εξισώσεων (4.62) και (4.90) οι οποίες προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων.

Πίνακα.4.4 σημειώνονται οι παράμετροι οι οποίες προκύπτουν από την προσαρμογή των καμπυλών.

Η μεθοδολογία της προσαρμογής ήταν η ελαχιστοποίηση της απόστασης των θεωρητικών σημείων,  $\sigma_{theo}(T, F)$ , τα οποία προβλέπουν οι εξισώσεις (4.62) και (4.90), από τα πειραματικά σημεία  $\sigma_{exp}(T, F)$ :

$$\min \left| \sigma_{theo} \left( T, F \right) - \sigma_{exp} \left( T, F \right) \right|, \tag{4.106}$$

μεταβάλλοντας κατάλληλα τις παραμέτρους των εξισώσεων (4.62) και (4.90). Για την επίτευξη της ελαχιστοποίησης χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος Nelder-Mead [265] και η διαδικασία υλοποιήθηκε σε περιβάλλον Matlab.

Η ορθότητα της θεωρίας αλμάτων για την ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων προκύπτει από την ταύτιση των καμπυλών με τα πειραματικά σημεία στο Σχ.4.36, από τις λογικές τιμές των παραμέτρων προσαρμογής και τη φυσική εικόνα του μηχανισμού. Στο σημείο αυτό γίνεται συζήτηση της ορθότητας των τιμών των παραμέτρων, ενώ η συζήτηση για τη φυσική εικόνα του μηχανισμού ακολουθεί στη συνέχεια.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.4 οι τιμές για την παράμετρο  $\beta$  κυμαίνονται πάνω από την τιμή 1, όπως απαιτεί και η θεωρία [207]. Επιπλέον, το γινόμενο  $\gamma \alpha$  όντως είναι

ελαφρώς μικρότερο της αναμενόμενης ακτίνας εντοπισμού των ηλεκτρονίων, δηλαδή του 1 nm. Τέλος, οι παράμετροι Δ και b μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίηση του μηχανισμού.

Οι τιμές του b κυμαίνονται γύρω από το 1/2. Υπάρχουν δύο μηχανισμοί οι οποίοι προβλέπουν την τιμή  $\sigma = \sigma_o \exp\left[-(T_o/T)^{0,5}\right]$ , οι μεταβάσεις τύπου Efros - Shklovskii και τα άλματα διήθησης. Η εξάρτηση  $\sigma = \sigma_o \exp\left[-(T_o/T)^{0,5}\right]$  φαίνεται ότι είναι γενική και εμφανίζεται για διάφορες μορφολογίες των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου [218, 219, 253]. Σε μερικές από αυτές, ο μηχανισμός ταυτίζεται με τις μεταβάσεις τύπου Efros - Shklovskii [253], αλλά πιο προσεκτική ανάλυση υποδεικνύει τα άλματα διήθησης.

Αρχικά θα δοθούν εξηγήσεις γιατί δεν είναι δυνατόν η αγωγιμότητα να οφείλεται στις μεταβάσεις τύπου Efros - Shklovskii. Από τη θεωρία αυτών των μεταβάσεων είναι γνωστό ότι οι μεταβάσεις αυτές εμφανίζονται όταν η θερμοκρασία είναι μικρότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία [206]:

$$T_c^{ES} = \frac{q^2 g_o a}{\left(4\pi\epsilon_r\epsilon_o\right)^2 k_B}.$$
(4.107)

Για την πυκνότητα καταστάσεων  $g_o$ ισχύει η προσεγγιστική σχέση:

$$g_o = \frac{1}{\delta \epsilon_3^4 \pi \left(\frac{s+d}{2}\right)^3},$$
(4.108)

όπου το  $\delta \epsilon \sim E_d \approx 20 \ meV$  αντιπροσωπεύει τον εκφυλισμό για τα νανοσωματίδια διάστασης  $10 \ nm$ . Στην περίπτωση αυτή, παίρνουμε  $g_o = 1, 1 \times 10^{20} \ 1/eV/cm^3$  και  $T_c \approx 17, 8 \ K$ . Δηλαδή, οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων μπορούν να αγνοηθούν για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 20 K.

Επιπλέον, η 'ενέργεια ενεργοποίησης' των μεταβάσεων είναι ίση με [221]:

$$\Delta^{ES} = \frac{2,8q^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_o a} \approx 1 \, eV. \tag{4.109}$$

Η τιμή αυτή είναι εκτός της περιοχής των 500 meV η οποία προέκυψε από τις προσαρμογές των θεωρητικών καμπυλών, όπως αυτών του Σχ.4.36. Με άλλα λόγια, οι μεταβάσεις τύπου Efros - Shklovskii δεν μπορούν να εμφανίζονται στην περιοχή θερμοκρασιών 80-200 Κ για τις οποίες αναζητείται ο μηχανισμός αγωγιμότητας.

Στο σημείο αυτό παραθέτονται οι λόγοι οι οποίοι υποδεικνύουν ότι ο μηχανισμός αγωγιμότητας, για θερμοκρασίες μικρότερες των 200 K, είναι των αλμάτων διήθησης. Όπως παρουσιάστηκε προηγουμένως, οι διαστάσεις των νανοκρυσταλλιτών οι οποίοι αποτελούσαν τα υμένια ήταν αρκετά μικρές ώστε να αναμένεται η εμφάνιση φαινομένου της φραγής Coulomb. Επιπλέον, από τα πειραματικά αποτελέσματα του 2<sup>ου</sup> κεφαλαίου είναι γνωστό ότι οι διαστάσεις των νανοκρυσταλλιτών δεν είναι σταθερές αλλά παρουσιάζουν μια κατανομή γύρω από τη μέση τιμή. Το αποτέλεσμα είναι η ενέργεια της φραγής Coulomb να μην είναι σταθερή αλλά να παρουσιάζει τυχαίες διακυμάνσεις. Έτσι, το ηλεκτρόνιο κινείται σε ένα δίκτυο από μεταβλητές αντιστάσεις, καθώς η ενέργεια φόρτισης έχει τυχαία μεταβολή. Στη θεωρία των αλμάτων διήθησης, η οποία αναπτύχθηκε από τον Šimánek [216], η αγωγιμότητα γίνεται από νησίδα σε νησίδα, μεταξύ των οποίων παρουσιάζεται μια διακύμανση στις ενέργειες της φραγής Coulomb, όπως και στους νανοκρυσταλλίτες των πειραμάτων.

Η ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_a$ , σε τέτοιο σύστημα, είναι η διαφορά στις ενεργειακές στάθμες, δηλαδή της ενέργειας φόρτισης  $E_c$  και της κβάντωσης  $E_d$ . Η ενέργεια φόρτισης ενός σφαιρικού νανοκρυσταλλίτη διαμέτρου d δίνεται από τη σχέση:

$$E_c = \frac{q^2}{2\pi\epsilon_r\epsilon_o d}.\tag{4.110}$$

Ενώ η κβάντωση των ενεργειακών σταθμών δίνεται από την έκφραση:

$$E_d = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* \left(d/2\right)^2}.$$
(4.111)

Λόγω της μεταδολής της διάστασης d υπάρχει μεταδολή στην ενέργεια  $E_c$  και κατά συνέπεια μεταδολή στην ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$ . Το αποτέλεσμα είναι να υπάρχει έντονη μεταδολή στις πιθανότητες μετάβασης των ηλεκτρονίων από τον ένα νανοκρυσταλλίτη στον άλλο.

Σύμφωνα με τον Šimánek [216], η ενέργεια ενεργοποίησης τέτοιου συστήματος θα δίνεται από την έκφραση:

$$\Delta^{\check{S}} = \frac{2p_c s_{max} E_{a,max}}{a}.$$
(4.112)

Για τους νανοκρυσταλλίτες των πειραμάτων,  $s_{max} \approx 1 nm$  και η διάμετρος d κυμαίνεται μεταξύ 5 και 20 nm. Οι δύο ακραίες τιμές για τις διαστάσεις οδηγούν στις ακόλουθες ενέργειες:

$$E_{c,min} \approx 2 \ meV, \quad E_{c,max} = 21 \ meV,$$
  
 $E_{d,min} \approx 7 \ meV, \quad E_{d,max} \approx 106 \ meV.$ 

Με βάση τις τιμές αυτές, η μέγιστη τιμή της πρώτης ενεργειακής στάθμης είναι  $E_{1,max} = E_{c,max} + E_{d,max} \approx 127 \ meV$  και η ελάχιστη  $E_{1,min} = E_{c,min} + E_{d,min} \approx 8 \ meV$ . Οπότε,  $E_{a,max} = E_{1,max} - E_{1,min} \approx 118 \ meV$ . Η τιμή του  $p_c$  για το δίκτυο δεν είναι γνωστή, αλλά είναι γνωστή η εμπειρική σχέση του Ziman [266] η οποία σχετίζει το  $p_c$  με τον αριθμό των πρώτων γειτόνων, μέσω τις σχέσης  $p_c \approx 1, 5/z$ , όπου z ο αριθμός των γειτόνων, ο οποίος στην περίπτωση των δειγμάτων είναι περίπου 6. Τέλος, έγινε εκτίμηση της τιμής του a ότι είναι 0,1 nm. Με βάση τα στοιχεία αυτά προκύπτει η τιμή:

$$\Delta^S \approx 592 \ meV. \tag{4.113}$$

Δηλαδή, μια τιμή η οποία είναι πολύ κοντά στις τιμές οι οποίες προέκυψαν από την προσαρμογή των παραμέτρων.

### 4.11 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάσθηκαν τα βασικά σημεία της θεωρίας της αγωγιμότητας και των πειραματικών αποτελεσμάτων για τους μηχανισμούς αγωγιμότητας του νανοκρυσταλλικού πυριτίου.

Η αγωγιμότητα των δειγμάτων νανοκρυσταλλικού πυριτίου ερμηνεύθηκε επιτυχώς μέσω της κλασσικής θεωρίας αγωγιμότητας των ημιαγωγών για ηλεκτρικά πεδία μικρότερα των  $10^4 V/cm$  και για θερμοκρασίες T > 200 K. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων βρέθηκε ότι τα επίπεδα Fermi είναι κοντά στο μέσο του ενεργειακού χάσματος και η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων, σε θερμοκρασία δωματίου, είναι  $10^{11}cm^{-3}$ . Επίσης, προέκυψε ότι η ευκινησία των φορέων είναι  $50 - 250 cm^2/V \cdot sec$ .

Για την ίδια περιοχή θερμοκρασιών αλλά για υψηλότερα πεδία βρέθηκε ότι εμφανίζεται το φαινόμενο του περιορισμού ρεύματος λόγω φορτίων χώρου. Προέκυψε ότι το υλικό χαρακτηρίζεται από μεγάλη συγκέντρωση παγίδων της τάξης των  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. οι οποίες ακολουθούν εκθετική κατανομή με χαρακτηριστική θερμοκρασία.

Τέλος, από την ανάλυση των αποτελεσμάτων του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού για θερμοκρασίες  $T < 200 \ K$  προέκυψε ότι στους νανοκρυσταλλίτες εμφανίζεται το φαινόμενο της φραγής Coulomb. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζονταν κυρίως σε συλλογικό επίπεδο και είχε ως αποτέλεσμα ο λογάριθμος της αγωγιμότητας να εξαρτάται από το ανάστροφο της ρίζας της θερμοκρασίας.

# Κεφάλαιο 5

# ΦΩΤΟΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Στο κεφάβαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτεβέσματα της μεβέτης της φωτοαγωγιμότητας των υμενίων νανοκρυσταββιτών πυριτίου που αναπτύχθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής. Η κατανόηση της φωτοαγωγιμότητας είναι σημαντική για την πβηρότητα της μεβέτης των νανοκρυσταββιτών πυριτίου ως "εν δυνάμει" υβικού απορρόφησης για πιθανές εφαρμογές σε φωτοβοβταϊκές διατάξεις τρίτης γενιάς. Επίσης ήταν σημαντική για το σχεδιασμό των φωτοβοβταϊκών διαστάζεων που παρουσιάζονται στο τεβευταίο κεφάβαιο.

Το κεφάβαιο αρχίζει με τη θεωρητική περιγραφή του φαινομένου της φωτοαγωγιμότητας. Στο υποκεφάβαιο αυτό γίνεται σύντομη εισαγωγή στο φαινόμενο καθώς και στους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται. Στη συνέχεια, γίνεται η περιγραφή των πειραματικών διατάξεων οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη μεβέτη του φαινομένου. Στο πειραματικό μέρος, παρουσιάζονται τα αποτεβέσματ της μεβέτης. Αρχικά, γίνεται η περιγραφή της μεβέτης των μηχανισμών φωτοαγωγιμότητας. Στη συνέχεια, ακοβουθεί η μεβέτη της εξάρτησης του φωτορεύματος από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβοβίας. Το πειραματικό μέρος κβείνει με τα αποτεβέσματα σχετικά με το χρόνο εφησυχασμού της φωτοαγωγιμότητας. Τέβος, γίνεται επισήμανση των κύριων αποτεβεσμάτων του κεφαβαίου.

# 5.1 Το φαινόμενο της φωτοαγωγιμότητας

Στο υποκεφάλαιο αυτό γίνεται η θεωρητική εισαγωγή στο φαινόμενο της φωτοαγωγιμότητας. Αρχικά, γίνεται μια σύντομη παρουσίαση του θέματος και ακολουθεί αναλυτικότερη περιγραφή της φωτοαγωγιμότητας σε σταθερή και χρονικά μεταβαλλόμενη κατάσταση.

Φωτοαγωγιμότητα ονομάζεται το φαινόμενο της αύξησης της αγωγιμότητας ενός υλικού λόγω της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σε πολλά υλικά συμπεριλαμβανομένων και των ημιαγωγών. Συνδέεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων φορέων λόγω της διέγερσής τους από το φως, δηλαδή με την απορρόφηση ιονισμού και προσμίξεων (βλ. κεφάλαιο 3). Πέρα από τις πρακτικές εφαρμογές του, με την ανάλυση του φαινομένου μπορούν να βρεθούν σημαντικές πληροφορίες για τον ημιαγωγό, όπως για τη συγκέντρωση των ενεργειακών καταστάσεων και για τις διαδικασίες δημιουργίας και επανασύνδεσης των φορέων. Γενική βιβλιογραφία του θέματος μπορούν να αποτελέσουν τα βιβλία του Ryvkin [2], του Rose [267] και του Bube [268].

Η φωτοαγωγιμότητα είχε παραδοσιακά παίξει σημαντικό ρόλο στην επιστήμη των ημιαγωγών. Σε πολλούς ημιαγωγούς, σε θερμοκρασία δωματίου, η φωτοαγωγιμότητα είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αγωγιμότητα στο σκοτάδι. Έτσι, είναι εύκολο να καταγραφεί η φωτοαγωγιμότητα συναρτήσει παραγόντων, όπως τα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας και του χρόνου από την ανάλυση των οποίων μπορούν να βρεθούν πληροφορίες για τη δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού [142].

Οι τεχνικές μελέτης της φωτοαγωγιμότητας μπορούν να διαχωρισθούν σε δυο κύριες κατηγορίες. Στην πρώτη ανήκουν αυτές οι οποίες βασίζονται στη μέτρηση της φωτοαγωγιμότητας σε σταθερή κατάσταση (Steady State PhotoConductivity - SSPC) και σ΄ αυτές οι οποίες βασίζονται στη μέτρηση της χρονικά μεταβαλλόμενης φωτοαγωγιμότητας (Transient PhotoConductivity - TPC) [269].

#### Φωτοαγωγιμότητα σε σταθερή κατάσταση

Σε απλοϊκά πειράματα φωτοαγωγιμότητας γίνεται χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας σταθερής έντασης W<sub>o</sub>. Η σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης η οποία χρησιμοποιείται σε πειράματα τέτοιου τύπου φαίνεται στο Σχ.5.1.α, όπου L και S είναι το μήκος και η επιφάνεια της διατομής του δείγματος αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1: α. Βασική πειραματική διάταξη για τον προσδιορισμό της φωτοαγωγιμότητας. Στα άκρα του δείγματος διατομής S και μήκους L εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού V. Όταν στο δείγμα προσπίπτει ακτινοβολία έντασης  $W_o$ , στο κύκλωμα εμφανίζεται ρεύμα  $I_d + I_{ph}$ . Το ρεύμα αυτό οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων:  $n = n_o + \Delta n$  και  $p = p_o + \Delta p$ . β. Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης για τη μέτρηση φωτορεύματος σε δείγμα λεπτού υμενίου.

Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φωτός με τον ημιαγωγό είναι η δημιουργία νέων φορέων με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων φορέων:

$$n = n_o + \Delta n, \tag{5.1}$$

$$p = p_o + \Delta p, \tag{5.2}$$

όπου n και p είναι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα,  $n_o$  και  $p_o$  είναι οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους σε θερμική ισορροπία (σκότους) και  $\Delta n$  και  $\Delta p$  οι συγκεντρώσεις των επιπρόσθετων ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα, λόγω απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Αν η ανακλαστικότητα του υλικού είναι  $R_{opt}$  και η διαπερατότητα  $T_{opt}$ , τότε η απορροφούμενη ακτινοβολία είναι ίση με  $(1 - R_{opt} - T_{opt})W_o$ . Ο ρυθμός δημιουργίας των φορέων, λόγω της απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, είναι:

$$G = (1 - R_{opt} - T_{opt})\eta \frac{W_o}{\hbar\omega},$$
(5.3)

όπου  $\hbar\omega$  είναι η ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας και  $\eta$  ο συντελεστής κβαντικής απόδοσης, ο οποίος ορίζεται ως ο αριθμός των παραγόμενων ελεύθερων φορέων από ένα φωτόνιο. Συνήθως, για φωτόνια τα οποία έχουν ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος ( $\hbar\omega > E_g$ ), η κβαντική απόδοση είναι κοντά στη μονάδα. Για ενέργειες μεγαλύτερες από  $2E_g$  μπορεί να πάρει και τιμές πάνω από τη μονάδα.

Στην περίπτωση κατά την οποία το πάχος του δείγματος d είναι αρκετά μεγάλο ώστε να μπορούν να αγνοηθούν οι πολλαπλές ανακλάσεις, η προηγούμενη σχέση μπορεί να προσεγγιστεί από την έκφραση:

$$G = (1 - R_{opt}) \frac{1 - \exp(-\alpha d)}{d} \eta \frac{W_o}{\hbar\omega} \simeq (1 - R_{opt}) \alpha \eta \frac{W_o}{\hbar\omega},$$
(5.4)

όπου η τελευταία προσέγγιση ισχύει στην περίπτωση κατά την οποία  $\alpha d \ll 1$ .

Οι φορείς που δημιουργούνται κατά την απορρόφηση της ακτινοβολίας δε βρίσκονται σε θερμική ισορροπία με το πλέγμα, οπότε παραμένουν για περιορισμένο χρόνο στη διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση την οποία καταλαμβάνουν μόλις δημιουργηθούν. Στην πιο κάτω ανάλυση συμβολίζεται με τ η μέση τιμή του χρόνου ζωής των φορέων οι οποίοι δημιουργούνται. Οπότε, η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων είναι ίση με:

$$\Delta n = \Delta p = G\tau. \tag{5.5}$$

Η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της αγωγιμότητας του δείγματος. Η γενική έκφραση για την αύξηση της αγωγιμότητας είναι:

$$\Delta \sigma = \sigma_{ph} = q \left( \mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p \right), \tag{5.6}$$

όπου  $\mu_n$  και  $\mu_p$  είναι η ευκινησία των ηλεκτρονίων και των οπών, αντίστοιχα.

Στην πράξη, για δείγματα λεπτών υμενίων χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια με τοπολογία η οποία φαίνεται στο Σχ.5.1.6. Επιπλέον, πολλοί από τους φορείς οι οποίοι δημιουργούνται επανασυνδέονται σε ατέλειες και το μετρούμενο φωτόρευμα είναι μειωμένο. Συνήθως, γίνεται η θεώρηση ότι το φαινόμενο αυτό αντικατοπτρίζεται στις ευκινησίες των φορέων, οι οποίες είναι μειωμένες σε σχέση με την ευκινησία σκότους  $\mu_o$ . Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μείωση δεν είναι ίδια και για τους δύο φορείς, και μπορεί να επικρατήσει ή η ποσότητα  $\mu_n \Delta n$  ή η  $\mu_p \Delta p$ . Για παράδειγμα, σε ενδογενές πυρίτιο επικρατεί ο όρος των ηλεκτρονίων [120].

Εκφράζοντας την αύξηση της συγκέντρωσης μέσω της σχέσης (5.5) προκύπτει:

$$\Delta \sigma = qG\tau \left(\mu_n + \mu_p\right). \tag{5.7}$$

#### Χρονικά μεταβαλλόμενη φωτοαγωγιμότητα

Ένας διαδεδομένος τρόπος προσδιορισμού παραμέτρων οι οποίες σχετίζονται με τα φωτοηλεκτρικά φαινόμενα είναι αυτός της χρονικά μεταβαλλόμενης φωτοαγωγιμότητας [2]. Στα πειράματα αυτού του είδους η ακτινοβόληση του δείγματος δεν είναι συνεχόμενη αλλά διακόπτεται περιοδικά (βλ. Σχ.5.2.α). Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αλληλεπίδραση του ημιαγωγού με το φως έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων. Ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης δίνεται από την έκφραση (5.3). Παράλληλα, όμως, γίνεται η επανασύνδεση των φορέων. Ο ρυθμός επανασύνδεσης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των φορέων, οι οποίοι δημιουργούνται από την απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, και σταθερά αναλογίας είναι ο χρόνος εφησυχασμού. Οπότε:

$$\frac{d}{dt}\left(\Delta n\right) = G - \frac{\Delta n}{\tau}.$$
(5.8)

Με την αρχική συνθήκη ότι η ακτινοβόληση του δείγματος ξεκινάει τη χρονική στιγμή t = 0, οπότε  $\Delta n = 0$ , προκύπτει:

$$\Delta n_{\uparrow} = G\tau \left[ 1 - \exp\left(-t/\tau\right) \right]. \tag{5.9}$$

Από την έκφραση αυτή προκύπτει το συμπέρασμα ότι η σταθερή τιμή των πλεοναζόντων φορέων, δηλαδή για  $\tau \to \infty$  είναι:

$$\Delta n_{const} = G\tau, \tag{5.10}$$



Σχήμα 5.2: α. Χρονική μεταβολή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. β. Χρονική εξάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων,  $\Delta n$ , λόγω απορρόφησησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, όταν η επανασύνδεση είναι γραμμική συνάρτηση του  $\Delta n$ . γ. Το ίδιο αν η επανασύνδεση είναι ανάλογη του  $\Delta n^2$ . Η καμπύλη με μαύρο χρώμα αναπαριστά την εξέλιξη του στιγμιαίου χρόνου ζωής των φορέων.

η οποία είναι η έκφραση (5.5).

Στην περίπτωση κατά την οποία διακόπτεται η ακτινοβόληση του δείγματος ισχύει:

$$\frac{d}{dt}\left(\Delta n\right) = -\frac{\Delta n}{\tau}.\tag{5.11}$$

Οπότε η μείωση της πλεονάζουσας συγκέντρωσης περιγράφεται από την έκφραση:

$$\Delta n_{\downarrow} = G\tau \exp\left(-t/\tau\right). \tag{5.12}$$

Στο Σχ.5.2.6 αναπαριστάται σχηματικά η χρονική μεταβολή της πλεονάζουσας συγκέντρωσης των φορέων ως απόκριση στην αντίστοιχη μεταβολή της ακτινοβόλησης του δείγματος.

Οι παραπάνω σχέσεις περιγράφουν την περίπτωση της λεγόμενης γραμμικής επανασύνδεσης, δηλαδή όταν η επανασύνδεση εξαρτάται γραμμικά από το  $\Delta n$ . Σε πολλές περιπτώσεις η επανασύνδεση είναι ανάλογη του τετραγώνου του  $\Delta n$  [2]. Στις περιπτώσεις αυτές, πρέπει να συνυπολογιστεί η μεταβολή της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων και των οπών, λόγω της ακτινοβόλησης, δηλαδή  $\Delta n \gg n_o$  και  $\Delta p \gg p_o$ . Η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης περιγράφεται από τη σχέση:

$$\frac{d}{dt}\left(\Delta n\right) = G - \gamma \Delta n^2 \tag{5.13}$$

και

$$\frac{d}{dt}\left(\Delta n\right) = -\gamma \Delta n^2,\tag{5.14}$$

σε συνθήκες ακτινοβολίας και σκότους, αντίστοιχα, όπου γ η σταθερά αναλογίας (σταθερά επανασύνδεσης). Από τις σχέσεις αυτές προκύπτει ότι η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης περιγράφεται από τις σχέσεις [2]:

$$\Delta n_{\uparrow} = \sqrt{\frac{G}{\gamma}} \tanh\left(\sqrt{\gamma G}t\right) \tag{5.15}$$

και

$$\Delta n_{\downarrow} = \sqrt{\frac{G}{\gamma}} \frac{1}{\sqrt{\gamma G} t + 1}.$$
(5.16)

Το Σχ.5.2.γ απεικονίζει τη χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης και του στιγμιαίου χρόνου ζωής [2]:

$$\tau_{\downarrow(\uparrow)} = \frac{\Delta n}{(G) - \frac{d}{dt} \left(\Delta n\right)}.$$
(5.17)

#### Φωτοαγωγιμότητα ατάκτων υλικών

Οι ιδιαιτερότητες της φωτοαγωγιμότητας των άμορφων ημιαγωγών, ειδικά του a-Si:H (υδρογονωμένου άμορφου πυριτίου), είναι αυτές οι οποίες έκαναν τα υλικά αυτά να έχουν μια σημαντική θέση στις εφαρμογές φωτοβολταϊκών και τρανζίστορ. Για το λόγο αυτό, η φωτοαγωγιμότητα των άμορφων ημιαγωγών είναι αντικείμενο εκτενών ερευνών [207] πάνω από τρεις δεκαετίες. Παρόλα αυτά, ακόμα δεν έχει δοθεί σαφής θεωρητική ερμηνεία των α-ποτελεσμάτων. Σχεδόν όλα τα άμορφα υλικά, συμπεριλαμβανομένων των a-BCx:H, a-B:H, a-Se, a-Si, a-Ge, ενδογενές a-Si:H, όπως και a-Si:H με προσμίξεις τύπου p και n, παρουσιάζουν τέτοια συμπεριφορά [236, 237, 270, 271, 272]. Τα πειράματα υποδεικνύουν ότι η μεταφορά των φωτοδιεγερμένων φορέων διαφέρει ριζικά στις χαμηλές θερμοκρασίες, από αυτήν η οποία επικρατεί γύρω και πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου. Για σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, η φωτοαγωγιμότητα γίνεται ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και δεν έχει ουσιαστική εξάρτηση από το είδος και τη συγκέντρωση των προσμίξεων [236, 270, 271], σε

Η απλή και καθολική συμπεριφορά της φωτοαγωγιμότητας των άτακτων υλικών για χαμηλές θερμοκρασίες υποδεικνύει ότι η διαδικασία της αγωγιμότητας είναι γενική για όλα τα υλικά αυτά. Ο Hoheisel και οι συνεργάτες του [236] πρότειναν ότι η φωτοαγωγιμότητα για χαμηλές θερμοκρασίες οφείλεται στους φωτοδιεγερμένους φορείς οι οποίοι μεταφέρονται μέσω των μη-εντοπισμένων καταστάσεων προτού παγιδευθούν στις εντοπισμένες. Με την ευκινησία, στις μη-εντοπισμένες καταστάσεις, να είναι της τάξης του 10  $(cm^2/V.s)$  και του χρόνου ζωής της τάξης του  $10^{-13}$  (s), οι ερευνητές αυτοί βρήκαν καλή συμφωνία με την πειραματική τιμή του πηλίκου  $\sigma_p/eG \approx 10^{-12}$   $(cm^2/V.s)$ . Εδώ η φωτοαγωγιμότητα  $\sigma_p$  είναι κανονικοποιημένη με το φορτίο του ηλεκτρονίου και το ρυθμό δημιουργίας G.

### 5.2 Περιγραφή δειγμάτων και πειραματικών διατάξεων

Για τη μελέτη της φωτοαγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια δείγματα στα οποία έγιναν ηλεκτρικές μετρήσεις και παρουσιάσθηκαν στο κεφάλαιο 4. Η κατασκευή των διατάξεων, δηλ. των δειγμάτων με τα ηλεκτρόδιά τους, περιγράφεται εκτενώς στο υποκεφάλαιο 4.7. Ένα παράδειγμα της διάταξης φαίνεται στο Σχ. 4.35.

Μελετήθηκαν οι μηχανισμοί φωτοαγωγιμότητας με μετρήσεις φωτορεύματος σε διάφορες θερμοκρασίες. Επίσης μελετήθηκαν η χρονική και φασματική εξάρτηση του φωτορεύματος. Πιο κάτω γίνεται η περιγραφή των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση.

#### Πειραματική διάταξη μελέτης μηχανισμών φωτοαγωγιμότητας

Όπως και στην περίπτωση μελέτης της αγωγιμότητας, ένας από τους βασικούς τρόπους μελέτης της φωτοαγωγιμότητας αποτελεί η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα στο θάλαμο του Janis probe station [249] σε συνθήκες κενού της τάξης των  $10^{-3}Torr$ , όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4. Πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις ρεύματος-τάσης (I-V) στο σκοτάδι και υπό φωτισμό, σε θερμοκρασίες από 77-340 Κ. Οι μετρήσεις υπό φωτισμό έγιναν με τη χρήση της λάμπας ACE light source η οποία εμπεριείχε λάμπα αλογόνου με υπέρυθρο φίλτρο (400-750 nm) για την αποφυγή της θέρμανσης μέσω ακτινοβολίας [250]. Οι ηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ακίδων μέσα στον κρυοστάτη οι οποίες συνδέονταν με καλώδια τύπου BNC στο όργανο μέτρησης HP4140B Pa Meter/DC voltage source.

#### Πειραματική διάταξη μέτρησης χρονικά μεταβαλλόμενου φωτορεύματος

Μελετήθηκε η χρονική μεταδολή του φωτορεύματος μετά από τη στιγμή διακοπής της ακτινοδόλησης του δείγματος. Η διέγερση του φωτορεύματος έγινε με τη μονοχρωματική ακτινοδολία μήκους κύματος 458 nm από ένα λέιζερ ιόντων αργού σε θερμοκρασία δωματίου. Η συνεχής ακτινοδόληση από το λέιζερ μετατράπηκε σε παλμό κατάλληλης συχνότητας με τη βοήθεια ενός οπτικού διαμορφωτή (chopper). Η χρονική μεταδολή του φωτορεύματος μετρήθηκε με τη χρήση ψηφιακού παλμογράφου. Για τη μέτρηση του ρεύματος στο κύκλωμα παρεμβλήθηκε σε σειρά δοκιμαστική αντίσταση με τιμή 0,9 GΩ, συγκρίσιμη με αυτήν του δείγματος, ώστε το ρεύμα να μετρηθεί από τον παλμογράφο ως πιώση τάσης στα άκρα αυτής της αντίστασης. Στο κύκλωμα συνδέθηκε εξωτερική πηγή τάσης. Σ΄ αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι το δείγμα μας τοποθετήθηκε πάνω σε τοιπ, όπου τα ηλεκρόδια του δείγματος συνδέθηκαν με τις ηλεκτρικές απολήξεις του τσιπ με τη μέθοδο wire-bonding. Το τοιπ τοποθετήθηκε σε συσκευή με απολήξεις BNC, κατάλληλη για την ηλεκτρική σύνδεσή του με τα εξωτερικά όργανα μέτρησης. Το Σχ.5.3 δείχνει φωτογραφία της πειραματικής διάταξης, ενώ το Σχ.5.4 δείχνει σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρικού κυκλώματος.



Σχήμα 5.3: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη του χρονικά μεταβαλλόμενου φωτορεύματος. Στη φωτογραφία φαίνεται η διάταξη η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη σύνδεση του δείγματος με το εξωτερικό κύκλωμα με καλώδια τύπου BNC. Επίσης, φαίνεται ο οπτικός διαμορφωτής (chopper) και η διάταξη του λέιζερ.



Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρικού κυκλώματος το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη του χρονικά μεταβαλλόμενου φωτορεύματος. Το κύκλωμα συμπεριλαμβάνει το μελετούμενο δείγμα, την πηγή τάσης και μια δοκιμαστική αντίσταση, τα άκρα της οποίας συνδέθηκαν με τον ψηφιακό παλμογράφο.

# Πειραματική διάταξη μελέτης φασματικής εξάρτησης φωτορεύματος

Η μελέτη της φασματικής εξάρτησης του φωτορεύματος στα υμένια νανοκρυσταλλικού πυριτίου είναι σημαντική για την πιθανή εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις τρίτης γενιάς. Εδώ παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη αυτή. Στο Σχ.5.5 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη για τη φασματική μέτρηση του



Σχήμα 5.5: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης η οποία χρησιμοποιήθηκε κατά την καταγραφή του φωτορεύματος των διεγμάτων.

φωτορεύματος. Ως πηγή φωτός για τη φασματική μέτρηση του φωτορεύματος χρησιμοποιήθηκε λάμπα ξένου (Xe) με χρήση μονοχρωμάτορα ο οποίος ανέλυε το φως της λάμπας σε μήκη κύματος στη φασματική περιοχή 350-1200 nm. Για καθένα από αυτά τα μήκη κύματος το φως προσέπιπτε πάνω στο δείγμα. Η καταγραφή του φωτορεύματος έγινε με το HP 4140B pA/meter DC Voltage source με εφαρμογή σταθερής ηλεκτρικής τάσης στα ηλεκτρόδια του δείγματος. Τα δείγματα για τις ανάγκες της μέτρησης τοποθετήθηκαν σε τοιπ, το οποίο με τη σειρά του τοποθετήθηκε σε κατάλληλη συσκευή με απολήξεις BNC, όπως ήδη έχει περιγραφεί στην προηγούμενη παράγραφο.

Η βαθμονόμηση της ισχύος του φωτός που προσέπιπτε πάνω στο δείγμα για κάθε μήκος κύματος έγινε με τη χρήση κατάλληλης βαθμονομημένης φωτοδιόδου πυριτίου τύπου FDS100-CAL. Η καταγραφή του φωτορεύματος για κάθε μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας έγινε μέσω υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο.

# 5.3 Αποτελέσματα μέτρησης φωτοαγωγιμότητας

Στο υποκεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτοαγωγιμότητας και συνοψίζονται οι διάφορες παράμετροι οι οποίες προκύπτουν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

#### Μηχανισμοί φωτορεύματος

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος μελέτης μηχανισμών αγωγιμότητας είναι η παρατήρηση της μεταβολής της για διάφορες θερμοκρασίες. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε στο 4ο κεφάλαιο για τη μελέτη της αγωγιμότητας σκότους και στο σημείο αυτό παρουσιάζεται η ανάλογη μελέτη για τη φωτοαγωγιμότητα.



Σχήμα 5.6: Διάγραμμα Arrhenius φωτορεύματος για τα δείγματα 5x15ox και 5x30ox υπό τάση 10 V. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζονται τα αντίστοιχα σημεία για το ρεύμα σκότους.

Στο Σχ.5.6 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius για το φωτόρευμα το οποίο αντιστοιχεί στην τάση 10 V του δείγματος 1x15ox συναρτήσει της ποσότητας  $1/k_BT$ . Επιπλέον, στο σχήμα παρουσιάζονται σημεία του ρεύματος σκότους υπό ίδια τάση, με σκοπό τη σύγκριση.

Τα διαγράμματα μπορούν να διαχωριστούν σε δύο περιοχές: α. για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 K και β. για θερμοκρασίες μικρότερες των 200 K. Και στις δύο θερμοκρασιακές περιοχές παρατηρείται σημαντική αύξηση του ρεύματος σε σχέση με το ρεύμα σκότους. Ειδικότερα, στην πρώτη περιοχή θερμοκρασιών η ενέργεια ενεργοποίησης του φωτορεύματος είναι σημαντικά μικρότερη της αντίστοιχης του ρεύματος σκότους. Το φαινόμενο αυτό αντικατοπτρίζει την μετακίνηση του ενεργειακού επιπέδου quasi-Fermi για τα ηλεκτρόνια προς την ζώνη αγωγιμότητας και του αντίστοιχου για τις οπές προς τη ζώνη σθένους [273]. Στη δεύτερη περιοχή, για θερμοκρασίες μικρότερες των 200 K, η τιμή του φωτορεύματος γίνεται ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.

Στη συνέχεια, ακολουθεί η ανάλυση της συμπεριφοράς του φωτορεύματος για τις δύο περιοχές της θερμοκρασίας.

#### Φωτοαγωγιμότητα θερμοκρασιών άνω των 200 Κ

Στο 4ο κεφάλαιο η αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 K αποδόθηκε στη θερμική διέγερση φορέων για χαμηλές τιμές τάσης και σε περιορισμό ρεύματος λόγω φορτίων χώρου για υψηλές τάσεις. Η μελέτη της φωτοαγογιμότητας επιπεβεβαίωσε περαιτέρω την υπόθεση αυτή.

Στο Σχ.5.7 γίνεται σύγκριση μεταξύ της χαρακτηριστικής τάσης - ρεύματος και τάσης - φωτορεύματος σε λογαριθμική κλίμακα. Στην περίπτωση του φωτορεύματος η διέγερση των φορέων έγινε με τη βοήθεια λέιζερ ιόντων αργού, με μήκος κύματος στα 458 nm. Σε χαμηλές τιμές της τάσης η κλίση των καμπυλών είναι ένα, δηλαδή, η περιοχή αυτή τάσεων χαρακτηρίζεται από ωμική συμπεριφορά. Για μεγαλύτερες τιμές της τάσης η κλίση γίνεται μεγαλύτερη του δύο, συμπεριφορά η οποία αντιστοιχεί στο φαινόμενο περιορισμού ρεύματος λόγω φορτίων χώρου με παρουσία παγίδων [185, 274]. Το σημαντικό αποτέλεσμα



Σχήμα 5.7: Παρουσίαση των χαρακτηριστικών τάσης - ρεύματος και τάσης - φωτορεύματος σε διπλό λογαριθμικό διάγραμμα για θερμοκρασία δωματίου. Το δείγμα υπό μελέτη ήταν το 5x15ox και η διέγερση έγινε με τη βοήθεια του λέιζερ Ar<sup>+</sup> στο μήκος κύματος 458 nm, δηλαδή με την ενέργεια των φωτονίων να είναι μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα, στα 2,7 eV. Με τα βέλη σημειώνονται οι περιοχές όπου παύει να ισχύει η ωμική συμπεριφορά (276).

το οποίο προκύπτει από τη σύγκριση των δύο καμπυλών είναι η επέκταση της ωμικής περιοχής στην περίπτωση του φωτορεύματος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αύξηση του πληθυσμού των διεγερμένων φορέων (λόγω φωνονίων και φωτονίων) σε σύγκριση με τους εγχεόμενους λόγω τάσης. Οπότε, η μετάβαση της εξάρτησης του φωτορεύματος από την τάση από γραμμική σε μη γραμμική γίνεται σε υψηλότερες τιμές της τάσης [275].

#### Φωτοαγωγιμότητα θερμοκρασιών κάτω των 200 Κ

Το χαρακτηριστικό του φωτορεύματος για χαμηλές θερμοκρασίες είναι η έλλειψη εξάρτησής του από τη θερμοκρασία (βλ. Σχ.5.6). Η διαφοροποίηση της συμπεριφοράς της φωτοαγωγιμότητας στις χαμηλές θερμοκρασίες είναι γενικό χαρακτηριστικό μεγάλης κατηγορίας υλικών. Στην κατηγορία αυτή, πέραν του μικροκρυσταλλικού [277] και άμορφου πυριτίου [209], συμπεριλαμβάνονται και άλλα άμορφα υλικά όπως τα a-BCx:H, a-B:H, a-Se και a-Ge [207]. Επιπλέον, το χαρακτηριστικό αυτό είναι αναξάρτητο του είδους και της συγκέντρωσης των προσμίξεων [236, 270, 271]. Κοινό χαρακτηριστικό, των υλικών αυτών, είναι ότι μπορούν να χαρακτηρισθούν ως ενεργειακά άτακτα (βλ. κεφάλαιο 4).

Η απλή και καθολική συμπεριφορά της φωτοαγωγιμότητας των άτακτων υλικών για χαμηλές θερμοκρασίες υποδεικνύει ότι η διαδικασία της αγωγιμότητας είναι γενική για όλα αυτά τα υλικά. Ο Hoheisel και οι συνεργάτες του [207, 236] πρότειναν ότι η φωτοαγωγιμότητα για χαμηλές θερμοκρασίες οφείλεται στους φωτοδιεγερμένους φορείς οι οποίοι κινούνται μέσω των μη-εντοπισμένων καταστάσεων προτού παγιδευθούν στις εντοπισμένες. Ο Shklovskii και οι συνεργάτες του [209, 207] έδειξαν ότι η ανεξαρτησία της φωτοαγωγιμότητας από τη θερμοκρασία μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθεί υπόψη ότι τα δύο πιθανά σενάρια για τους διεγερμένους φορείς είναι η διάχυση μέσω αλμάτων με απώλεια ενέργειας και η επανασύνδεση. Με τη χρήση της θεωρίας της διάχυσης βρήκαν τιμές οι οποίες συμφωνούν με τις πειραματικές,

#### Φασματική εξάρτηση φωτορεύματος

Ένας από τους πιο σημαντικούς λόγους του ενδιαφέροντος για τη μελέτη των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου είναι το γεγονός ότι οι οπτικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από τις διαστάσεις τους. Η εξάρτηση της φωτοαγωγιμότητας από τις οπτικές ιδιότητες και τις διαστάσεις των νανοκρυσταλλιτών, κατά συνέπεια, είναι σημαντική για τις εφαρμογές τους. Στο σημείο αυτό παρουσιάζεται η εξάρτηση της φωτοαγωγιμότητας από το μήκος κύματος του φωτός διέγερσης.

#### Βαθμονόμηση της λάμπας ξένου

Σε μια σειρά πειραμάτων, ως πηγή φωτός, η οποία διέγειρε τους φορείς στους νανοκρυσταλλίτες, χρησιμοποιήθηκε η λάμπα ξένου. Για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων ήταν αναγκαία η βαθμονόμησή της, δηλαδή ο προσδιορισμός ισχύος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας για κάθε μήκος κύματος.

Για την επίτευξη του στόχου αυτού χρησιμοποιήθηκε μια βαθμονομημένη φωτοδίοδος. Το χαρακτηριστικό της φωτοδιόδου είναι ότι το φωτόρευμα, το οποίο τη διαρέει υπό ανάστροφη πόλωση, περιγράφεται από την έκφραση:

$$I_{ph} = SRW_o, (5.18)$$

όπου S είναι η επιφάνεια της διόδου, R η απόκριση της φωτοδιόδου και  $W_o$  η ισχύς του φωτός το οποίο προσπίπτει στη φωτοδίοδο. Με άλλα λόγια, το φωτόρευμα το οποίο διαρρέει τη φωτοδίοδο υπό ανάστροφη πόλωση είναι ανάλογο της ισχύος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στην περίπτωση της βαθμονομημένης φωτοδιόδου η παράμετρος αναλογίας, δηλαδή η απόκριση R, δίνεται από τον κατασκευαστή, όπως και η επιφάνειά της.

Για τα πειράματα τα οποία περιγράφονται στην παρούσα διατριβή, όπως έχει ήδη αναφερθεί, χρησιμοποιήθηκε η φωτοδίοδος FDS100-CAL [278]. Η απόκριση της φωτοδιόδου δόθηκε από τον κατασκευαστή και παρουσιάζεται στο διάγραμμα του Σχ.5.8. Παράλληλα, το ρεύμα σκότους προσδιορίστηκε στα 8,93 μΑ υπό τάση -20 V.

Η φασματική εξάρτηση του φωτορεύματος της φωτοδιόδου για εφαρμοσμένη τάση-20 V, φαίνεται στο Σχ.5.9. Από τη μορφή του διαγράμματος γίνεται κατανοητό ότι το φάσμα εκπομπής της λάμπας ξένου παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις, οι οποίες είναι αρκετά έντονες σε συγκεκριμένα μήκη κύματος.

Από τη σχέση απόκρισης της φωτοδιόδου (5.18) μπορεί να υπολογισθεί η ισχύς της λάμπας για κάθε μήκος κύματος ανά μονάδα επιφάνειας. Το αποτέλεσμα αυτό φαίνεται στο Σχ.5.10. Το πάχος της καμπύλης αντιστοιχεί στο σφάλμα προσδιορισμού της έντασης του φωτός, το οποίο με τη σειρά του πηγάζει από τη διακύμανση της τιμής του φωτορεύματος του Σχ.5.9.

#### Φωτορεύματα σε νανοκρυσταλλικό πυρίτιο

Στο Σχ.5.11 παρουσιάζονται οι φασματικές καμπύλες του φωτορεύματος για τα δείγματα που μελετήθηκαν. Οι τιμές του φωτορεύματος αντιστοιχούν στην ίδια τιμή τάσης και όλα τα δείγματα είχαν την ίδια επιφάνεια. Από τη μορφή των πειραματικών σημείων διαφαίνεται ότι τα δείγματα με μεγαλύτερο πάχος παρουσιάζουν υψηλότερα ρεύματα, γεγονός αναμενόμενο, καθώς στα δείγματα αυτά απορροφάται μεγαλύτερο ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής του μεγίστου, το οποίο μπορεί να ερμηνευθεί ως φαινόμενο μεταβολής του φάσματος απορρόφησης λόγω κβαντικού περιορισμού στους ναοκρυσταλλίτες πυριτίου (βλ κεφάλαιο 3). Τα αποτελέσματα της ερευνας και η ερμηνεία τους έχουν δημοσιευθεί και μπορούν να βρεθούν στις πηγές [134, 276].



Σχήμα 5.8: Διάγραμμα της απόκρισης της φωτοδιόδου FDS100-CAL, για διάφορα μήκη κύματος.



Σχήμα 5.9: Μέση τιμή του φωτορεύματος το οποίο διαρρέει τη φωτοδίοδο FDS100-CAL, όταν αυτή συνδεθεί στη διάταξη του Σχ.5.5 και στα άκρα της επικρατεί διαφορά δυναμικού - 20 V.



Σχήμα 5.10: Διάγραμμα διακύμανσης ισχύος του φωτός της λάμπας Χε το οποίο προσπίπτει πάνω στο δείγμα της πειραματικής διάταξης του Σχ.5.5, για διάφορα μήκη κύματος.



Σχήμα 5.11: Φωτορεύματα συναρτήσει του μήκους κύματος διαφόρων δειγμάτων υπό διαφορά δυναμικού 5 V.



Σχήμα 5.12: Σύγκριση της απόκρισης και της απορρόφησης για διάφορα δείγματα [134]. a. 1x10.ox, β. 1x15.ox γ. 1x30.ox δ. 5x15.ox και ε. 5x30.ox.

#### Συσχέτιση φωτοαγωγιμότητας και απορρόφησης

Όπως επισημάνθηκε στην εισαγωγή, το φωτόρευμα σχετίζεται άμεσα με το συντλεστή απορρόφησης του υλικού. Συγκεκριμένα, από τις (5.7) και (5.3) προκύπτει:

$$\Delta \sigma = qG\tau \mu = q\tau \mu (1 - R_{opt} - T_{opt}) \eta \frac{W_o}{\hbar \omega}.$$
(5.19)

Η σχέση αυτή με την προσέγγιση της σχέσης (5.4) γράφεται:

$$\Delta \sigma = q\tau \mu (1 - R_{opt}) \frac{1 - \exp\left(-\alpha d\right)}{d} \eta \frac{W_o}{\hbar \omega}.$$
(5.20)

Η φωτοαγωγιμότητα συνδέεται με το φωτόρευμα μέσω της σχέσης:

$$\Delta I = S \Delta \sigma \frac{V}{L},\tag{5.21}$$

όπου Sκαι Lη διατομή και η απόσταση των ηλεκτροδίων.

Από τις δύο τελευταίες σχέσεις προκύπτει ότι η απόκριση του υλικού είναι ίση με:

$$\frac{\Delta I}{W_o} = \frac{S}{L} q \tau \mu V (1 - R_{opt}) \frac{1 - \exp\left(-\alpha d\right)}{d} \frac{\eta}{\hbar \omega}.$$
(5.22)

Δηλαδή, ανάλογη της απορρόφησης του υλικού:

$$\frac{\Delta I}{W_o} \propto (1 - R_{opt}) \frac{1 - \exp\left(-\alpha d\right)}{d}.$$
(5.23)

Στα διαγράμματα του Σχ.5.12 γίνεται σύγκριση της απόκρισης και της απορρόφησης για διάφορα δείγματα. Από τα διαγράμματα αυτά προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα φάσματα της απόκρισης και της απορρόφησης συσχετίζονται, όπως προβλέπει η σχέση (5.23). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το φωτόρευμα, το οποίο παρουσίαζαν τα δείγματα των πειραμάτων, είναι αποτέλεσμα της διέγερσης των φορέων στους νανοκρυσταλλίτες πυριτίου όταν αυτοί αλληλεπιδρούν με φωτόνια ενέργειας μεταλύτερης από αυτή του ενεργειακού τους χάσματος. Επίσης παρατηρείται ότι η δομή που περιέχει τους μικρότερους νανοκρυσταλλίτες (Σχ. 5.12.α) αρχίζει να δίνει φωτόρευμα σε μεγαλύτερες ενέργειες σε σχέση με τις άλλες δομές που περιέχουν μεγαλύτερους νανοκρυσταλλίτες, ακολουθώντας παρόμοια φασματική εξάρτηση με την απορρόφηση.

#### Προσδιορισμός του χρόνου εφησυχασμού

Έχει ήδη τονιστεί στο θεωρητικό κομμάτι του κεφαλαίου ότι η εμφάνιση του φωτορεύματος σ΄ ένα ημιαγωγό δε γίνεται ακαριαία, αλλά ακολουθεί εκθετική εξάρτηση. Η εκθετική εξάρτηση χαρακτηρίζεται από το χρόνο εφησυχασμού  $\tau$ . Ένα απλό πείραμα για τον προσδιορισμό του χρόνου εφησυχασμού είναι η ακτινοβόληση του δείγματος με τη μορφή περιοδικών παλμών, όπως δείχνει το Σχ.5.2. Με την παύση της ακτιβόλησης το φωτόρευμα μειώνεται με το χρόνο. Η πειραματική διάταξη για τη διαμόρφωση της ακτινοβολίας και την καταγραφή του φωτορεύματος έχει ήδη περιγραφεί στο πειραματικό μέρος του κεφαλαίου (βλ. Σχ.5.4).

Στο Σχ.5.13 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη της εξάρτησης του φωτορεύματος από το χρόνο. Η εκθετική μείωση του φωτορεύματος επιβάλλεται από τη διακοπή της ακτιβονολίας. Στο σχήμα, επίσης, φαίνεται η προσαρμογή εκθετικής συνάρτησης στα πειραματικά δεδομένα. Παρατηρείται καλή ταύτιση των πειραματικών σημείων με την εκθετική συνάρτηση, γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι η επανασύνδεση είναι γραμμικού τύπου. Ο χρόνος εφησυχασμού, ο οποίος προκύπτει από την προσαρμογή της εκθετικής συνάρτησης στα πειραματικά δεδομένα, είναι ίσος με:

$$\tau = 39 \,\mu sec.$$
 (5.24)

Για ημιαγωγούς n τύπου ο χρόνος εφησυχασμού συνδέεται με το ρυθμό επανασύνδεσης  $R_{th}$  μέσω της σχέσης [142]:

$$\tau = \frac{n_i^2}{n_o} \left(\frac{1}{R_{th}}\right),\tag{5.25}$$

όπου  $n_i$  η συγκέντρωση σε ενδογενή ημιαγωγό και  $n_o$  η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό. Η πειραματική τιμή της συγκέντρωσης στα δείγματα έχει υπολογιστεί στο 4° κεφάλαιο των ηλεκτρικών μετρήσεων και κυμαίνεται στην περιοχή των  $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>. Οπότε, από την προηγούμενη σχέση, θεωρώντας ότι η ενδογενής συγκέντρωση είναι  $10^{10}$  cm<sup>-3</sup>, προκύπτει ότι ο ρυθμός επανασύνδεσης είναι ίσος με:

$$R_{th} \approx 2 \times 10^{12} \, sec^{-1}.$$
 (5.26)

Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η τιμή αυτή είναι προσεγγιστική λόγω της διακύμανσης της πειραματικής τιμής της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων. Το ίδιο έγινε και στην προσέγγιση για την ενδογενή συγκέντρωση.

# 5.4 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύθηκαν τα αποτελέσματα της μελέτης της φωτοαγωγιμότητας σε νανοκρυσταλλίτες πυριτίου. Αρχικά, έγινε η παρουσίαση της μελέτης των μηχανισμών της φωτοαγωγιμότητας. Αποδείχθηκε ότι, όπως και στην περίπτωση της αγωγιμότητας,



Σχήμα 5.13: Γραφική παράσταση της καμπύλης εφησυχασμού του κανονικοποιημένου φωτορεύματος, το οποίο αντιστοιχεί στην επανασύνδεση των φορέων.

για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 K επικρατεί το φαινόμενο της θερμικής διέγερσης και περιορισμού ρεύματος λόγω φορτίου χώρου. Αντίστοιχα, για θερμοκρασίες μικρότερες των 200 K επικρατούν φαινόμενα τα οποία σχετίζονται με την αγωγιμότητα αλμάτων. Στη συνέχεια, έγινε μελέτη της εξάρτησης του φωτορεύματος από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Το πιο σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι υπάρχει εξάρτηση μεταξύ του φωτορεύματος και του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών. Η εξάρτηση αυτή εμφανίζεται και στο φάσμα απορρόφησης των νανοκρυσταλλιτών, σε σχέση με το μέγεθός τους, όπως παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 3 των οπτικών ιδιοτήτων. Τέλος, έγινε μελέτη του εφησυχασμού των φωτο-διεγερμένων φορέων. Βρέθηκε ότι ο χρόνος ζωής είναι μερικές δεκάδες μsec και η επανασύνδεση είναι γραμμικού τύπου.
## Κεφάλαιο 6

# ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Ο σκοπός της εργασίας αυτής ήταν να αναπτυχδούν και να μελετηδούν οι δομικές, οπτικές, ηλεκτρικές και φωτοηλεκτρικές ιδιότητες νανοκρυσταλλιτών πυριτίου σαν συνάρτηση των διαστάσεών τους, έχοντας ως κίνητρο την εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις για τη βελτίωση της απόδοσής τους, όπως εξηγήδηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η ιδέα της εφαρμογής των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου σε φωτοβολταϊκές διατάξεις απεικονίζεται στο Σχ.6.1. Σύμφωνα με αυτήν την ιδέα, αρχικά κατασκευάζεται φωτοβολταϊκή διάταξη χρησιμοποιώντας ως υλικό απορρόφησης υμένιο μεγάλων νανοκρυσταλλιτών πυριτίου που δεν παρουσιάζουν φαινόμενα κβάντωσης πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου. Σε μεταγενέστερο στάδιο αναπτύσσεται ένα δεύτερο υμένιο που αποτελείται από νανοκρυσταλλίτες πυριτίου με διαστάσεις που παρουσιάζουν κβαντικά φαινόμενα, που οδηγούν σε αύξηση του ενεργειακού χάσματος. Στην παρούσα διατριβή αναπτύχθηκε η ιδέα αυτή, ως ένα βαθμό, κατασκευάζοντας και μελετώντας τις φωτοβολταϊκές ιδιότητες κατάλληληλης φωτοβολταϊκής διάταξης λεπτού υμενίου με μεγάλους νανοκρυσταλλίτες πυριτίου, με τις τεχνικές οι οποίες περιγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η περαιτέρω ανάπτυξη των μικρότερων νανοκρυσταλλιτών ξεπερνά τα χρονικά όρια της διατριβή αυτής και αποτελεί μελλοντική εργασία.

Η δομή του τεβευταίου αυτού κεφαβαίου είναι η ακόβουδη: αρχικά, γίνεται η θεωρητική περιγραφή της αρχής βειτουργίας των φωτοβοβταϊκών διατάξεων και των παραμέτρων από τις οποίες περιγράφονται. Στη συνέχεια, γίνεται παρουσίαση της διδικασίας κατασκευής των φωτοβοβταϊκών διατάξεων που μετρήθηκαν, καθώς και των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν στη μεβέτη αυτή. Το κεφάβαιο κβείνει με την παρουσίαση των πειραματικών αποτεβεσμάτων και των συμπερασμώτων.



Σχήμα 6.1: Αρχική ιδέα εφαρμογής των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου σε φωτοβολταϊκές διατάξεις.



Σχήμα 6.2: Γενική αρχή λειτουργίας του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία δημιουργεί ζεύγη ηλεκτρονίου - οπής τα οποία διαχέονται μέχρι την περιοχή απογύμνωσης. Στη συνέχεια, τα ζεύγη διαχωρίζονται σε ηλεκτρόνια και οπές, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου το οποίο επικρατεί στην περιοχή αυτή. Τέλος, τα δύο ηλεκτρόδια συλλέγουν τα ηλεκτρόνια και τις οπές, αντίστοιχα.

### 6.1 Αρχή λειτουργίας των φωτοβολταϊκών διατάξεων

Στο σημείο αυτό, γίνεται μια σύντομη περιγραφή του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Αρχικά, παρουσιάζεται ποιοτικά το φωτοβολταϊκό φαινόμενο σε μια επαφή τύπου p-n. Ακολουθεί η περιγραφή του φαινομένου μέσω μαθηματικής μοντελοποίησης. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα της φωτοβολταϊκής διάταξης. Τέλος, γίνεται μια σύνοψη της εξάρτησης της απόδοσης της φωτοβολταϊκής διάταξης από τον παράγοντα A.M. (Air Mass).

#### Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Φωτοβολταϊκό φαινόμενο ονομάζεται η εμφάνιση ρεύματος ή διαφοράς τάσης σε μια συσκευή λόγω της αλληλεπίδρασης με το φως. Οι συσκευές οι οποίες μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική αποτελούν τις λεγόμενες ηλιακές κυψελίδες ή φωτοβολταϊκές διατάξεις.

Οι διατάξεις αυτές βασίζονται στην αρχή λειτουργίας της διόδου [279]. Μια τυπική φωτοβολταϊκή διάταξη αποτελείται από μια δίοδο η οποία σχηματίζεται μεταξύ περιοχών τύπου n και p, από αντιανακλαστική επικάλυψη και από ηλεκτρόδια [26, 280]. Η γενική μορφή του φωτοβολταϊκού στοιχείου, τεχνολογίας μονοκρυσταλλικού πυριτίου, φαίνεται στο Σχ.6.2.

Όταν προσπίπτει φως πάνω στην επιφάνεια της φωτοβολταϊκής διάταξης, τα φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτήν του ενεργειακού χάσματος απορροφώνται από τον ημιαγωγό<sup>1</sup>. Το απορροφούμενο φωτόνιο μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ζεύγους ηλεκτρονίου - οπής. Αν η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι  $W_o$ , ο ρυθμός δημιουργίας G τέτοιων ζευγών δίνεται από τη σχέση [281]:

$$G = W_o \frac{1 - R_{opt} - T_{opt}}{\hbar\omega} \eta, \tag{6.1}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Λεπτομέρειες για το μηχανισμό απορρόφησης φωτονίων στους ημιαγωγούς παρουσιάζονται στο τρίτο κεφάλαιο.

όπου  $R_{opt}$  και  $T_{opt}$  οι συντελεστές ανάκλασης και διαπερατότητας αντίστοιχα,  $\hbar$  η σταθερά του Plank,  $\omega$  η συχνότητα της ακτινοβολίας και  $\eta$  η κβαντική απόδοση του υλικού η οποία ισούται με τον αριθμό των ζευγών τα οποία παράγονται για κάθε φωτόνιο. Ανάλογα με το πάχος διείσδυσης του φωτός στον ημιαγωγό  $(1/\alpha, όπου \alpha ο συντελεστής απορρόφησης)$ , την απόσταση w μέχρι την περιοχή απογύμνωσης και το πάχος d της περιοχής αυτής, το φως απορροφάται: ή από την ακτινοβολούμενη περιοχή p ή από την περιοχή απογύμνωσης ή από την περιοχή n η οποία ακολουθεί. Έστω ότι το φως απορροφάται από την περιοχή p και οι φορείς διαχέονται στο εσωτερικό του ημιαγωγού. Αν η διεπαφή p-n βρίσκεται σε βάθος  $w < L_D$ , όπου  $L_D$  το μήκος διάχυσης φορέων, τότε ένα σημαντικό μέρος των φορέων θα φτάνει στην περιοχή απογύμνωσης. Τα ηλεκτρόνια τα οποία φτάνουν στη διεπαφή p-n ωθούνται από το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο E με διεύθυνση από την περιοχή n στην p και προωθούνται στην περιοχή n φορτίζοντάς την αρνητικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζεται φωτόρευμα ίσο με:

$$I_{ph} = q\beta G, \tag{6.2}$$

όπου β παράγοντας ο οποίος είναι ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων τα οποία φθάνουν στην περιοχή απογύμνωσης προς τον αριθμό αυτών τα οποία επανασυνδέονται και q το φορτίο του ηλεκτρονίου. Οι οπές, οι οποίες φθάνουν στην περιοχή απογύμνωσης, δεν μπορούν να περάσουν το φραγμό δυναμικού  $V_o$  και παραμένουν στην περιοχή p φορτίζοντάς τη θετικά. Το αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση διαφοράς δυναμικού  $V_{ph}$ , το οποίο οδηγεί στη μείωση του φραγμού δυναμικού κατά  $V_o - V_{ph}$  και στη ροή ορθού ρεύματος. Αν το κύκλωμα είναι ανοιχτό, τότε το  $V_{ph}$  θα αυξάνεται μέχρι το ορθό ρεύμα να εξισωθεί με το φωτόρευμα [3]:

$$I_s\left(e^{qV_{ph}/k_BT} - 1\right) = I_{ph} \to V_{ph} = \frac{k_BT}{q}\ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right),\tag{6.3}$$

όπου ο πρώτος όρος στα δεξιά εκφράζει το ρεύμα το οποίο εμφανίζεται στη δίοδο υπό τάση  $V_{ph}$ , το  $I_s$  είναι το ρεύμα κόρου και  $k_B$  η σταθερά Boltzmann. Η διαφορά δυναμικού του κυκλώματος, στην περίπτωση αυτή, είναι ίση με:

$$V_{oc} = V_{ph} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right).$$
(6.4)

Με τη σύνδεση στο κύκλωμα αντίστασης R ένα μέρος των φορέων δημιουργεί ρεύμα I στο εξωτερικό κύκλωμα. Στην περίπτωση αυτή:

$$I_{s}\left(e^{qV_{ph}/kT} - 1\right) - I_{ph} = -I \to V_{ph} = \frac{k_{B}T}{q}\ln\left(\frac{I_{ph} - I}{I_{s}} + 1\right).$$
(6.5)

Όταν βραχυκυκλωθεί η δίοδος, σχεδόν όλοι οι διεγερμένοι φορείς ωθούνται στο εξωτερικό κύκλωμα, οπότε  $V_{ph} \approx 0$  και το ρεύμα βραχυκύκλωσης είναι ίσο με:

$$I_{sc} = I_{ph} = q\beta G. \tag{6.6}$$

Με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού V στις επαφές της διόδου, εμφανίζεται πρόσθετο ρεύμα  $I_d = I_s [\exp (qV/k_BT) - 1]$ . Το συνολικό ρεύμα είναι ίσο με:

$$I = I_s \left[ e^{qV/(k_B T)} - 1 \right] - I_{ph}.$$
 (6.7)

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος - τάσης αναπαριστώνται στο Σχ.6.3. Οι καμπύλες αυτές είναι όμοιες με την καμπύλη του ρεύματος στο σκοτάδι, μετατοπισμένες κατά  $I_{ph}$ .



Σχήμα 6.3: Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος - τάσης μιας φωτοβολταϊκής διάταξης χωρίς φως και υπό φως. Επίσης, παρουσιάζεται γραφικά ο παράγοντας πλήρωσης - FF.

#### Ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκής διάταξης

Η σχέση (6.7) δίνει την χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης μιας ιδανικής φωτοβολταϊκής διάταξης. Στην πράξη η χαρακτηριστική αποκλίνει από την ιδανική της μορφή. Η λειτουργία μιας πραγματικής φωτοβολταϊκής διάταξης μπορεί να προσομοιωθεί με το ισοδύναμο κύκλωμα του Σχ.6.4. Στο ισοδύναμο αυτό κύκλωμα το φωτόρευμα  $I_{ph}$  παριστάνεται με μια πηγή ρεύματος σε παράλληλη συνδεσμολογία με τη δίοδο την οποία διαρρέει το ρεύμα  $I_D$ . Επίσης, στο κύκλωμα συμπεριλαμβάνεται μία παρασιτική αντίσταση σε σειρά  $R_s$ , η οποία εκφράζει τις αντιστάσεις οι οποίες παρεμβάλλονται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό και στις επαφές με τα ηλεκτρόδια. Πέραν της αντίστασης  $R_s$ , το κύκλωμα περιέχει και την παράλληλη αντίσταση  $R_p$ , η οποία αναπαριστά τις διαρροές ρεύματος διαμέσου της διόδου λόγω κατασκευαστικών ατελειών της τελευταίας.



Σχήμα 6.4: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα μιας φωτοβολταϊκής διάταξης το οποίο περιλαμβάνει τις αντιστάσεις σειράς  $R_s$  καθώς και τις παράλληλες αντιστάσεις  $R_p$ .

Έστω ότι το ρεύμα, το οποίο παράγει η πηγή ρεύματος, είναι  $I_{ph}$ , ένα μέρος αυτού θα διακλαδίζεται στη δίοδο ( $I_D$ ), ένα άλλο μέρος στην παράλληλη αντίσταση ( $I_p$ ) και μόνο ένα

μέρος θα διαρρέει την εξωτερική αντίσταση (Ι):

$$I_{ph} = I_D + I_p - I, (6.8)$$

όπου το πρόσημο 'μείον' στο ρεύμα αντικατοπτρίζει το γεγονός ότι το φωτόρευμα εμφανίζεται υπό ανάστροφη πόλωση.

Στα άκρα της διόδου και της αντίστασης  $R_p$  επικρατεί διαφορά δυναμικού ίση με:

$$\Delta V = V - IR_s,\tag{6.9}$$

όπου V είναι η εξωτερική διαφορά δυναμικού η οποία εφαρμόζεται στη φωτοβολταϊκή διάταξη.

Το ρεύμα της διόδου είναι ίσο με:

$$I_D = I_o \left[ \exp\left(q\frac{\Delta V}{k_B T}\right) - 1 \right] = I_o \left[ \exp\left(q\frac{V - IR_s}{k_B T}\right) - 1 \right],$$
(6.10)

όπου  $I_o$  το ρεύμα διαρροής της διόδου.

Αντίστοιχα, το ρεύμα  $I_p$  είναι ίσο με:

$$I_p = \frac{\Delta V}{R_p} = \frac{V - IR_s}{R_p}.$$
(6.11)

Οπότε, η σχέση (6.7) για τα ρεύματα μετατρέπεται στην έκφραση:

$$I_{ph} = I_o \left[ \exp\left(q\frac{V + IR_s}{k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{V + IR_s}{R_p} - I$$
$$\rightarrow I = I_o \left[ \exp\left(q\frac{V - IR_s}{k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph}.$$
 (6.12)

Η έκφραση αυτή συνδέει το ρεύμα (I) το οποίο διαρρέει την εξωτερική αντίσταση με την εφαρμοζόμενη διαφορά τάσης (V). Πρέπει να σημειωθεί ότι στο δεξί μέρος της έκφρασης εμπεριέχεται το ίδιο το ρεύμα και ο υπολογισμός της χαρακτηριστικής ρεύματος-τάσης μπορεί να γίνει μόνο με αριθμητικές μεθόδους. Για ιδανική δίοδο ( $R_s \to 0, R_p \to \infty$ ) η σχέση (6.12) απλοποιείται στην (6.7).

Σε μερικές περιπτώσεις, για καλύτερη συμφωνία των πειραματικών δεδομένων, στον παρονομαστή του εκθετικού εισάγεται ένας παράγοντας γ, ο οποίος χαρακτηρίζει το βαθμό της επανασύνδεσης στη δίοδο. Στην περίπτωση αυτή, η έκφραση (6.12) γράφεται:

$$I = I_o \left[ \exp\left(q \frac{V - IR_s}{\gamma k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph}.$$
 (6.13)

Από την έκφραση αυτή προκύπτει ότι η τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι ίση με:

$$V_{oc} = \frac{\gamma k_B T}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_o} \right), \tag{6.14}$$

ενώ το ρεύμα βραχυκύκλωσης:

$$I_{sc} = I_{ph}. (6.15)$$

Στο Σχ.6.5 αναπαριστώνται οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης για διάφορες τιμές των παραμέτρων  $R_p$  και  $R_s$ . Από το σχήμα αυτό γίνεται αντιληπτό ότι η αντίσταση  $R_s$ , ακόμα κι όταν παίρνει μικρές τιμές (100 Ω), δεν αλλοιώνει σημαντικά τη χαρακτηριστική καμπύλη και την απόδοση του φωτοβολταϊκού. Αντιθέτως, η αντίσταση  $R_p$  αλλοιώνει σημαντικά την καμπύλη και μειώνει την απόδοση της φωτοβολταϊκής διάταξης.



Σχήμα 6.5: Θεωρητικές καμπύλες των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης για διάφορες περιπτώσεις της παράλληλης και σε σειρά αντίστασης. ( $I_{ph} = 0, 1 A$ ,  $I_o = 10^{-9} A$ ,  $\frac{q}{\gamma k_B T} = 40 V$ ).

#### Συντελεστής απόδοσης

Η τάση  $V_{mp}$  που αντιστοιχεί στη μέγιστη ισχύ( $W_{mp} \equiv I_{mp}V_{mp}$ ), σε μια ιδανική φωτοβολταϊκή διάταξη υπολογίζεται ως εξής:

$$\frac{d\left(VI\right)}{dV} = 0 \rightarrow V_{mp} = V_{oc} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{V_{mp}}{kT/q} + 1\right).$$
(6.16)

Ο παράγοντας πλήρωσης (Fill Factor - FF) εκφράζει την ποιότητα της φωτοβολταϊκής διάταξης και ορίζεται ως [282] (Σχ.6.3):

$$FF \equiv \frac{V_{mp}I_{mp}}{V_{oc}I_{sc}}.$$
(6.17)

Τέλος, η απόδοση της φωτοβολταϊκής διάταξης είναι ο λόγος της παραγόμενης ισχύος προς την καταναλισκόμενη:

$$\eta = \frac{I_{mp}V_{mp}}{W_o} = FF\frac{I_{sc}V_{oc}}{W_o}.$$
(6.18)

Ο καθορισμός αυτών των παραμέτρων γίνεται σε συγκεκριμένες συνθήκες φωτισμού, οι οποίες ονομάζονται Πρότυπες Συνθήκες Μετρήσεων (Standard Test Conditions) και περιλαμβάνουν: α. φάσμα αέριας μάζας 1.5 (AM1.5), β. ένταση ισχύος εισόδου 1000  $W/m^2$  και γ. θερμοκρασία T = 25  $^oC$ .

Ο συντελεστής απόδοσης μιας φωτοβολταϊκής διάταξης εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού που απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία. Έτσι για παράδειγμα στην περίπτωση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης πυριτίου, τα 2/3 των φωτονίων έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του πυριτίου (1,1eV). Επίσης, η V<sub>mp</sub> των φωτοβολταϊκών στοιχείων πυριτίου είναι περίπου ίση με το 1/3 της E<sub>μ</sub> (μέση ενέργεια των φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας). Επομένως, υπολογίζεται προσεγγιστικά ότι η θεωρητική απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης πυριτίου είναι περίπου

$$\eta \simeq \frac{2}{3} \frac{1}{3} = 22\%.$$

#### Σχέση του Air Mass (A.M.) με την απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης

Είναι γνωστό ότι το φως κατά τη διέλευσή του από την ατμόσφαιρα απορροφάται και σκεδάζεται με αποτέλεσμα το φάσμα το οποίο φτάνει στην επιφάνεια να είναι εξασθενισμένο και αλλοιωμένο στη μορφή. Έτσι, η απορρόφηση του φωτός λόγω της ατμόσφαιρας ποσοτικοποιείται στο συντελεστή αέριας μάζας - Α.Μ. (Air Mass) ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος του μήκους οπτικής διαδρομής μέχρι τον ήλιο προς το μήκος οπτικού δρόμου αν ο ήλιος βρισκόταν σε κατακόρυφη θέση.

Για τη πρότυπη τιμή του Α.Μ. 1.5 θεωρείται ότι ο Ήλιος είναι υπό γωνία 42°. Σε αυτό το ατμοσφαιρικό πάχος η διερχόμενη ισχύς της ηλιακής ακτινοβολίας μειώνεται στην τιμή των 900  $W/m^2$ . Ωστόσο, η πρότυπη τιμή ισχύος για συνθήκες Α.Μ. 1.5 ορίζεται στα 1000  $W/m^2$ , που ονομάζεται και ένας ήλιος (1 sun). Οι πραγματικές τιμές μεταβάλλονται ανάλογα με την εποχή, τη γεωγραφική θέση και τη νεφοκάλυψη. Οι μέσες παγκόσμιες τιμές της ηλιακής ισχύος κυμαίνονται από 300 έως 1000  $W/m^2$ .

### 6.2 Περιγραφή παρασκευής δειγμάτων

Στο υποκεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι λεπτομέρειες της κατασκευής των φωτοβολταϊκών διατάξεων που μελετήθηκαν. Σε αυτά τα δείγματα αναπτύχθηκαν μεγάλοι νανοκρυσταλλίτες πυριτίου οι οποίοι δεν παρουσιάζουν κβαντικά φαινόμενα. Τα δείγματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο Σχ.6.6. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε δισκίδιο πυριτίου τύπου η με ονομαστική ειδική αντίσταση 1-10  $\Omega \cdot cm$ . Κατασκευάσθηκαν τριών ειδών δείγματα: φωτοβολταϊκές διατάξεις αναφοράς χωρίς νανοκρυσταλλικό πυρίτιιο (PV.x0), στοιχεία με νανοκρυσταλλικό πυρίτιο (PV.x1) και στοιχεία με ενδιάμεσο λεπτό στρώμα διοξειδίου του πυριτίου (PV.o.x1) μεταξύ των νανοκρυσταλλιτών και του υποστρώματος πυριτίου.

Αρχικά, έγινε εμφύτευση ιόντων στην πίσω πλευρά των δισκιδίων ακολουθούμενη από ανόπτηση, ώστε να σχηματισθεί ωμική επαφή με το αλουμίνιο, η εναπόθεση του οποίου έγινε στο τέλος της διεργασίας. Για το σκοπό αυτό, προηγήθηκε η θερμική οξείδωση του δισκιδίου για το σχηματισμό 10 nm  $SiO_2$ . Το οξείδιο αυτό αναπτύχθηκε ώστε να λειτουργήσει σαν προστατευτικό στρώμα και να αποτρέψει την προς τα έξω διάχυση των ιόντων από το πυρίτιο. Η εμφύτευση έγινε με ιόντα φωσφόρου σε δόση  $1 \times 10^{16}$  ιόντα/ $cm^3$ . Κατόπιν, έγινε η ανόπτηση του δείγματος σε θερμοκρασία 950 °C για 20 λεπτά ώστε να γίνει ενεργοποίηση των φορέων στα εμφυτευμένα ιόντα.



Σχήμα 6.6: Σχηματική αναπαράσταση της δομής των φωτοβολταϊκών διατάξεων που μελετήθηκαν. α. δείγμα PV.x1, β. δείγμα PV.o.x1 και γ. δείγμα PV.x0.Τα σχέδια είναι εκτός κλίμακας.



Σχήμα 6.7: Φωτογραφία στην οποία φαίνεται η πειραματική διάταξη (φωτοδίοδος της εταιρίας Ealing electro-optics) για τη βαθμονόμηση της λάμπας ξένου ώστε να προσομοιάζει την επιφανειακή πυκνότητα ισχύος ενός ήλιου.

Ακολούθησε η προετοιμασία της μπροστινής πλευράς εναπόθεσης του δισκιδίου: αρχικά αφαιρέθηκε το στρώμα οξειδίου με BHF<sup>2</sup> (στην πίσω επαφή είχε γίνει επίστρωση ρητίνης ώστε να προστατευθεί το οξείδιο), ακολούθησε ο καθαρισμός με ακετόνη - προπανόλη και τέλος χρησιμοποιήθηκε piranha<sup>3</sup> - HF (last process)<sup>4</sup>. Στα δείγματα PV.o.x1 έγινε ανάπτυξη λεπτού στρώματος διοξειδίου του πυριτίου πάχους 2 nm με ταχεία θερμική οξείδωση (RTA - Rapid Thermal Annealing) του υποστρώματος πυριτίου. Στη συνέχεια, στα δείγματα PV.o.x1 και PV.x1 έγινε η εναπόθεση νανοκρυσταλλιτών πυρτίου μέσω LPCVD σε θερμοκρασία 610 °C και πίεση 300 mTorr ώστε να σχηματιστούν 15 nm Si. Τέλος, έγινε εναπόθεση αλουμινίου πάχους 15 nm στην μπροστινή πλευρά του δείγματος και ανόπτηση στους 450 °C, ώστε το αλουμίνιο να διαχυθεί στο νανοκρυσταλλικό πυρίτιο και να μετατρέψει σε τύπου p. Στη συνέχεια εναποτέθηκε και σχηματοποιήθηκε το αλουμίνιο της μπροστινής επαφής (250 nm) και της πίσω επαφής (500 nm). Έγινε, τέλος ανόπτηση για 30 λεπτά σε μείγμα  $N_2 - H_2$  (froming gas).

## 6.3 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Το βασικό πείραμα για τη μελέτη των φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι η μέτρηση της χαρακτηριστικής τάσης-ρεύματος όταν πάνω τους προσπίπτει ακτινοβολία η οποία προσομοιάζει το φάσμα και την ισχύ της ηλιακής ακτινοβολίας 1.5 AM. Το φάσμα 1.5 AM αντιστοιχεί στην ηλιακή ακτινοβολία η οποία διαπερνά 1,5 φορές το πάχος της Γήινης ατμόσφαιρας.

Ως φωτεινή πηγή στα πειράματα, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε η λάμπα ξένου με κατάλληλο φίλτρο 1.5 AM G, το οποίο προσομοίαζε το ηλιακό φάσμα, ενώ η ισχύς της λάμπας ρυθμίστηκε ώστε να αντιστοιχεί στον ένα ήλιο. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία καθορίστηκε στον ένα ήλιο με τη βοήθεια φωτοδιόδου της εταιρίας Ealing electro-optics, η οποία φαίνεται στο Σχ.6.7.

 $<sup>^{2}</sup>$ BHF - Buffered HydroFluoric acid, διάλυμα υδροφθορικού οξέως με φθοριούχο αμμώνιο.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Διάλυμα θειικού οξέως με υπεροξείδιο υδρογόνου.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Υατικό διάλυμα Υδροφθορίου



Σχήμα 6.8: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτρική σύνδεση της φωτοβολταϊκής διάταξης στα πειράματα μελέτης του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Επίσης φαίνεται η λάμπα ξένου (Xe) και το φίλτρο 1.5 AM G μπροστά από τη λάμπα, για την προσομοίωση του ηλιακού φάσματος.

Η ηλεκτρική σύνδεση των φωτοβολταϊκών διατάξεων, που μελετήθηκαν, με τα όργανα μέτρησης έγινε με τη χρήση διάταξης, η οποία φαίνεται στο Σχ.6.8. Η διάταξη αυτή αποτελείται από μια μεταλλική πλάκα χαλκού, η οποία έπαιζε το ρόλο του κάτω ηλεκτροδίου και μια ακίδα η οποία τοποθετήθηκε στην επάνω επαφή του στοιχείου. Τα δύο ηλεκτρόδια κατέληγαν σε καλώδια και το όλο σύστημα συνδέθηκε με τη συσκευή HP4140B pA Meter/DC Voltage Source. Τέλος, οι χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος καταγράφηκαν με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού.

## 6.4 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού πρότυπων φωτοβολταϊκών διατάξεων

Η κατασκευή και παρατήρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε φωτοβολταϊκές διατάξεις που αναπτύχθηκαν με τις τεχνικές που προαναφέραμε σε προηγούμενο κεφάλαιο είναι ένα σημαντικό αποτέλεσμα της παρούσας διατριβής.

#### Παρατήρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου

Στο Σχ.6.9.α παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος - τάσης για δύο δείγματα τύπου PV.x1. Όπως φαίνεται από το σχήμα, αρχικά, στο δείγμα, το οποίο δεν είχε υποστεί ανόπτηση (as-grown), το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ήταν πολύ ασθενές και η απόδοσή του δεν ξεπερνούσε το 1 %. Στη συνέχεια, έγινε ανόπτηση του δείγματος για 70 λεπτά υπό θερμοκρασία 450°C σε ατμόσφαιρα αζώτου. Η χαρακτηριστική του δείγματος αυτού παρουσιάζεται στο ίδιο διάγραμμα. Από τη σύγκριση των δύο καμπυλών



Σχήμα 6.9: Παρουσίαση των χαρακτηριστικών της φωτοβολταϊκής διάταξης τύπου PV.x1 η οποίο είχε υποστεί ανόπτηση 70 λεπτών υπό θερμοκρασία 450 °C και δείγματος το οποίο δεν είχε υποστεί ανόπτηση. α. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης - ρεύματος. β. Η παραγόμενη ισχύς της διάταξης η οποίο είχε υποστεί ανόπτηση 70 λεπτών.

Δείγμα	Ανόπτηση: 20 (min)	Ανόπτηση: 30 (min)	Ανόπτηση: 70 (min)
PV.x0	4,35 %	5,52 %	7,70 %
PV.x1	6,80 %	6,11 %	9,00 %

Πίνακας 6.1: Συνοπτικός πίνακας εξάρτησης απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων, που μελετήθηκαν, από τη διάρκεια της ανόπτησης υπό θερμοκρασία 450 °C.

παρατηρείται σημαντική βελτίωση των χαρακτηριστικών της φωτοβολταϊκής διάταξης, η απόδοση του οποίου αυξάνεται στο 9 %.

#### Σύγκριση με δείγματα αναφοράς

Για να επιδεδαιωθεί ότι η παρατήρηση του φωδολταϊκού φαινομένου οφειλόταν στο στρώμα των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου έγινε η σύγκριση της συμπεριφοράς των δειγμάτων PV.x1 με τα δείγματα αναφοράς PV.x0. Στα δείγματα PV.x0 το στρώμα νανοκρυσταλλικού πυριτίου απουσίαζε και η εναπόθεση του αλουμινίου έγινε πάνω στο υπόστρωμα πυριτίου.

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζεται η μεταδολή της απόδοσης των φωτοδολταϊκών στοιχείων τύπου PV.x1 και PV.x0 συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης. Από τη σύγκριση των τιμών παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις η απόδοση των φωτοδολταϊκών διατάξεων με το υμένιο των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου ήταν αυξημένη. Πρέπει επίσης να σημειωθεί εδώ οτι παρατηρήθηκε μετρήσιμο φωτοδολταϊκό φαινόμενο στις φωτοδολταϊκές διατάξεις μετά από ανόπτηση σε περιβάλλον αζώτου.

Στα πλαίσια των πειραμάτων έγινε, επίσης, μελέτη των δειγμάτων PV.o.x1. Στα δείγματα αυτά μεταξύ του νανοκρυσταλλικού πυριτίου και του υποστρώματος πυριτίου παρεμβλήθηκε λεπτό στρώμα διοξειδίου του πυριτίου πάχους 2 nm. Στο Σχ.6.10 παρουσιάζεται



Σχήμα 6.10: Παρουσίαση των καμπυλών τάσης-ρεύματος του δείγματος PV.o.x1, υπό ακτινοβολία ενός ήλιου, για διάφορους χρόνους ανόπτησης. Το δείγμα

η μεταβολή των χαρακτηριστικών ρεύματος - τάσης για διάφορους χρόνους ανόπτησης. Παράλληλα, δε σημειώθηκε σημαντική μεταβολή της συμπεριφοράς των δειγμάτων αναφοράς PV.o.x0. Συγκεκριμένα, στα δείγματα αυτά δεν παρατηρήθηκε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο για κανένα χρόνο ανόπτησης.

#### Εξωτερική κβαντική απόδοση

Στο πλαίσιο μελέτης των φωτοβολταϊκών διατάξεων μελετήθηκε και η εξάρτηση της απόδοσής τους σε διάφορα μήκη κύματος. Η παράμετρος η οποία συσχετίζει την απόδοση με το μήκος κύματος είναι αυτή της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE - External Quantum Efficiency). Η παράμετρος αυτή ισούται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που δημιουργούνται για κάθε φωτόνιο της ακτινοβολίας:

$$EQE = \frac{N_e/sec}{N_{ph}/sec} = \frac{\left(J_{ph} - J_{dark}\right)/q}{W/hv},$$
(6.19)

όπου  $N_e$  και  $N_{ph}$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων τα οποία διεγείρονται και ο αριθμός των φωτονίων τα οποία προσπίπτουν στο στοιχείο, αντίστοιχα.

Στο Σχ.6.11 παρουσιάζεται η καμπύλη της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης για το δείγμα PV.x1. Η καμπύλη αντιστοιχεί στη συμπεριφορά του δείγματος αφού είχε γίνει η ανόπτησή του για 70 λεπτά υπό θερμοκρασία 450 °C σε ατμόσφαιρα αζώτου.

Η απόδοση είναι μη μηδενική για μήκη κύματος μεταξύ 350 και 1100 nm, ενώ παρουσιάζει σχετικά σταθερή τιμή μεταξύ 550 και 850 nm η οποία αντιστοιχεί στο 27%. Η εμφάνιση του φωτοβολταϊκού φαινομένου για μήκη κύματος μικρότερα των 1100 nm ήταν αναμενόμενη, καθώς η ενέργεια των φωτονίων η οποία αντιστοιχεί στο μήκος κύματος αυτό είναι 1,12 eV. Με άλλα λόγια, για μήκη κύματος μικρότερα των 1100 nm η ενέργεια των φωτονίων γίνεται μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα των νανοκρυσταλλιτών και λαμβάνει χώρα το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.



Σχήμα 6.11: Γραφική παράσταση εξάρτησης της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης του δείγματος PV.x1, το οποίο έχει υποστεί ανόπτηση 70 λεπτών υπό θερμοκρασία 450 °C σε ατμόσφαιρα αζώτου.

#### Ερμηνεία αποτελεσμάτων

Η βελτίωση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων μετά την ανόπτηση αποδίδεται στη νόθευση του υμενίου με αλουμίνιο, το οποίο αποτελεί πρόσμιξη τύπου p για το πυρίτιο και το σχηματισμό επαφής p-n.

Στο Σχ.6.12 φαίνεται η διαφορά μεταξύ των έργων εξόδου σε διαφορετικές διεπαφές. Αρχικά, πριν γίνει η διαδικασία της ανόπτησης, η διεπαφή στα δείγματα ήταν τύπου Al/vavoκρυσταλλικό Si/n-Si (βλ. 4° κεφάλαιο). Οπότε, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία ήταν τύπου n<sup>++</sup>-i-n. Το υπόστρωμα είχε ονομαστική ειδική αντίσταση 1-10  $\Omega \cdot cm$ , τιμή η οποία αντιστοιχεί στη συγκέντρωση φορέων περίπου  $10^{14} cm^{-3}$ , για ημιαγωγό τύπου n [283]. Όπως φαίνεται από το διάγραμα του Σχ.6.12, η διαφορά του έργου εξόδου στην περίπτωση αυτή είναι περίπου 0,3 V. Η τιμή αυτή είναι η μέγιστη τιμή της τάσης βραχυκύκλωσης η οποία μπορεί να επιτευγχθεί σε μια δίοδο τύπου p-n.

Με την ανόπτηση των δειγμάτων αρχίζει το φαινόμενο της διάχυσης ατόμων αλουμινίου στο πυρίτιο. Τα άτομα αλουμινίου ενεργούν ως αποδέκτες στο πυρίτιο οπότε το σχεδόν ενδογενές νανοκρυσταλλικό πυρίτιο μετατρέπεται σε τύπου p. Το αποτέλεσμα είναι να σχηματίζεται διεπαφή τύπου Al/p<sup>++</sup>/n, η οποία έχει πολύ μεγαλύτερη διαφορά στο έργο εξόδου, όπως φαίνεται από το διάγραμμα. Συγκεκριμένα όπως φαίνεται και στο Σχ.6.9.α η ανόπτηση μετατόπισε δραστικά τη τάση ανοικτού κυκλώματος,  $V_{oc}$  καθώς και συνετέλεσε στη αύξηση του φωτορεύματος, με αποτέλεσμα την αύξηση στην απόδοση από το 1 % στο 9 %. Η αύξηση στο  $V_{oc}$  οφείλεται στο σχηματισμό επαφής p-n και στη δημιουργία φραγμού δυναμικού με την ανόπτηση. Αυτό συνετέλεσε στη μείωση της επανασύνδεσης των φορέων όπως δείχνει και η σημαντική μείωση του ρεύματος διαρροής, Ιο, με την ανόπτηση. Η μείωση στο ρεύμα διαρροής προκαλεί αύξηση στο  $V_{oc}$  σύμφωνα με τη σχέση (6.14). Η μείωση του φαινομένου επανασύνδεσης των φορέων με την ανόπτηση είχε ως αποτέλεσμα και την αύξηση του φωτορεύματος [284].

Η υπόθεση αυτή εξηγεί και τη συμπεριφορά των δειγμάτων PV.o.x0 και PV.o.x1. Στα δείγματα αυτά, η διάχυση του αλουμινίου περιορίστηκε λόγω της παρουσίας του διοξει-



Σχήμα 6.12: Διαφορά του έργου εξόδου  $\phi$  συναρτήσει της συγκέντρωσης των προσμίξεων για διάφορες διεπαφές (283).

δίου του πυριτίου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της διάχυσης στο στρώμα νανοκρυσταλλικού πυριτίου για τα δείγματα PV.o.x1 και την απουσία διάχυσης στα δείγματα PV.o.x0. Το τελευταίο δικαιολογεί την απουσία του φωτοβολταϊκού φαινομένου στα δείγματα αυτά και την έλλειψη μεταβολής των χαρακτηριστικών τους με την ανόπτηση.

## 6.5 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό έγινε η παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων φωτοβολταϊκής κυψελίδας με στρώμα νανοκρυσταλλιτών πυριτίου τέτοιων διαστάσεων που να μή παρουσιάζουν φιανόμενα κβαντικού εντοπισμού των φορέων. Από τη μελέτη αυτή προέκυψε ότι οι νανοκρυσταλλίτες εμφάνισαν φωτοβολταϊκό φαινόμενο το οποίο ενισχύθηκε σημαντικά με την ανόπτηση. Η αύξηση της απόδοσης μετά την ανόπτηση αποδόθηκε στη νόθευση των υμενίων νανοκρυσταλλιτών πυριτίου με αλουμίνιο με αποτέλεσμα τη δημιουργία επαφής p-n και επομένως την μείωση του φαινομένου επανασύνδεσης των φορέων. Στα δείγματα καταγράφηκε μέγιστη απόδοση 9 % και παρατηρήθηκε ικανοποιητική εξωτερική κβαντική απόδοση.

## Συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη νανοκρυσταλλιτών πυριτίου που αναπτύχθηκαν με απώτερο σκοπό την εφαρμογή τους ως μέσο απορρόφησης και επανεκπομπής σε φωτοβολταϊκές διατάξεις πυριτίου για την αύξηση της απόδοσής τους. Η εν δυνάμει χρήση των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου σε φωτοβολταϊκές διατάξεις πυριτίου τρίτης γενιάς απορρέει από τη βασική ιδιότητα της αύξησης του ενεργειακού τους χάσματος σε σχέση με το κρυσταλλικό πυρίτιο καθώς μειώνεται το μέγεθός τους. Αυτό οφείλεται στον κβαντικό περιορισμό των φορέων μέσα στους νανοκρυσταλλίτες. Έτσι γίνεται κατανοητό ότι μια πολυστρωματική δομή νανοκρυσταλλιτών πυριτίου με διαφορετικά ενεργειακά χάσματα, αν ενσωματωθεί ως μέσο απορρόφησης σε μια φωτοβολταϊκή διάταξη πυριτίου θα μπορούσε δυνητικά να οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσής του, επανεκπέμποντας φως σε μήκη κύματος στα οποία η φωτοβολταϊκή κυψελίδα είναι πιο αποδοτική. Στην παρούσα διατριβή έγινε λεπτομερής μελέτη και εξήχθησαν σημαντικά συμπεράσματα για τις οπτικές ιδιότητες και τα φαινόμενα μεταφοράς σε διατάξεις νανοκρυσταλλιτών πυριτίου σα συνάρτηση των διαστάσεών τους. Οι διατάξεις αυτές σχεδιάστηκαν έτσι ώστε να μπορούν να ενσωματωθούν ως μέσο απορρόφησης/επανεκπομπής σε φωτοβολταϊκές διατάξεις πυριτίου. Επίσης σχεδιάστηκε και μελετήθηκε πρωτότυπη φωτοβολταϊκή διάταξη πυριτίου που δύναται να ενσωματώσει τέτοιες δομές.

Σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν κατάλληλες διατάξεις από μονοστρωματικά υμένια νανοκρυσταλλιτών πυριτίου πάνω σε υπόστρωμα χαλαζία με πάχη από 10-30 nm, με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης από ατμούς χαμηλής πίεσης (Low Pressure Chemical Vapor Deposition-LPCVD) χρησιμοποιώντας προηγούμενη τεχνογνωσία η οποία αναπτύχθηκε στην ομάδα της Α. Νασιοπούλου του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος. Μετά από θερμική οξείδωση των υμενίων τα πάχη τους μειώθηκαν μεταξύ 2 και 20 nm. Επίσης σχεδιάστηκαν και κατακευάστηκαν διατάξεις πολυστρωματικών δομών νανοκρυσταλλιτών πυριτίου. Οι πολυστρωματικές δομές αναπτύχθηκαν με διαδοχική ανάπτυξη νανοκρυσταλλικού πυριτίου με τη μέθοδο LPCVD και θερμική οξείδωση, έτσι ώστε μεταξύ των στρωμάτων νανοκρυσταλλικού πυριτίου να υπάρχουν ενδιάμεσα στρώματα στοιχειομετρικού διοξειδίου του πυριτίου. Και στις δύο περιπτώσεις, των μονοστρωματικών και των πολυστρωματικών δομών, το τελευταίο στρώμα ήταν στοιχειομετρικό διοξείδιο του πυριτίου προκειμένου να παρέχεται παθητικοποίηση (passivation) στην επιφάνεια των δειγμάτων και προστασία των δομών από την ατμόσφαιρα κατά τις ηλεκτρικές μετρήσεις. Μελετήθηκε η δομή τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy-TEM), περίθλαση ηλεκτρονίων (Electron Diffraction), περίθλαση ακτίνων Χ υπό μικρή γωνία πρόσπτωσης (Grazing Incidence X-Ray Diffraction- GIXRD) και ανάκλαση ακτίνων X (X-ray Reflectivity-XRR). Από τη δομική μελέτη προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα: Τόσο στις μονοστρωματικές όσο και στις πολυστρωματικές δομές τα στρώματα πυριτίου αποτελούνταν από νανοκρυσταλλίτες πυριτίου χωρίς καμία ανιχνεύσιμη μορφή άμορφου πυριτίου. Τα υμένια αποτελούνται από νανοκρυσταλλίτες πυριτίου με κολονοειδή μορφολογία, δηλ. με την κάθετη διάσταση ίση με το πάχος του υμενίου και με πολύ μικρή διασπορά στην εγκάρσια διάστασή τους. Κατά την θερμική οξείδωση μειώθηκε το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών κατά την κατακόρυφη διάστασή τους, αλλά δεν παρατηρήθηκε διοξείδιο του

πυριτίου μεταξύ των νανοκρυσταλλιτών. Δηλαδή, οι νανακρυσταλλίτες εντός του στρώματος ήταν σε επαφή μεταξύ τους. Μόνο στην περίπτωση της μονοστρωματικής δομής με το μικρότερο αρχικό πάχος των 10 nm παρατηρήθηκε μετά την θερμική οξείδωση η ύπαρξη διοξειδίου του πυριτίου μεταξύ των νανοκρυσταλλιτών. Στη δομή αυτή οι νανοκρυσταλλίτες ήταν ουσιαστικά περιστοιχισμένοι από διοξείδιο του πυριτίου και το μέγεθός τους ήταν μικρότερο από 3 nm. Τα φάσματα της περίθλασης ηλεκτρονίων και των πειραμάτων XRD έδειξαν ότι η δομή των υμενίων ήταν πολυκρυσταλλική, ενώ από τις μετρήσεις XRD εξήχθησαν συμπεράσματα για το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών, που επιβεβαιώθηκαν και από την ηλεκτρονική μικροσκοπία. Από τις μετρήσεις XRR εξήχθησαν συμπεράσματα για τα πάχη των υμενίων τόσο στις μονοστρωματικές, όσο και στις πολυστρωματικές δομές, καθώς και για την τραχύτητα των επιφανειών των δειγμάτων, η οποία ήταν της τάξης του 1 nm.

Μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες των μονοστρωματικών και πολυστρωματικών δομών με μετρήσεις διαπερατότητας και ανάκλασης και με κατάλληλη επεξεργασία αυτών των μετρήσεων προέκυψαν πληροφορίες για τη φασματική εξάρτηση της απορρόφησης και του δείκτη διάθλασης. Επίσης μελετήθηκε το φαινόμενο της εκπομπής φωτός με μετρήσεις φωτοφωταύγειας. Η φασματική εξάρτηση της απορρόφησης έδειξε αύξηση της απορρόφησης και μετατόπιση του φάσματος σε μικρότερα μήκη κύματος ή μεγαλύτερες ενέργειες με τη μείωση του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών. Επίσης παρατηρήθηκε εκπομπή φωτός στα μονοστρωματικά δείγματα τα οποία αποτελούνταν από νανοκρυσταλλίτες μεγέθους μικρότερου από 3 nm. Τόσο το φαινόμενο της αύξησης της απορρόφησης με τη μείωση του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών, όσο και το φαινόμενο φωτοεκπομπής, ήταν απόρροια του κβαντικού περιορισμού των φορέων μέσα στους νανοκρυσταλλίτες, που λόγω της μεγαλύτερης αλληλοεπικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων του ηλεκτρονίου και της οπής στο εξιτόνιο αυξάνει η πιθανότητα απορρόφησης και φωτοεκπομπής. Από την απορρόφηση υπολογίστηκαν τα ενεργειακά χάσματα των νανοκρυσταλλιτών, όπου παρατηρήθηκε με σαφήνεια η αύξηση του ενεργειακού χάσματος με τη μείωση του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών λόγω του κβαντικού περιορισμού των φορέων, ενώ επιβεβαιώθηκε ότι και οι πιο μικροί νανοκρυσταλλίτες που αναπτύχθηκαν παρουσίασαν χαρακτηριστικά έμμεσου ενεργειακού χάσματος, όπως στην περίπτωση του κρυσταλλικού πυριτίου.

Μελετήθηκαν οι ηλεκτρικές ιδιότητες με μετρήσεις ρεύματος-τάσης σε διάφορες θερμοκρασίες από 77-320 Κ, καθώς και οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες με μετρήσεις φωτορεύματος σε θερμοκρασίες 77-320 Κ και με μετρήσεις φωτορεύματος σε διάφορα μήκη κύματος. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκαν κατάλληλες επαφές κατόπιν διάνοιξης κατάλληλων παραθύρων με οπτική λιθογραφία, μέσα από τα οποία έγινε επιλεκτική απομάκρυνση πυριτίου και διοξειδίου του πυριτίου με πλάσμα, κατακόρυφα στις μονοστρωματικές και πολυστρωματικές δομές και εναπόθεση αλουμινίου με εξάχνωση ή πλατίνας με ιοντοβολή διαμέσου των διανοιγμένων παραθύρων, έτσι ώστε να μελετηθεί η ηλεκτρική μεταφορά και το φωτόρευμα μέσα από τα στρώματα των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου στο επίπεδο x-y. Η αγωγιμότητα των μονοστρωματικών και πολυστρωματικών δομών ερμηνεύτηκε επιτυχώς μέσω της κλασσικής θεωρίας αγωγιμότητας των ημιαγωγών για ηλεκτρικά πεδία μικρότερα των 10<sup>4</sup> V/cm και θερμοκρασίες T> 200 K. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων βρέθηκε ότι το επίπεδο Φερμι είναι κοντά στο μέσο του ενεργειακού χάσματος και η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων, σε θερμοκρασία δωματίου ήταν 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup>. Επίσης, προέκυψε ότι η ευκινησία των φορέων ήταν 50-250 cm<sup>2</sup>/V.sec. Για την ίδια περιοχή θερμοκρασιών αλλά σε υψηλότερα πεδία βρέθηκε ότι εμφανίζεται το φαινόμενο περιορισμού ρεύματος λόγω φορτίων χώρου (space charge limited current). Προέκυψε ότι το υλικό χαρακτηρίζεται από μεγάλη συγκέντρωση παγίδων, οι οποίες ακολουθούν εκθετική κατανομή με χαρακτηριστική θερμοκρασία. Τέλος, από την ανάλυση των αποτελεσμάτων του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού για θερμοκρασίες Τ< 200 Κ παρατηρήθηκε ότι στους νανοκρυσταλλίτες, κυρίως σε αυτούς με το μικρότερο μέγεθος, παρουσιάστηκε το φαινόμενο

φραγής Coulomb. Το φαινόμενο αυτό εμφανιζόταν κυρίως σε συλλογικό επίπεδο και είχε ως αποτέλεσμα ο λογάριθμος της αγωγιμότητας να εξαρτάται από το ανάστροφο της ρίζας της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασιακή μελέτη της φωτοαγωγιμότητας, όπως και στην περίπτωση της αγωγιμότητας, έδειξε ότι για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 K επικρατεί το φαινόμενο της θερμικής διέγερσης των φορέων και περιορισμού ρεύματος λόγω φορτίων χώρου. Αντίστοιχα, για θερμοκρασίες μικρότερες των 200 K επικρατούν φαινόμενα τα οποία σχετίζονται με την αγωγιμότητα αλμάτων. Η φασματική εξάρτηση της φωτοαγωγιμότητας ήταν παρόμοια με την φασματική εξάρτηση της απορρόφησης, όπου και εδώ παρατηρήθηκε μετακίνηση στην ενέργεια που αντιστοιχούσε στην έναρξη της φωτοαγωγιμότητας σε μεγαλύτερες τιμές καθώς το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών μειωνόταν. Τέλος μελετήθηκε το φαινόμενο εφησυχασμού των φωτο-διεγερμένων φορέων και βρέθηκε ότι ο χρόνος ζωής των φορέων είναι μερικές δεκάδες μsec, ενώ η επανασύνδεση των φορέων είναι γραμμικού τύπου.

Επειδή απώτερος σκοπός της διατριβής αυτής ήταν η εφαρμογή τέτοιων δομών νανοκρυσταλλιτών πυριτίου ως μέσο απορρόφησης/επανεκπομπής σε φωτοβολταϊκές διατάξεις πυριτίου, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε πρότυπη φωτοβολαϊκή διάταξη. Συγκεκριμένα αναπτύχθηκε μονοστρωματική δομή νανοκρυσταλλιτών πυριτίου πάχους 20 nm πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου τύπου η, προκειμένου να κατασκευαστεί φωτοβολταϊκό στοιχείο. Η μπροστινή ηλεκτρική επαφή του στοιχείου ήταν ημιδιαφανές αλουμίνιο. Στις δομές αυτές παρατηρήθηκε φωτοβολταϊκό φαινόμενο μετά από ανόπτηση. Η ανόπτηση βελτίωσε τη συμπεριφορά των φωτοβολταϊκών στοιχείων και αύξησε την απόδοσή τους λόγω της μείωσης του φαινομένου επανασύνδεσης των φορέων και δημιουργίας επαφής p-n, που ήταν αποτέλεσμα της αύξησης των διαστάσεων των κρυσταλλιτών και της νόθευσης του αρχικά νανοκρυσταλλικού πυριτίου με αλουμίνιο, που αποτελεί πρόσμιξη τύπου p για το πυρίτιο. Στα δείγματα καταγράφηκε μέγιστη απόδοση 9 % και παρατηρήθηκε ικανοποιητική εξωτερική κβαντική απόδοση σε ευρεία περιοχή του φάσματος. Ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη της πιο πάνω πρότυπης φωτοβολταϊκής διάταξης θέτει τις βάσεις για μελλοντική ανάπτυξη φωτοβολταϊκής διάταξης που να ενσωματώνει ως μέσο απορρόφησης πολυστρωματική δομή νανοκρυσταλλιτών πυριτίου με διαφορετικά ενεργειακά χάσματα, με σκοπό την αύξηση της απόδοσης.

Συμπερασματικά μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες και τα φαινόμενα μεταφοράς κατάλληλων δομών νανοκρυσταλλιτών πυριτίου σαν συνάρτηση των διαστάσεών τους, με απώτερο σκοπό την εφαρμογή τους ως μέσο απορρόφησης/επανεκπομπής σε μια φωτοβολταϊκή διάταξη πυριτίου τρίτης γενιάς. Εξήχθησαν σημαντικά συμπεράσματα για την απορρόφηση, καθώς και για τους μηχανισμούς αγωγιμότητας και φωτοαγωγιμότητας. Οι δομές αυτές κατασκευάστηκαν με απόλυτο έλεγχο του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών, στους οποίους παρατηρήθηκε αύξηση του ενεργειακού χάσματος και της απορρόφησης με τη μείωση του μεγέθους τους μέσα στη φασματική περιοχή λειτουργίας μιας φωτοβολταϊκής διάταξης πυριτίου. Τέλος, σχεδιάστηκε και μελετήθηκε πρότυπη φωτοβολταϊκή διάταξη που μπορεί να ενσωματώσει τέτοιες δομές ως μέσο απορρόφησης.

Στα πλαίσια της διατριβής έγινε χαρακτηρισμός των δειγμάτων με μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας από την ομάδα του Καθ. Νικόλαου Φράγκη του Τμήματος Φυσικής του ΑΠΘ, καθώς και μετρήσεις XRD και XRR από τη Dr. Silvia Milita στο Elettra synchrotron facility στην Τριέστη της Ιταλίας. Οι τελευταίες αυτές μετρήσεις έγιναν στα πλαίσια συνεργασίας στο Ευρωπαϊκό πρόγραμμα FP6 NoE I3 Anna.

Η παρούσα διατριδή έχει οργανωθεί ως εξής: Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μια γενική εισαγωγή στις τρεις γενιές φωτοδολταϊκών διατάξεων, καθώς και βιδλιογραφική μελέτη της εν δυνάμει εφαρμογής νανοκρυσταλλιτών πυριτίου σε φωτοδολταϊκές διατάξεις πυριτίου τρίτης γενιάς, με σκοπό την αύξηση της απόδοσής τους. Στο Κεφάλαιο 2 περιγράφονται διάφορες μέθοδοι παρασκευής νανοκρυσταλλιτών πυριτίου, και ειδικότερα η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης από ατμό υπό χαμηλή πίεση, με την οποία αναπτύχθηκαν οι δομές νανοκρυσταλλιτών που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Επίσης παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα σχετικά με το δομικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται αρχικά μια συνοπτική παρουσίαση των οπτικών φαινομένων σε στερεά, και ειδικότερα παρουσιάζονται τα φαινόμενα αυτά σε νανοδομές που παρουσιάζουν φαινόμενα κβαντικού περιορισμού. Κατόπιν γίνεται παρουσίαση και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων των οπτικών μετρήσεων των υμενίων νανοκρυσταλλιτών πυριτίου, και συγκεκριμένα των μετρήσεων ανάκλασης και διαπερατότητας, που οδήγησαν στον υπολογισμό της απορρόφησης και του δείκτη διάθλασης, καθώς και των μετρήσεων φωτοφωταύγειας. Στο Κεφάλαιο 4 γίνεται βιβλιογραφική μελέτη της αγωγιμότητας στους ημιαγωγούς, και παρουσίαση και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων των ηλεκτρικών μετρήσεων. Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας. Τέλος στο Κεφάλαιο 6, παρουσιάζεται η κατασκευή μιας φωτοβολταϊκής διάταξης που ενσωματώνει νανοκρυσταλλίτες πυριτίου ως μέσο απορρόφησης, ενώ παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα από τις μετρήσεις των παραμέτρων της φωτοβολταϊκής διάταξης. Στο τέλος της διατριβής παρουσιάζονται τα συμπεράσματα.

# Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά με κριτές

- Lateral electrical transport, optical properties and photocurrent measurements in two-dimensional arrays of silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>.
   S. Gardelis, P. Manousiadis, A. G Nassiopoulou, Nanoscale Research Letters 6, 227 (2011).
- Lateral electronic transport in 2D arrays of oxidized Si nanocrystals on quartz: Coulomb blockade effect and role of hydrogen passivation. P. Manousiadis, S. Gardelis, and A. G. Nassiopoulou, Journal of Applied Physics 109, 083718 (2011).
- Structural and optical characterization of two-dimensional arrays of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> for photovoltaic applications. S. Gardelis, A. G. Nassiopoulou, P. Manousiadis, A. Gkanatsiou, N. Frangis, Ch. B. Lioutas, Journal of Applied Physics 111, 083536 (2012).
- Lateral electrical transport and photocurrent in single and multilayers of two-dimensional arrays of Si nanocrystals. P. Manousiadis, S. Gardelis, and A.G. Nassiopoulou, J. Appl. Phys. 112, 043704 (2012).
- Electrical transport and photocurrent mechanisms in silicon nanocrystal multilayers. P. Manousiadis, S. Gardelis, and A.G. Nassiopoulou, J. Appl. Phys. 113, 043703 (2013).
- A silicon-wafer based p-n junction solar cell by aluminum-induced recrystallization and doping. S. Gardelis, A. G. Nassiopoulou, P. Manousiadis, N. Vouroutzis, and N. Frangis, Appl. Phys. Lett. 103, 241114 (2013).

## Ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια

- Lateral electrical transport, optical and photocurrent properties of 2-D arrays of silicon nanocrystals in silicon dioxide. S. Gardelis, P. Manousiadis, and A.G. Nassiopoulou, 4th International Conference on Micro-Nanoelectronics, Nanotechnologies & MEMs, NCSR Demokritos, Athens, 12 – 15 December 2010.
- Transport, optical and photo-electric properties of 2D arrays of Si nanocrystals embedded in SiO2 for solar cell applications. S. Gardelis, P. Manousiadis, and A.G. Nassiopoulou, Villa Conference on Interaction Among Nanostructures (VCIAN-2011), Las Vegas, Nevada, USA, April 21-25, 2011 (Προσκεκλημένη Ομιλία).
- Electro-Optical properties of two-dimensional arrays of Si Nanocrystals for Solar Cell applications. S. Gardelis, P. Manousiadis, and A.G. Nassiopoulou, 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN11), Thessaloniki, 12-15 July, 2011 (Προσκεκλημένη Ομιλία).
- Silicon nanostructures for optoelectronic and photovoltaic applications. S. Gardelis, P. Manousiadis, and A.G. Nassiopoulou, Materials Science and Engineering Multinational Workshop, 27-28 June 2011, University of North Texas, Denton, Texas, USA (Προσκεκλημένη Ομιλία).
- Optical properties, electrical transport and photocurrent in single and multilayered SiNCs films. S. Gardelis, P. Manousiadis, and A.G. Nassiopoulou, European Materials Research Society (E-MRS) Spring meeting 2012, Strasbourg (France) 14-18 May 2012.
- 6. Electrical transport and photocurrent in two-dimensional arrays of silicon nanocrystals for photovoltaic applications. S. Gardelis, P. Manousiadis, and A.G. Nassiopoulou, The 5th International Conference on Micro-Nanotechnologies and MEMS", Heraklion, Crete, 2012.
- Silicon Nanostructures: Optical and Optoelectronic Properties-Potential Applications in 3rd Generation Photovoltaics. S. Gardelis, P. Manousiadis, and A.G. Nassiopoulou, The 2nd International Conference of the Serbian Ceramic Society, 5-7 June, 2013, Belgrade, Serbia (Προσκεκλημένη Ομιλία).

# Ανακοινώσεις σε πανελλήνια συνέδρια

- Electronic transport in nanocrystalline silicon films: Observation of Coulomb blockade effects. P. Manousiadis, S. Gardelis, and A.G. Nassiopoulou, XXVI Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών, 26-29 Σεπτέμβριος 2010, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
- Electrical and Optical Properties of 2D arrays of Silicon Nanocrystals. P. Manousiadis, S. Gardelis and A.G. Nassiopoulou, XXVII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών, 18-21 Σεπτεμβρίου 2011, Λεμεσός, Κυπρος.
- Single and multilayers of two-dimensional arrays of Si nanocrystals for photovoltaics: Structural and optical characterization. S. Gardelis, A.G. Nassiopoulou, P. Manousiadis, A. Gkanatziou, N. Frangis, and Ch. B. Lioutas, XXVIII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών, 23-26 Σεπτεμβρίου 2012, Πάτρα.
- Silicon nanocrystals for solar cells. S. Gardelis, P. Manousiadis, and A.G. Nassiopoulou, XXIX Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών, 22-25 Σεπτεμβρίου 2013, Αθήνα

### Βιβλιογραφία

- [1] Solar Energy Perspectives: Executive Summary, International Energy Agency (2011).
- [2] S. M. Ryvkin and A. Tybulewicz, Photoelectric effects in semiconductors, Consultants bureau (1964).
- [3] T. Markvart and L. Castaner, Solar cells: materials, manufacture and operation, Elsevier Science (2005).
- [4] M. Green, Third generation photovoltaics: advanced solar energy conversion, volume 12, Springer Verlag (2006).
- [5] M. Green, Prog. Photovolt: Res. Appl. 9, 123 (2001).
- [6] P. Woditsch and W. Koch, Solar Energy Mater. Solar Cells 72, 11 (2002).
- [7] J. Zhao, A. Wang, M. Green, and F. Ferrazza, Appl. Phys. Lett. 73, 1991 (1998).
- [8] L. Tsakalakos, Nanotechnology for photovoltaics, Recherche (2009).
- [9] W. Shockley and H. Queisser, J. Appl. Phys. 32, 510 (1961).
- [10] L. Hirst and N. Ekins-Daukes, Prog. Photovolt: Res. Appl. 19, 286 (2011).
- [11] C. Henry, J. Appl. Phys. 51, 4494 (1980).
- [12] D. Bruce, D. O'Hare, and R. Walton, Energy Materials, Wiley (2011).
- [13] L. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).
- [14] A. Cullis, L. Canham, and P. Calcott, J. of Appl. Phys. 82, 909 (1997).
- [15] S. Gardelis, J. Rimmer, P. Dawson, B. Hamilton, R. Kubiak, T. Whall, and E. Parker, Appl. Phys. Lett. 59, 2118 (1991).
- [16] A. Nassiopoulou, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 9, 793 (2004).
- [17] K. Sattler, Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots, volume 3, CRC (2010).
- [18] M. Green, Physica E 14, 65 (2002).
- [19] S. Pizzini, Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications, Wiley (2012).
- [20] A. Martí and G. Araújo, Sol. Energ. Mat. Sol. 43, 203 (1996).
- [21] M. Green and A. Ho-Baillie, Prog. Photovolt: Res. Appl. 18, 42 (2010).

- [22] E. Cho, M. Green, G. Conibeer, D. Song, Y. Cho, G. Scardera, S. Huang, S. Park, X. Hao,Y. Huang, et al., Energy 2, 3 (2007).
- [23] D. Lockwood, A. Wang, and B. Bryskiewicz, Solid state commun. 89, 587 (1994).
- [24] J. Davies, The physics of low-dimensional semiconductors (1997).
- [25] G. Conibeer, M. Green, E. Cho, D. Konig, Y. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E.Pink, Y. Huang, T. Puzzer, et al., Thin Solid Films 516, 6748 (2008).
- [26] R. Pierret et al., Semiconductor device fundamentals, Addison-Wesley (1996).
- [27] R. Ross and A. Nozik, J. Appl. Phys. 53, 3813 (1982).
- [28] A. Martí and A. Luque, Next generation photovoltaics: high efficiency through full spectrum utilization, Taylor & Francis (2004).
- [29] P. Wurfel, A. Brown, T. Humphrey, and M. Green, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 13, 277 (2005).
- [30] G. Conibeer, C. Jiang, D. König, S. Shrestha, T. Walsh, and M. Green, Thin solid films 516, 6968 (2008).
- [31] L. Pavesi and R. Turan, Silicon nanocrystals: fundamentals, synthesis and applications, Vch Verlagsgesellschaft Mbh (2010).
- [32] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E. Cho, C. Jiang, T. Fangsuwannarak, E.Pink, Y. Huang, T. Puzzer, et al., Thin Solid Films 511, 654 (2006).
- [33] Y. Rosenwaks, M. C. Hanna, D. H. Levi, D. M. Szmyd, R. K. Ahrenkiel, and A. J. Nozik, Phys. Rev. B 48, 14675 (1993).
- [34] C. Strumpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrcek, C. Del Cañizo, and I. Tobias, Sol. Energ. Mat. Sol. 91, 238 (2007).
- [35] T. Trupke, M. Green, and P. Wurfel, J. Appl. Phys. 92, 1668 (2002).
- [36] T. Trupke, M. Green, and P. Wurfel, J. Appl. Phys. 92, 4117 (2002).
- [37] V. Švrcek, A. Slaoui, and J. Muller, Thin Solid Films 451, 384 (2004).
- [38] J. De la Torre, G. Bremond, M. Lemiti, G. Guillot, P. Mur, and N. Buffet, Thin solid films 511, 163 (2006).
- [39] A. Luque and A. Martí, Phys. Rev. Lett. 78, 5014 (1997).
- [40] G. Beaucarne, A. Brown, M. Keevers, R. Corkish, and M. Green, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 10, 345 (2002).
- [41] A. Luque, A. Martí, N. López, E. Antolin, E. Canovas, C. Stanley, C. Farmer, L.Caballero, L. Cuadra, and J. Balenzategui, Appl. Phys. Lett. 87, 083505(2005).
- [42] M. Mazzer, K. Barnham, I. Ballard, A. Bessiere, A. Ioannides, D. Johnson, M. Lynch, T. Tibbits, J. Roberts, G. Hill, et al., Thin solid films 511, 76 (2006).

- [43] J. H. Werner, S. Kolodinski, and H. J. Queisser, Phys. Rev. Lett. 72, 3851 (1994).
- [44] J. Werner, R. Brendel, and H. Queisser, Appl. Phys. Lett. 67, 1028 (1995).
- [45] S. Kolodinski, J. Werner, T. Wittchen, and H. Queisser, Appl. Phys. Lett. 63, 2405 (1993).
- [46] S. Kolodinski, J. Werner, and H. Queisser, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 33, 275 (1994).
- [47] M. Beard, K. Knutsen, P. Yu, J. Luther, Q. Song, W. Metzger, R. Ellingson, and A. Nozik, Nano Lett. 7, 2506 (2007).
- [48] R. D. Schaller and V. I. Klimov, Phys. Rev. Lett. 96, 097402 (2006).
- [49] R. Schaller, M. Sykora, J. Pietryga, and V. Klimov, Nano Lett. 6, 424 (2006).
- [50] R. D. Schaller and V. I. Klimov, Phys. Rev. Lett. 92, 186601 (2004).
- [51] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, and A. L. Efros, Nano Lett. 5, 865 (2005).
- [52] R. D. Schaller, V. M. Agranovich, and V. I. Klimov, Nat. Phys. 1, 189 (2005).
- [53] G. Allan and C. Delerue, Phys. Rev. B 73, 205423 (2006).
- [54] A. Franceschetti, J. An, and A. Zunger, Nano Lett. 6, 2191 (2006).
- [55] V. I. Klimov, J. Phys. Chem. B 110, 16827 (2006).
- [56] F. Mazen, T. Baron, G. Bremond, N. Buffet, N. Rochat, P. Mur, and M. Semeria, J. Electrochem. Soc. 150, G203 (2003).
- [57] M. Ostraat, J. De Blauwe, M. Green, L. Bell, M. Brongersma, J. Casperson, R. Flagan, and H. Atwater, Appl. Phys. Lett. 79, 433 (2001).
- [58] C. Ng, T. Chen, L. Ding, and S. Fung, IEEE Electron Device Lett. 27, 231 (2006).
- [59] L. Tsybeskov, K. Hirschman, S. Duttagupta, M. Zacharias, P. Fauchet, J. McCaffrey, and D. Lockwood, Appl. Phys. Lett. 72, 43 (1998).
- [60] N. Koshida, Device applications of silicon nanocrystals and nanostructures, Springer (2008).
- [61] X. Yan and Y. Xu, Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials, Springer (2010).
- [62] A. Grove, Physics and technology of semiconductor devices, Wiley, 1967.
- [63] A. Jones and M. Hitchman, Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications, Royal Society of Chemistry (2009).
- [64] C. Chang and S. Sze, ULSI technology, McGraw-Hill (1996).
- [65] K. Spear, Pure Appl. Chem. 54, 1297 (1982).
- [66] B. Deal and A. Grove, J. Appl. Phys. 36, 3770 (1965).

- [67] J. Plummer, M. Deal, P. Griffin, et al., Silicon VLSI technology: fundamentals, practice and modeling, Prentice Hall (2000).
- [68] R. Rao, R. Steimle, M. Sadd, C. Swift, B. Hradsky, S. Straub, T. Merchant, M. Stoker, S. Anderson, M. Rossow, et al., Solid-State Electron. 48, 1463 (2004).
- [69] T. Baron, A. Fernandes, J. Damlencourt, B. De Salvo, F. Martin, F. Mazen, and S. Haukka, Appl. Phys. Lett. 82, 4151 (2003).
- [70] T. Kamins, Polycrystalline silicon for integrated circuits and displays, Kluwer Academic Pub. (1998).
- [71] J. Venables, Introduction to surface and thin film processes, Cambridge Univ Pr. (2000).
- [72] M. Stoker, T. Merchant, R. Rao, R. Muralidhar, S. Straub, and B. White, A Model of Silicon Nanocrystal Nucleation and Growth on SiO2 by CVD, in MRS Proceedings, volume 830, Cambridge Univ. Pr. (2004).
- [73] A. Korkin, E. Gusev, and J. Labanowski, Nanotechnology for electronic materials and devices, Springer (2006).
- [74] R. A. Puglisi, G. Nicotra, S. Lombardo, C. Spinella, G. Ammendola, and C. Gerardi, Phys. Rev. B 71, 125322 (2005).
- [75] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press (1992).
- [76] S. Sze, Semiconductor devices: physics and technology, Wiley (2008).
- [77] P. Jorgensen, J. Chem. Phys. 37, 874 (1962).
- [78] J. Ligenza and W. Spitzer, J. Phys. Chem. Solids 14, 131 (1960).
- [79] E. Rosencher, A. Straboni, S. Rigo, and G. Amsel, Appl. Phys. Lett. 34, 254 (1979).
- [80] R. Pretorius, J. Electrochem. Soc. 128, 107 (1981).
- [81] E. Nicollian and J. Brews, MOS (Metal Oxide Semiconductor) physics and technology, Wiley-Interscience (1982).
- [82] H. Massoud, J. Plummer, and E. Irene, J. Electrochem. Soc. 132, 2685 (1985).
- [83] H. Massoud, J. Plummer, and E. Irene, J. Electrochem. Soc. 132, 2693 (1985).
- [84] W. Tiller, J. Electrochem. Soc. 127, 619 (1980).
- [85] W. Tiller, J. Electrochem. Soc. 127, 625 (1980).
- [86] W. Tiller, J. Electrochem. Soc. 128, 689 (1981).
- [87] B. Deal, J. Electrochem. Soc. 110, 527 (1963).
- [88] B. Deal, M. Sklar, A. Grove, and E. Snow, J. Electrochem. Soc. 114, 266 (1967).
- [89] S. Franssila, Introduction to microfabrication, Wiley (2010).
- [90] J. Bravman and R. Sinclair, Thin Solid Films 104, 153 (1983).

- [91] H. Heidemeyer, C. Single, F. Zhou, F. Prins, D. Kern, and E. Plies, J. Appl. Phys. 87, 4580 (2000).
- [92] H. Liu, D. Biegelsen, N. Johnson, F. Ponce, and R. Pease, J. Vac. Sci. Technol. B 11, 2532 (1993).
- [93] K. Scheer, R. Rao, R. Muralidhar, S. Bagchi, J. Conner, L. Lozano, C. Perez, M. Sadd, and B. White Jr, J. Appl. Phys. 93, 5637 (2003).
- [94] D. Kao, J. McVittie, W. Nix, and K. Saraswat, IEEE Trans. Electron Devices 34, 1008 (1987).
- [95] D. Kao, J. McVittie, W. Nix, and K. Saraswat, IEEE Trans. Electron Devices 35, 25 (1988).
- [96] E. EerNisse, Appl. Phys. Lett. 30, 290 (1977).
- [97] E. EerNisse, Appl. Phys. Lett. 35, 8 (1979).
- [98] H. Coffin, C. Bonafos, S. Schamm, N. Cherkashin, G. Assayag, A. Claverie, M. Respaud, P. Dimitrakis, and P. Normand, J. Appl. Phys. 99, 044302 (2006).
- [99] M. Birkholz, P. Rewster, and C. Genzel, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, Wiley-VCH, 2006.
- [100] X. Zou, S. Hovmoller, and P. Oleynikov, Electron Crystallography: Electron Microscopy and Electron Diffraction, Oxford Univ. Pr., 2011.
- [101] J. Daillant and A. Gibaud, X-ray and neutron reflectivity: principles and applications, Springer, 2009.
- [102] U. Rau, D. Abou-Ras, and T. Kirchartz, Advanced characterization techniques for thin film solar cells, Wiley-VCH, 2011.
- [103] G. Friedbacher and H. Bubert, Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications, Wiley-VCH, 2011.
- [104] M. Modi, S. Rai, M. Idir, F. Schaefers, and G. Lodha, Opt. Express 20, 15114 (2012).
- [105] H. Kiessig, Ann. Physik 402, 715 (1931).
- [106] H. Kiessig, Ann. Physik 402, 769 (1931).
- [107] L. G. Parratt, Phys. Rev. 95, 359 (1954).
- [108] L. Reimer and H. Kohl, Transmission electron microscopy: physics of image formation, Springer, 2008.
- [109] C. Lioutas, N. Vouroutzis, I. Tsiaoussis, N. Frangis, S. Gardelis, and A. Nassiopoulou, Phys. Status Solidi A 205, 2615 (2008).
- [110] S. Gardelis, , A. Nassiopoulou, P. Manousiadis, S. Milita, A. Gkanatsiou, N. Frangis, and C. Lioutas, J. Appl. Phys. 111, 083536 (2012).

- [111] A. Nassiopoulou, V. Ioannou-Sougleridis, P. Photopoulos, A. Travlos, V. Tsakiri, andD. Papadimitriou, Phys. Status Solidi A 165, 79 (1998).
- [112] P. Photopoulos and A. Nassiopoulou, J. Phys.: Condens. Matter 15, 3641 (2003).
- [113] E. Lioudakis, A. Othonos, C. Lioutas, and N. Vouroutzis, Nanoscale Res. Lett. 3, 1 (2008).
- [114] A. Fox, Optical properties of solids, OUP (2001).
- [115] D. Griffiths, Introduction to electrodynamics, Prentice Hall (1999).
- [116] F. Pedrotti and P. L.S., Introduction to Optics, Prentice Hall (1987).
- [117] H. Fujiwara, Spectroscopic ellipsometry: principles and applications., Wiley (2007).
- [118] Z. Knittl, Optics of thin films: an optical multilayer theory, Wiley (1976).
- [119] R. Azzam and N. Bashara, Ellipsometry and polarized light, North-Holland (1987).
- [120] S. Kasap and P. Capper (Eds.), Springer handbook of electronic and photonic materials, Springer (2006).
- [121] I. Kudman and T. Seidel, J. Appl. Phys. 33, 771 (1962).
- [122] A. Rakhshani, J. Appl. Phys. 81, 7988 (1997).
- [123] R. Bube, Electronic Properties of Crystalline Solids, Academic (1974).
- [124] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Dev. 14, 61 (1970).
- [125] F. Schubert, T. Gessmann, and J. Kim, Light emitting diodes, Wiley (2005).
- [126] G. Schmid, Nanoparticles: from theory to application, Wiley (2011).
- [127] D. Barber and I. Freestone, Archaeometry 32, 33 (1990).
- [128] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt, Gold Bulletin 40, 270 (2007).
- [129] M. Shinada and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1936 (1966).
- [130] D. Miller, D. Chemla, D. Eilenberger, P. Smith, A. Gossard, and W. Tsang, Appl. Phys. Lett. 41, 679 (1982).
- [131] E. Lioudakis, A. Othonos, and A. Nassiopoulou, Phys. Status Solidi C 5, 3776 (2008).
- [132] Lambda 800/900 User's Guide, PerkinElmer (2001).
- [133] S. Gardelis, A. Nassiopoulou, P. Manousiadis, S. Milita, A. Gkanatsiou, N. Frangis, andC. Lioutas, J. Appl. Phys. 111, 083536 (2012).
- [134] P. Manousiadis, S. Gardelis, and A. Nassiopoulou, J. Appl. Phys. 112, 043704 (2012).
- [135] T. Takagahara and K. Takeda, Phys. Rev. B 46, 15578 (1992).
- [136] E. Nichelatti, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 4, 400 (2002).
- [137] R. Denton, R. Campbell, and S. Tomlin, J. Phys. D: Appl. Phys. 5, 852 (1972).
- [138] S. Tomlin, J. Phys. D: Appl. Phys. 1, 1667 (1968).
- [139] S. Gardelis, P. Manousiadis, and A. Nassiopoulou, Nanoscale Res. Lett. 6, 1 (2011).

- [140] C. Kittel and C. Fong, Quantum theory of solids, Wiley New York (1963).
- [141] J. Patterson and B. Bailey, Solid-State Physics: Introduction to the Theory, Springer (2010).
- [142] K. Kao, Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes, Academic Pr (2004).
- [143] A. Anselm, Introduction to semiconductor theory, Prentice Hall (1981).
- [144] M. Grundmann, The physics of semiconductors, Springer-Verlag (2006).
- [145] W. Shockley et al., Electrons and holes in semiconductors, D. van Nostrand (1953).
- [146] J. Singh, Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures, Cambridge University Press (2003).
- [147] H. Ruda, J. Appl. Phys. 59, 1220 (1986).
- [148] S. Sze, C. Crowell, and D. Kahng, J. Appl. Phys. 35, 2534 (1964).
- [149] A. Goodman, J. Appl. Phys. 34, 329 (1963).
- [150] J. Bardeen and W. Shockley, Phys. Rev. 80, 72 (1950).
- [151] J. Seto, J. Appl. Phys. 46, 5247 (1975).
- [152] J. Orton and M. Powell, Rep. Prog. Phys. 43, 1263 (1980).
- [153] J. Simmons, J. Phys. D: Appl. Phys. 4, 613 (1971).
- [154] E. Wigner and J. Bardeen, Phys. Rev. 48, 84 (1935).
- [155] J. Bardeen, Phys. Rev. 49, 653 (1936).
- [156] W. Shockley, Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand, NEw York, 2012.
- [157] E. Rhoderick and R. Williams, Metal-semiconductor contacts, Clarendon Press Oxford (1988).
- [158] J. Simmons, J. Phys. Chem. Solids 32, 1987 (1971).
- [159] J. Simmons, J. Phys. Chem. Solids 32, 2581 (1971).
- [160] J. Bardeen, Phys. Rev. 71, 717 (1947).
- [161] W. Shockley and G. L. Pearson, Phys. Rev. 74, 232 (1948).
- [162] I. Tamm, Z. Phys 76, 849 (1932).
- [163] W. Shockley, Phys. Rev. 56, 317 (1939).
- [164] C. Kittel and H. Kroemer, Thermal physics, WH Freeman (1980).
- [165] H. Bethe, Theory of the boundary layer of crystal rectifiers, MIT Radiat. Lab. Rep.,43-12 (1942).
- [166] W. Schottky, Naturwissenschaften 26, 843 (1938).
- [167] W. Schottky, Z. Phys 113, 367 (1939).
- [168] W. Schottky, Z. Phys 118, 539 (1942).

- [169] B. Gossick and H. Hagger, Physics Today 18, 82 (1965).
- [170] S. Bhattacharya and K. Ghatak, Fowler-Nordheim Field Emission: Effects in Semiconductor Nanostructures (2012).
- [171] J. Simmons, J. Appl. Phys. 34, 1793 (1963).
- [172] F. Padovani and R. Stratton, Solid-State Electron. 9, 695 (1966).
- [173] R. Stratton, Phys. Rev. 125, 67 (1962).
- [174] R. Fowler and L. Nordheim, Proc. R. Soc. A 119, 173 (1928).
- [175] M. Lenzlinger and E. Snow, J. Appl. Phys. 40, 278 (1969).
- [176] R. Gould, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 3, 981 (2004).
- [177] M. Petty, Langmuir-Blodgett films: an introduction, Cambridge Univ Pr (1996).
- [178] A. Rose, Phys. Rev. 97, 1538 (1955).
- [179] T. Budinas, P. Mackus, A. Smilga, and J. Višcakas, phys. stat. sol. (b) 31, 375 (1969).
- [180] F. Pizzarello, J. Appl. Phys. 35, 2730 (1964).
- [181] R. Zuleeg, Solid-State Electron. 6, 645 (1963).
- [182] R. Zuleeg and R. Muller, Solid-State Electron. 7, 575 (1964).
- [183] B. Basol and O. Stafsudd, Solid-State Electron. 24, 121 (1981).
- [184] R. Gould and M. Rahman, J. Phys. D: Appl. Phys. 14, 79 (1981).
- [185] P. Mark and W. Helfrich, J. Appl. Phys. 33, 205 (1962).
- [186] R. Gould and B. Carter, J. Phys. D: Appl. Phys. 16, L201 (1983).
- [187] V. Kumar, S. Jain, A. Kapoor, J. Poortmans, and R. Mertens, J. Appl. Phys. 94, 1283 (2003).
- [188] S. Vineet, Int. J. of Electronics 54, 787 (1983).
- [189] M. Rafiq, Y. Tsuchiya, H. Mizuta, S. Oda, S. Uno, Z. Durrani, and W. Milne, Appl. Phys. Lett. 87, 182101 (2005).
- [190] J. Frenkel, Tech. Phys. 5, 685 (1938).
- [191] J. Frenkel, Phys. Rev. 54, 647 (1938).
- [192] K. Chopra, Thin film phenomena, volume 137, McGraw-Hill New York (1969).
- [193] J. Parrott, Proc. Phys. Soc. 85, 1143 (1965).
- [194] K. Fuchs and W. H.H., The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals, in Proc. Cambridge Philos. Soc, volume 34, p. 100, Cambridge Univ. Press. (1938).
- [195] E. Sondheimer, Adv. Phys. 1, 1 (1952).
- [196] C. Nauenheim, Integration of resistive switching devices in crossbar structures, volume 10, Forschungszentrum Jülich, 2009.

- [197] W. Zhang, S. Brongersma, O. Richard, B. Br¼s, R. Palmans, L. Froyen, and K. Maex, Microelectron. Eng. 76, 146 (2004).
- [198] Q. Zhang, R. Whatmore, M. Vickers, and Z. Huang, Structural studies on sols for PZT thin films, in Sol-Gel Materials for Device Applications (Ref. No. 1998/412), IEE Colloquium on, pp. 7–1, IET (1998).
- [199] A. F. Mayadas and M. Shatzkes, Phys. Rev. B 1, 1382 (1970).
- [200] C. Tellier, C. Pichard, and A. Tosser, J. Phys. F: Met. Phys. 9, 2377 (1979).
- [201] M. Cowher and T. Sedgwick, J. Electrochem, Soc. 119, 1565 (1972).
- [202] T. Kamins, J. Electrochem, Soc. 126, 833 (1979).
- [203] G. Baccarani, B. Ricco, and G. Spadini, J. Appl. Phys. 49, 5565 (1978).
- [204] B. Huey, D. Lisjak, and D. Bonnell, J. Am. Ceram. Soc. 82, 1941 (1999).
- [205] A. Efros and B. Shklovskii, Electronic properties of doped semiconductors (1984).
- [206] S. Baranovski, Charge transport in disordered solids with applications in electronics, Wiley Chichester, UK (2006).
- [207] P. G. Le Comber and W. E. Spear, Phys. Rev. Lett. 25, 509 (1970).
- [208] B. I. Shklovskii, H. Fritzsche, and S. D. Baranovskii, Phys. Rev. Lett. 62, 2989 (1989).
- [209] T. Holstein, Philos. Mag. B 27, 225 (1973).
- [210] H. Scher and T. Holstein, Philos. Mag. B 44, 343 (1981).
- [211] A. Miller and E. Abrahams, Phys. Rev. 120, 745 (1960).
- [212] H. Fritzsche and M. Cuevas, Phys. Rev. 119, 1238 (1960).
- [213] R. K. Ray and H. Y. Fan, Phys. Rev. 121, 768 (1961).
- [214] N. Mott and E. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials (2nd edn.), Clarendon, Oxford (1979).
- [215] E. Šimánek, Solid State Communications 40, 1021 (1981).
- [216] A. Zabet-Khosousi and A.-A. Dhirani, Chem. Rev. 108, 4072 (2008).
- [217] Z. Durrani and M. Rafiq, Microelectr. Eng. 86, 456 (2009).
- [218] M. Rafiq, Y. Tsuchiya, H. Mizuta, S. Oda, S. Uno, Z. Durrani, and W. Milne, J. Appl.
   Phys. 100, 014303 (2006).
- [219] M. Fujii, O. Mamezaki, S. Hayashi, and K. Yamamoto, J. Appl. Phys. 83, 1507 (1998).
- [220] A. Efros and B. Shklovskii, J. Phys. C: Solid State Phys. 8, L49 (1975).
- [221] S. Baranovskii, A. Efros, B. Gelmont, and B. Shklovskii, J. Phys. C 12, 1023 (1979).
- [222] J. G. Massey and M. Lee, Phys. Rev. Lett. 75, 4266 (1995).
- [223] R. Street, Hydrogenated amorphous silicon, Cambridge Univ Pr (2005).

- [224] A. Nagy, M. Hundhausen, L. Ley, G. Brunst, and E. Holzenkämpfer, J. Non-Cryst. Solids 164, 529 (1993).
- [225] C. E. Nebel, R. A. Street, N. M. Johnson, and C. C. Tsai, Phys. Rev. B 46, 6803 (1992).
- [226] R. Stachowitz, W. Fuhs, and K. Johndr, Philos. Mag. B 62, 5 (1990).
- [227] H. Antoniadis and E. A. Schiff, Phys. Rev. B 43, 13957 (1991).
- [228] K. Murayama, H. Oheda, S. Yamasaki, and A. Matsuda, Solid State Commun. 81, 887 (1992).
- [229] C. E. Nebel, R. A. Street, N. M. Johnson, and J. Kocka, Phys. Rev. B 46, 6789 (1992).
- [230] M. Grunewald and P. Thomas, Phys. Status Solidi B 94, 125 (1979).
- [231] D. Monroe, Phys. Rev. Lett. 54, 146 (1985).
- [232] B. Shklovskii, E. Levin, H. Fritzsche, and S. Baranovskii, Adv. Disord. 3 (1990).
- [233] B. Shklovskii, Sov. Phys. Semicond. 6, 1964 (1973).
- [234] M. Grunewald and B. Movaghar, J. Phys.: Condens. Matter 1, 2521 (1989).
- [235] M. Hoheisel, R. Carius, and W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids 63, 313 (1984).
- [236] P. Stradins and H. Fritzsche, Philosophical Magazine B 69, 121 (1994).
- [237] S. Baranovskii, B. Cleve, R. Hess, and P. Thomas, J. Non-Cryst. Solids 164, 437 (1993).
- [238] S. Marianer and B. I. Shklovskii, Phys. Rev. B 46, 13100 (1992).
- [239] B. Cleve, B. Hartenstein, S. D. Baranovskii, M. Scheidler, P. Thomas, and H. Baessler, Phys. Rev. B 51, 16705 (1995).
- [240] D. Averin and K. Likharev, J. Low Temp. Phys. 62, 345 (1986).
- [241] M. Tinkham, Amer. J. Phys. 64, 343 (1996).
- [242] Z. Durrani, Single-electron devices and circuits in silicon, Imperial College Pr. (2009).
- [243] D. Ferry and S. Goodnick, Transport in nanostructures, Cambridge University Press (1999).
- [244] T. Ihn, Semiconductor nanostructures: quantum states and electronic transport, Oxford Univ. Pr. (2010).
- [245] M. H. Devoret, D. Esteve, H. Grabert, G.-L. Ingold, H. Pothier, and C. Urbina, Phys. Rev. Lett. 64, 1824 (1990).
- [246] H. Grabert, G. Ingold, M. Devoret, D. Estève, H. Pothier, and C. Urbina, Z. Phys. B, Cond. MAtter 84, 143 (1991).
- [247] 4140B pA meter/dc voltage source, operation and service manual, Hewlett Packard (1987).
- [248] Operating instructions for the Janis research ST-500-1-VMF-HMF micromanipulated probe stations, Janis.

- [249] Specifications of ACE light source, Schott Fostec.
- [250] P. Manousiadis, S. Gardelis, and A. Nassiopoulou, J. Appl. Phys. (2012).
- [251] I. Balberg, J. Jedrzejewski, and E. Savir, Phys. Rev. B 83, 035318 (2011).
- [252] T. Shuvra Basu, S. Ghosh, S. Gierlotka, and M. Ray, Appl. Phys. Lett. 102, 053107 (2013).
- [253] I. Balberg, E. Savir, J. Jedrzejewski, A. G. Nassiopoulou, and S. Gardelis, Phys. Rev. B 75, 235329 (2007).
- [254] E. Machida, Y. Uraoka, T. Fuyuki, R. Kokawa, T. Ito, and H. Ikenoue, Appl. Phys. Lett. 94, 182104 (2009).
- [255] T. Kamiya, Z. A. Durrani, H. Ahmed, T. Sameshima, Y. Furuta, H. Mizuta, and N. Lloyd,J. Vac. Sci. Technol. B 21, 1000 (2003).
- [256] K. Kawamura, T. Kidera, A. Nakajima, and S. Yokoyama, J. Appl. Phys. 91, 5213 (2002).
- [257] M. Ciurea, V. Teodorescu, V. Iancu, and I. Balberg, Chem. Phys. Lett. 423, 225 (2006).
- [258] U. Geigenmüller and G. Schön, EPL (Europhys. Lett.) 10, 765 (2007).
- [259] A. A. Middleton and N. S. Wingreen, Phys. Rev. Lett. 71, 3198 (1993).
- [260] P. Manousiadis, S. Gardelis, and A. Nassiopoulou, J. Appl. Phys. 109, 083718 (2011).
- [261] S. Gardelis, P. Manousiadis, and A. Nassiopoulou, Nanoscale Res. Lett. 6, 1 (2011).
- [262] X. Zhou, Y. Wang, and S. Zhou, Microwave Opt. Technol. Lett. 10, 169 (1995).
- [263] K. Elteto, E. G. Antonyan, T. T. Nguyen, and H. M. Jaeger, Phys. Rev. B 71, 064206 (2005).
- [264] J. Lagarias, J. Reeds, M. Wright, and P. Wright, SIAM J. Optim. 9, 112 (1998).
- [265] J. Ziman, J. Phys. C 1, 1532 (1968).
- [266] A. Rose, Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, Krieger, 1978.
- [267] R. H. Bube, Photoconductivity of Solids, Wiley (1960).
- [268] N. Joshi, Photoconductivity: Art: Science & Technology, volume 25, CRC, 1990.
- [269] H. Fritzsche, M. Tran, B. Yoon, and D. Chi, J. Non-Cryst. Solids 137, 467 (1991).
- [270] H. Fritzsche, B. Yoon, D. Chi, and M. Tran, J. Non-Cryst. Solids 141, 123 (1992).
- [271] A. Ilie, N. Conway, B. Kleinsorge, J. Robertson, and W. Milne, J. Appl. Phys. 84, 5575 (1998).
- [272] M. Hirose, M. Taniguchi, and Y. Osaka, J. Appl. Phys. 50, 377 (1979).
- [273] M. Lampert and P. Mark, Current injection in solids, Academic Press New York (1970).
- [274] Y. Gu and L. Lauhon, J. Appl. Phys. 89, 143102 (2006).

- [275] P. Manousiadis, S. Gardelis, and A. Nassiopoulou, J. Appl. Phys. 113, 043703 (2013).
- [276] J.-H. Zhou, S. Baranovskii, S. Yamasaki, K. Ikuta, M. Kondo, A. Matsuda, and K. Tanaka, Semiconductors 32, 807 (1998).
- [277] FDS100-CAL Support Documentation, THORLABS.
- [278] M. Green, Solar Energy 74, 181 (2003).
- [279] P. Wurfel and U. Wurfel, Physics of solar cells, Wiley (2005).
- [280] T. Moss, G. Burrell, and B. Ellis, Semiconductor opto-electronics, volume 11, Butterworths London (1973).
- [281] S. Wenham, M. Green, and M. Watt, Applied photovoltaics, Stylus (2007).
- [282] S. Sze and K. Ng, Physics of semiconductor devices, Wiley (2006).
- [283] S. Gardelis, A. Nassiopoulou, P. Manousiadis, N. Vouroutzis, and N. Frangis, Appl. Phys. Lett. 103, 241114 (2013).